

Estudo da transição de fase isótropa para fase nemática do 5CB usando RMN

Armando Gonçalves¹, João Silva², Rodrigo Ferreira³, Pedro Teigão⁴

¹ Aluno número 100290 do curso LEFT no Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

² Aluno número 100329 do curso LEFT no Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

³ Aluno número 100366 do curso LEFT no Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

⁴ Aluno número 100056 do curso LEFT no Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Laboratório de Física Experimental em Unidades de Investigação

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a transição de fase do 5CB, também conhecido como 4-ciano-4'-pentilbifenilo, um cristal líquido nemático, através de espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). 5CB é um composto amplamente estudado devido ao seu comportamento de fase simples e por possuir uma fase nemática à temperatura ambiente. Usando espectroscopia de RMN, foi possível observar as mudanças no alinhamento e dinâmica molecular durante as transições de fase do 5CB. Assim, com este trabalho pretendeu-se usar esta técnica para observar a transição de fase isótropa para fase nemática do 5CB e determinar a que temperatura ocorre.

Palavras-chave: Cristais Líquidos, Transição de Fase, 5CB, RMN

I Introdução Teórica

I.1 Cristais Líquidos

Um cristal líquido é um tipo de matéria que possui propriedades de líquidos e de cristais. São constituídos por moléculas longas, que são capazes de fluir como um líquido, mas também são capazes de manter um certo grau de ordem posicional (isto é, manter uma certa ordem em relação à forma como as moléculas são organizadas na rede cristalina), como um cristal sólido. Essa combinação única de propriedades permite que os cristais líquidos tenham uma variedade de características físicas e óticas diferentes das de líquidos e cristais comuns [4].

Existem três tipos principais de cristais líquidos: nemático, esmético e colestérico [3] (ver figura 1).

Nos **cristais líquidos nemáticos**, as moléculas não têm ordem posicional, ou seja, não estão dispostas num padrão repetitivo; no entanto, a orientação média das partículas aponta numa direção média específica, o que resulta num comportamento semelhante ao de um líquido, com as moléculas a fluírem livremente.

Num **cristal líquido esmético**, as moléculas dispostas em camadas não apresentam ordem de posição, com o eixo médio das moléculas a apontar na mesma direção em todas as camadas. Assim, tem-se uma estrutura de camadas capazes de deslizar umas sobre as outras.

Num **cristal líquido colestérico**, as moléculas não têm uma ordem posicional nas respetivas camadas. Em cada camada, a orientação média das moléculas aponta numa direção que vai descrevendo uma espiral, com uma rotação contínua da orientação molecular através do comprimento do cristal.

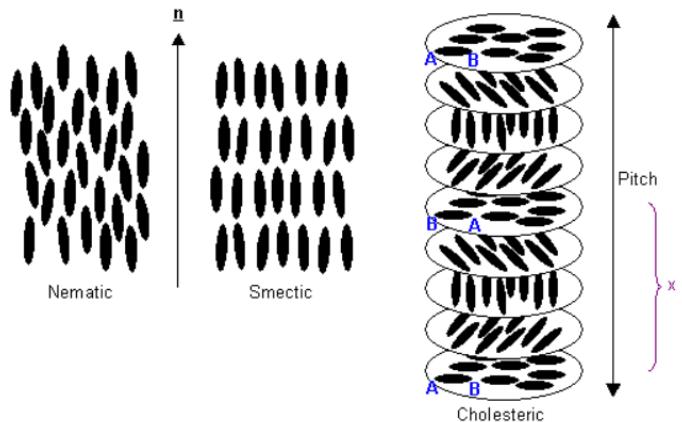


Figura 1: Principais tipos de cristais líquidos [8]

Os cristais líquidos estão, por exemplo, nos ecrãs de televisões, computadores e smartphones, e são usados como polarizadores e placas de onda. Também são utilizados na medicina, por exemplo, como agente contrastante em imageologia, e em química, como catalisadores.

I.2 Transição de fase em Cristais Líquidos

Os cristais líquidos podem apresentar diferentes fases, isto é, diferentes organizações das moléculas com diferentes orientações médias [4]. Mudanças na temperatura, pressão ou aplicação de um campo elétrico ou magnético, fazem com que o cristal transite entre fases diferentes. As transições de fase mais comuns são as transições nemático-isotrópica, esmética-nemática e esmética-isotrópica (ver figura 2).

A **transição nemático-isotrópica** é a transição entre a fase nemática e a fase isotrópica. A fase nemática é caracterizada pelo alinhamento médio das moléculas do cristal líquido ao longo de uma direção comum, enquanto que a fase isotrópica é caracterizada por uma orientação média aleatória. A **transição esmética-nemática** é a transição entre a fase esmética, caracterizada pelo alinhamento médio das moléculas do cristal líquido ao longo de uma direção comum como a fase nemática, sendo organizada adicionalmente em camadas

de moléculas que são paralelas entre si, e a fase nemática. A **transição esmética-isotrópica** é então a transição entre a fase esmética e a fase isotrópica.

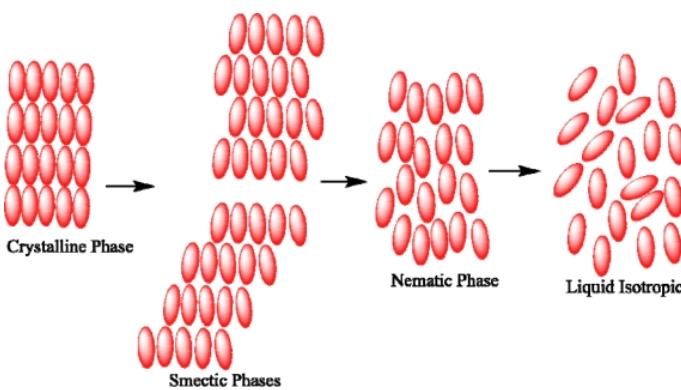


Figura 2: Transições de fase mais comuns num cristal líquido [10]

É importante observar que a transição de fase em cristais líquidos é diferente da transição de fase outros materiais, por exemplo sólidos, caracterizadas pela diferente forma dos átomos (e não das moléculas) estarem distribuídos na estrutura da rede.

Com particular interesse na transição nemática-isotrópica, define-se o **parâmetro de ordem**. O parâmetro de ordem S permite avaliar o grau de ordem das moléculas na transição de fase. Tem como expressão:

$$S = (3\langle(\vec{n} \cdot \vec{p}_i)^2\rangle - 1)/2 \quad (1)$$

onde \vec{n} é o vetor médio da direção das moléculas e \vec{p}_i é o vetor diretor de uma molécula i . O parâmetro de ordem varia de 1 a 0, sendo que, na fase isotropa, é zero (as moléculas estão distribuídas aleatoriamente). Este pode também ser escrito também da seguinte forma [15]:

$$S = (3\langle\cos^2\theta\rangle - 1)/2 \quad (2)$$

Em que θ é o ângulo entre o vetor diretor de cada molécula e a orientação média das moléculas na amostra.

I.3 4-ciano-4'-pentilbifenilo ou 5CB

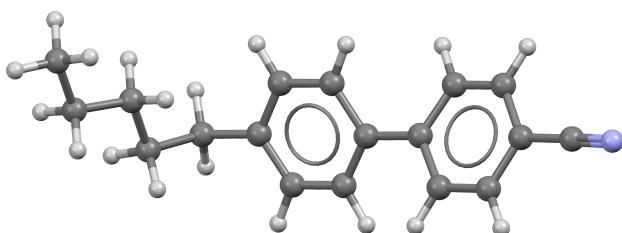


Figura 3: Estrutura molecular do 5CB efetuada no avogadro

5CB (4-ciano-4'-pentilbifenil, fórmula química $C_{18}H_{19}N$) é um composto de cristal líquido amplamente utilizado em ecrãs e interruptores ópticos que apresenta uma transição de fase nemático-isotrópica [2].

A transição da fase nemática para a fase isotrópica é devida maioritariamente a mudanças na temperatura. À temperatura de $25^\circ C$, o 5CB é um composto na fase nemática

com características líquidas, de cor transparente (4). A temperatura específica em que a transição para a fase isotrópica ocorre é conhecida como temperatura de transição, que para o 5CB é de cerca de $35^\circ C$ [17]. Essa transição é acompanhada por uma mudança no índice de refração, e na cor, passando de branco para transparente.

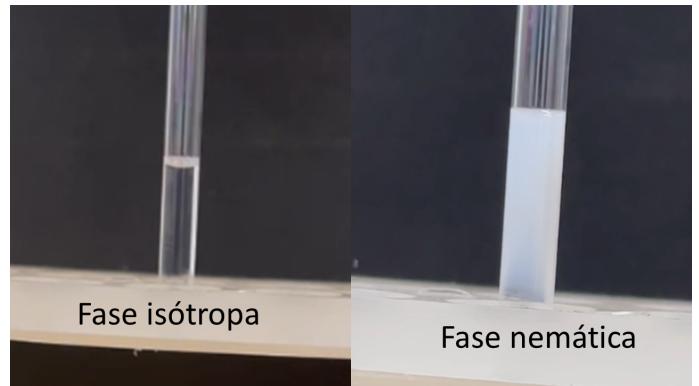


Figura 4: 5CB depois e antes da transição de fase

I.4 Espetroscopia de RMN

RMN, abreviatura de **Ressonância Magnética Nuclear**, é um fenômeno físico que ocorre em moléculas e nos núcleos de alguns átomos quando são colocados num campo magnético. Os núcleos desses átomos têm um certo spin, que podem ser vistos como pequenos ímãs com polo norte e sul, e alinharam-se com o campo magnético exterior imposto. Este alinhamento pode ser descrito pelo seu estado de spin, que pode ser "up" ou "down" relativamente à direção do campo magnético.

Quando um pulso de radiofrequência (RF) específico¹ é aplicado perpendicularmente ao campo magnético, os núcleos excitam-se e os spins são invertidos, fazendo o núcleo emitir um sinal que pode ser detetado e analisado: em inglês este sinal específico é chamado de **Free Induction Decay** ou **FID** [5]. Após o pulso, o spin das moléculas ou dos núcleos é invertido, voltando ao seu spin original de uma forma análoga a um oscilador amortecido - daí ser um sinal tipicamente modelado por uma exponencial decrescente. Efetuando-se uma **transformada de Fourier** ao sinal, é possível obter as frequências que compõem o sinal e obter assim um **espectro de RMN**, útil para estudar certas propriedades da partícula. Cada molécula ou núcleo responderá à excitação com um sinal único, e essa resposta vai depender do tempo de relaxamento e do desvio químico.

Para compreender o que pode ser obtido a partir da espetroscopia RMN, considera-se o momento magnético $\vec{\mu}_i$ da molécula i . A processão do momento magnético é dada por:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B} \quad (3)$$

Para tratar uma amostra com um elevado número de partículas, define-se o momento magnético total por $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$. A variação temporal de \vec{M} é obtida pela equação de Bloch:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\vec{e}_z - \frac{M_x}{T_2}\vec{e}_x - \frac{M_y}{T_2}\vec{e}_y \quad (4)$$

em que existem duas contribuições: relaxação spin-rede relativo ao tempo de relaxação T_1 e relaxação spin-spin relativo ao tempo de relaxação T_2 .

¹Próximo à chamada frequência de Larmor, ver bibliografia [5] [11]

Para esta experiência, vai haver particular interesse em estudar T_1 , spin-rede relaxação. Se se definir a direção do eixo Oz segundo o vetor de magnetização médio, \vec{M} , e for aplicado um campo magnético que altera a direção de \vec{M} , então a relaxação T_1 é o processo pela qual a magnetização média retorna ao equilíbrio no eixo Oz. A expressão que relaciona T_1 é dada por:

$$M_z(t) = M_{z,0}(1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (5)$$

No caso do 5CB, a eficácia da aplicação da espetroscopia RMN deve-se à existência de elétrões deslocalizados nos anéis de benzeno, formando uma corrente elétrica. Esta por sua vez cria um campo magnético. Este campo magnético local interage com o exterior.

I.4.1 Desvio químico

Outro parâmetro obtido a partir da espetroscopia RMN é o desvio químico. O desvio químico é a frequência de ressonância de um átomo particular de uma molécula (no caso da nossa experiência, o hidrogênio) em relação ao campo magnético médio da amostra. Este parâmetro vai depender da posição dos hidrogénios na molécula, entre si e com outros ângulos. A estrutura de uma molécula pode ser derivada a partir do desvio químico.

I.4.2 Dipolo magnético dos protões

Como os átomos de hidrogênio têm spin 1/2, estes interagem magneticamente, criando dipolos magnéticos. Este processo físico depende da distância internuclear e o ângulo entre o eixo que une os dois núcleos e o campo magnético como $(3\langle\cos^2(\theta)\rangle - 1)/2$ em que θ é o ângulo do vetor diretor de cada molécula com a orientação média das moléculas da amostra.

I.4.3 Mecanismos de relaxação

A taxa de relaxação da spin-rede protão reflete as interações dipolares entre protões com os movimentos moleculares, a distância de spin entre protões e/ou o ângulo entre o vetor de spin e o campo magnético. A taxa de relaxação do spin-rede protão também é influenciada pelas flutuações intramoleculares e interações intermoleculares, sendo sensível para rotações locais/reorientações e para a auto-difusão de translação. Os efeitos deste mecanismo dependem da temperatura e das frequências. De forma geral, pode-se representar a taxa de relaxação da seguinte forma:

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_{ODF} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{SD} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_R \quad (6)$$

- $(T_1^{-1})_{ODF}$ - Flutuações orientacionais da direção molecular são movimentos comparativamente lentos em relação à dinâmica do sistema que dominam a relaxação para cristais líquidos nemáticos com frequências de relaxação abaixo de 1 MHz.
- $(T_1^{-1})_{sd}$ - Auto-difusão de translação influencia a relaxação via a interação dipolar dos protões e moléculas vizinhas. A influência da difusão de translação na relaxação de protão de cristais nemáticos pode ser de dois tipos: via interações intermoleculares na região de MHz e interações intramoleculares na região dos kHz.

- $(T_1^{-1})_r$ - Rotações/orientações moleculares inclui rotações moleculares ao longo do eixo principal, rotações parciais em torno do eixo menor e mudanças conformes. A dependência da relaxação em função da frequência pode ser representado pelo modelo Blomberger-Purcell-Pund (BPP) dado por:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_r = A \left(\frac{\delta}{1 + w^2 \delta^2} + \frac{4\delta}{1 + 4w^2 \delta^2} \right) \quad (7)$$

Foi demonstrado que, para a frequência utilizada de 300 MHz, as rotações predominam na determinação do T_1 [9]. Este facto será usado na análise.

II Montagem e Procedimento Experimental

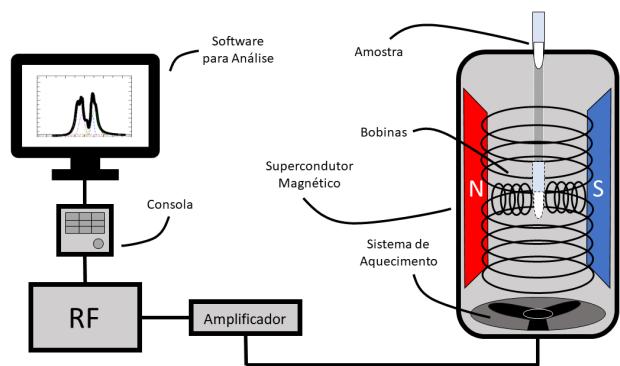


Figura 5: Representação esquemática da montagem experimental

O aparato experimental é constituído por um **supercondutor magnético**, responsável por gerar um campo magnético forte e uniforme; um **transmissor e recetor de rádiofrequências (RF)** usado para emitir a radiofrequência responsável pela excitação do núcleo da amostra e para receber o sinal resultante; uma **consola** que engloba por um lado o mostrador da temperatura dentro do supercondutor, regulada por um sistema de aquecimento representado no esquema, e por outro o botão responsável por fazer ativar o fluxo de ar para descer a amostra até ao interior do supercondutor em segurança; um **pré-amplificador** de forma a aumentar o ganho do sinal recebido; um **computador** que recebe o sinal e faz o seu tratamento com software específico, aplicando a transformada de fourier e outras operações necessárias. Nas medições efetuadas, a frequência do espetrómetro foi de 300.13 MHz, o valor da frequência de Larmor para o isótopo ^1H .

Apesar de não estar representado na figura, o supercondutor contém um dispositivo, na literatura inglesa chamado de **shim system** [7], constituído por uma série de bobinas (ímãs) que criam um campo magnético secundário usado para ajustar a homogenidade e direção do campo magnético principal no interior da amostra. A calibração deste sistema é feita usando um stick ligado a este sistema: manualmente, é rodado o stick de forma a obter a configuração desejada, visualizada diretamente no software do computador.

Após calibrar o sistema shim e a temperatura, descrita em II.1, o procedimento em si resume-se em colocar a amostra no supercondutor, com a ajuda do fluxo de ar controlado

pela consola, e fazer variar a temperatura na consola à medida que se vai registando os espetros obtidos no software. Na medição das temperaturas, esperou-se aproximadamente 6 min entre cada mudança de temperatura para garantir o aquecimento e o arrefecimento da amostra.

II.1 Calibração do controlador

Para se calibrar o termómetro da consola, inseriu-se um tubo de ensaio com parafina² e a ponta de prova de um termómetro termopar no cilindro supercondutor. Recorrendo ao sistema de delegação de temperatura variou-se a temperatura no local do tubo. Após a temperatura estabilizar, registou-se o valor da temperatura medida na consola e no termopar. Repetiu-se o processo para mais 3 valores diferentes de temperatura, todos incluidos numa vizinhança da temperatura de transição fase isótropa-fase nemática do 5CB. Procedeu-se a uma regressão linear para encontrar a razão de proporcionalidade entre a temperatura mostrada na consola e a temperatura real da amostra (medida pelo termopar) III.1.

II.2 Sequência de pulsos

Para o pulso do sinal aplicado foi considerada uma potência de 50 W e uma duração de 9 s para a rotação de 90º.

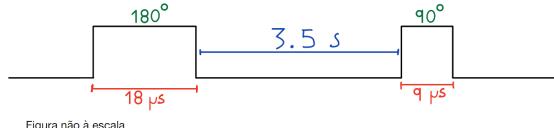


Figura 6: Representação esquemática da sequência de pulsos

O sinal é composto por um pulso que inverte a magnetização no eixo z do referencial girante (180º - duração de 18 s) e outro pulso, aplicado após o delay de 3.5 s, que coloca os vetores magnetização no plano das bobinas (plano xOy do referencial girante) - rotação de 90º.

II.3 Ruído

A expressão do quociente sinal/ruído (S/N) é complexa e vai depender de vários factores como o volume da amostra, o fator de qualidade da bobina, a frequência de ressonância da amostra, a largura de banda do receptor e os tempos de relaxação (T_1 e T_2). Numa forma mais simplificada para o trabalho realizado e considerando o componente dominante, sabe-se que:

$$\frac{S}{N} \propto \nu^{\frac{3}{2}} \quad (8)$$

em que ν é a frequência do espetrómetro. Como foi usado uma frequência elevada (300 MHz), o ruído é desprezável em relação ao sinal.

II.4 Delay

De forma a tornar o processo de aquisição de dados o mais eficiente possível, começou por escolher-se o melhor valor para

o delay no sinal da RF - um parâmetro importante que controla a duração da excitação dos núcleos e a quantidade de informação que é adquirida sobre a amostra. Um delay pequeno resulta numa quantidade menor de sinal adquirido e pode não fornecer informações suficientes sobre a amostra. Por observação dos espetros com alguns delays diferentes, notou-se que o melhor correspondia a 3.5 s.

III Resultados Experimentais e Análise

III.1 Calibração do controlador

Realizou-se a calibração da temperatura da ponta de prova em função da temperatura da consola. Para tal foi feito o ajuste linear e foi obtido o seguinte gráfico:

$$Y = m * x + b \quad (9)$$

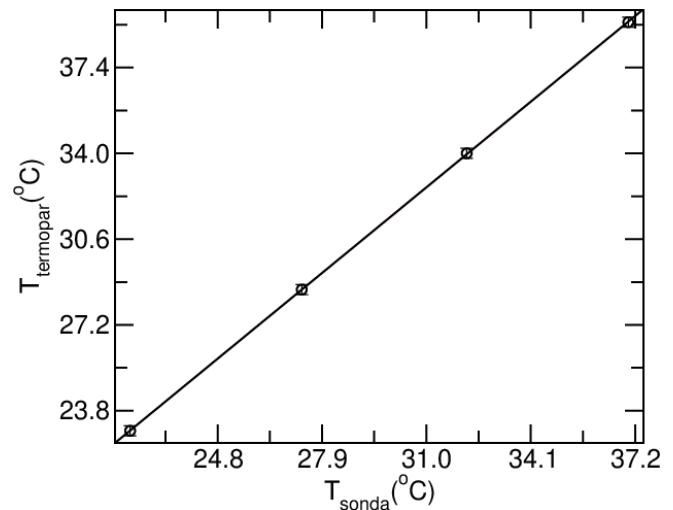


Figura 7: Gráfico de calibração em função da temperatura

m	1.095 ± 0.018
b (°C)	-1.31 ± 0.55

Tabela I: Valores de ajuste do gráfico anterior

III.2 Variação do tempo de relaxação com o aquecimento e arrefecimento da amostra

De modo a identificar fontes de erros na determinação do tempo relaxação e na temperatura da amostra de 5CB, foram adquiridos dados para dois casos: subida e descida da temperatura.

Foi escolhido um intervalo de temperaturas entre 34°C e 36°C (fase isotrópica). Iniciou-se perto da transição de fase, fez-se a subida primeiro e, por fim, efetuou-se a descida até à temperatura inicial. Houve um tempo de espera em cada ensaio de 8 minutos para estabilizar a temperatura.

²A parafina é usada frequentemente como meio de controlo da temperatura devido à sua estabilidade térmica relativamente alta, baixa condutividade térmica e à capacidade de manter uma temperatura constante numa faixa ampla de temperaturas.

T (°C)	Subida	Descida
33.97	0.727 ± 0.005	0.716 ± 0.001
34.18	0.700 ± 0.006	0.699 ± 0.006
34.84	0.704 ± 0.006	0.703 ± 0.006
35.94	0.709 ± 0.006	

Tabela II: Valores de T_1 para diferentes temperaturas na subida (aumento de temperatura) e descida (diminuição da temperatura)

Identifica-se um claro padrão em que os valores para a subida de T_1 são sistematicamente superiores aos valores para a descida. Intuitivamente, quando a amostra é aquecida, devido à condutividade térmica e ao tempo de espera, o 5CB não apresenta temperatura uniforme, mas uma zonação térmica em que quanto mais para o centro da amostra, menor a temperatura (gradiente termico). Na realidade, a temperatura média é inferior à esperada. O raciocínio análogo ocorre para o arrefecimento. Como o tempo de relaxação decresce com a temperatura, então os valores de T_1 são superiores na subida. Numa outra perspetiva, quando a amostra é arrefecida, na transição de fase, há uma maior quantidade de 5CB na fase isotrópica. O inverso acontece para o aquecimento.

Numa perspetiva de estudar o impacto de este efeito no tempo de relaxação, percebe-se que, para temperaturas que não estão na vizinhança imediata da temperatura de transição ($> 34.18^\circ\text{C}$), a diferença entre valores é muito reduzida e confortavelmente dentro da margem de erro dos valores. No entanto, para $T = 33.97^\circ\text{C}$, na transição de fase, a diferença dos tempos de relaxação é considerável e não é englobada pelos erros. Teoricamente, o T_1 varia rapidamente nesta zona e, por isso, pequenas variações de temperatura têm efeitos consideráveis.

Experimentalmente, para temperaturas superiores a 34.18°C e inferiores a 33.1°C , as variações devido ao aquecimento ou arrefecimento da amostra foram desprezadas. Para a temperatura de transição, no sentido de mitigar a influência deste fenómeno, deve-se esperar mais tempo para a temperatura esperada ser o mais próximo possível da temperatura real.

III.3 Espetros de RMN

Um vez obtidos os sinais de resposta, efetuou-se a transformada rápida de Fourier, obtendo-se os seguintes espetros.

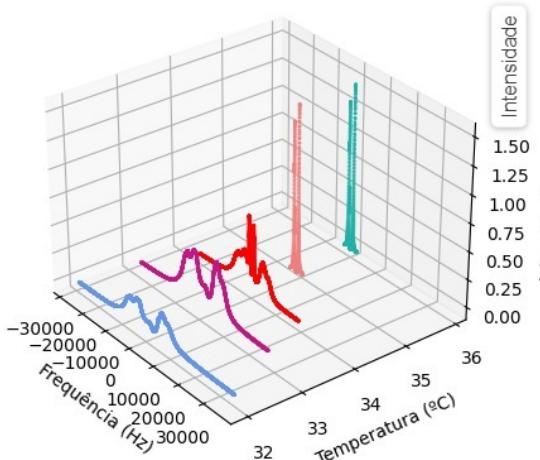


Figura 8: Espetros de H RMN para várias temperaturas

Numa primeira análise, é facilmente distinguível três momentos, dois deles correspondentes às fases nemática e isotrópica e um terceiro na transição de fase. Dois fenómenos explicam as diferenças presentes: afastamento dipolar e desvio químico.

- $T < 33.97^\circ\text{C}$; na fase nemática, a interação dipolar entre hidrogénios de moléculas diferentes domina em intensidade. Tendo em conta que as moléculas têm uma ordenação média diferente de zero, os dipolos magnéticos somam-se, apresentando, por isso, elevada amplitude no espetro. Isto dá origem às duas largas lombas que são o resultado do elevado número de dipolos em cada molécula. O facto de em cada lomba haver dois picos deve-se às interações intramoleculares dos hidrogénios, isto é, o desvio químico. Repara-se que, com o aumento da temperatura e, consequentemente, uma maior desorganização das moléculas, o afastamento dipolar (a distância em Hz entre os dois picos) diminui, tornando-se menos pronunciado.
- $T = 33.97^\circ\text{C}$; na transição de fase, tanto o desvio químico como o afastamento dipolar podem ser observados no espetros, tendo assim intensidades semelhantes. O grau de ordenação das moléculas é mínimo.
- $T > 33.97^\circ\text{C}$; na fase isotrópica, não existe afastamento dipolar. A interação dipolar intermolecular média é zero por não haver nenhuma direção predominante nas moléculas. Há simetria. Por outro lado, o desvio químico continua a existir, distinguindo-se dois picos referentes ao anel de benzeno e às cadeias dos alcanos do 5CB 3.

III.3.1 Desvio químico

Na fase isotropa do 5CB, é possível observar lorentzianas que permitem identificar os vários grupos funcionais incluídos na molécula.

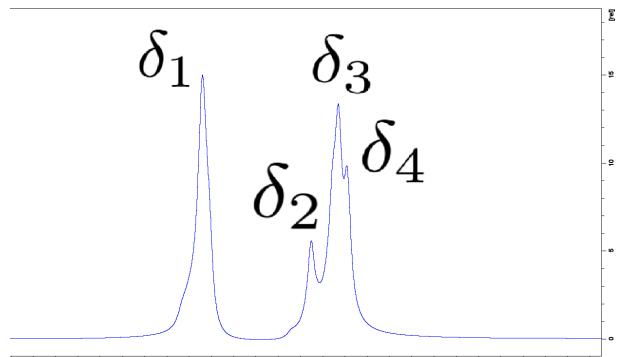


Figura 9: Identificação dos vários desvios químicos observados

Dado que a amostra foi analisada na fase isotropa num pequeno intervalo de temperaturas, os centróides das lorentzianas que se obtiveram mantiveram-se, aproximadamente, constantes com a variação da temperatura.

Os três picos da direita (alta frequência) correspondem aos anéis de benzeno e o pico da esquerda (baixa frequência) às cadeias dos alcanos.

$T \pm 1.4$ (°C)	35.9	34.8	34.2
δ_1 (ppm)	7.42 ± 0.04	7.41 ± 0.02	7.39 ± 0.03
δ_2 (ppm)	2.52 ± 0.03	2.53 ± 0.02	2.52 ± 0.02
δ_3 (ppm)	1.31 ± 0.03	1.31 ± 0.02	1.30 ± 0.02
δ_4 (ppm)	0.94 ± 0.04	0.91 ± 0.02	0.91 ± 0.02

Tabela III: Centróides das lorentzianas do espetro RMN para as temperaturas da fase isótropa

III.3.2 Parâmetro de Ordem

A existência de ordem nas moléculas reflete-se numa anisotropia do campo magnético, que é detetada em espetroscopia RMN. Assim, o parâmetro de ordem pode ser derivado pela extrapolação da parte inosotrópica da suscetibilidade magnética, o afastamento dipolar ($\Delta\nu$). Como é especificado em I.4.2, o afastamento dipolar depende da distância internuclear e o angulo θ . Especificamente, sabe-se que $\Delta\nu \propto S$. Uma formula empírica para o afastamento dipolar foi desenvolvida por Haller [6]:

$$S = (1 - T/T_c)^\gamma \quad (10)$$

em que T_c é a temperatura de transição nemática-isotrópica e γ é um parâmetro empírico.

Na realidade, a transição de fase é de primeira ordem com uma discontinuidade no ponto de transição. Assim, a equação 10 é apenas válida para temperaturas suficientemente inferiores à temperatura de transição. Um correcção a esta equação é dada por:

$$S = (1 - T^*)^\gamma \quad (11)$$

em que T^* é um parâmetro adicional de ajuste para o qual hipoteticamente o parâmetro de ordem se torna zero numa transição de fase de segunda ordem. Na prática, T^* é ligeiramente mais elevado que T_c por 0.1K [14].

O afastamento dipolar, para uma dada temperatura, é o comprimento em frequênci entre os dois picos como está demonstrado na imagem seguinte. Extrapolou-se dois afastamentos dipolares ($\Delta\nu_1$ para o que correspondem aos dois picos mais afastados e $\Delta\nu_2$ para os dois mais próximos).

Nota: Os fits a seguir têm representado a Intensidade do sinal (I/adimensional) em função da Frequênci (f/Hz)

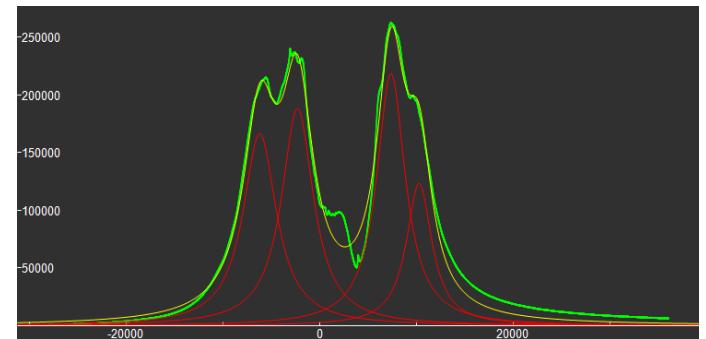


Figura 11: Gráfico de ajuste do espetro a Lorenztianas antes da temperatura de transição (30,4°C)

À medida que o 5CB se aproxima da temperatura de transição de fase, a intensidade relativa da interação dipolar, que origina o afastamento dipolar, diminui e a influênci do desvio químico torna-se mais pronunciada (dada pelos dois picos estreitos centrais).

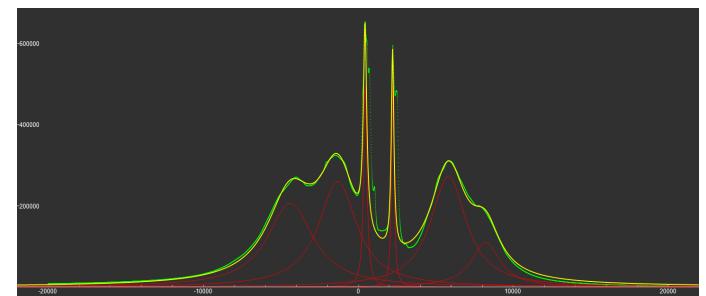


Figura 12: Gráfico de ajuste do espetro a Lorenztianas pouco antes da temperatura de transição (32,2°C)

Posteriormente, foi efetuado um ajuste de acordo com a fórmula [16]:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0(1 - T/T^*)^\gamma \quad (12)$$

onde $\Delta\nu_0$ e γ são constantes a determinar.

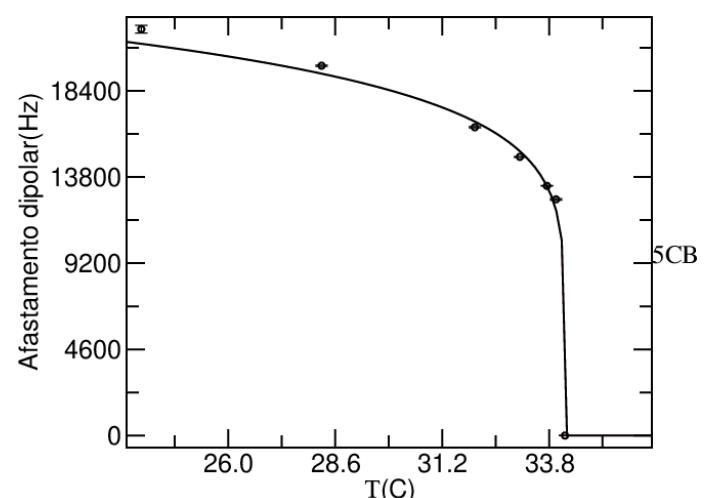


Figura 13: Gráfico de ajuste dos valores do afastamento dipolar $\Delta\nu_1$ em função da temperatura

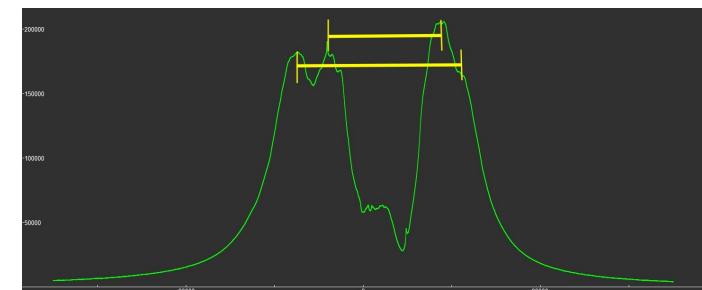


Figura 10: Espetro de RMN - esquema demonstrativo para determinar o afastamento dipolar

Para a determinação dos picos, o espetro foi ajustado a Lorentzianas. Exemplos destes ajustes são dados a seguir.

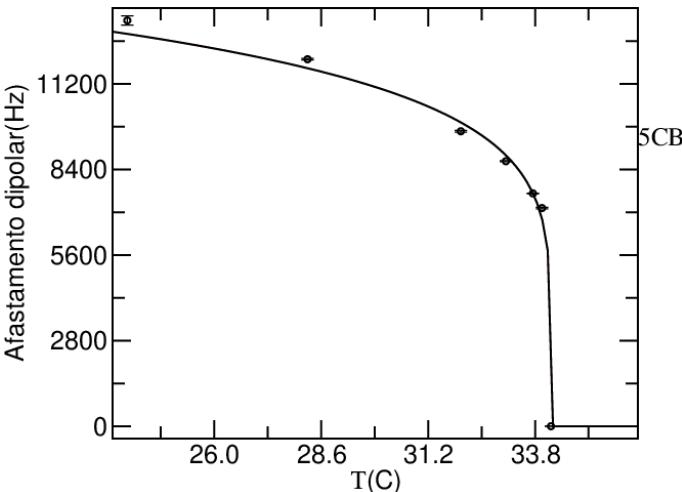


Figura 14: Gráfico de ajuste dos valores do afastamento dipolar $\Delta\nu_2$ em função da temperatura

	$\Delta\nu_0$	$T^*(\text{C})$	γ
$\Delta\nu_1$	34004 ± 32	34.185 ± 0.02	0.1431 ± 0.0008
$\Delta\nu_2$	22504 ± 164	34.185 ± 0.007	0.165 ± 0.001

Tabela IV: Valores de ajuste dos gráficos anteriores

Comparando os dois ajustes, observa-se que as temperaturas críticas são iguais e os valores de γ parecidos apesar de não serem englobados pelas incertezas de ambos.

Na globalidade, o primeiro ponto que pode ser feito é que de facto existe duas fases que se distinguem uma da outra pelo estado de ordem das moléculas. Na fase nemática, existe uma configuração com características cristalinas que, com o aumento da temperatura, torna-se menos rígida (S diminui). Este resultado vem de acordo com o previsto teóricamente. O anel benzeno tem eletrões π deslocalizados que criam uma corrente que é responsável pela anisotropia magnética. Por outro lado, na fase isotrópica, a direção das moléculas distribui-se aleatoriamente ($S = 0$).

Em segundo lugar, esta transição de fase não é gradual. Caracteriza-se por uma variação brusca do parâmetro de ordem em valores de temperatura muito próximos da temperatura crítica. No ponto de transição, existe um ponto de descontinuidade da derivada.

Os valores experimentais de γ , 0.1431 e 0.165, estão próximos dos obtidos em artigos científicos [14], 0.15 e 0.16, respectivamente, apesar de não serem englobados pelos erros.

T^* é dada por $(34.185 + 34.185)/2 = 34.185^\circ\text{C}$. Tendo em conta que esta é 0.1K superior à temperatura crítica de transição de fase, tem-se que $T_c = 34.085^\circ\text{C}$. Esta é próxima do valor teórico de 35°C , diferindo 0.915°C .

O facto de as incertezas dos parâmetros (tanto para a temperatura de transição como para γ) não abrangearem os valores tabelados está relacionado com o fenômeno discutido em III.2. Isto pode dever-se ao tuning, à potência do impulso, ao tempo do pulso, à sequência de pulsos, ao gradiente térmico da amostra e, principalmente, de ser ter sido realizado um ensaio por temperatura. Isto é melhor explorado na conclusão.

³A frequência de trabalho refere-se à frequência do campo eletromagnético de radiofrequência (RF) que é aplicado à amostra para excitar os núcleos e fazer com que eles emitam um sinal

III.4 Tempo de relaxação T_1

III.4.1 Determinação do T_1 para diferentes temperaturas

Para determinar os diferentes valores de T_1 para as diferentes temperaturas realizou-se o ajuste dos dados a equação 5 e retirou-se os valores de T_1 . Ajustou-se as incertezas de cada T_1 ao respetivo χ^2 e registrou-se os valores. Procedeu-se ao cálculo do T_1^{-1} e de sua incerteza (equação 13) .

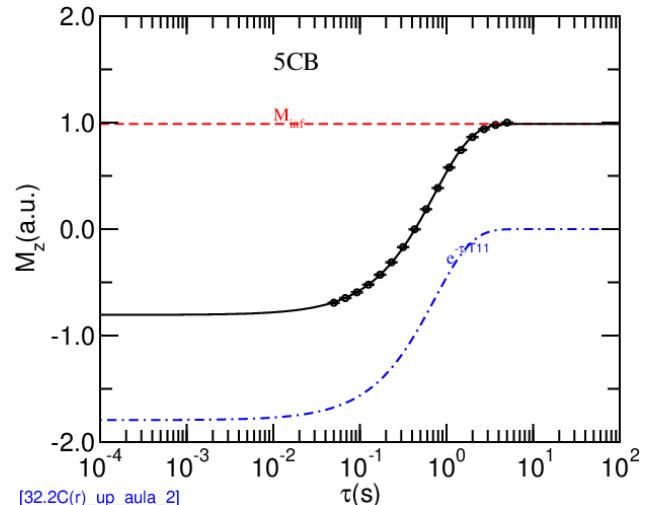


Figura 15: Exemplo de um ajuste para determinação de T_1

$$\delta T_1^{-1} = \frac{1}{T_1^2} \delta T_1 \quad (13)$$

III.4.2 Analise do T_1^{-1} em função da temperatura

Geralmente, T_1^{-1} pode ser dado pela equação 6, mas na frequência de trabalho³ de 300 MHz o método de relaxação predominante é o das rotações [13]. Por esta razão, é possível aproximar a equação considerando apenas as contribuições das rotações:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{T_1} \right)_n \approx \left(\frac{1}{T_1} \right)_r \quad (14)$$

Utilizado o modelo BPP [1], $(T_1^{-1})_r$ é determinado usando a seguinte equação:

$$\frac{1}{T_1} \approx \left(\frac{1}{T_1} \right)_r = A \left(\frac{\delta}{1 + w^2 \delta^2} + \frac{4\delta}{1 + 4w^2 \delta^2} \right) \quad (15)$$

É evidente que $(T_1^{-1})_r$ depende dos parâmetros A e δ que são dependentes da temperatura. Utilizando a lei de Arrehenius é possível escrever:

$$\delta = \delta_p e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

Onde E_a é a energia de ativação e δ_p é o valor de referência no infinito. Para além disso, é possível escrever A da seguinte forma onde S é o parâmetro de ordem.

$$A = A_0 (1 - S) \quad (17)$$

Utilizando mais uma vez a equação 10 multiplicada por um pre-fator A_0 , é possível desenvolver a nossa expressão. Faltam apenas determinar o pré-fator A_0 . Para tal utiliza-se a seguinte expressão [1]:

$$A_0 \simeq 1.70888 * 10^{-49} \left\langle \frac{1}{r_{ij}^6} \right\rangle \quad (18)$$

Onde $\left\langle \frac{1}{r_{ij}^6} \right\rangle$ é determinado com auxilio do programa Avogadro (para determinar as posições relativas) e calculadora do website [fittiea](#) [12]. Desta forma determinamos que $A_0 \simeq 3.31 * 10^{09}$.

Finalmente, realiza-se o ajuste à equação 15 em função da temperatura ajustando os seguintes parâmetros: S_0 , δ_p , E e w. Maximizou-se a incerteza de T_1^{-1} ao maior valor calculado de modo a facilitar o ajuste e devido ao número reduzido de pontos. Obteve-se o seguinte gráfico com os seguintes parâmetros:

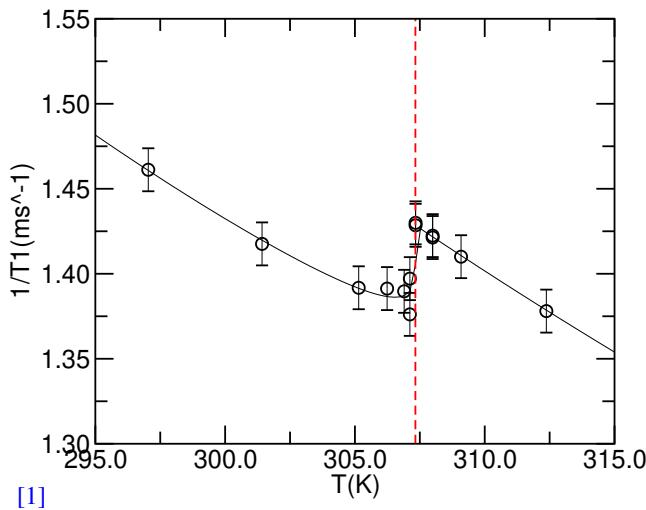


Figura 16: Gráfico de ajuste do $\frac{1}{T_1}$ em função da temperatura

S_0	$8.957 * 10^{-2} \pm 1.048^{-2}$
δ_p	$9.528 * 10^{-12} \pm 3.410 * 10^{-12}$
$E_a (J/mol)$	563.143 ± 1.414
w(rads/s)	$2.67695 * 10^5 \pm 1.414$

Tabela V: Valores de ajuste do gráfico anterior

Como pode ser observado, o modelo T_1^{-1} interpreta todos os dados experimentais muito bem. A análise da figura mostra que o comportamento na transição da fase nemática-isotrópica é bem explicada pelo parâmetro ordem e a sua dependência da temperatura. A vermelho está assinalado a temperatura crítica determinada no parâmetro de ordem.

É também notável que à medida que a temperatura aumenta, também aumenta T_1 (dentro das respectivas fases). Este comportamento está relacionado com o aumento da liberdade de movimento das moléculas. Logo, é de esperar que o sistema demore mais tempo a voltar ao equilíbrio.

Na transição de fase, entre 307.1 K e 307.3 K, existe um diminuição substancial no valor de T_1 . Quando o composto passa para a fase isotrópica, novos graus de liberdade são desbloqueados, demorando, assim, menos tempo a relaxar para a configuração inicial.

IV Conclusão

Com a espetroscopia RMN, foi possível analisar dois parâmetros que permitem estudar a transição de fase: o parâmetro de ordem e o T_1 . Com o parâmetro de ordem,

obtém-se um valor para a temperatura crítica de 34.085°C. Estudou-se as dinâmicas do composto 5CB na fase isotrópica e nemática, nomeadamente, o estado de ordem e a anisotropia da suscetibilidade magnética. Com o T_1 , ajustou-se os valores experimentais do T_1 de acordo com o modelo BPP. Foi possível, assim, perceber como é que o T_1 varia na transição de fase, inferindo-se que o tempo de relaxação é influenciado pela ordem das moléculas.

Os modelos de Haller para o parâmetro de ordem e o BPP para o tempo de relaxação T_1 são adequados para os valores experimentais obtidos.

As incertezas obtidas, em termos gerais, apesar de apresentaram importância como valores obtidos a partir de ajustes gráficos, não têm significado estatístico e real relevante. Numa perspectiva futura, para melhor compreender o processo complexo que é a espetroscopia RMN, um maior número de ensaios para a mesma temperatura são necessários. Para além disso, estudar a influência do tuning, da potência do impulso, do tempo do pulso, da sequência de pulsos e do tempo de espera para a estabilização da temperatura teria interesse para uma análise mais profunda. Um aspecto interessante a profundar seria verificar se existe alguma relação entre a área dos picos relativos ao afastamento dipolar e ao desvio químico e a percentagem da amostra que se encontra na fase isotrópica e nemática. Caso exista, encontrar alguma relação empírica entre estes parâmetros. Para além disso, poder-se-ia analisar a influência das paredes do tubo de ensaio nos espetros de RMN, efetuando várias medições para diferentes relações de área/volume.

Na globalidade, os objetivos deste trabalho podem ser dados como concluídos.

Referências

- [1] NMRDpedia BPP. Nmrddpedia - bpp, 2023. URL: <https://sites.google.com/tecnico.ulisboa.pt/nmrddpedia/relaxation-models/rotations/bpp>.
- [2] Wikipedia Contributors. 4-cyano-4'-pentylbiphenyl, Sep 2022. [Online; acedido a 16 de Janeiro, 2023]. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/4-Cyano-4'-pentylbiphenyl>.
- [3] Prisma (U. de Lisboa). Tipos de cristais líquidos. [Online; acedido a 16 de Janeiro, 2023]. URL: <https://cftc.ciencias.ulisboa.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo7/topico2.php>.
- [4] Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA). Cristais líquidos. [Online; acedido a 16 de Janeiro, 2023]. URL: <https://loosa.paginas.ufsc.br/cristais-líquidos/>.
- [5] Thomas C Farrar and Edwin D Becker. *Pulse and Fourier Transform NMR*. Academic Press, Aug 1971.
- [6] Ivan Haller. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. *Progress in Solid State Chemistry*, 10:103–118, Jan 1975. doi:10.1016/0079-6786(75)90008-4.
- [7] International Labmate. Nmr basics 101 — what is shimming?, 2023. URL: <https://www.labmate-online.com/news/news-and-views/5/breaking-news/nmr-basics-101---what-is-shimming/31487>.
- [8] University of Cambridge. Tipos de cristais líquidos. [Online; acedido a 16 de Janeiro, 2023]. URL: <https://www.doitpoms.ac.uk/tplib/anisotropy/images/image24.gif>.
- [9] Author links open overlay panel II.GnatyukaaPersonEnvelopeI.Chashechnikova

- I.Gnatyuka, a, G.PuchkovskaaPersonEnvelope, I.Chashechnikovaa, F.Nozirovb, b, S.Jurgab, B.Peplinskab, AbstractIt has been found that the main mechanism of ${}^1\text{H}$ protons spin–lattice relaxation of bulk 5CB at 200 MHz is its intramolecular motion, and et al. ${}^1\text{h}$ nmr study of hydrogen bonding and molecular dynamics of 5cb confined to molecular sieves, Apr 2004. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002228600400208X>.
- [10] M. Qaddoura and Kevin Belfield. Synthesis, characterization and texture observations of calamitic liquid crystalline compounds. *International journal of molecular sciences*, 10:4772–88, 11 2009. doi:[10.3390/ijms10114772](https://doi.org/10.3390/ijms10114772).
- [11] Pedro Sebastião. Estudo da dinâmica molecular em cristais líquidos com polimorfismos peculiares. Jan 2000.
- [12] Pedro J Sebastião. The art of model fitting to experimental results. *European Journal of Physics*, 35(1):015017, Dec 2013. doi:[10.1088/0143-0807/35/1/015017](https://doi.org/10.1088/0143-0807/35/1/015017).
- [13] P.J. Sebastião, A. Gradišek, L. F. V. Pinto, T. Apih, M. H. Godinho, and M. Vilfan. Fast field-cycling nmr relaxometry study of chiral and nonchiral nematic liquid crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(49):14348–14358, Nov 2011. doi:[10.1021/jp206429j](https://doi.org/10.1021/jp206429j).
- [14] Ming-xue Tang and Claudia Schmidt. Estimation of nematic order parameters via haller analysis of ${}^1\text{h}$ nmr ... URL: <http://html.rhhz.net/bpxzz/html/20190202.htm>.
- [15] R.J.A. Tough and M.J. Bradshaw. The determination of the order parameters of nematic liquid crystals by mean field extrapolation. *Journal de Physique*, 44(3):447–454, 1983. URL: <https://hal.science/jpa-00209617/document>, doi:[10.1051/jphys:01983004403044700](https://doi.org/10.1051/jphys:01983004403044700).
- [16] J M Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Clarendon Press, May 1992.
- [17] Claudio Zannoni. *Liquid Crystals and Their Computer Simulations*. Cambridge University Press, Jul 2022.