



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

***INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA  
DENSIDADE DE UM SISTEMA LÍQUIDO-CRISTALINO  
COM FORMA MOLECULAR VARIÁVEL***

Luciano Gonsalves Costa

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

---

Maringá, março de 2001.

## SUMÁRIO

Agradecimentos

Dedicatória

Motivação

Resumo

Abstract

<b>Capítulo 1:</b>	<b><i>Os Cristais Líquidos</i></b> .....	<b>1</b>
	1.1. O estado líquido-cristalino da matéria .....	1
	1.2. Os cristais líquidos termotrópicos .....	2
	1.3. Cristais líquidos liotrópicos .....	6
	1.4. Cristais líquidos poliméricos .....	7
	1.5. Polimorfismo .....	9
<b>Capítulo 2:</b>	<b>Modelo auto-consistente para a fase nemática</b> .....	<b>12</b>
	2.1. O modelo de Maier-Saupe .....	12
	2.1.1. O modelo para bastões e o parâmetro de ordem .....	12
	2.1.2. O potencial de interação intermolecular .....	14
	2.1.3. A distribuição orientacional, a função de partição do sistema de molécula simples e a equação de auto-consistência .....	15
	2.2. O modelo de Maier-Saupe para dois nematógenos .....	17
	2.2.1. Introdução .....	17
	2.2.2. O modelo .....	19
<b>Capítulo 3:</b>	<b>O comportamento térmico da densidade do ácido 4-n-heptil-oxibenzóico (<i>HOBA</i> ou <i>7OBAC</i>)</b> .....	<b>27</b>
	3.1. Aspectos gerais da densimetria .....	27
	3.2. Procedimentos experimentais .....	29
	3.2.1. Operação dos aparelhos .....	29
	3.2.2. A amostra e o preenchimento do porta amostra do densímetro .....	30
	3.2.3. Variação de temperatura e leitura dos dados .....	31
	3.2.4. A constante do densímetro ( <i>k</i> ) .....	31
	3.3. Resultados da densimetria do <i>HOBA</i> .....	32
	3.4. O coeficiente de expansão térmica da densidade ( $\alpha$ ) .....	35
<b>Capítulo 4:</b>	<b>Conclusão</b> .....	<b>37</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>40</b>

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus familiares por me acompanharem em todos os “meus” desafios.

Ao Marega por contribuir enormemente durante o planejamento e realização do experimento.

Aos “companheiros” Anderson e Prof. Palangana – que me orientou objetivamente durante a fase experimental da investigação – pela paciência, pelo incentivo, pelas discussões e importantes considerações, e por não medirem esforços para a realização deste trabalho.

Ao Prof. José Roberto pela importante contribuição dada ao interfacear o sistema de medição.

Ao Prof. Ourides pelas discussões, esclarecimentos e sugestões acerca da perspectiva da investigação.

Ao Prof. Evangelista pela oportunidade de orientação, pelas pacientes discussões e decisiva contribuição no estágio teórico do trabalho.

Ao pessoal da Oficina Mecânica e Técnicos de Laboratórios pelo auxílio durante a execução do experimento.

Aos colegas do Programa de Mestrado em Física da UEM.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais,  
**Clarinda e Cirilo** (*in memorium*),  
e à minha esposa e à minha filha,  
**Ana Paula e Polyanna**,  
por tudo que representam para mim.

## MOTIVAÇÃO

As substâncias que apresentam estruturas líquido-cristalinas têm sido objeto de investigação de um grande número de estudos teóricos e experimentais. Particularmente, em se tratando de compostos da classe dos ácidos 4-n-alkil-oxibenzóicos, como os ácidos 4-n-heptil-oxibenzóico (*HOBA* ou *7OBAC*), 4-n-octil-oxibenzóico (*OOBA* ou *8OBAC*) e o 4-n-nonil-oxibenzóico (*NOBA* ou *9OBAC*), os estudos têm indicado que:

- Grandezas como as constantes elásticas, a eletrocondutividade e a permissividade elétrica destes sistemas têm um comportamento distinto das dos cristais líquidos clássicos (convencionais) – *MBBA*, *PAA*, etc.;
- Esses ácidos podem ter um comportamento mesomórfico devido à presença de uma concentração suficientemente elevada de dímeros, que existem em virtude das pontes de hidrogênio que são formadas (Deloche e Cabane, 1972; Petrov *et al.*, 1984); esses dímeros podem ser fechados (com duas ligações de hidrogênio) ou abertos (com uma ligação de hidrogênio);

- Existem duas “subfases” nemáticas,  $N_1$  e  $N_2$ , com características bem definidas –  $N_1$ : ocorre em baixas temperaturas, apresenta uma alta concentração de dímeros e tem uma ordem do tipo esmética<sup>+</sup>;  $N_2$ : ocorre em altas temperaturas, apresenta uma baixa concentração de dímeros e tem uma ordem nemática típica –, coexistindo dentro da fase nemática formada pelos sistemas. Tais estruturas nemáticas foram experimentalmente verificadas por meio de técnicas de medição de condutividade elétrica (Simova e Petrov, 1983), espalhamento Rayleigh (Petrov e Simova, 1985), difração de raios-x (Neubert e De Vries, 1987), microscopia de luz polarizada (Barbero *et al.*, 1993), calorimetria e espectroscopia de impedância (Frunza *et al.*, 1996), e, recentemente, por processamento digital de imagens (Montrucchio *et al.*, 1998).

Contudo, um melhor esclarecimento dos aspectos particulares dessas substâncias passa, essencialmente, por um maior detalhamento de suas estruturas em nível molecular; o que, a princípio, poderá ser alcançado com outras investidas experimentais. Com efeito, espera-se que esse detalhamento contribua para com a melhor compreensão das propriedades dos compostos, além de subsidiar tentativas de descrição do comportamento mesomórfico apresentado pelos mesmos – principalmente no que se refere à formação das “subfases”  $N_1$  e  $N_2$ .

Assim, a fim de melhor explorar essa possibilidade, nos restringiremos ao *HOBA* e investigaremos as “subfases”  $N_1$  e  $N_2$  por meio de medições de densidade.

Há três motivações para o estudo detalhado do comportamento térmico da densidade no sistema constituído pelo *HOBA*.

Do ponto de vista experimental, há uma série de fenômenos novos, distintos dos que ocorrem nos nemáticos convencionais. Na literatura, desconhecemos trabalhos a respeito do comportamento térmico da densidade desse composto. Nesse sentido, adquirem particular importância medições de densidade.

Do ponto de vista teórico, o sistema se apresenta como um termotrópico com forma molecular variável. Uma vez que as propriedades de um cristal líquido dependem da estrutura das moléculas, a descrição da fase

---

<sup>+</sup> É sabido que na fase nemática desses sistemas, nas regiões de temperaturas mais baixas (próximas da fase esmética), há a presença de “clusters cibotáticos”, que caracterizam, de algum modo, uma “intromissão” da ordem esmética na fase nemática.

nemática de um sistema desse tipo repropõe o problema da descrição estatística do ordenamento nemático em uma perspectiva que deve levar em conta os graus de liberdade internos do sistema. Nos cristais líquidos convencionais, a abordagem teórica normalmente considera a molécula de cristal líquido como um bastão rígido (ao menos em uma primeira aproximação). No entanto, para se descrever a fase nemática com graus de liberdade internos, essa aproximação deve ser abandonada e as teorias moleculares existentes devem ser apropriadamente modificadas.

A outra motivação se refere à transição  $N_1 \rightarrow N_2$ . A natureza desta transição deve ser investigada com o maior número de técnicas possíveis. Há estudos que indicam tratar-se de uma transição de segunda ordem muito fraca (Petrov *et al.*, 1985) ou de segunda ordem ou fracamente de primeira ordem (Petrov *et al.*, 1994). Contudo, os argumentos ainda não são conclusivos. Resta, portanto, a tarefa de se investigar, com o maior número de técnicas experimentais possíveis, a natureza da transição que ocorre no interior da fase nemática.

Neste trabalho, reportaremos dados experimentais acurados para a dependência com a temperatura da densidade do *HOPA*, de modo a focalizar nossa atenção na transição  $N_1 \rightarrow N_2$ . Ao mesmo tempo, apresentamos e discutimos um modelo teórico para a investigação do ordenamento molecular em um sistema líquido-cristalino formado por dois nematógenos cujas concentrações podem variar. O modelo é uma extensão da teoria convencional de Maier-Saupe para o caso de uma mistura de dímeros (fechados e abertos) e monômeros, com concentrações que dependem da temperatura e levam em conta as energias de ativação conectadas às ligações de hidrogênio.

## RESUMO

Neste trabalho investigamos o comportamento térmico da densidade de um cristal líquido termotrópico por meio da densimetria. Os resultados indicam a presença de uma transição suave no interior da mesofase nemática exibida pelo ácido 4-n-heptil-oxibenzóico (*HOBA* ou *7OBAC*). Para a sua interpretação, propomos um modelo termodinâmico simples que considera contribuições de dímeros e monômeros no potencial termodinâmico e no parâmetro de ordem escalar do sistema.

## ABSTRACT

In this work we investigate the thermal behavior of the density of a thermotropic liquid crystal by means of the densimetry. The results indicate the presence of a smooth transition within the nematic mesophase exhibited by 4-n-heptiloxycarboxylic acid (*HOBA* or *7OBAC*). For its interpretation, we present a simple model that considers contributions of dimers and monomers to the thermodynamical potential and to the order parameter of the system.

# CAPÍTULO 1

## OS CRISTAIS LÍQUIDOS

Neste capítulo descrevemos as características básicas que distinguem o estado líquido-cristalino dos demais estados da matéria. Igualmente, descrevemos a classificação das estruturas líquido-cristalinas e apresentamos alguns aspectos das transições de fase nos cristais líquidos.

### **1.1. O estado líquido-cristalino da matéria**

O termo *crystal líquido* está associado a um estado da matéria no qual sistemas físicos exibem características de cristais, como orientação molecular, coexistindo com características de líquidos, como a aleatoriedade na distribuição de centros moleculares.

A descoberta deste estado intermediário da matéria é creditada ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer (Reinitzer, 1888) que, em 1888, investigando a estrutura de compostos derivados de colesterol, constatou a presença de dois pontos de fusão com propriedades ópticas distintas. Em 1904, o físico alemão Otto Lehmann (Lehmann, 1904) realizou um estudo sistemático de uma série de compostos orgânicos e observou que muitos destes exibiam propriedades similares às já verificadas nos derivados de colesterol. Confirmadas as evidências experimentais de Reinitzer, reconhecendo a existência de um estado intermediário, Lehmann sugeriu o termo *cristais líquidos* para designar estas substâncias. G. Friedel (Friedel, 1922), em 1922, sistematizou todas as observações existentes a respeito dos cristais líquidos e, com o intuito de prevenir possíveis confusões com a nomenclatura, propôs que este novo estado da matéria fosse denominado de *mesomórfico* ou *mesofase*. Apesar de indagações posteriormente levantadas acerca de tais nomenclaturas, as mesmas vêm sendo usadas ainda hoje.

A fase líquido-cristalina é exibida por um grande número de compostos orgânicos – ésteres de colesterol, ácidos carboxílicos, etc. –, alguns polímeros e tecidos biológicos (Dupré, 1981). A razão pela qual tem-se dado tanta atenção ao fenômeno da líquido-cristalinidade da matéria está relacionada com as potencialidades tecnológicas dessas substâncias, além de já desempenharem um papel importante na tecnologia moderna. Atualmente, cristais líquidos vêm sendo amplamente utilizados na produção de dispositivos eletro-ópticos de relógios digitais e calculadoras; também têm sido empregados no desenvolvimento de *displays* de computadores e de aparelhos de televisão, e de termômetros e sensores de temperatura e pressão. Polímeros dessa natureza têm tido grande importância na fabricação de fibras termicamente resistentes e de alta durabilidade (Preston, 1981a, 1981b). Ainda, os cristais líquidos, devido à sua característica de combinar ordenamento e fluidez, têm estabelecido importantes regras na compreensão de processos funcionais orgânicos (Dupré, 1981).

## **1.2. Os cristais líquidos termotrópicos**

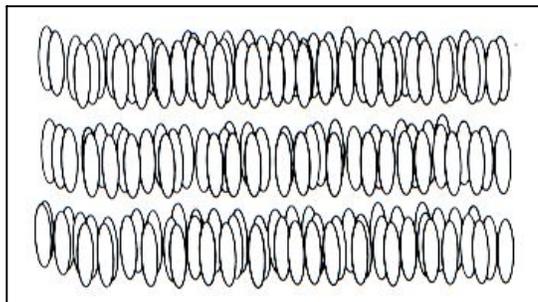
Os cristais líquidos cujas transições de fase ocorrem em função da temperatura são denominados de *termotrópicos*. Em geral, os termotrópicos são constituídos por moléculas orgânicas alongadas, relativamente rígidas como bastões (*bastonetes*), que apresentam geometria e polaridade específicas. Com base na sistematização realizada por Friedel (Fergasson, 1964), os termotrópicos foram divididos em três classes de estruturas distintas.

Na primeira dessas classes, a *esmética* (deriva do substantivo grego  $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$  que significa *sabão*), as moléculas constituintes da substância agrupam-se de modo a originar uma série de camadas paralelas entre si e com espaçamento bem definido (ordenamento translacional das camadas). Ainda mais, em relação à planos paralelas à direção de repetição dessas camadas, tais moléculas se orientam perpendicularmente a esses planos e paralelamente<sup>1</sup> umas às outras (ordenamento orientacional das moléculas), podendo ter seus centros de massa distribuídos aleatoriamente nos mesmos (desordenamento posicional das moléculas) (**Figura**

---

<sup>1</sup> A direção de orientação dos eixos de simetria de cada molécula será denotada pelo *eixo maior da molécula*.

1). Em geral, a fase esmética se apresenta nas temperaturas mais baixas do processo de quebra da ordem cristalina.

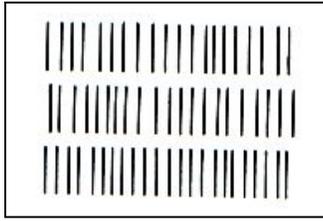


**Figura 1:** Representação da estrutura líquido-cristalina esmética.

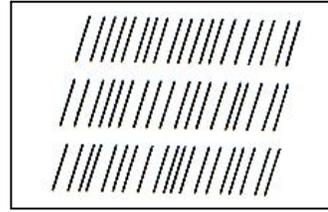
Contudo, podem ocorrer transições de orientação no interior das camadas esméticas originando diferentes tipos de esméticos. Dentre os vários esméticos observados<sup>2</sup>, com base nas diferentes texturas apresentadas, os mais comuns são os de tipo **A**, **B** e **C**. A fase esmética **A** apresenta as moléculas orientadas perpendicularmente às camadas, com seus centros de massa distribuídos aleatoriamente nas mesmas, tal qual o comportamento de um líquido isotrópico (**Figura 2**). Dentre todas as estruturas esméticas, esta fase é a que se apresenta menos ordenada. Do ponto de vista do comportamento óptico, o sistema é uniaxial (Dupré, 1981). A fase esmética **C** apresenta uma estrutura similar à esmética **A**, com exceção para o fato de as moléculas agora se encontrarem inclinadas em relação ao plano das camadas (**Figura 3**) e o sistema apresentar um comportamento óptico biaxial (Dupré, 1981). Os esméticos **B** não apresentam tanta fluidez quanto os de tipo **A** e **C**, o que se deve ao fato de seus centros moleculares, em cada camada, estarem organizados em volumes de correlação de ordem hexagonal (De Gennes, 1993).

---

<sup>2</sup> Atualmente, existem dez tipos de estruturas esméticas rotuladas pelas letras do alfabeto de **A** à **H** e **J** e **K** (Dupré, 1981; Chandrasekhar, 1992).



**Figura 2:** Representação estrutural da mesofase esmética A.

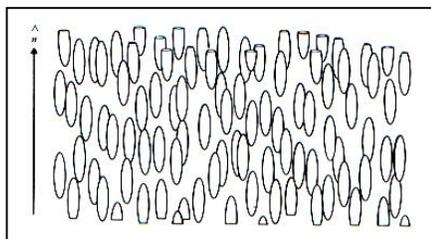


**Figura 3:** Representação estrutural da mesofase esmética C.

A segunda maior classe desses cristais líquidos recebe o nome de *nemática* (deriva do substantivo grego  $\nu\tilde{\eta}\mu\alpha$  que significa *fio, filamento*). Se comparada à fase esmética, a nemática não apresenta a formação de camadas moleculares. Nesta fase as moléculas constituintes da substância se distribuem quase que paralelamente entre si e em relação à direção do plano de distribuição. Do ponto de vista molecular, os esméticos apresentam uma ordem maior que a dos nemáticos – os centros de massa de suas moléculas estão mais organizados que os das moléculas dos nemáticos, por exemplo – o que contribui para que esses apresentem uma maior viscosidade em relação aos nemáticos (Chandrasekhar, 1992). Entretanto, a ausência de correlação posicional de longo alcance entre estes centros muito contribui para a fluidez presente na fase.

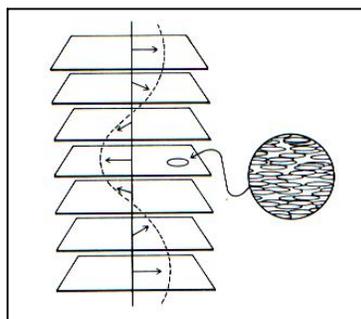
A existência de uma direção preferencial de orientação de suas moléculas faz da fase nemática uma fase altamente birrefringente e opticamente positiva (Chandrasekhar, 1992) e uniaxial (Friedel, 1922; Chandrasekhar, 1992). Macroscopicamente esta orientação média preferencial das moléculas é representada pelo vetor unitário  $\mathbf{n}$  – o *vetor diretor da fase* – que, em cada ponto do meio nemático uniaxial, informa a direção local do eixo preferencial (**Figura 4**). Em torno dessa direção existe uma simetria<sup>3</sup> rotacional, o que determina a uniaxialidade da fase (Vertogen e De Jeu, 1988).

<sup>3</sup> As propriedades de simetria da fase nemática foram determinadas por Tsvetkov (Tsvetkov, 1942).



**Figura 4:** Representação da estrutura líquido-cristalina nemática.

Friedel denominou as substâncias que pertencem à terceira classe dos termotrópicos de *colestéricos*<sup>4</sup>. Assim como as moléculas dos esméticos, as dos colestéricos estão dispostas em camadas. Similarmente aos nemáticos, o eixo maior das moléculas é paralelo aos planos de camadas. Do ponto de vista geométrico, a medida que se desloca ao longo de um eixo perpendicular à série de camadas se observa uma torção helicoidal, caracterizada pela seqüência de diretores, cuja distância de repetição recebe o nome de *meio passo* (**Figura 5**). A energia de torção é pequena se comparada à energia associada ao alinhamento paralelo das moléculas, o que faz com que essa fase apresente uma ordem molecular tipicamente nemática.



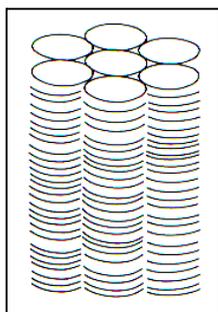
**Figura 5:** Representação da estrutura líquido-cristalina colestérica.

Apesar da grande maioria dos cristais líquidos termotrópicos ser constituída por moléculas em forma de bastões, em 1977 foi identificada uma outra variedade dessas

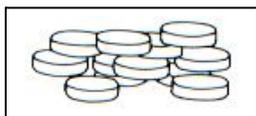
<sup>4</sup> A escolha desta denominação se deve ao fato de muitas das substâncias que apresentam esta estrutura derivarem do colesterol.

substâncias, formadas por moléculas em forma de disco (cristais líquidos *discóticos*<sup>5</sup>) (Chandrasekhar, 1992). De fato, essas fases têm sido observadas durante a pirólise de compostos orgânicos (Vertogen e De Jeu, 1988).

Estruturalmente, a maioria dos termotrópicos discóticos pertence a duas categorias<sup>6</sup> distintas, a *colunar* e a nemática. Basicamente, a fase colunar consiste num empilhamento aperiódico de discos para formar colunas líquidas (**Figura 6**); já a fase nemática apresenta um arranjo de discos orientacionalmente organizados sem qualquer correlação translacional de longo-alcance (**Figura 7**). Ao contrário dos nemáticos clássicos, esta fase é opticamente negativa.



**Figura 6:** Representação estrutural da mesofase colunar de moléculas discóticas.



**Figura 7:** Representação estrutural da mesofase nemática de moléculas discóticas.

### **1.3. Cristais líquidos liotrópicos**

Os cristais líquidos *liotrópicos* são misturas homogêneas que apresentam comportamento mesomórfico em função da concentração relativa de seus componentes e da temperatura, sendo o seu intervalo térmico de existência determinado pela quantidade de

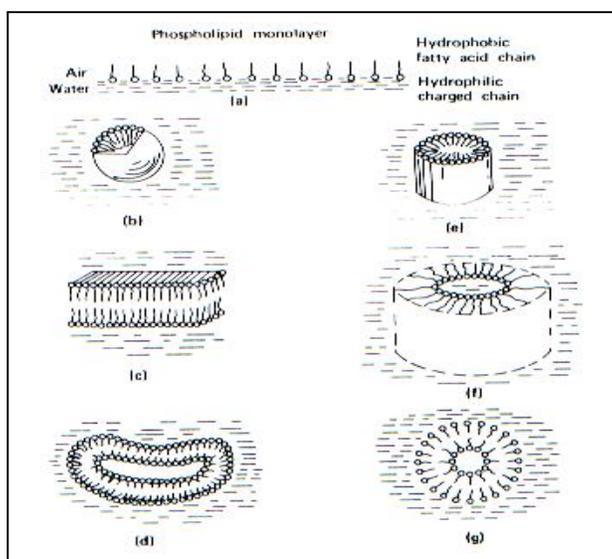
---

<sup>5</sup> O termo *calamítico* tem sido usado para descrever os cristais líquidos formados por moléculas em forma de bastões e para distinguí-los dos sistemas discóticos.

<sup>6</sup> Existem, pelo menos, mais duas categorias distintas de termotrópicos discóticos: a esmética e a colestérica (Chandrasekhar, 1992).

solvente presente. São constituídos por grupamentos moleculares (*micelas*), de forma alongada (uniaxial) ou discótica (biaxial). Em geral, um dos componentes da mistura é um *anfifílico* (contendo uma “cabeça” polar afixada a uma ou mais cadeias de carbono) e o outro é um solvente, geralmente água.

Quando em forma de bastões, seus eixos longos são aproximadamente paralelos entre si. Contudo, devido às flutuações térmicas, este ordenamento orientacional não é ideal. Quando em forma de discos, a ordem orientacional desaparece devido às normais dos discos serem orientadas quase que paralelamente entre si. Similarmente aos termotrópicos, apresentam mesofases – *lamelar, cúbica, hexagonal*, etc. – com características e propriedades específicas (Chandrasekhar, 1992). Na **figura 8** estão representados alguns tipos de empacotamento molecular presentes nestas fases.



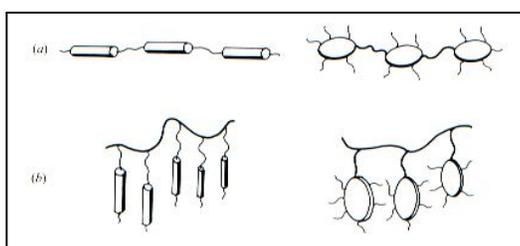
**Figura 8:** Formas de organização de moléculas anfifílicas: a) monocamada, b) partícula esférica, c) fase lamelar na água, d) fase lamelar em micelas, e) fase hexagonal I (óleo em água), f) fase hexagonal II (água em óleo) e g) empacotamento em dupla camada. Os círculos representam as cabeças polares de moléculas lipídicas. (Dupré, 1981, p. 406).

Neste trabalho não nos ocuparemos de aspectos particulares aos cristais líquidos liotrópicos.

#### 1.4. Cristais líquidos poliméricos

Os *polímeros* também podem formar cristais líquidos. Restrições impostas à configuração de polímeros permitem que estes adotem uma forma extremamente alongada, fazendo com que suas estruturas secundárias acomodem uma ordem orientacional de longo alcance típica dos cristais líquidos. Exemplos de mesomorfismo polimérico incluem termotrópicos e liotrópicos. Contudo, na maioria das vezes, a incorporação de segmentos polarizáveis (*mesógenos*) à cadeia polimérica resulta num aumento de instabilidade térmica e na diminuição da solubilidade do sistema (Dupré, 1981).

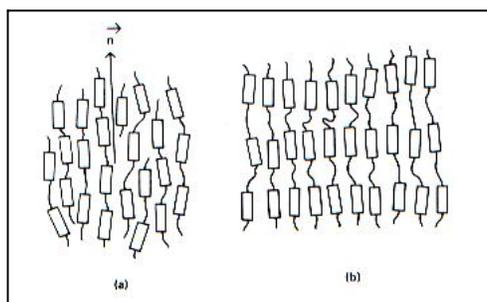
As estruturas dos polímeros que formam cristais líquidos estão ilustradas na **figura 9**. Os mesógenos, unidades básicas da cadeia (*monômeros*), com forma de bastões ou discos, são afixados sobre (**Figura 9a**) ou lateralmente (**Figura 9b**) à “espinha-dorsal” (cadeia principal) do polímero. A natureza da mesofase dependerá da sensibilidade da cadeia principal, da unidade mesogênica e dos espaçadores. Em repetições de unidades de tipo bastões, mesofases similares às categorias nemática, colestérica e esmética das substâncias constituídas por moléculas alongadas foram observadas. Porém, para o caso de unidades discóticas, novos tipos de estruturas mesomórficas tem sido encontradas (Chandrasekhar, 1992). Por exemplo, um poliéster com o trifenileno – mesógeno discótico – como unidade básica de repetição na cadeia, separado por espaçadores flexíveis, forma uma estrutura colunar hexagonal.



**Figura 9:** Polímeros que exibem fases líquido-cristalinas. Os monômeros são bastonetes ou discos que formam a cadeia principal (estrutura linear) (a) ou estão acoplados lateralmente à mesma (estrutura ramificada) (b).

A **figura 10** ilustra como os polímeros podem assumir um arranjo compatível às estruturas supramoleculares nemática e esmética. Os segmentos polarizáveis básicos são

representados pelos retângulos. O polímero nemático (**Figura 10a**) exibe uma organização uniaxial de cadeias lineares quase paralelas, com seus segmentos de centros de massa aleatoriamente posicionados ao longo do diretor  $n$ ; já no polímero esmético (**Figura 10b**), os centros de massa são agrupados em camadas. Outras extensões para estruturas supramoleculares mais complexas – mesofase esmética **C**, colestérica, etc. – também são possíveis (Chandrasekhar, 1992).



**Figura 10:** a) Distribuição uniaxial dos segmentos das cadeias poliméricas semiflexíveis numa estrutura nemática; b) Estrutura esmética: os segmentos rígidos das cadeias poliméricas formam camadas.

### **1.5. Polimorfismo**

A maior parte das substâncias que apresentam comportamento mesomórfico exibem duas ou mais mesofases dentro do estado líquido-cristalino<sup>7</sup>. Tais substâncias recebem o nome de *polimorfos*.

Nos termotrópicos, as transições entre classes estruturais distintas ocorrem em temperaturas bem definidas e são acompanhadas por variações no calor latente do sistema; a seqüência de aparição das diferentes mesofases é consistente com o fato da elevação da temperatura aumentar a desordem térmica e, conseqüentemente, quebrar gradualmente o ordenamento molecular de um sistema. Por exemplo, o composto *4'-n-octil-4-cianobifenil* exibe duas mesofases: a esmética **A** e a nemática (Chandrasekhar, 1992). As transições

<sup>7</sup> Este fenômeno decorre de mudanças nas condições térmicas ou na quantidade de solvente presente no sistema.

ocorrem às mesmas temperaturas durante o aquecimento ou resfriamento do sistema (**Seqüência 1**).

24,0°C	34,0°C	42,6°C
Sólido-cristalino ↔ Esmético <b>A</b> ↔ Nemático ↔ Isotrópico		

**Seqüência 1:** Temperaturas de transição e as mesofases exibidas pelo *4'-n-octil-4-cianobifenil*.

As transições dessa natureza são reversíveis e denominadas de *monotrópicas*. Porém, em substâncias como o ácido *4-n-octil-oxibenzóico* (*OOBA* ou *8OBAC*) as transições de fase ocorrem em temperaturas distintas (**Tabela 1**) tornando-se irreversíveis. Denominam-se as transições dessa natureza de *enantiotrópicas*.

<b>Mesofases</b>			
<b>Aquecimento</b>	<i>Cristalino – Esmético C</i>	<i>Esmético C – Nemático</i>	<i>Nemático – Isotrópico</i>
<i>Transição (°C)</i>	98	105	140
<b>Resfriamento</b>	<i>Esmético C – Cristalino</i>	<i>Nemático – Esmético C</i>	<i>Isotrópico – Nemático</i>
<i>Transição (°C)</i>	93	116	137

**Tabela 1:** Mesofases e respectivas temperaturas de transição do ácido *4-n-octil-oxibenzóico* (*OOBA* ou *8OBAC*). Destaque para a histerese apresentada no resfriamento (Petrov *et al.*, 1992; Montrucchio *et al.*, 1998).

No entanto, essa hipótese que associa simetria a temperatura também tem suas exceções. Este é o caso de certos compostos *ciano* (Dupré, 1981). Após o resfriamento de sua fase nemática, estes compostos apresentam uma fase esmética que transforma-se novamente em nemática, porém, numa temperatura ainda mais baixa. Esta "nova" fase é denominada fase nemática *reentrante*, uma fase que também pode ser induzida por variações de pressão. Além da pressão, campos elétricos e magnéticos podem induzir transições entre estruturas mesomórficas distintas. A título de exemplo, consideremos o caso dos cristais líquidos colestéricos. Se o colestérico for constituído por moléculas que apresentam susceptibilidade dielétrica/diamagnética positiva, quando submetido a um campo tem as moléculas (ou aglomerados moleculares) alinhadas na direção do mesmo. Em campos suficientemente

elevados, a transição colestérico–nemática é de segunda ordem e ocorre à medida que a ordem helicoidal é destruída (Dupré, 1981).

A determinação experimental das propriedades termodinâmicas e, conseqüentemente, a interpretação teórica detalhada do comportamento das substâncias que exibem fase líquido-cristalina constituem um tópico atual de pesquisa em *Física da Matéria Condensada*. Apesar das dificuldades, a medição das propriedades termodinâmicas dos sistemas líquido-cristalinos têm sido realizada por meio de técnicas como a microscopia de luz polarizada, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a densimetria (Vertogen e De Jeu, 1988; Chandrasekhar, 1992; De Gennes *et al.*, 1993). Por outro lado, o fato destes sistemas poderem ser representados por modelos matemáticos relativamente simples os tem tornado um campo importante de aplicação da *Mecânica Estatística*. Atualmente, tem merecido destaque a modelagem molecular baseada no *Método de Monte Carlo* (Allen e Tildesly, 1989).

No próximo capítulo consideraremos a aproximação mais simples dada à teoria molecular dos cristais líquidos: o tratamento da existência da fase nemática como um problema de ordem-desordem (Maier e Saupe, 1958, 1959, 1960; Wojtowicz, 1979a; De Gennes *et al.*, 1993). Partindo de considerações acerca da estrutura e da simetria do sistema, o parâmetro de ordem e uma expressão para a energia potencial em função do mesmo são obtidos. Ainda que obtida fenomenologicamente, essa teoria possibilita a exploração do caráter da transição nemático–isotrópica e da natureza das flutuações próximas a temperatura de transição.

## CAPÍTULO 2

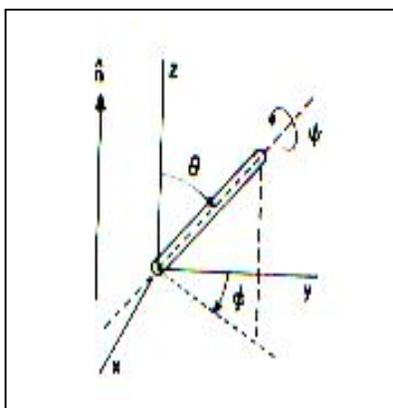
### MODELO AUTO-CONSISTENTE PARA A FASE NEMÁTICA

Neste capítulo apresentamos a *Teoria de Maier-Saupe* para a transição nemático-isotrópica. Apresentamos, também, uma extensão da Teoria para o caso de uma mistura de dois nematógenos com concentrações que podem variar e investigamos o comportamento dos parâmetros de ordem escalar em função da temperatura e da concentração.

**2.1. O modelo de Maier-Saupe** (Maier e Saupe, 1958, 1959, 1960; Wojtowicz, 1979a; De Gennes *et al.*, 1993)

#### **2.1.1. O modelo para bastões e o parâmetro de ordem**

Dois aspectos essenciais caracterizam os nemáticos termotrópicos formados por moléculas alongadas. O primeiro deles, a ausência de correlação posicional de longo-alcance entre os centros de massa de seus constituintes que define a fluidez da fase. O segundo, o fato dos nematógenos terem seus eixos maiores orientados quase que paralelamente entre si; macroscopicamente, isto determina a existência da direção preferencial de orientação das moléculas, descrita pelo diretor, em torno da qual existe uma simetria de rotação cilíndrica. Uma representação detalhada da orientação de um nematógeno em relação ao diretor é apresentada na **figura 11**. Notemos que o diretor se encontra na direção do eixo  $z$  de um sistema de coordenadas retangulares.



**Figura 11:** Representação do nematogênio em coordenadas cilíndricas.

A orientação da molécula é descrita pelos ângulos  $\theta$ ,  $\phi$  e  $\psi$ . A simetria cilíndrica do sistema impõe restrições aos ângulos  $\phi$  e  $\psi$  não permitindo rotações em torno do eixo molecular ou na direção azimutal. O fato de o sistema preferir ângulos  $\phi$  ou  $\psi$  requer uma simetria de ordem menor, enquanto que a preferência pelo ângulo  $\theta$  estabelece a simetria cilíndrica. Logo, em função deste grau de liberdade do sistema, torna-se claro a necessidade de apenas um *parâmetro de ordem*<sup>8</sup> para descrever a estrutura da fase. Experimentalmente tem sido verificado que o ângulo mais provável entre o diretor e o eixo maior de cada molécula corresponde a  $\theta = 0$ , o que equivale aos eixos moleculares estarem paralelos ao diretor; caso contrário, não havendo preferência por um  $\theta$  particular, todos os ângulos  $\theta$  serão igualmente prováveis e o sistema exibirá a fase líquida isotrópica. Contudo, apesar deste ângulo permitir a distinção entre a estrutura nemática e a líquido-isotrópica,  $\theta$  não é o parâmetro de ordem adequado.

Analogamente ao ferromagnetismo, é natural se esperar que a projeção das moléculas ao longo do diretor,  $\cos\theta$ , seja o parâmetro de ordem. Porém, ao contrário dos spins eletrônicos no magnetismo, os eixos de simetria dessas moléculas não têm polaridade, estabelecendo uma equivalência entre  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ . Entretanto, para se evitar situações onde haja polarização é conveniente fazer uso da função  $\cos^2\theta$  ao invés de apenas  $\cos\theta$ . Por outro lado,

<sup>8</sup> O *parâmetro de ordem* representa a medida do grau de alinhamento ou ordenamento orientacional das moléculas.

não interessa o valor de  $\cos^2\theta$  para uma molécula em particular mas a média dos valores de  $\cos^2\theta$ ,  $\langle \cos^2\theta \rangle$ , realizada sobre todas as moléculas. Se todos os valores de  $\theta$  forem nulos,  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ , caso contrário, se todos os valores forem distintos mas igualmente prováveis,  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ .

A definição mais simples do parâmetro de ordem escalar  $S$ , introduzida por Tsvetkov em 1942 (Tsvetkov, 1942), é dada por<sup>9</sup>

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle,$$

onde: para o estado de alinhamento perfeito entre os eixos moleculares e o diretor tem-se  $S = 1$ ; reciprocamente, para o estado de desalinhamento completo,  $S = 0$ . Em geral, dependendo da temperatura do sistema,  $S$  assume valores entre 0,3 e 0,9 na fase nemática (Dupré, 1981; Chandrasekhar, 1992). Ainda, é possível relacionar valores do parâmetro de ordem com algumas grandezas passíveis de medição tais como a anisotropia diamagnética (Chandrasekhar, 1992) e o índice de refração óptica.

### **2.1.2. O potencial de interação intermolecular**

A estabilidade dos sistemas nemático-termotrópicos é resultado das contribuições das interações entre suas moléculas constituintes. As pesquisas têm indicado a existência de forças que fazem com que as moléculas tendam a se alinhar paralelamente umas às outras ou em relação ao diretor.

Com base na Mecânica Estatística, a representação dessas interações intermoleculares pode ser feita por meio da função *potencial de interação molecular*  $V$ . Dentre suas características, o potencial  $V$  deve ser um mínimo quando do paralelismo entre as orientações das moléculas e o diretor; caso contrário, um máximo. Isto implica a necessidade de uma

---

<sup>9</sup> O parâmetro de ordem escalar  $S$  também pode ser escrito em termo dos *Polinômios de Legendre*; neste caso, o de 2° ordem,  $P_2(\cos\theta)$ . Assim,  $S = \langle P_2 \rangle = 1/2 (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$ .

dependência orientacional correta de  $V$ . Baseando-se na seção anterior, a relação  $-P_2(\cos\theta) = -\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$  cumpre satisfatoriamente esta exigência. Igualmente,  $V$  deverá ser um mínimo quando a fase for perfeitamente orientada ou um máximo quando se apresentar completamente desordenada. Portanto,  $V$  também deverá ser proporcional ao grau de ordenamento da fase representado pelo parâmetro de ordem escalar  $S$ . Além disso,  $V$  deverá incorporar um fator que distinga as substâncias e represente a extensão das interações intermoleculares; neste caso, o fator  $v$ .

Assim, associando-se a descrição anterior à *Teoria de Campo-Médio*<sup>10</sup>, a função que representa a energia potencial de orientação das moléculas poderá ser escrita como

$$V(\theta) = -vP_2(\cos\theta) < P_2 > \quad (1)$$

2.1.3. A distribuição orientacional, a função de partição do sistema de molécula simples e a equação de auto-consistência

A obtenção do potencial  $V(\theta)$  nos possibilita encontrar uma função que indique de que modo as moléculas estão distribuídas em meio às possíveis direções em torno do diretor, conseqüentemente, trazendo informações a respeito da probabilidade de se localizar uma molécula numa direção  $\theta$  particular. Esta função é denominada de *distribuição orientacional* e será representada por  $f(\theta)$ .

Segundo a Mecânica Estatística, a distribuição orientacional  $f(\theta)$  pode ser escrita em termos do potencial  $V(\theta)$  como

$$f(\theta) = \frac{e^{-\beta V(\theta)}}{Z},$$

---

<sup>10</sup> A *Teoria de Campo-Médio* ignora efeitos de curto-alcance. Segundo esta aproximação, as interações intermoleculares são representadas por um potencial de forças médias desprezando o fato dos comportamentos moleculares individuais ou das interações entre as moléculas poderem se distribuir amplamente em torno da média.

$$\text{onde: } \begin{cases} \beta = \frac{1}{kT}: & k \text{ é a constante de Boltzmann e } T \text{ a temperatura;} \\ Z = \int_0^1 e^{-\beta V(\theta)} d(\cos \theta) & \text{é a função de partição do sistema de molécula simples.} \end{cases}$$

A função  $f(\theta)$  nos permitirá calcular os valores médios de algumas grandezas associadas à fase nemática. Por definição, o valor médio de uma quantidade  $X$  será<sup>11</sup>

$$\langle X \rangle = \int_0^1 X f(\theta) d(\cos \theta) \quad (2)$$

Consideremos o parâmetro de ordem escalar  $S$  (ou  $\langle P_2 \rangle$ ) anteriormente definido. Esta grandeza ainda permanece uma função indeterminada da temperatura;  $\langle P_2 \rangle$  não passa do valor médio da função de Legendre de 2ª ordem para uma dada molécula. Mas, na tentativa de explicitar a dependência térmica de  $\langle P_2 \rangle$ , recorreremos à equação (2) e rescreveremos  $\langle P_2 \rangle$  como

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^1 P_2(\cos \theta) f(\theta) d(\cos \theta)$$

Agora, substituindo a equação (1) na equação anterior e fazendo uso da *função de partição*  $Z$  teremos que

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos \theta) e^{\beta V P_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle} d(\cos \theta)}{\int_0^1 e^{\beta V P_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle} d(\cos \theta)} \quad (3)$$

Vemos que o parâmetro de ordem  $\langle P_2 \rangle$  aparece em ambos os lados da equação. Esta é uma *equação de auto-consistência* e será utilizada para o estudo da dependência térmica de  $\langle P_2 \rangle$  mediante a determinação de valores de  $\langle P_2 \rangle$  que satisfaçam a equação (3) para quaisquer

---

<sup>11</sup> O fato de  $V$  e  $f$  serem funções de  $\cos \theta$  faz com que possamos restringir a integração sobre todas as possíveis orientações das moléculas ao intervalo  $0 \leq \cos \theta \leq 1$ .

temperaturas  $T$  (ou  $\beta$ ), o que é possível por meio da utilização de métodos numérico-computacionais.

Na **figura 12** são apresentados os resultados da resolução da equação (3) para um potencial  $V(\theta)$  particular.  $\langle P_2 \rangle = 0$  é solução em qualquer temperatura. Para temperaturas abaixo de aproximadamente  $(0,22)v/k$  surgem outras duas soluções. Uma que está associada ao fato de todas as moléculas procurarem se alinhar paralelamente ao diretor, sendo representada pelo ramo superior que tende à unidade no zero absoluto e atribuída à fase nemática. A outra, associada a um alinhamento perpendicular das moléculas em relação ao diretor, representada pelo ramo inferior que tende à  $-1/2$  no zero absoluto e atribuída à fase líquido-isotrópica. Caso houvessem intervalos de temperaturas que produzissem três soluções ou mais soluções, haveria a necessidade de se estabelecer critérios para a validação dessas soluções. Segundo as *leis da termodinâmica*, uma solução será válida quando estabilizar o sistema minimizando sua *energia livre*.

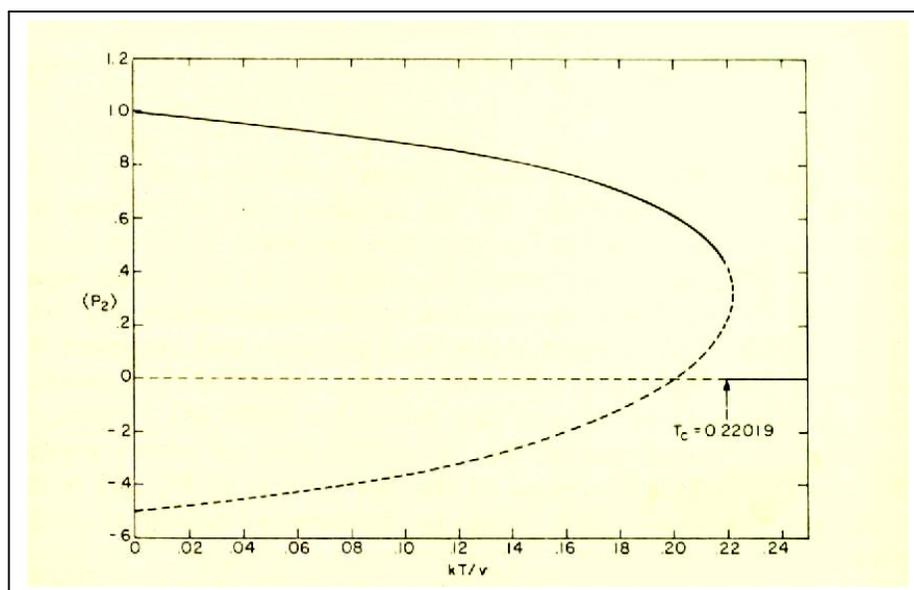


Figura 12: Dependência térmica do parâmetro de ordem obtida da resolução da equação de auto-consistência, equação (3). A linha sólida representa as soluções estáveis.

## **2.2. O modelo de Maier-Saupe para dois nemáticos** (Wojtowicz, 1979b; Barbero *et al.*, 1999; Barbero e Evangelista, 2000)

### 2.2.1. Introdução

Conforme apresentado na seção 1.5, a maioria dos cristais líquidos, sob determinadas condições, podem exibir mais de uma fase no estado líquido-cristalino. Porém, em certos compostos orgânicos tanto variações de temperatura quanto a adsorção óptica podem, também, induzir transformações reversíveis em suas estruturas moleculares. Com efeito, nestes sistemas a dependência térmica de grandezas como as constantes elásticas (Gruler e Meier, 1973), a eletrocondutividade (Rondelez, 1972) e a permissividade elétrica (Carr, 1975) é atípica – seus comportamentos térmicos afastam-se daqueles verificados nos nemáticos clássicos (convencionais) tais como o *MBBA* e o *PAA*.

Alguns compostos como os ácidos da classe *4,n-alquil-oxibenzóicos* – em particular os ácidos *4-n-heptil*, *4-n-octil* e *4-n-nonil-oxibenzóicos* (*HOBA*, *OOBA* e *NOBA* respectivamente) –, exibindo as mesofases nemática e a esmética **C**, têm suas estruturas moleculares modificadas com a temperatura entre três estados: dímeros cíclicos (fechados), dímeros abertos e monômeros (Deloche e Cabane, 1972; Petrov *et al.*, 1994). O comportamento térmico atípico destas substâncias tem sido constatado e analisado por métodos ópticos, e recentemente (Petrov *et al.*, 1994) a dependência térmica das concentrações de equilíbrio de dímeros (abertos ou fechados) e monômeros foi verificada por espectroscopia de infravermelho. Ainda, um desvio no comportamento térmico do parâmetro de ordem escalar do *NOBA* foi igualmente constatado (Rao *et al.*, 1981). Portanto, os resultados experimentais indicam uma forte influência do processo de dimerização no ordenamento nemático dos ácidos *4,n-alquil-oxibenzóicos* que também exibem mesofase esmética **C**.

Uma das aproximações comumente utilizada na investigação das propriedades macroscópicas dos cristais líquidos tem sido assumir as moléculas constituintes como bastões rígidos. Esta aproximação, juntamente com a teoria de campo-médio de Maier-Saupe (Maier e Saupe, 1958, 1959, 1960; Wojtowicz, 1979a; De Gennes *et al.*, 1993), já desenvolvida na seção anterior, interpreta a maioria dos fenômenos experimentalmente observados nos cristais

líquidos convencionais. Contudo, esta abordagem ainda é insuficiente para se explicar o comportamento anômalo observado nos ácidos da classe 4,n-alkil-oxibenzóicos.

Por hipótese, é razoável supor que este fenômeno tenha relação com uma mudança, com a temperatura, na forma molecular dos constituintes destas substâncias. Neste sentido, qualquer tentativa de explicação das anomalias, necessariamente, deverá considerar além das mudanças na estrutura molecular, as concentrações relativas dos diferentes constituintes que formam a fase. Recentemente foram apresentadas outras variantes das teorias clássicas mas que consideram as moléculas do sistema líquido-cristalino como pares de monômeros (dímeros) (Longa e De Jeu, 1982) (**figura 13**) ou como resultado da associação de elementos estruturais à moléculas flexíveis que apresentam graus de liberdade internos (Pershin e Konoplev, 1992). No entanto, apesar de algumas confirmações experimentais da previsibilidade do modelo de Pershin-Konoplev, o modelo não explica quantitativamente o comportamento térmico do parâmetro de ordem escalar, as variações das concentrações de dímeros (abertos ou fechados) e monômeros com a temperatura, além de quais são as concentrações apropriadas aos graus de liberdade conformacionais dos estados cíclicos.

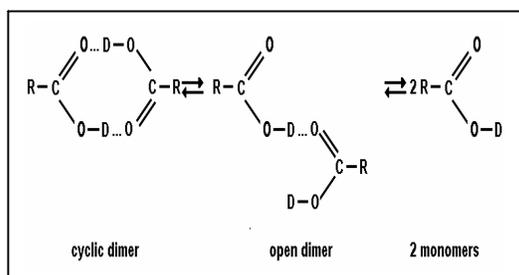


Figura13a: Esquema da reação química.

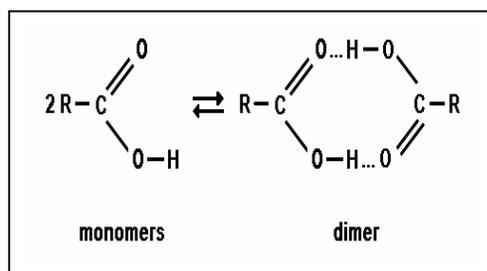


Figura13b: Associação em pares das moléculas dos ácidos carboxílicos.

Na próxima seção apresentaremos um modelo teórico, também desenvolvido a partir das teorias clássicas de campo-médio, que considera o parâmetro de ordem escalar uma função das concentrações de dímeros (abertos ou fechados) e monômeros e, conseqüentemente, das variações de formas moleculares (dímeros abertos, dímeros fechados e monômeros). Ainda, serão apresentadas algumas considerações a respeito das forças de curto-alcance e flutuações que conduzem à uma coexistência entre a ordem esmética de curto-alcance e a ordem nemática de longo-alcance.

### 2.2.2. O modelo

Seja  $N$  o número total de dímeros fechados à temperatura  $T = 0$ , e  $N^*$ ,  $N_m = 2N^*$ ,  $N_{c(losed)}$  e  $N_{o(pen)}$ , respectivamente, o número total de dímeros dissociados, monômeros, dímeros fechados e dímeros abertos à temperatura  $T$ . Além disso,  $\mu$  é o potencial químico da mistura a ser considerada e  $E > 0$  a energia necessária para romper as ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) do dímero fechado. Assim,  $E$  é a energia de ativação das reações químicas:  $1 \text{ dímero fechado} \rightarrow 1 \text{ dímero aberto}$  e  $1 \text{ dímero aberto} \rightarrow 2 \text{ monômeros}$ , e  $2E$  a energia da reação:  $1 \text{ dímero fechado} \rightarrow 2 \text{ monômeros}$ .

Dada uma temperatura  $T$  qualquer, as concentrações de equilíbrio de dímeros abertos,

dímeros fechados e monômeros serão representadas por

$$\begin{cases} n_o = e^{-(\mu+E)/kT} \\ n_c = e^{-\mu/kT} \\ n_m = 2e^{-(\mu+2E)/kT} \end{cases} .$$

Da *condição de equilíbrio* (conservação do número de partículas)

$$n_c + n_o + (n_m/2) = 1,$$

onde  $n_o = N_o/N$ ,  $n_c = N_c/N$  e  $n_m = N_m/N$ , temos a relação

$$e^{\mu/kT} = 1 + e^{-1/x} + e^{-2/x},$$

onde  $x = kT/E$ , que define o potencial químico em termos da energia da ponte de hidrogênio e da temperatura. Os limites fundamentais para as expressões acima serão: se  $T \rightarrow 0$  então  $n_o \rightarrow 0$ ,  $n_c \rightarrow 1$  e  $n_m \rightarrow 0$ ; por outro lado, para  $T \rightarrow \infty$  tem-se  $n_o = n_c = n_m/2 = 1/3$ , conseqüentemente  $N_m = 2N/3$ . As dependências térmicas de  $n_o$ ,  $n_c$  e  $n_m$  são apresentadas na figura 14. Estes resultados concordam com os dados experimentais de Petrov *et al.* (1994), segundo os quais a concentração de dímeros fechados diminui com a temperatura ao passo que as de dímeros abertos e monômeros aumentam.

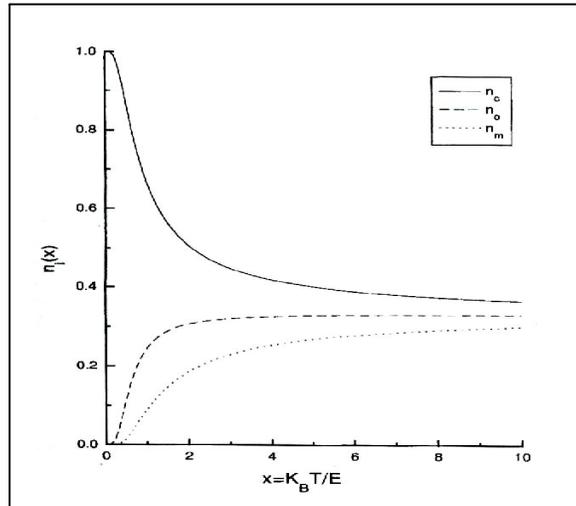


Figura 14: Concentrações de equilíbrio de dímeros abertos,  $n_o$ , dímeros fechados,  $n_c$ , e monômeros,  $n_m$ .

Agora, consideremos a ordem nemática de uma mistura formada por dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros. Assumiremos que os monômeros não contribuem para com esta ordem. Isto equivale a supormos que os monômeros apresentam um formato quase-esférico, que por sua vez não dista da realidade. Neste sentido, a ordem nemática torna-se resultado apenas das interações entre as moléculas de dímeros fechados e abertos e entre essas mesmas moléculas. Além disso, suporemos que os dímeros fechados e abertos são formados por moléculas que assemelham-se à bastões.

Seja  $n$  o diretor da fase nemática da mistura. O ângulo formado entre o diretor e o eixo maior do dímero fechado e do dímero aberto será indicado por  $\theta_c$  e  $\theta_o$ , respectivamente. Com base na aproximação de campo-médio, o potencial total do sistema nemático será dado por

$$V(\theta_o, \theta_c) = \sum_{i,j} V_{ij} = V_{oo} + V_{cc} + V_{oc} + V_{co},$$

onde  $V_{oo}$  e  $V_{oc}$  são, respectivamente, os potenciais de interação do dímero aberto com os demais dímeros abertos e com os dímeros fechados. Um significado semelhante é dado à  $V_{cc}$  – potencial de interação do dímero fechado com os dímeros fechados – e à  $V_{co}$  – potencial de interação do dímero fechado com os dímeros abertos.

Com efeito, nas aproximações de Maier-Saupe, o potencial de interação passa a ser representado por

$$V_{ij} = -\alpha_{ij} P_2(\theta_i) \langle P_2(\theta_j) \rangle,$$

onde as constantes de acoplamento  $\alpha_{ij}$  dependerão das distâncias entre os centros de massa das moléculas e da propriedade molecular relacionada à polarizabilidade.

Considerando as expressões acima, poderemos rescrever o potencial como

$$V(\theta_o, \theta_c) = V_o(\theta_o) + V_c(\theta_c),$$

onde

$$V_i(\theta_i) = -[\alpha_{ii} S_i + \alpha_{ij} S_j] P_2(\theta_i) \quad (4)$$

se for introduzida a notação  $S_i = \langle P_2(\theta_i) \rangle$  para representar os parâmetros de ordem escalar dos dímeros fechados ( $S_c$ ) e dímeros abertos ( $S_o$ ).

Fatorizando a função de partição temos que

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^1 d(\cos \theta_o) \int_0^1 d(\cos \theta_c) e^{-(V_o + V_c)/kT} \\ &= \int_0^1 d(\cos \theta_o) e^{-V_o/kT} \int_0^1 d(\cos \theta_c) e^{-V_c/kT} \\ &= Z_o \cdot Z_c \end{aligned}$$

e a *energia livre*  $F$  poderá ser escrita como

$$F = -NkT \ln Z + \frac{1}{2} N \sum_{i,j} \alpha_{ij} S_i S_j$$

Considerando a equação (3), a auto-consistência estabelece o seguinte conjunto de equações de vínculo

$$S_i = \langle P_2(\theta_i) \rangle = \frac{\int_0^1 d(\cos \theta_i) P_2(\theta_i) e^{-\beta V_i}}{Z_i} \quad (5)$$

para  $i = o, c$ , que serão tratadas por métodos numéricos. Cabe ressaltar que estas equações dependem das seguintes quantidades: a) temperatura  $T$ , b) energia de ativação  $E$  e c) das constantes  $\alpha_{ij}$  que representam a intensidade das interações *dímero fechado-dímero fechado*, *dímero fechado-dímero aberto* e *dímero aberto-dímero aberto*. A dependência das constantes de acoplamentos  $\alpha_{ij}$  com a concentração é determinada assumindo que

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}' = u_{ij} n_j \quad (6)$$

A seguir apresentamos argumentos que justificam tal escolha.

Nesta etapa estamos supondo a presença de apenas um tipo de molécula. Seja uma molécula nemática interagindo com um elemento de volume  $d\tau$  contendo  $dN = \rho d\tau$  moléculas, onde  $\rho$  é a densidade de moléculas. A interação é representada por  $dV = J(r) P_2 \langle P_2 \rangle dN$ , onde  $r$  é a distância entre o nematógeno e  $d\tau$ , e, na aproximação de Maier-Saupe (Vertogen e De Jeu, 1988),  $J(r) = -c/r^6$ . O campo-médio total é obtido integrando-se  $dV$  sobre  $r$  desde a menor separação de dimensão molecular  $r_o$  ao infinito. Um cálculo simples, baseado na aproximação de Fowler (Fowler, 1937), nos dá  $V = -(4\pi/3 r_o^3) c \rho P_2 \langle P_2 \rangle$ , onde  $\rho$  é constante. Conseqüentemente, para um volume fixo,  $\alpha$  é proporcional à concentração de partículas. Uma extensão desta análise para o caso em que estejam presentes dois tipos de moléculas nemáticas permite, facilmente, deduzir a equação (6). Levando-se em conta o exemplo seguinte, nota-se que não é esperado que  $\alpha_{ij}$  seja simétrico quando da troca de  $i$  por  $j$ .

Consideremos o caso especial de um sistema onde haja apenas uma molécula do tipo  $i$  em toda a amostra, sendo as demais moléculas do tipo  $j$ . Neste caso, a molécula está

completamente rodeada por moléculas  $j$  e sua energia de campo-médio, no campo das moléculas  $j$ , será relativamente alta. Caso contrário, a molécula  $j$  genérica tem uma enorme probabilidade de estar distante da molécula  $i$ . Assim sendo, a energia das moléculas  $j$  no campo da molécula  $i$  é pequena.

No entanto, a análise anterior não é a única possível. Uma alternativa é considerar  $\alpha_{ij}$  dependendo da distância média  $R$  associada às interações entre as moléculas. Esta distância é proporcional à  $\rho^{1/3}$ . Desta forma, se assumirmos que a energia de interação depende de  $R^{-6}$ , encontramos  $\alpha_{ij} \propto \rho^2$  e ao invés das equações (6) temos

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}'' = u_{ij} n_j^2 \quad (7)$$

Usando as equações (4), (5) e (6) ou as equações (4), (5) e (7) (caso quadrático) podemos determinar numericamente o grau de ordenamento nemático das configurações de dímeros fechados,  $S_c$ , ou de dímeros abertos,  $S_o$ . Quando estas quantidades são conhecidas, o parâmetro de ordem escalar da mistura é avaliado por meio da seguinte relação

$$S = \frac{n_c S_c + n_o S_o}{n_c + n_o} \quad (8)$$

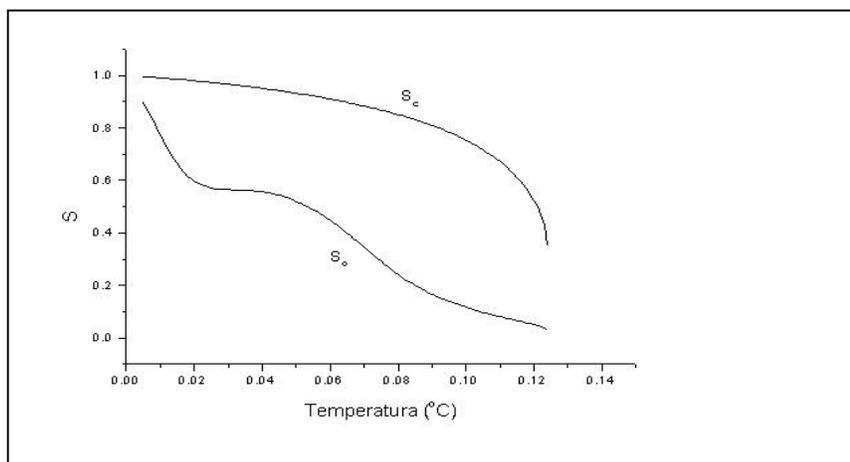
De igual maneira, uma quantidade anisotrópica  $X$ , característica do meio nemático, poderia ser obtida na forma

$$\Delta X = \frac{n_c S_c X_c + n_o S_o X_o}{n_c + n_o} \quad (9)$$

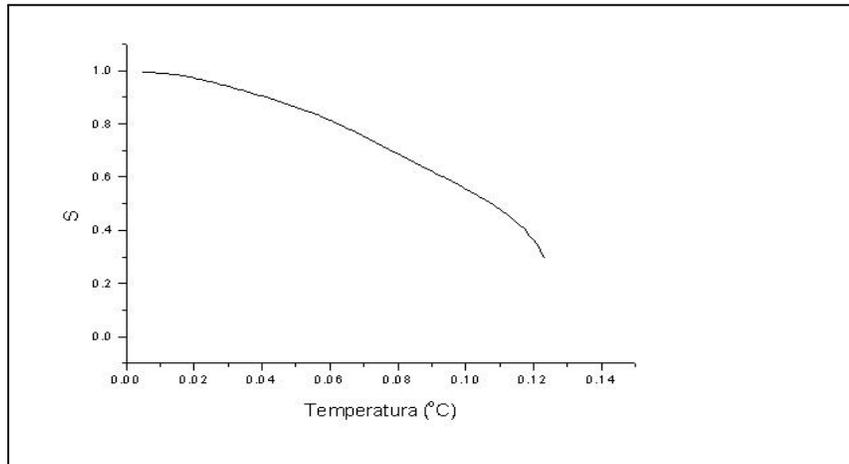
onde  $X_{o,c}$  referem-se às propriedades moleculares das fases  $o$  e  $c$ , respectivamente.

Na **figura 15**, apresentamos, para efeitos ilustrativos, o comportamento dos parâmetros de ordem  $S_c$  e  $S_o$  como função da temperatura, para o caso em que as constantes de acoplamento dependem linearmente da densidade (equação 6). No cálculo numérico

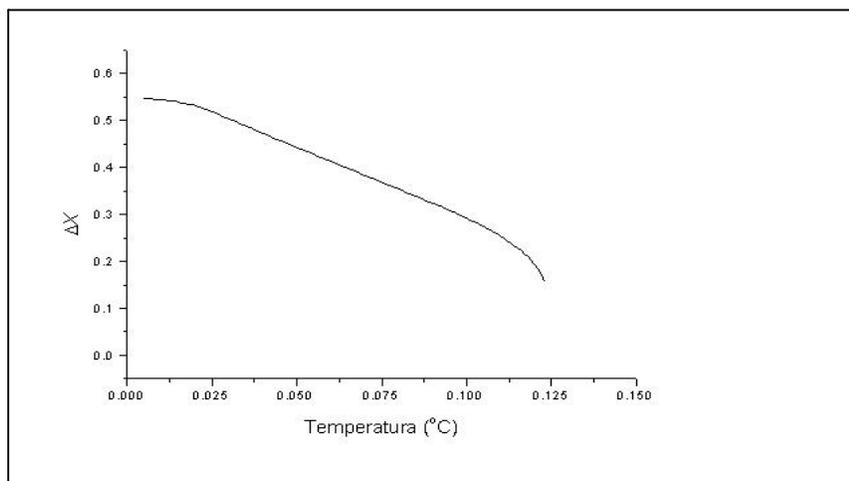
admitimos que  $u_{oo} = u_{cc} = 1$ ;  $u_{oc} = u_{co} = 1/200$ . Observamos que a escolha deliberada de  $u_{oc} = u_{co} \ll u_{oo} = u_{cc}$  afeta de maneira drástica o comportamento de  $S_o$ , e não afeta significativamente o comportamento de  $S_c$ , que se mantém, em linhas gerais, muito semelhante ao comportamento convencional do parâmetro de ordem mostrado na **figura 12**. É importante notar, entretanto, que, enquanto a teoria convencional de Maier-Saupe prevê uma temperatura crítica para a transição dada por  $T_{NI} \approx (0,22)v/k$ , no presente modelo esta temperatura é modificada por intermédio da dependência com a concentração que foi introduzida. No exemplo mostrado na **figura 15**, temos  $T_{NI} \approx (0,13)u_{oo}/k$ . Na **figura 16** observa-se o comportamento de  $S$ , definido em (8), como função da temperatura reduzida. O parâmetro de ordem da mistura apresenta, como esperado, um comportamento diferente daquele que usualmente se encontra em um nemático convencional. Esse comportamento decorre da escolha dos acoplamentos bastante diferentes que foram por nós considerados no exemplo. Finalmente, na **figura 17** apresentamos o comportamento típico de uma quantidade  $\Delta X$  como função da temperatura reduzida. É também notável o fato de o comportamento típico dessa quantidade (que poderia ser a anisotropia dielétrica) ser diferente do que usualmente se encontra.



**Figura 15:** Comportamento térmico dos parâmetros de ordem  $S_c$  e  $S_o$ , equação (5).



**Figura 16:** Comportamento de  $S$  com a temperatura reduzida, equação (8).



**Figura 17:** Comportamento de uma quantidade  $\Delta X$  como função da temperatura reduzida, equação (9).

O objetivo desses exemplos é o de ressaltar as potencialidades do modelo na descrição de um sistema com constituintes que contribuem de maneira diferente para a ordem nemática. A conjectura que estamos explorando é a de que um modelo dessa natureza poderia ser útil para descrever o comportamento térmico da densidade em amostras nemáticas particulares. No próximo capítulo reportamos resultados experimentais sobre a densidade e o coeficiente de expansão térmica de um sistema formado pelo *HOPA*. Ali, verifica-se a presença de uma

transição de uma fase nemática  $N_1$  para uma fase nemática  $N_2$ . Como o sistema muda sua forma molecular, passando de dímeros fechados para dímeros abertos e monômeros, a possibilidade de o modelo ser útil na sua descrição torna-se plausível e merece ser explorada.

## CAPÍTULO 3

### O COMPORTAMENTO TÉRMICO DA DENSIDADE DO ÁCIDO 4-n-HEPTIL-OXIBENZÓICO (*HOBA* ou *7OBAC*)

Neste capítulo descrevemos o processo de medição da densidade em função da temperatura do ácido 4-n-heptil-oxibenzóico. Os resultados da densimetria realizada são apresentados e calculamos o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) do sistema.

#### 3.1. Aspectos gerais da densimetria

*Densidade* é definida como a razão entre a massa de uma substância e o seu volume. Numericamente a densidade equivale à massa de um volume unitário da substância, e pode ser expressa com base nas unidades métricas do sistema *cgs* em gramas (*g*) por centímetro cúbico ( $cm^3$ ).

A determinação experimental da densidade de líquidos também tem possibilitado a medição desta propriedade nos cristais líquidos. A medição de densidade tem se tornado um importante recurso na análise das transições de fase destes sistemas<sup>12</sup>. Dentre os métodos mais utilizados destaca-se o método da medição da massa de uma substância que ocupa um volume conhecido pela simplicidade de seus procedimentos quando comparado aos demais. Neste método, o *dilatômetro* torna-se o instrumento mais adequado para a determinação da densidade em função da temperatura (Eissberger, 1945; Barbosa, 1995).

---

<sup>12</sup> Do ponto de vista termodinâmico, uma variação descontínua da densidade está associada a uma transição de fase de 1<sup>o</sup> ordem enquanto que uma variação contínua da densidade está relacionada à uma transição de fase de 2<sup>o</sup> ordem (Zywocinski *et al.*, 1987; Vertogen e De Jeu, 1988; Boden *et al.*, 1992; Raja *et al.*, 1992).

No trabalho realizado, a determinação experimental da densidade do cristal líquido foi possível por meio da combinação de um medidor digital de densidade (*Anton PAAR DMA-60*) com uma célula de medição externa (*Anton PAAR DMA-602*). Neste caso, a determinação da densidade é baseada na medição do período de oscilação da vibração do porta amostra em forma de U preenchido com a amostra fluida. Uma forma de melhor compreender o resultado deste processo é considerar um *sistema massa-mola* (Barbosa, 1995).

Seja um corpo oco de massa  $M$ , suspenso por uma mola de constante elástica  $C$  e com o volume  $V$  preenchido com substância de densidade  $\rho$ .

A *freqüência natural de vibração do sistema* ( $f$ ) é (Goldstein, 1980):

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M + V\rho}}$$

Considerando que  $f = t^{-1}$  temos que

$$t^2 = \frac{4\pi^2}{C} (M + V\rho)$$

Definindo<sup>13</sup>  $A = \frac{4\pi^2}{C} V$  e  $B = \frac{4\pi^2}{C} M$  rescrevemos a equação anterior como

$$t^2 = A\rho + B$$

Calculando a diferença entre a densidade de duas substâncias temos

---

<sup>13</sup>  $A$  e  $B$  são constantes do sistema de medição determinadas após a sua calibração com fluidos de densidades conhecidas; exemplos de determinação destas constantes são apresentados nos *manuais de instruções* dos aparelhos *DMA-60* e *DMA-602*.

$$\rho_1 - \rho_2 = A^{-1} (t_1^2 - t_2^2)$$

Assim, definindo  $k = A^{-1}$  e considerando que uma das substâncias seja o n-hexadecano (cetano), a densidade da amostra é calculada pela relação<sup>14</sup>

$$\rho_{AMOSTRA} = k (t_{AMOSTRA}^2 - t_{n-HEXADECANO}^2) + \rho_{n-HEXADECANO} \quad (10)$$

onde:

- $\rho_{AMOSTRA}$  é a densidade calculada da amostra;
- $\rho_{n-HEXADECANO}$  é a densidade tabelada do n-hexadecano<sup>15</sup>;
- $\rho_{AR}$  é a densidade calculada do ar:  $\rho_{AR} = \frac{0,0012930}{1 + 0,00367t} \frac{p}{760}$ ;
- $t_{AMOSTRA}$  é o período medido da amostra;
- $t_{n-HEXADECANO}$  é o período medido do n-hexadecano;
- $t_{AR}$  é o período medido do ar;
- $k$  é a constante do densímetro:  $k = \frac{\rho_{n-HEXADECANO} - \rho_{AR}}{T_{n-HEXADECANO}^2 - T_{AR}^2}$  (11)
- $p$  é a pressão atmosférica local (*mmHg*);
- $T$  é a temperatura ( $^{\circ}C$ ).

## **3.2. Procedimentos experimentais**

### **3.2.1. Operação dos aparelhos**

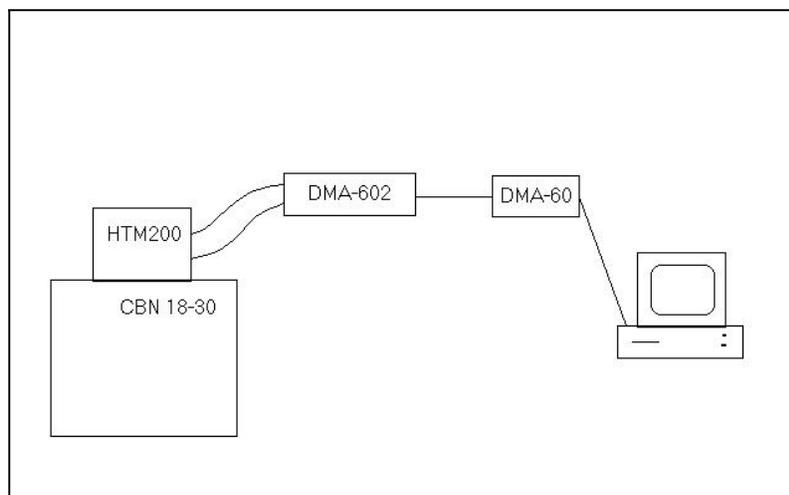
Todos os aparelhos foram utilizados dentro dos limites técnicos determinados por seus fabricantes. Algumas de suas especificações técnicas são apresentadas no **quadro 1** e um esquema do conjunto experimental está representado na **figura 18**.

<sup>14</sup> Esta relação também consta nos *manuais* dos referidos aparelhos.

<sup>15</sup> Também constam nos referidos *manuais* dados de densidade em função da temperatura do mercúrio, porém a sua manipulação urge de muito cuidado.

**Quadro 1:** Especificações técnicas dos aparelhos:

Aparelho	Fabricante	Modelo	Parâmetros operacionais
Medidor digital de densidade	Anton Paar	DMA-60	- Precisão: $\pm (0,5 - 2,0) \text{ g/cm}^3$
Célula de medição externa	Anton Paar	DMA-602	- Intervalo térmico: $-10^\circ\text{C}$ a $+150^\circ\text{C}$ - Precisão: $\pm 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ - Sensibilidade: $1 \text{ g/cm}^3$ - Quantidade de amostra: $0,7 \text{ cm}^3$
Banho de refrigeração [reservatório de fluido (glicerina), refrigerador]	Heto	CBN 18-30	- Intervalo térmico: de $-30^\circ\text{C}$ a $+150^\circ\text{C}$
Termostato [aquecedor, bomba de circulação de fluido, controles eletrônicos]	Heto	HTM 200	- Intervalo térmico: $-50^\circ\text{C}$ a $+200^\circ\text{C}$ - Precisão: $\pm 0,01^\circ\text{C}$
Termômetro digital		Quartzo	- Precisão: $0,005^\circ\text{C}$



**Figura 18:** Esquema básico do aparato experimental.

**3.2.2. A amostra e o preenchimento do porta amostra do densímetro**

Neste trabalho investigamos o comportamento térmico da densidade do ácido 4-n-heptil-oxibenzóico (*HOBA* ou *7OBAC*) (Abaixo, no **quadro 2**, apresentamos informações técnicas acerca da substância). O *HOBA* constitui-se num ácido com propriedades surfactantes

que exibe comportamento mesomórfico. A **figura 19** representa a estrutura do ácido 4-n-heptil-oxibenzóico.

**Quadro 2:** Especificações técnicas da amostra:

Aldrich Chemical Company	36, 166-6
<b>4-(heptyloxy)benzoic acid</b> [15872-42-1], 98%	
F.W. 236.31	
mp: (C-I) 146°, (N-I) 98°, (N-S) < 92°	

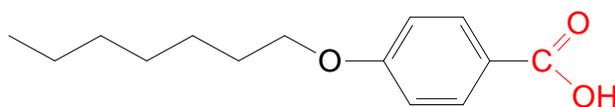


Figura 19: Estrutura do ácido 4-heptil-oxibenzóico.

A colocação do composto no porta amostra do *DMA-602* foi realizada com o auxílio de uma pequena espátula. Entretanto, uma vez que a substância é sólida à temperatura ambiente, com o banho termostático ligado (conjunto *CBN 18-30* e *HTM 200*), aguardamos a fusão (em torno de 92,0°C) da quantidade de amostra presente no porta amostra para então adicionar mais substância ao mesmo. Este procedimento foi repetido até que o porta amostra estivesse totalmente preenchido com amostra fluida sem bolhas. Assim, após o seu preenchimento, lacramos suas extremidades.

### **3.2.3. Variação da temperatura e leitura dos dados**

A temperatura foi variada por meio de um controlador eletrônico presente no termostato (*HTM 200*) e monitorada por um termômetro digital acoplado a este.

Estabelecido o equilíbrio térmico, o período de oscilação da vibração do porta amostra fora automaticamente registrado no *DMA-60* e em seguida armazenado num arquivo de dados no microcomputador interfaceado ao conjunto experimental. A interface computacional foi

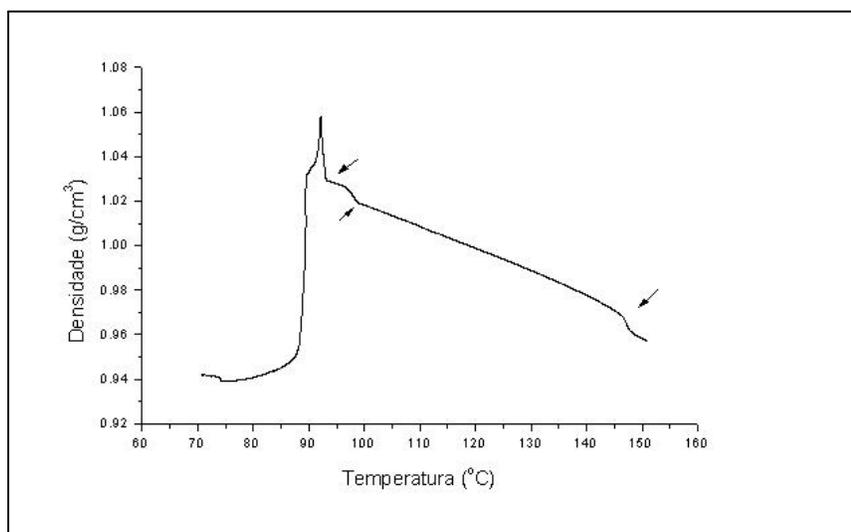
desenvolvida especialmente para dinamizar o processo, bem como tornar seus resultados menos imprecisos.

### **3.2.4. A constante do densímetro ( $k$ )**

Para a calibração do sistema de medição utilizamos os dados de densidade em altas temperaturas do ar e do n-hexadecano. Logo, com base nos procedimentos e exemplificações apresentadas nos *manuals* dos aparelhos *DMA-60* e *DMA-602*, utilizamos a equação (11) para determinar a constante do sistema de medição de densidade ( $k$ ). Posteriormente este dado foi aplicado na equação (10) e obtivemos os resultados da densidade do *HOBA* no intervalo térmico de 85,0°C à 150,0°C.

### **3.3. Resultados da densimetria do HOBA**

A figura abaixo apresenta o comportamento térmico da densidade exibida pelo ácido 4-n-heptil-oxibenzóico.

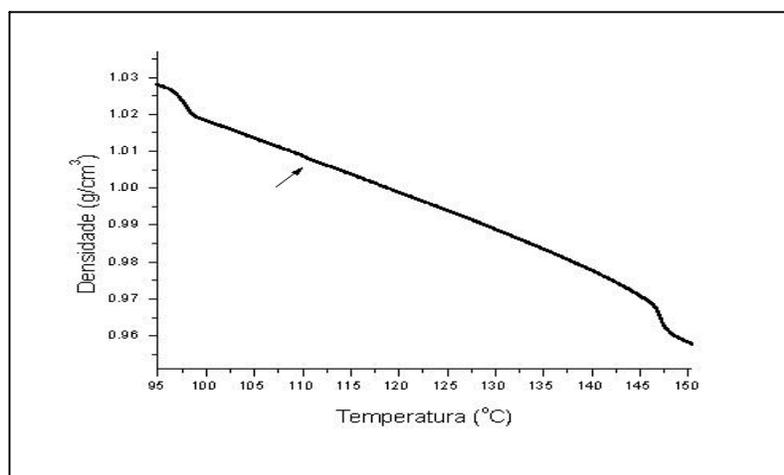


**Figura 20:** Comportamento térmico da densidade do *HOBA*.

A **figura** mostra uma variação abrupta na densidade na passagem da fase sólida-cristalina para a líquida. No gráfico, as temperaturas estão indicadas para orientação. A fase

esmétrica **C** está presente num intervalo de, aproximadamente, seis graus ( $92,0^{\circ}\text{C} - 98,0^{\circ}\text{C}$ ). A fase nemática que a sucede ( $T > 98,0^{\circ}\text{C}$ ) se estende por um intervalo bastante grande de temperatura, e dá lugar à fase isotrópica para  $T > 146,0^{\circ}\text{C}$ . Em todas as transições mencionadas há uma clara mudança no comportamento térmico da densidade acompanhando a transição.

Nossa atenção se concentrou, de modo particular, no comportamento térmico da densidade na fase nemática, como mostrado na **figura 21**, onde se exhibe o intervalo de temperatura que se estende da transição  $S_c-N$  à transição  $N-I$ .



**Figura 21:** Densidade em função da temperatura da fase nemática do HOBA.

Em função da enorme dificuldade para se estabelecer o equilíbrio térmico no sistema de medição num processo de aquecimento, a maior parte das investigações foi realizada num processo de resfriamento. Nesse caso, a fase nemática precede a fase esmétrica e apresenta duas subfases  $N_1$  e  $N_2$ . Uma fase de alta temperatura  $N_1$  e outra de baixa temperatura  $N_2$ . As fases estão separadas por uma temperatura  $T^*$ , que será encarada, doravante, como uma temperatura crítica.

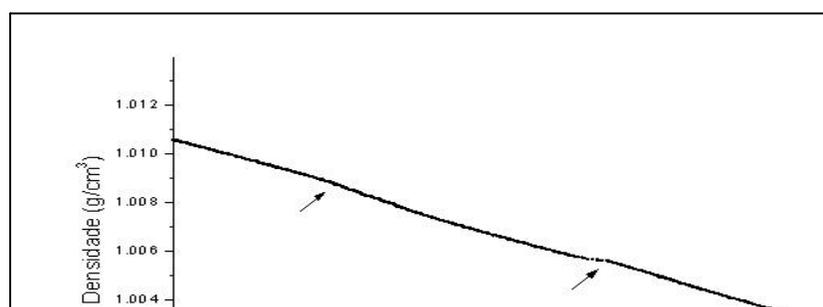
A transição  $N_1 \rightarrow N_2$ , ocorrendo em  $T^*$ , é acompanhada por uma forte mudança de textura e foi detectada por meio de diversas técnicas, entre as quais podemos mencionar medidas de condutividade (Simova e Petrov, 1983), microscopia de luz polarizada (Barbero *et*

*al.*, 1993), espalhamento Rayleigh (Petrov e Simova, 1985), difração de raios-x (Neubert e De Vries, 1987) e espectroscopia de impedância e calorimetria (Frunza *et al.*, 1996).

A transição ocorre, portanto, de uma fase clássica ( $N_1$ ) para uma outra fase nemática com ordenamento de tipo esmético, com densidade maior e mais intensas correlações intermoleculares. A intensa ordem esmética de curto alcance é mais pronunciada na subfase  $N_2$  do que na subfase  $N_1$ , onde predomina o comportamento clássico.

Essa transição foi constatada em outros compostos da série, como o *OOPA* e *NOBA*. No caso desses compostos, os picos na transição são mais pronunciados. Já no caso do *HOBA*, os picos são menores. Eis porque, como apontado na “Motivação”, nossa investigação do comportamento térmico da densidade iniciou-se com o *HOBA*.

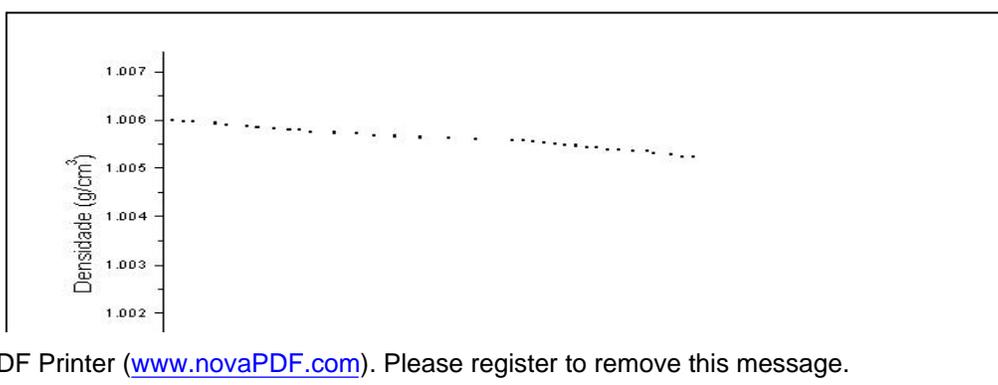
Na **figura 22** mostramos os dados de densidade para o intervalo de temperatura onde, possivelmente ocorre uma coexistência das fases  $N_1$  e  $N_2$  e a transição de fase. Pode-se, efetivamente, observar uma mudança no comportamento da densidade em  $T \approx 109,13^\circ\text{C}$  e uma nova mudança, mais acentuada, em  $T = 113,2^\circ\text{C}$ . De fato, a temperatura de transição  $N_1 \rightarrow N_2$  é  $T^* = 113,2^\circ\text{C}$ . No processo de resfriamento, a transição é sucedida por uma coexistência de fases ( $113,2^\circ\text{C} - 109,1^\circ\text{C}$ ) e, em seguida, apresenta-se a fase nemática com ordenamento do tipo esmético,  $N_2$ .



**Figura 22:** Densidade em função da temperatura nas proximidades de 109,7°C e 113,1°C.

Nota-se uma suave mudança no comportamento das densidades.

Na **figura 23** mostramos o comportamento da densidade nas vizinhanças da transição de fase. Dada à boa precisão que obtivemos para os dados experimentais, este gráfico se reveste de uma importância peculiar. Os dados apontam uma incontestável mudança na densidade em um intervalo de temperatura  $\Delta T \approx 1,0^\circ\text{C}$ . Se, como guia para os olhos, traçarmos duas retas tangentes à curva, à esquerda e à direita de  $T^*$ , uma descontinuidade nos regimes das duas fases poderá ser observada, embora a mudança na densidade, em valores absolutos, seja muito pequena  $\Delta\rho/\rho \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Não resta, pois, qualquer dúvida sobre a existência de uma mudança de fase nessa zona de temperatura, ao menos no que concerne a uma mudança no comportamento térmico da densidade. Este resultado é muito bem-vindo, embora seja, de certo modo, surpreendente, pois, aparentemente, a mudança de textura que ocorre na transição de fase não deveria afetar de maneira decisiva a densidade global da fase. Contudo, entendemos que a técnica empregada para a medição da densidade é de tal modo precisa, e o controle de temperatura, de tal modo confiável, que mesmo pequenas variações como a que detectamos, podem ser observadas fora de qualquer dúvida sobre sua existência.



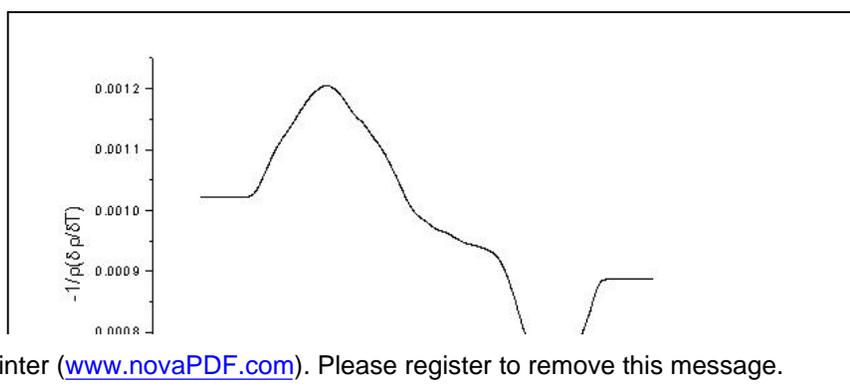
**Figura 23:** Comportamento térmico da densidade nas vizinhanças de 113,1°C.

### **3.4. O coeficiente de expansão térmica da densidade ( $\alpha$ )**

Densidade é uma função da temperatura e pressão. Por definição, a mudança na densidade com a temperatura é determinada pelo coeficiente de expansão térmica do fluido ( $\alpha$ ), onde (Snell e Hilton, 1966)

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Com base nesta equação, a partir dos resultados de densidade em função da temperatura, calculamos  $\alpha$  no intervalo de temperatura considerado. Na **figura 24** temos o comportamento térmico de  $\alpha$ .



**Figura 24:** Comportamento do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) no intervalo de temperatura de  $109,0^{\circ}\text{C}$  à  $114,0^{\circ}\text{C}$ .

Observa-se uma intensa variação de  $\alpha$  na região de temperatura considerada. Verifica-se que  $\Delta\alpha/\alpha_{\text{máx.}} \approx 0,134$ , onde  $\alpha_{\text{máx.}}$  é o valor máximo de  $\alpha$ , obtido para  $T \approx 110,4^{\circ}\text{C}$ . De igual maneira, nas vizinhanças da transição  $N_1 \rightarrow N_2$ ,  $\alpha$  apresenta um mínimo acentuado para  $T = 112,9^{\circ}\text{C} \approx T^*$ . A intensa variação de  $\alpha$  na região de temperatura considerada é um indício forte de uma mudança de fase que ali ocorre. Não se pode descartar, contudo, que tal variação se deva a uma dificuldade no estabelecimento do equilíbrio térmico, quando do processo de resfriamento. Apesar de todos os cuidados tomados, somente medições mais apuradas e, de preferência, também em outros sistemas, poderiam confirmar, fora de qualquer dúvida, esse comportamento. Em todo o caso, os dados obtidos apontam, efetivamente, para a possibilidade de uma região de “coexistência de fases”, precedendo a transição de fase, propriamente dita, que é acompanhada de um mínimo para o coeficiente de expansão térmica.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÃO

Neste trabalho investigamos o comportamento térmico da densidade no sistema formado pelo ácido carboxílico 4-n-heptil-oxibenzóico (*HOBA* ou *7OBAC*). Particular atenção foi dada ao comportamento dessa quantidade na região de temperatura em que o sistema se apresenta na fase nemática. A motivação experimental da investigação reside, fundamentalmente, no comportamento não convencional (clássico) desses sistemas, que se caracterizam por apresentar um comportamento mesomórfico fortemente influenciado pela forma molecular variável de seus constituintes. É característica conhecida das substâncias da classe 4-n-alkil-oxibenzóico a presença de dímeros fechados (com duas ligações de hidrogênio), de dímeros abertos (com uma ligação de hidrogênio) e monômeros que podem ser considerados como apresentando simetria esférica e, portanto, contribuindo negativamente para o ordenamento nemático. A principal característica experimental enfocada neste trabalho é a presença de duas subfases no interior da fase nemática. Em uma dessas subfases, que denominamos  $N_1$ , e que ocorre a temperaturas mais altas, o comportamento das grandezas macroscópicas é aquele que se espera de um nemático convencional (*MBBA*, *PAA*, etc). Já a fase  $N_2$ , que ocorre a temperaturas mais baixas (mais próximas da fase esméctica **C**, também presente nesses sistemas) há uma forte influência do ordenamento esméctico, provocando, assim, uma transição  $N_1 \rightarrow N_2$  caracterizada por uma intensa modificação na textura. Há uma literatura relativamente abundante reportando a existência dessa transição em sistemas como o *HOBA*, o *OOBA* e o *NOBA*. Não estão suficientemente esclarecidas, porém, a ordem dessa transição e os mecanismos principais que a promovem. Há, no entanto, alguns estudos que indicam tratar-se de uma transição de segunda ordem muito fraca (Petrov *et al.*, 1985) ou de segunda ordem ou fracamente de primeira ordem (Petrov *et al.*, 1994). Contudo, os argumentos não são conclusivos. Nesse sentido, adquirem particular importância as medições de densidade nesse sistema.

Os resultados preliminares que apresentamos também não permitem uma clara determinação da ordem da transição. Há alguns fatos dignos de registro nos dados que apresentamos e que merecem uma análise mais detida. Em primeiro lugar registram-se duas variações claras no comportamento da densidade ao longo do intervalo de temperatura da região nemática. Uma primeira variação, que ocorre em torno de  $109,0^{\circ}\text{C}$  e uma variação mais pronunciada, em torno de  $113,0^{\circ}\text{C}$ . Esta última temperatura é aquela em que se espera a transição  $N_1 \rightarrow N_2$ , acompanhada de uma mudança textural nítida e pronunciada. Esse tipo de comportamento, como apontamos, pode indicar uma região de coexistência de fases. Nesse caso, a tendência natural seria a de considerar a transição como uma transição de primeira ordem. Contudo, há que levar-se em conta dois outros fatos. As variações de densidade são suficientemente pronunciadas para caracterizar uma transição, mas pouco pronunciadas se se deseja caracterizar uma clara região de coexistência de fases; por outro lado, o cálculo do coeficiente de expansão térmica indica uma variação acentuada dessa quantidade na região considerada. Ocorre, porém, que essas variações não caracterizam descontinuidades, mas apenas variações acentuadas. Assim, nesta análise preliminar, se devêssemos nos pronunciar sobre a ordem da transição, estaríamos propensos a considerá-la como uma transição de primeira ordem fraca. Compreende-se, porém, que para o estabelecimento desse fato maiores investigações devem ser realizadas. E não apenas sobre o sistema formado pelo *HOBA*, mas, ao menos, em mais um ou dois membros da mesma série. Além disso, é necessário realizar medições de viscosidade sobre esses sistemas. Essas medições, além de contribuírem – talvez – para uma melhor compreensão da ordem da transição, provavelmente seriam muito úteis para caracterizar a influência ou não das superfícies sobre o ordenamento nemático peculiar encontrado nesses sistemas.

Neste trabalho nós também apresentamos e discutimos um modelo de campo médio para o tratamento teórico desses sistemas. O modelo é uma extensão da teoria de Maier-Saupe para o caso em que o sistema apresenta mais de um constituinte. No caso que ilustramos, consideramos que o sistema pudesse ser caracterizado, em equilíbrio a uma temperatura  $T$ , por uma certa concentração de dímeros fechados, dímeros abertos e monômeros (estes últimos contribuindo negativamente para a ordem nemática, como salientamos). Essa teoria de campo médio permite a incorporação da presença das ligações de hidrogênio por meio de um

parâmetro que caracteriza a energia de ativação. No que tange ao comportamento da concentração, um trabalho anterior (Barbero *et al.*, 1999) indicava um bom acordo das predições teóricas com o comportamento experimental. Nossa investigação se propunha também a conectar a densidade ao comportamento dos parâmetros de ordem do modelo. Na verdade, o modelo permite determinar o andamento, com a temperatura, de um parâmetro de ordem ligado ao ordenamento produzido pelos dímeros fechados, e um outro parâmetro de ordem ligado ao ordenamento produzido pelos dímeros abertos. Esses diferentes ordenamentos podem representar e descrever as propriedades pouco usuais desses sistemas. Embora o quadro apresentado ainda não seja completo, do ponto de vista qualitativo pode-se estabelecer um quadro interpretativo bastante satisfatório. A presença de dímeros de dois tipos (bem como a presença de monômeros) pode acarretar, no sistema, uma fase de temperaturas mais baixas (seria a fase  $N_2$ ) onde há uma abundância de dímeros fechados, induzindo um ordenamento de tipo esmétrico, no interior da fase nemática. Com o aumento da temperatura (na direção da fase  $N_1$ ), há um crescimento no número de dímeros abertos, que dariam origem a uma fase nemática convencional. O aumento de temperatura, que acarreta um aumento no número de monômeros, promove a substituição do ordenamento nemático pela fase isotrópica.

Há evidências razoáveis indicando que esse quadro semiquantitativo que acabamos de traçar contenha a explicação necessária para os fenômenos mais importantes que ocorrem nesses sistemas. Assim, a perspectiva futura deste trabalho descortina-se em duas vertentes: do ponto de vista experimental a continuidade das medições se impõe, e do ponto de vista teórico um trabalho mais detido de ajuste das predições do modelo proposto com os dados experimentais deve ser sistematicamente desenvolvido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, M.P., TILDESLEY, D.J., *Computer simulations of liquids*. Oxford, Oxford University Press, 1989.
- BARBERO, G. *et al.*, Int.J.Mod.Phys.B, **5**: 2229, 1993.
- BARBERO, G. *et al.*, *Influence of the dimerization process on the nematic ordering*. Phys.Lett.A, **256**: 399-404, 1999.
- BARBERO, G., EVANGELISTA, L.R., *Concentration dependence of the scalar parameter in liquid-crystalline systems with variable molecular shape*. Phys.Rev.E, **61**(2): 1-4, 2000.
- BARBOSA, A.A., *Preparação de anfifílicos potencialmente geradores de mesomorfismos e estudo de suas propriedades físico-químicas*. Florianópolis, 1995. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.
- BODEN, N. *et al.*, Liq.Cryst., **11**: 311, 1992.
- CARR, E.F., Phys.Rev.A , **12**: 327, 1975.
- CHANDRASEKHAR, S., *Liquid crystals*. 2<sup>a</sup> ed., New York, Cambridge University Press, 1992.
- De GENNES, P.G. *et al.*, *The physics of liquid crystals*. 2<sup>a</sup> ed., Oxford, Clarendon Press, 1993.
- DELOCHE, B., CABANE, B., *Coupling of hydrogen bonding to orientational fluctuation modes in liquid crystal PHBA*. Mol.Cryst.Liq.Cryst., **19**, 25-61, 1972.
- DUPRÉ, D.B., *Liquid crystals*. In: *Encyclopedia of Chemical and Technology*, **14**. New York, Wiley-Interscience Press, 1981, p. 395-427.
- EISSBERGER, A., *Physical methods of organic chemistry*, **1**. New York, Interscience Press, 1945.
- FERGASON, J.L., *Liquid crystals*. Scientific American, **211**(2): 77-85, 1964.
- FOWLER, R.H., Proc.R.Soc.London, Ser.A, **159**: 229, 1937.
- FRIEDEL, G., *Les états Mesomorphes de la Matière*. Ann.Physique, **18**: 273, 1922.

- FRUNZA, L. *et al.*, *Dielectric and DSC investigations of 4-n-substituted benzoic and cyclohexano carboxylic acids. I - Textural changes in homologous 4-n-alkoxybenzoic acids*. *Mol.Materials*, **6**: 215-223, 1996.
- GOLDSTEIN, H., *Classical mechanics*. 2<sup>a</sup> ed., Massachusetts, Addison-Wesley Press, 1980.
- GRULER, H., MEIER, G., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **23**: 261, 1973.
- LEHMANN, O., *Flüssige Kristalle, sowie Plästizität von Kristallen im Allgemeinen, Molekulare Umlagerungen and Aggregatzustandsänderungen*. Englemann, Leipzig, Germany, 1904; *ibid.*, *Z.Physikal.Chem.*, **4**: 462, 1889; *ibid.*, *Liquid Crystals. Ber.*, **41**: 3774, 1908.
- LONGA, L., De JEU, W.H., *Microscopic one-particle description of reentrant behaviour in nematic liquid crystals*. *Phys.Rev.A*, **26**: 1632-1647, 1982.
- MAIER, W., SAUPE, A., *Z.Naturforschg.*, **13a**: 564, 1958; *ibid.*, *Z.Naturforschg.*, **14a**: 882, 1959; *ibid.*, *Z.Naturforschg.*, **15a**: 287, 1960.
- MONTRUCCHIO, B. *et al.*, *A new image processing method for enhancing the detection sensivity of smooth transitions in liquid crystals*. *Liq. Cryst.*, **24**(6): 841-852, 1998.
- NEUBERT, M.E., De VRIES, A., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **145**: 1, 1987.
- PERSHIN, K., KONOPLEV, V.A., *Liq.Cryst.*, **12**: 95, 1992.
- PETROV, M. *et al.*, *Surface induced transitions in the nematic phase of 4-n octyloxybenzoic acid*. *J.Phys.II (Fr.)*, **2**: 1159-1193, 1992.
- PETROV, M.P. *et al.*, *Depolarized Rayleigh scattering and textures in the nematic phase of some 4,n-alkyloxybenzoic acids*. *J.Phys.D: Appl.Phys.*, **18**: 239-245, 1985.
- PETROV, M.P. *et al.*, *IR spectroscopic investigations of peculiar behaviour of 4-n-alkoxybenzoic acids in mesomorphic state. I – Non-aligned samples*. *J.Mol.Liq.*, **61**: 221-230, 1994.
- PRESTON, J., *Aramid fibers*. In: *Encyclopedia of Chemical and Technology*, **3**. New York, Wiley-Interscience Press, 1981a, p. 213-242; *ibid.*, *Heat-resistant polymers*. In: *Encyclopedia of Chemical and Technology*, **12**. New York, Wiley-Interscience Press, 1981b, p. 203-225.
- RAJA, V.N. *et al.*, *Liq.Cryst.*, **12**: 239, 1992.
- RAO, A.S. *et al.*, *Phys.Status Solidi A*, **68**: 373, 1981.

- REINITZER, F., “*Contribuições ao conhecimento do colesterol*”. *Monatsh.Chem.*, **9**: 421-441, 1888; *ibid.*, *History of Liquid Crystals*. *Ann.Physik.*, **27**: 213, 1908; *ibid.*, “*Contribuições ao conhecimento do colesterol*”. *Liq.Cryst.*, **5**: 7, 1989.
- RONDELEZ, F., *Solid State Commun.*, **11**: 1675, 1972.
- SIMOVA, P., PETROV, M., *Phys.Statu Solidi A*, **80**: K153, 1983.
- SNELL, F.D., HILTON, C.L., *Encyclopedia of industrial chemical analysis*, **1**. New York, Interscience Press, 1966.
- TORZA, S., CLADIS, P.E., *Phys.Rev.Lett.*, **32**: 1406, 1974.
- TSVETKOV, V., *Acta Physicochim. (USSR)*, **16**: 132, 1942.
- VERTOGEN, G., De JEU, W.H., *Chemical Physics*, **45**: *Thermotropic liquid crystals, fundamentals*. Berlin, Springer-Verlag Press, 1988.
- WOJTOWICZ, P.J. *Introduction to the Molecular Theory of Nematic Liquid Crystals*. In: PRIESTLEY, E.B. *et al.*, *Introduction to Liquid Crystals*. 2<sup>a</sup> ed., New York, Plenum Press, 1979a, p. 31-43; *ibid.*, *Generalized Mean Field Theory of Nematic Liquid Crystals*. In: *ibid.*, *Introduction to Liquid Crystals*. 2<sup>a</sup> ed., New York, Plenum Press, 1979b, p. 45-58.
- ZYWOCINSKI, A. *et al.*, *Phys.Rev.A*, **36**: 1901, 1987.