



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DAVID DA SILVA SIMEÃO

**SOBRE O COMPORTAMENTO UNIVERSAL
DA FASE NEMÁTICA**

Londrina
2009

DAVID DA SILVA SIMEÃO

**SOBRE O COMPORTAMENTO UNIVERSAL
DA FASE NEMÁTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho..

Londrina
2009

Catálogo na Publicação Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S589s Simeão, David da Silva.
Sobre o comportamento universal da fase nemática / David da Silva Simeão – Londrina, 2009, 100 f. : il..

Orientador: Manuel Simões Filho.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Mesofase nemática – Teses. 2. Cristal líquido nemático – Teses. 3. Universalidade do parâmetro de ordem – Teses. I. Simões Filho, Manuel. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 532.783

DAVID DA SILVA SIMEÃO

**SOBRE O COMPORTAMENTO UNIVERSAL
DA FASE NEMÁTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manuel Simões Filho
UEL – Londrina – Pr.

Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes
UFPE – Recife

Prof. Dr. André Tsutomu Ota
UEL – Londrina – Pr.

Londrina, 13 de março de 2009.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos curiosos, aos que, como crianças, querem entender o porquê das coisas..

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais, João Simeão e Maria Rita da Silva Simeão, vocês ao meus maiores exemplos de luta e perseverança e os principais responsáveis por tudo que venho conquistando.

Agradeço aos meus irmãos e amigos, pois, sem o carinho, a paciência e o apoio de vocês eu seria mais um perdido nesse mundo maluco. Valeu pela força Andrezza, sucesso para todo o pessoal do mestrado e do doutorado em física da UEL.

Sou profundamente grato ao meu Orientador, Prof. Manuel Simões Filho. Trabalhar contigo é muito proveitoso e estimulante, obrigado professor.

Muito obrigado às agências financiadoras CAPES, CNPQ e Fundação Araucária pelo suporte financeiro recebido ao longo de toda minha vida acadêmica.

Finalmente gostaria de agradecer a todos aqueles colaboraram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse feito.

A todos vocês, muito obrigado.

A compreensão humana não é um exame desinteressado, mas recebe infusões da vontade e dos afetos; disso se originam ciências que podem ser chamadas “ciências conforme a nossa vontade”. Pois um homem acredita mais facilmente no que gostaria que fosse verdade. Assim, ele rejeita coisas difíceis pela impaciência de pesquisar; coisas sensatas, porque diminuem a esperança; as coisas mais profundas da natureza, por superstição; a luz da experiência, por arrogância e orgulho; coisas que não são comumente aceitas, por deferência á opinião do vulgo. Em suma, inúmeras são as maneiras, e ás vezes imperceptíveis, pelas quais os afetos colorem e contaminam o entendimento.

Francis Bacon, *Novum Organon* (1620).

SIMEÃO, D. S. **Sobre o comportamento universal da fase nemática**. 2009. 100 p.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, 2009

RESUMO

Nesta dissertação serão apresentados argumentos teóricos que explicam porque a mesofase nemática apresenta um comportamento universal que cobre toda a sua extensão. Considerando que as propriedades físicas dos grãos nemáticos podem ser escritas como o produto de dois termos, com o primeiro termo descrevendo propriedades particulares do composto e o segundo representando uma função universal, será demonstrado que existe um processo linear que re-escala os dados experimentais cancelando as particularidades dos compostos revelando o comportamento universal da mesofase nemática. Este comportamento universal será demonstrado a partir da análise dos dados experimentais de 25 compostos puros e 7 misturas que representam três mesofases nemáticas distintas. Finalizando, será demonstrado que estas universalidades estão correlacionadas com uma universalidade mais fundamental: a forma geométrica universal dos grãos nemáticos.

Palavras-chave: Mesofase nemática. Cristal líquido nemático. Universalidade do parâmetro de ordem.

SIMEÃO, D. S. **On the universal behavior of the nematic phase**. 2009. 100 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, 2009.

ABSTRACT

In this dissertation we will present theoretical arguments that explain why the nematic mesophase exhibit a universal behavior encompassing its entire range. By considering that the physical properties of the nematic grains can be written as a product of two distinct terms, being the first a compound dependent term and the other one a universal function, it will be shown that exists a linear process that rescales the experimental data canceling the compound particularities, thus revealing the universal behavior of the nematic mesophase. This universal behavior will be shown by using the experimental data of 25 pure compounds and 7 mixtures representing 3 distinct nematic mesophases. Finalizing, it will be shown that these universalities are connected with a more fundamental universality: the universal geometrical shape of the nematic grains.

Key words: Nematic mesophase. Nematic liquid crystal. Order parameter universality.

Lista de Figuras

2.1	Cristais líquidos termotrópicos	5
2.2	Cristais líquidos liotrópicos	7
2.3	Esquema das mesofases nemáticas uniaxiais	9
2.4	Esquema das mesofases esmélicas A e C	11
2.5	Esquema das mesofases hexáticas B, F e I	12
2.6	Esquema de algumas mesofases quirais	14
2.7	Esquema das mesofases colunares	16
3.1	Seqüência das mesofases não quirais	17
3.2	Fenômeno da reentrância	18
3.3	Esquema da seqüência de fases dos CLNs Tipo 1	20
3.4	Esquema da seqüência de fases dos CLNs Tipo 2	21
3.5	Esquema da seqüência de fases dos CLNs Tipo 3	21
4.1	Esquema do sistema de coordenadas adotado para o cálculo do parâmetro de ordem microscópico	23
5.1	Anisotropia da susceptibilidade magnética de CLNs Tipo 1	29
5.2	Universalidade da anisotropia da susceptibilidade magnética de CLNs Tipo 1	35
5.3	Universalidade da anisotropia da permissividade elétrica de CLNs Tipo 1	36
5.4	Universalidade da birrefringência de CLNs Tipo 1	37
5.5	Universalidade da anisotropia da susceptibilidade magnética de CLNs Tipo 2	39
5.6	Universalidade da birrefringência de CLNs Tipo 2	40

5.7	Universalidade da anisotropia da susceptibilidade magnética de CLNs Tipo 3	42
5.8	Universalidade da birrefringência de CLNs Tipo 3	43
5.9	Universalidade das curvas da anisotropia da susceptibilidade magnética dos CLNs	45
5.10	Universalidade das curvas de birrefringência dos CLNs	46
5.11	Universalidade do parâmetro de ordem dos CLNs	47

Sobre o Comportamento Universal da Fase Nemática

1	INTRODUÇÃO	1
2	CRISTAIS LÍQUIDOS	3
2.1	Classificação dos Cristais Líquidos	4
2.1.1	Cristais Líquidos Termotrópicos	4
2.1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	6
2.2	Classificação das Mesofases	8
2.2.1	Mesofases Nemáticas	8
2.2.2	Mesofases Esméticas	10
2.2.3	Mesofases Hexáticas	12
2.2.4	Mesofases Quirais	13
2.2.5	Mesofases Colunares	15
3	OS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS	17
3.1	A Mesofase Nemática Reentrante	17
3.2	Super-Resfriamento: a mesofase nemática monotrópica . .	18
3.3	A Mesofase Nemática Clássica	19
3.3.1	CLN Tipo 1: Cristal \rightleftharpoons Nemático \rightleftharpoons Isotrópico	20
3.3.2	CLN Tipo 2: Esmético A \rightleftharpoons Nemático \rightleftharpoons Isotrópico .	20
3.3.3	CLN Tipo 3: Esmético C \rightleftharpoons Nemático \rightleftharpoons Isotrópico .	21
4	O PARÂMETRO DE ORDEM DOS CLNs	22
4.1	Parâmetros de Ordem Microscópicos	23
4.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	24

4.3	Relação Entre os Parâmetros de Ordem Microscópico e Macroscópico	26
5	UNIVERSALIDADE NEMÁTICA	28
5.1	Introdução	28
5.2	Um Modelo Microscópico	30
5.3	A Escala Nemática de Temperatura	32
5.4	Verificação Experimental das Universalidades	34
5.4.1	Universalidade das Propriedades dos CLNs Tipo 1	34
5.4.2	Universalidade das Propriedades dos CLNs Tipo 2	38
5.4.3	Universalidade das Propriedades dos CLNs Tipo 3	41
5.4.4	O Comportamento Universal do Parâmetro de Ordem	44
5.5	A Geometria Determinando as Universalidades	48
6	COMENTÁRIOS FINAIS E CONCLUSÕES	51
	REFERÊNCIAS	53
	APÊNDICES	57
	A REFERÊNCIAS DOS DADOS EXPERIMENTAIS	57
	B TRABALHOS PUBLICADOS	61

Capítulo 1

Introdução

Os cristais líquidos são fluídos complexos que apresentam diversas propriedades interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. Como disse de Gennes no prefácio da primeira edição do livro que se tornaria referência para todos os pesquisadores que trabalham com estes materiais:

“Os cristais líquidos são bonitos e misteriosos; eu sou apaixonado por eles pelas duas razões.” (Pierre-Gilles de Gennes^[1], tradução nossa)

Os cristais líquidos são caracterizados por apresentar diversas propriedades anisotrópicas, propriedades que são de grande interesse científico e tecnológico. Os cristais líquidos liotrópicos, por exemplo, têm despertado grande interesse de físicos e biólogos pela sua importância na formação dos tecidos das células. Este exemplo também mostra a interdisciplinariedade da área de cristais líquidos; muitos físicos, químicos e biólogos têm dedicado suas vidas ao estudo destes materiais.

Apesar dos cristais líquidos terem muitas de suas propriedades bem descritas do ponto de vista experimental, fato que se vê nos diversos equipamentos desenvolvidos a partir de sua fenomenologia, do ponto de vista da ciência fundamental estes materiais guardam grandes desafios. Um bom exemplo é a mesofase nemática que possui vários problemas desafiadores mesmo sendo a mais simples das mesofases líquido-cristalinas. Humildemente, espera-se que este trabalho contribua com alguns passos na direção do entendimento da fenomenologia desta mesofase.

O tema principal desta dissertação é o comportamento universal da mesofase nemática. Um modelo mostrará que se as propriedades microscópicas

da mesofase nemática puderem ser fatoradas em termos que caracterizam os compostos e termos que caracterizam a mesofase, então é possível cancelar os termos característicos dos compostos revelando as curvas universais da mesofase nemática. Estas universalidades serão demonstradas a partir da análise dos dados experimentais de 25 compostos puros e 7 misturas que foram medidos por diferentes pesquisadores em diferentes épocas. Com esta análise verificar-se-á que o parâmetro de ordem de todos estes materiais segue uma curva única e universal, curva que cobre todo o intervalo de temperatura da mesofase nemática — a universalidade do parâmetro de ordem implica na universalidade da mesofase. Nos capítulos que precedem o **Capítulo 5**, que é onde se discute estas universalidades, faz-se uma breve revisão sobre os cristais líquidos, sobre a fase nemática e sobre os cristais líquidos nemáticos.

No **Capítulo 2** serão apresentados os cristais líquidos. Em linhas gerais, neste capítulo será mostrada a classificação dos cristais líquidos e serão descritas as diversas mesofases que estes materiais apresentam.

A fenomenologia da mesofase nemática, objeto do presente estudo, é descrita com mais detalhes no **Capítulo 3**. Nele serão definidos a mesofase nemática clássica e os cristais líquidos nemáticos. Além disso, serão mostrados os três tipos de cristais líquidos nemáticos dos quais os dados experimentais serão analisados no **Capítulo 5**.

Como a análise experimental será feita a partir dos dados de grandezas relacionadas com o parâmetro de ordem, no **Capítulo 4** será discutido em detalhes o parâmetro de ordem dos cristais líquidos nemáticos. Este capítulo é baseado no *Capítulo 2 do Livro: The Physics of Liquid Crystals*^[1] de de Gennes e Prost e na *Seção 2 do Report: Phase Transitions in Liquid Crystals*^[2] de Singh.

As conclusões do trabalho serão apresentadas no **Capítulo 6**. No **Apêndice A** serão dadas tabelas com as referências dos dados experimentais e no **Apêndice B** serão dados os trabalhos relacionados com alguns resultados apresentados nesta dissertação e que já foram publicados.

Capítulo 2

Cristais Líquidos

Os primeiros fenômenos relacionados à mesofase líquido-cristalina foram observados pelo químico e botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888. Enquanto estudava as propriedades de diversos compostos derivados do colesterol da cenoura, Reinitzer observou que o benzoato de colesterila exibia um comportamento incomum quando se fundia. Aquecendo uma amostra deste material ele observou que aos 145,5 °C ela fundia-se em um líquido turvo que quando atingia os 178,5 °C, repentinamente, tornava-se transparente; era como se o benzoato de colesterila apresentasse dois pontos de fusão distintos^[3]. Reinitzer enviou algumas amostras para o físico/cristalógrafo alemão Otto Lehmann. Usando um microscópio de luz polarizada, Lehmann verificou que o líquido turvo, descrito por Reinitzer, possuía propriedades ópticas anisotrópicas^[4] — algo que até então só se observava em cristais. Diante de tal observação Lehmann cunhou o termo pelo qual se conhece estes materiais; *os cristais líquidos* (CLs).

Os CLs são caracterizados por sua mesomorfia, ou seja, pela propriedade de constituírem fases intermediárias (mesofases) entre a *fase cristalina* (K) e a *fase líquido-isotrópica* (ou apenas isotrópica e representada por I). Microscopicamente estas mesofases são caracterizadas por um estado em que *grãos não-esféricos* adquirem algum grau de ordenamento. Macroscopicamente, elas são caracterizadas por representarem um estado líquido que possui propriedades anisotrópicas. A fenomenologia dos CLs desperta interesses tanto na física quanto na biologia, além de possuir grande potencial para o desenvolvimento tecnológico.

2.1 Classificação dos Cristais Líquidos

Os CLs são classificados segundo fatores que vão desde os parâmetros importantes para suas transições de fase à forma de seus constituintes básicos (*grãos*). Por sua vez, a classificação das várias mesofases líquido-cristalinas decorre da forma como estes *grãos* se ordenam.

2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

A denominação *cristais líquidos termotrópicos*, ou simplesmente termotrópicos, tem origem no fato de que nestes materiais as transições de fase ocorrem, basicamente, devido a variação da temperatura. A fenomenologia dos termotrópicos é bem conhecida devido a seu grande interesse tecnológico. Estes materiais são utilizados, por exemplo, no fabrico de mostradores digitais, monitores de cristal líquido (LCDs da sigla inglesa) e projetores de multimídia (Data Show)^[5,6].

Em geral, os termotrópicos são constituídos por substâncias orgânicas que possuem moléculas não-esféricas; estas moléculas são os *grãos* geradores do mesomorfismo. Por sua vez, estes *grãos* podem ser *calamíticos* (elipsóides prolatos) ou *discóticos* (elipsóides oblatos), sendo esta forma geométrica um fator importante para a classificação das mesofases dos CLs. Os *cristais líquidos poliméricos* (CLPs) também fazem parte desta classe. A **Fig. 2.1** mostra um esquema de vários CLs termotrópicos.

2.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os *cristais líquidos liotrópicos*, ou apenas liotrópicos, são sistemas constituídos por duas ou mais substâncias que, em condições adequadas de concentração das partes, temperatura e, em menor grau, pressão, se ordenam gerando mesofases líquido-cristalinas. O estudo das propriedades dos liotrópicos permite uma interface interessante entre a física e a biologia. A compreensão de algumas delas foi de grande importância para se melhorar aspectos tecnológicos das indústrias cosmética, alimentícia, da recuperação de óleo cru e de produção de detergentes, entre outras^[7].

Via de regra, os liotrópicos são formados pela combinação de uma molécula anfifílica (ou anfipática) e um solvente, sendo o exemplo mais comum o sabão dissolvido na água^[8]. As moléculas anfifílicas são caracterizadas por possuírem dois domínios com propriedades de solubilidade distintos — um domínio polar (hidrofílico) e um domínio apolar (hidrofóbico) formado, geralmente, por uma ou mais cadeias carbônicas. Estas moléculas têm a propriedade de formar *superestruturas*; como as *micelas*, *vesículas*, *estruturas lamelares*, *tubos*, etc, que são as unidades fundamentais para a mesomorfia apresentada pelos liotrópicos. A **Fig. 2.2** mostra o esquema de algumas destas superestruturas.

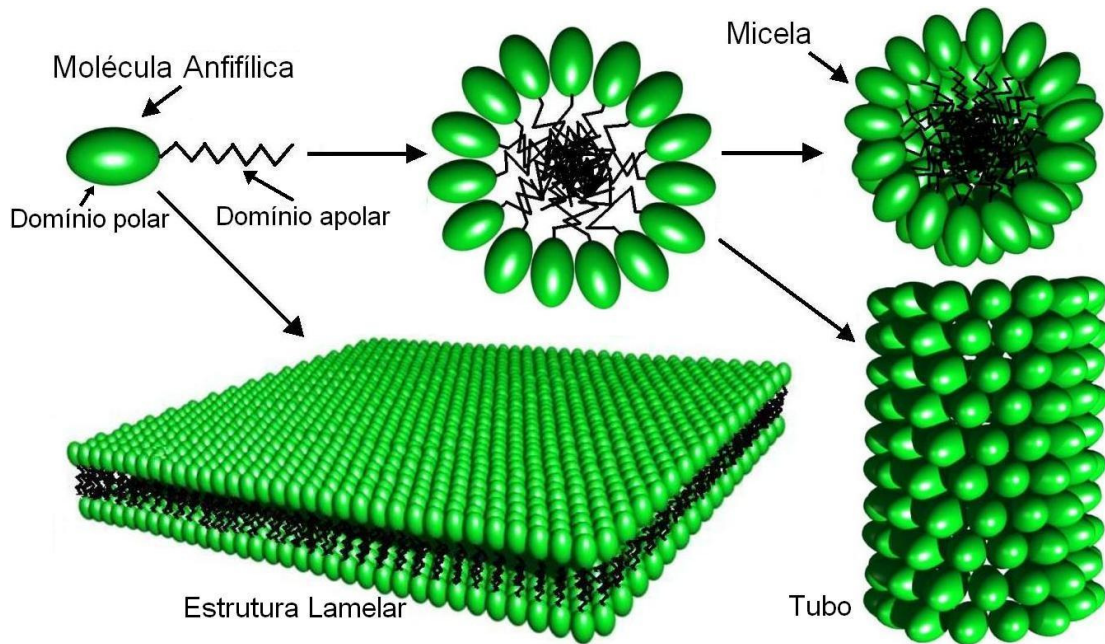


Fig. 2.2 – Esquema de algumas superestruturas formadas por moléculas anfifílicas dispersas num solvente polar. É destas superestruturas que se originam as mesofases líquido-cristalinas dos *crístais líquidos liotrópicos*. Elas não necessariamente possuirão o mesmo número de constituintes ou forma geométrica^[3,7]. A estrutura lamelar, por exemplo, é muito importante para a formação de tecidos e membranas celulares. Se as moléculas anfifílicas estiverem dispersas num solvente apolar, as estruturas serão formadas com o domínio apolar em contato com o solvente e as estruturas decorrentes são denominadas *reversas* (micela reversa, tubo reverso, ...).

2.2 Classificação das Mesofases

Os CLs são fluidos complexos e sua complexidade manifesta-se nas diversas mesofases que estes materiais podem apresentar. O primeiro pesquisador a propor uma classificação para os CLs foi o francês Georges Friedel que em 1922 classificou-os em três categorias: *nemáticos*, *esméticos* e *colestéricos*^[9]. Suas mesofases também podem ser caracterizadas segundo a simetria dos *grãos* e graus de liberdade. Nas subseções seguintes é dada uma breve descrição de algumas das diversas mesofases apresentadas pelos CLs.

2.2.1 Mesofases Nemáticas

A *mesofase nemática* (N) é a mais simples das mesofases líquido-cristalinas. Ela é caracterizada por apresentar somente ordem orientacional de longo alcance, não existindo nenhuma correlação entre os centros de massa dos seus *grãos* que possuem, portanto, 3 graus de liberdade. A mesofase nemática pode ser *uniaxial* ou *biaxial* dependendo da simetria dos *grãos*. A *mesofase nemática biaxial* foi prevista teoricamente por Freiser em 1970^[10] e foi verificada em liotrópicos na década de 80^[11]. Por outro lado, em termotrópicos ela só foi observada em 2004^[12,13]. No caso de uma mesofase uniaxial, a direção média para a qual aponta o eixo de simetria dos *grãos* define o *diretor*, geralmente representado por \hat{n} . A **Fig. 2.3** mostra esquematicamente a configuração dos *grãos* nas mesofases nemáticas uniaxiais.

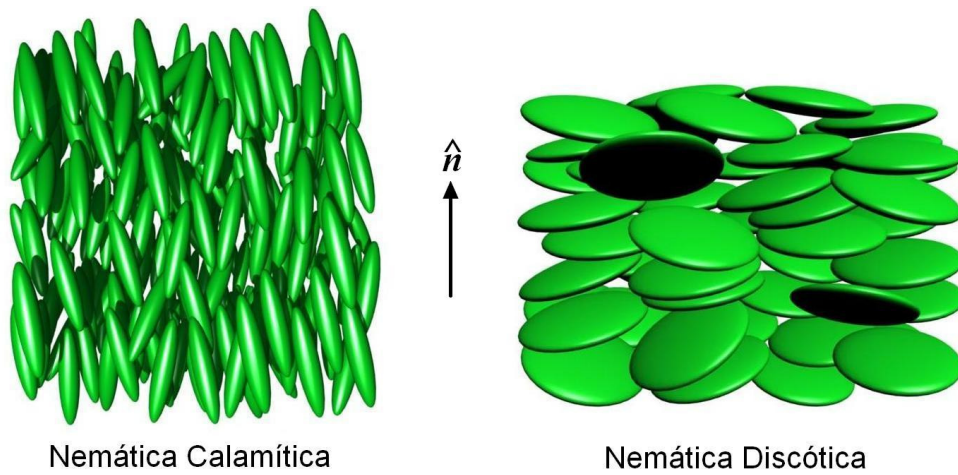


Fig. 2.3 – Esquema das mesofases nemáticas uniaxiais. A mesofase nemática é caracterizada pelo fato de seus *grãos* possuírem apenas ordem orientacional de longo alcance; em média os eixos de simetria dos *grãos* apontam para alguma direção particular do espaço, direção que define o diretor (\hat{n}). Numa mesofase nemática biaxial cada eixo de simetria apontará para uma direção particular. No caso de um cristal líquido polimérico existem “cadeias” conectando os *grãos*.

2.2.2 Mesofases Esméticas

Existem diversas *mesofases esméticas* e a característica principal delas é a distribuição dos *grãos* dentro de camadas que possuem um espaçamento bem definido. Os *grãos* não podem atravessar de uma camada para a outra, o que resulta em uma ordem posicional de longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas. Devido a esta configuração as mesofases esméticas representam um estado líquido bidimensional, *i.e.* na mesofase esmética os *grãos* possuem apenas 2 graus de liberdade. Da organização dos *grãos* dentro das camadas surge a classificação das diversas mesofases esméticas.

A mesofase esmética mais simples é a mesofase esmética A (S_A). Nesta mesofase os eixos de simetria dos *grãos* orientam-se na direção perpendicular aos planos das camadas e os *grãos* não possuem ordem posicional dentro delas. Na mesofase esmética C (S_C) os *grãos* também não possuem ordem posicional, entretanto os *grãos* distribuem-se fazendo um certo ângulo em relação a direção perpendicular aos planos das camadas, ou seja, os *grãos* ficam inclinados em relação aos planos. Como os *grãos* inclinam-se, em média, para a mesma direção, na mesofase S_C eles definem duas direções perpendiculares, a direção \hat{n} e a *direção de inclinação*, o que a caracteriza como uma mesofase biaxial^[2].

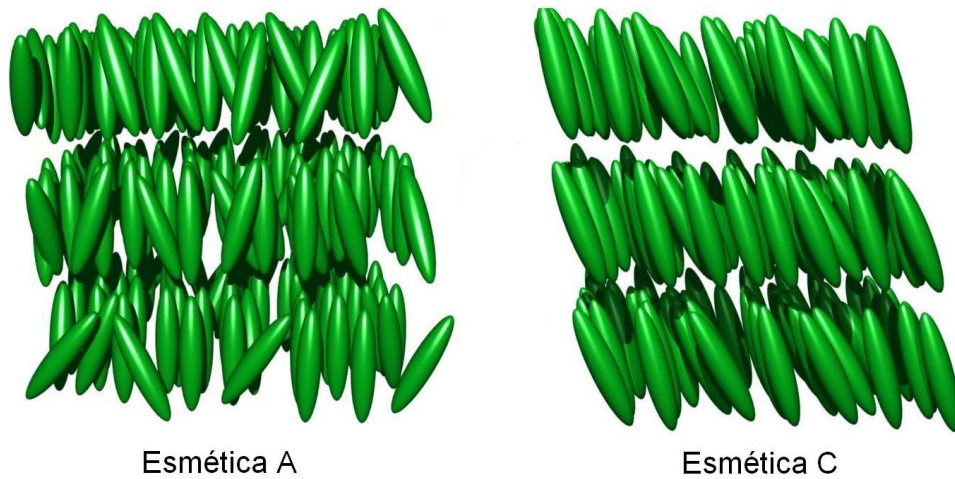


Fig. 2.4 – Esquema das mesofases esmétricas A e C, (S_A) e (S_C), respectivamente. Mesofases esmétricas são caracterizadas pela distribuição dos *grãos* ao longo de camadas que possuem um espaçamento bem definido. Tal fato resulta em uma certa ordem posicional de longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas. Nas mesofases esmétricas os materiais comportam-se como líquidos bidimensionais. Na mesofase S_A a direção média para a qual as moléculas apontam (o diretor \hat{n}) coincide com a direção perpendicular aos planos das camadas. Na mesofase S_C , entretanto, os *grãos* definem duas direções perpendiculares, a direção \hat{n} e a *direção de inclinação*, o que a caracteriza como uma mesofase biaxial.

2.2.3 Mesofases Hexáticas

Existem mesofases esméticas que apresentam ordem posicional de curto alcance dentro das camadas esméticas^[2,8]. Nestas mesofases os *grãos* distribuem-se ao longo de hexágonos e por este motivo são chamadas de mesofases hexáticas (termo traduzido do inglês “*hexatic mesophases*” e que ainda é pouco usado em português). Por exemplo, a mesofase *hexática* B (H_B) é uma mesofase S_A em que, localmente, os grãos estão distribuídos ao longo de hexágonos. Analogamente ao que ocorre com as mesofases S_A e S_C , existem mesofases correspondentes a uma mesofase H_B com os *grãos* inclinados, denominadas *mesofases hexática* F (H_F) e *hexática* I (H_I). A **Fig. 2.5** mostra um esquema da distribuição local dos *grãos* nestas três mesofases hexáticas. Em CLPs também foram verificadas mesofases H_B e outras de ordem mais elevada^[2].

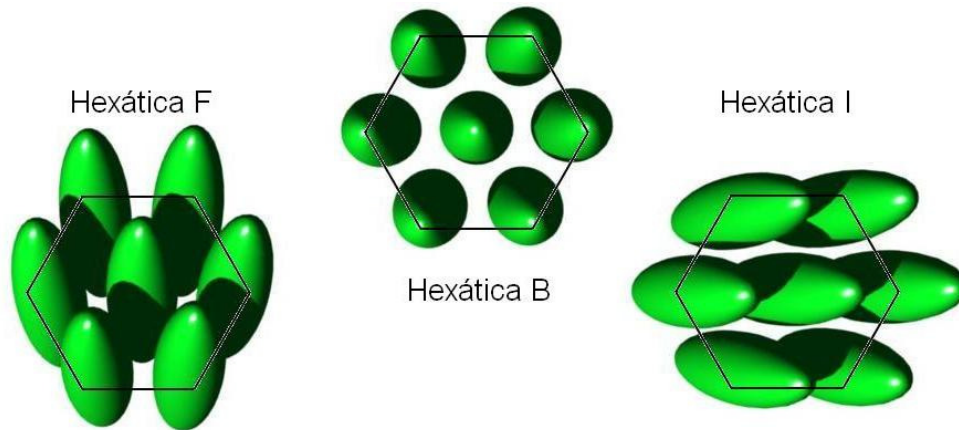


Fig. 2.5 – Esquema das mesofases hexáticas B, F e I, H_B , H_F e H_I , respectivamente. As mesofases hexáticas são mesofases esméticas onde aparece uma ordem posicional de curto alcance em que *grãos* vizinhos distribuem-se ao longo de hexágonos. Nas mesofases H_F e H_I os *grãos* aparecem inclinados em relação ao plano das camadas. Portanto, do mesmo modo que a mesofase S_C , as mesofases H_F e H_I são biaxiais. Em geral, as mesofases esméticas onde os *grãos* aparecem inclinados em relação ao plano das camadas são biaxiais. Estas mesofases hexáticas, e outras de ordem mais elevada, também são verificadas em cristais líquidos poliméricos^[2].

2.2.4 Mesofases Quirais

Quando um CL é composto por *grãos quirais* (*grãos* que não têm simetria especular) este CL pode apresentar mesofases onde o diretor muda ponto a ponto descrevendo uma estrutura helicoidal, em outras palavras, tem-se um *campo diretor* descrevendo uma estrutura helicoidal. Um parâmetro importante para as propriedades destas mesofases é o *pitch* (p). A magnitude do *pitch* é definida como o comprimento da hélice descrita por uma rotação completa do diretor, e seu sinal pode ser positivo ou negativo para uma hélice dextrogira ou levogira, respectivamente. Uma mesofase quiral é usualmente denotada com um asterisco sobre o símbolo que especifica sua mesofase análoga não quiral. Como exemplos, e de forma breve, aqui serão descritas as seguintes mesofases quirais: *nemática quiral* (N^*), *esmética C quiral* (S_C^*) e *blue phases*.

A mesofase N^* , também conhecida como *mesofase colestérica* devido à sua descoberta em meio aos derivados do colesterol, é uma mesofase nemática caracterizada pelo fato de seu diretor rotar continuamente em torno de um eixo perpendicular a sua direção (**Fig. 2.6**). Localmente a mesofase colestérica é igual a uma mesofase nemática. Em uma escala maior, entretanto, a rotação contínua do diretor gera uma conformação helicoidal; a mesofase nemática pode ser considerada uma mesofase colestérica com *pitch* infinito. Um CL colestérico, do qual o *pitch* é da ordem do comprimento de onda da luz, possui propriedades ópticas especiais — tais como a reflexão seletiva de luz circularmente polarizada e uma capacidade de girar o plano de polarização da luz (linearmente polarizada) mil vezes maior que a de uma substância opticamente ativa comum^[8] — que dão a estes materiais grande aplicabilidade tecnológica.

Existem várias mesofases esmétricas quirais. Como ocorre na mesofase S_C^* , a quiralidade dos *grãos* gera uma precessão do diretor em torno do eixo perpendicular aos planos das camadas esmétricas. Portanto, a mesofase S_C^* é uma mesofase S_C da qual a direção do diretor muda de camada em camada descrevendo uma hélice. Um esquema desta estrutura é a mostrado na **Fig. 2.6**. Em geral, uma precessão de 2π (*pitch*) estende-se sobre milhares de camadas^[1,2]. As mesofases esmétricas quirais possuem propriedades ópticas semelhantes às da mesofase colestérica^[14].

Os CLs colestéricos com *pitch* menor que 5000 \AA apresentam as mesofases conhecidas como *blue phases*^[8]. Existem três tipos distintos de *blue phases*;

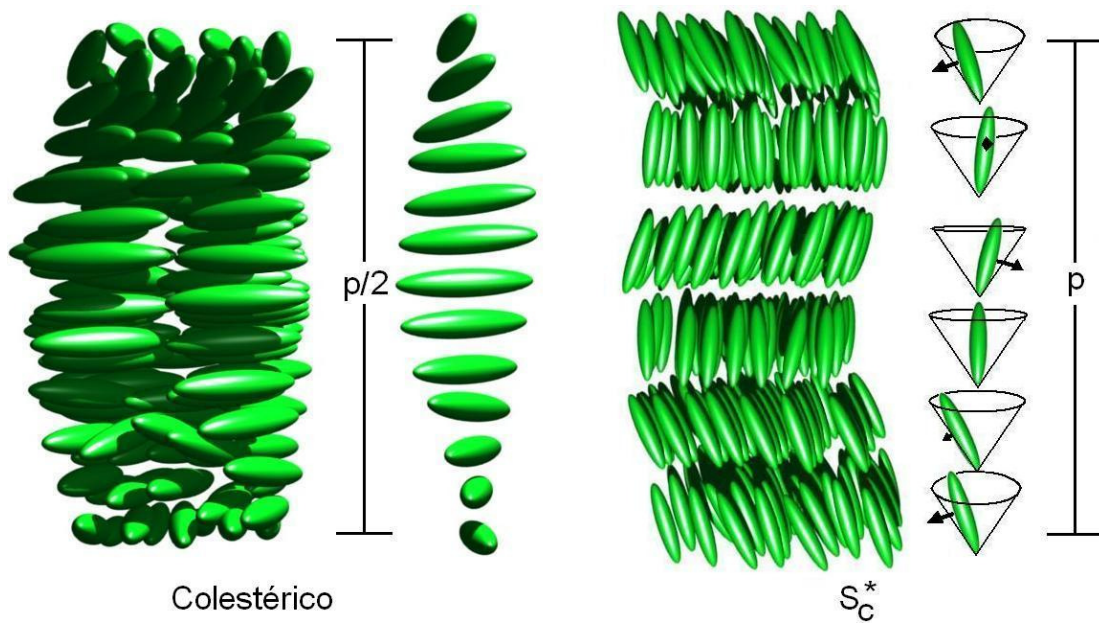


Fig. 2.6 – Esquema das mesofases quirais: colestérica e mesofase esméctica C quiral (S_C^*). As mesofases quirais são formadas por *grãos* que não possuem simetria especular. Em geral, a direção do campo diretor dos cristais líquidos quirais descreve uma estrutura helicoidal no espaço. Em se tratando de uma mesofase colestérica nota-se que os *grãos* rotam em torno da direção perpendicular ao diretor. Nas mesofases esmécticas, como a S_C^* , camada a camada o campo diretor precessa em torno da direção perpendicular aos planos das camadas.

BP I, BP II e BP III, que aparecem no intervalo de temperatura delimitado pela mesofase colestérica e pela fase isotrópica — elas ocorrem nesta ordem com o aumento da temperatura. As *blue phases* são caracterizadas por apresentarem uma estrutura de defeitos auto organizada com simetria cúbica tridimensional. A BP III é amorfa; localmente, entretanto, seu campo diretor possui uma estrutura de rede cúbica. Por sua vez, o campo diretor das BP II e BP I possui estrutura periódica tridimensional com simetria cúbica simples e cúbica de corpo centrado, respectivamente. Os parâmetros de rede das BP I e BP II são da ordem do comprimento de onda da luz visível, são passíveis de controle via campos eletromagnéticos sendo o tempo de resposta da ordem de 10^{-4} s. Tais propriedades dão a estas *blue phases* grande aplicabilidade tecnológica, principalmente em moduladores de luz.

A maior dificuldade do uso da fenomenologia das *blue phases* devia-se ao fato de elas aparecerem dentro de um intervalo de temperatura muito pequeno, 0,5– 2 °C tipicamente. Em 2005, entretanto, Coles e Pivnenko^[15] demonstraram a existência de CLs dos quais as *blue phases* ocorrem entre 16 e 60 °C. Em 2007 foi proposto um modelo de LCD (liquid crystal display) baseado na fenomenologia das *blue phases* e em maio de 2008 a Samsung Electronics anunciou seu desenvolvimento^[6]. A característica principal do chamado Blue Phase LCD é a taxa de atualização de 240 Hz; algo sem precedentes e que elimina uma série de problemas relacionados com a exibição de imagens dinâmicas, problemas que representam os maiores desafios para o desenvolvimento da tecnologia dos LCDs. No Blue Phase LCD não é necessário alinhar o CL previamente — tal fato exclui algumas etapas do fabrico dos painéis de cristal líquido diminuindo as perdas e os custos de produção.

2.2.5 Mesofases Colunares

Uma *mesofase colunar* é caracterizada por apresentar um arranjo bidimensional periódico de colunas. Estas colunas são formadas por uma pilha de moléculas/micelas discóticas ou mesmo por um tubo, como o mostrado na **Fig. 2.2**. Elas podem organizar-se em redes hexagonais, retangulares ou oblíquas, que possuem periodicidade em duas dimensões. Na direção definida pelo eixo das colunas, entretanto, não há correlação e o material é um líquido nesta direção; de fato as mesofases colunares caracterizam um líquido unidimensional. A **Fig. 2.7**

mostra esquematicamente a distribuição local das colunas em algumas mesofases colunares.

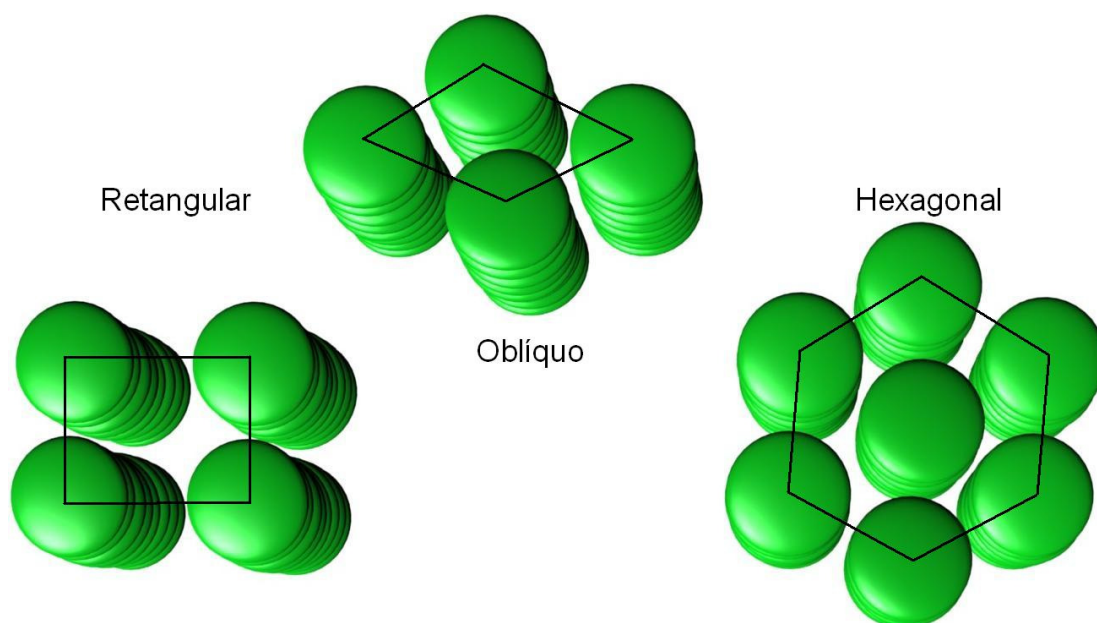


Fig. 2.7 – Esquemas das mesofases colunares hexagonal, retangular e oblíqua. As mesofases colunares são caracterizadas por apresentarem um arranjo periódico de colunas. Não há periodicidade na direção dos eixos das colunas e o material comporta-se como um líquido nesta direção. Estas colunas podem ser formadas pelo empilhamento de moléculas/micelas discóticas, como as mostradas nesta figura, ou simplesmente por uma superestrutura com a forma de cilindro, como aquela mostrada na **Fig. 2.2**.

Capítulo 3

Os Cristais Líquidos Nemáticos

Existem incontáveis CLs documentados na literatura, muitos deles são *polimórficos*, ou seja, apresentam mais do que uma mesofase líquido-cristalina. Um CL pode ser identificado e caracterizado por suas mesofases e pelos intervalos de temperaturas em que elas aparecem. No diagrama de fases da maioria dos CLs aparece a mesofase nemática sendo que, em alguns casos, ela aparece sob condições muito especiais. Mesmo que sejam caracterizadas por apresentarem apenas ordem orientacional de longo alcance, as condições em que estas mesofases nemáticas surgem podem lhes dar propriedades particulares. Nas seções seguintes serão discutidas algumas destas mesofases nemáticas especiais e, na última seção, serão definidos os objetos do presente estudo: a *mesofase nemática clássica* e o grupo dos *cristais líquidos nemáticos*.

3.1 A Mesofase Nemática Reentrante

Considerando apenas seu estado de ordenamento, as mesofases calamíticas não quirais obedecem à seguinte seqüência^[14]:

$$K - H_L - H_F - H_I - H_B - S_C - S_A - N - I$$

— Decréscimo da Ordem —→

Fig. 3.1 – Seqüência das mesofases calamíticas não quirais: K representa a fase cristalina; H_L , H_F , H_I e H_B representam as mesofases hexáticas L, F, I e B, respectivamente; S_C e S_A representam as mesofases esméticas C e A; N representa a mesofase nemática e I representa a fase isotrópica.

De modo geral, o ordenamento dos sistemas líquido-cristalinos aumenta conforme diminui a temperatura e, por isso, o conhecimento desta seqüência é de grande ajuda na identificação das mesofases de CLs polimórficos. Por exemplo, a mesofase H_B pode ocorrer abaixo de uma mesofase S_C , S_A ou N , mas não abaixo de uma mesofase H_F ou H_L [14]. A única exceção a esta regra foi descoberta por Cladis em 1975 [16,17]. Cladis demonstrou que, sob várias concentrações relativas, a mistura entre CBOOA e HBAB (nomes científicos dados na **Tab. A.1**) exibia a seguinte seqüência de mesofases durante o resfriamento:

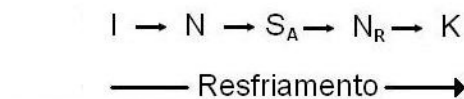


Fig. 3.2 – Fenômeno da reentrância.

Nestes CLs verifica que a mesofase nemática, que é a mais desordenada entre as mesofases líquido-cristalinas, “re-entra” em uma temperatura abaixo do intervalo que aparece a mesofase S_A ; esta é a *mesofase nemática reentrante* (N_R). Posteriormente Cladis *et. al* [18] demonstraram que sob alta pressão o CBOOA puro também exhibe esta seqüência de fases. Este é o chamado *fenômeno de reentrância*, um fenômeno relativamente novo que, em CLs termotrópicos, só ocorre em materiais fortemente polares como o CBOOA e o HBAB [2]. Estudos feitos com raios X e microscópios demonstraram que a mesofase N_R é bastante diferente da mesofase nemática clássica [2,19].

3.2 Super-Resfriamento: a mesofase nemática monotrópica

Outro fenômeno que observado em CLs é o *super-resfriamento*. Durante o processo de resfriamento o CL pode manter-se em uma mesofase mesmo abaixo de sua temperatura de fusão, ou seja, tem-se uma *mesofase super-resfriada*. Há casos em que a fase isotrópica avança para dentro do intervalo de temperatura da mesofase e assim tem-se uma *fase isotrópica super-resfriada*. Em alguns materiais este super-resfriamento é pequeno $\approx 1^\circ\text{C}$ sendo, por este motivo, de difícil detecção. Na maior parte, entretanto, ele é grande o suficiente para ser

observado^[14]. Devido ao fato de o super-resfriamento ocorrer sob uma condição instável, ele depende de fatores como; taxa de resfriamento, vibração e história da amostra. Salvo para raras exceções, o fenômeno de super-resfriamento não aparece em transições entre mesofases o que permite seu uso como um método de diferenciação entre fases cristalinas e mesofases líquido-cristalinas^[14].

O fenômeno de super-resfriamento permite a observação das denominadas *mesofases monotrópicas*^[14]. Mesofases monotrópicas não são observadas durante o aquecimento dos materiais a partir de suas fases cristalinas, ou seja, tratam-se de mesofases que aparecem somente durante o resfriamento e abaixo da temperatura de fusão do CL. Quando a mesofase é observada tanto no resfriamento quanto no aquecimento da amostra ela é denominada *mesofase enantiotrópica*^[14]. Por se tratarem de sistemas super-resfriados todas as mesofases monotrópicas são irreversíveis e representam um sistema instável. Vários materiais apresentam uma *mesofase nemática monotrópica* antes de sua cristalização.

3.3 A Mesofase Nemática Clássica

Os exemplos dados aqui mostram que mesmo a mesofase nemática sendo a mais simples das mesofases, quando se considera somente a ordem do sistema, sua fenomenologia é bastante rica; existem diversas mesofases nemáticas e cada uma delas apresenta propriedades particulares como biaxialidade, reentrância, ser monotrópica e outros fatores que as diferenciam. Neste ponto define-se a *mesofase nemática clássica (ou simplesmente mesofase nemática) como sendo uma mesofase nemática não quirral, uniaxial, enantiotrópica e delimitada pela fase isotrópica a alta temperatura*. De fato, esta é a mesofase nemática mais simples e os materiais que apresentam esta mesofase serão chamados aqui de *crístais líquidos nemáticos* (CLNs). Alguns liotrópicos apresentam uma *fase isotrópica reentrante* abaixo de uma fase nemática como a descrita acima. Estes materiais também são excluídos do grupo dos CLNs; a fenomenologia destes materiais é tema de intenso estudo^[20-23].

A maioria dos CLs faz parte do grupo dos CLNs. Dentro deste grande grupo é possível discriminar mais do que quatro subgrupos (tipos) que são caracterizados pelos seus diagramas de fases ou, mais especificamente, pelas fases/mesofases que delimitam a fase nemática em baixa temperatura. Nas sub-

seções seguintes serão mostrados aqueles que possuem os diagramas de fases mais comuns. A mesofase nemática delimitada por uma mesofase H_B , bem como os nemáticos discóticos não serão discutidos devido a sua raridade e a decorrente dificuldade de se encontrar informações sobre estes CLNs.

3.3.1 CLN Tipo 1: Cristal \rightleftharpoons Nemático \rightleftharpoons Isotrópico

Os CLNs dos quais a mesofase nemática é delimitada pelas fases cristalina e isotrópica são denominados CLNs Tipo 1. Estes são os CLNs mais numerosos e, conseqüentemente, os que mais têm dados experimentais disponíveis na literatura. Um esquema da seqüência de fases destes compostos é mostrado na **Fig. 3.3**.

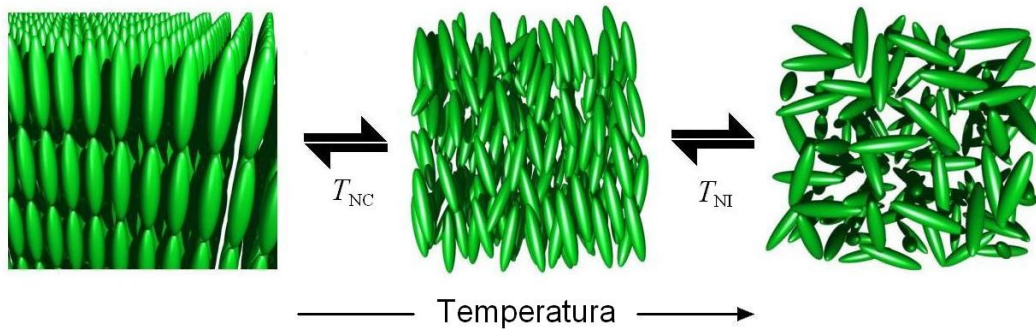


Fig. 3.3 – Esquema da seqüência de fases dos CLNs Tipo 1. São denominados CLNs Tipo 1 aqueles CLNs dos quais a fase nemática é delimitada pelas fases cristalina e isotrópica na ordem que se vê no esquema. T_{NC} e T_{NI} representam as temperaturas das transições *nemático-cristalina* (NC) e *nemático-isotrópica* (NI), respectivamente.

3.3.2 CLN Tipo 2: Esmético A \rightleftharpoons Nemático \rightleftharpoons Isotrópico

Os CLNs dos quais a mesofase nemática é delimitada pelas mesofase esmética A em baixas temperaturas e pela fase isotrópica em altas temperaturas são denominados CLNs Tipo 2. Mesmo não sendo tão abundantes quanto os CLNs Tipo 1, é razoavelmente fácil encontrar informações e trabalhos experimentais sobre estes materiais. Um esquema da seqüência de fases destes compostos é mostrado na **Fig. 3.4**.

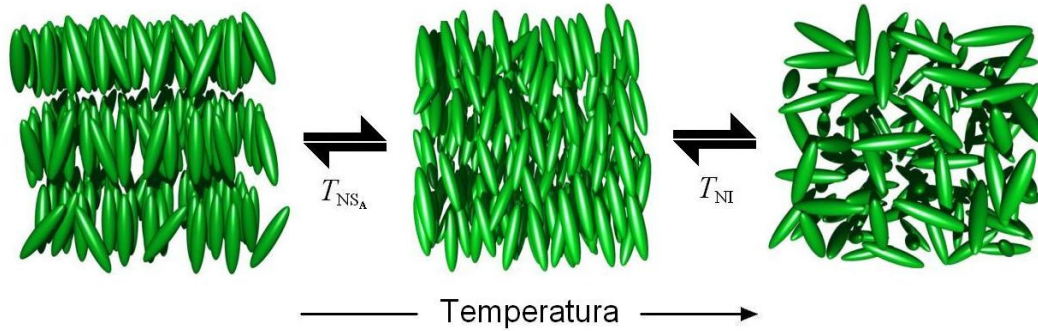


Fig. 3.4 – Esquema da seqüência de fases dos CLNs Tipo 2. São denominados CLNs Tipo 2 aqueles CLNs dos quais a fase nemática é delimitada pela mesofase esmética A e pela fase isotrópica na ordem que se vê no esquema. T_{NS_A} representa a temperatura da transição *nemático-esmética A* (NS_A).

3.3.3 CLN Tipo 3: Esmético C \rightleftharpoons Nemático \rightleftharpoons Isotrópico

Os mais raros CLNs que terão os dados analisados neste trabalho são aqueles dos quais a mesofase nemática é delimitada pelas mesofase esmética C em baixas temperaturas e pela fase isotrópica em altas temperaturas; são os CLNs Tipo 3. Encontrar informações e dados experimentais sobre este tipo de CLN é uma tarefa relativamente difícil. Um esquema da seqüência de fases destes compostos é mostrado na **Fig. 3.5**.

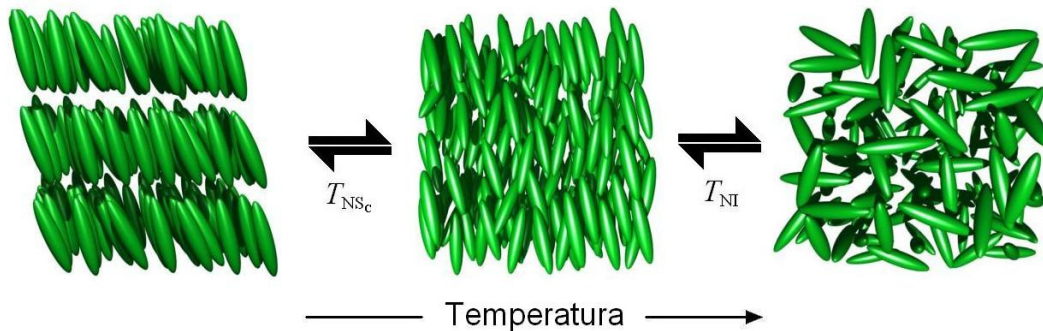


Fig. 3.5 – Esquema da seqüência de fases dos CLNs Tipo 3. São denominados CLNs Tipo 3 aqueles CLNs dos quais a fase nemática é delimitada pela mesofase esmética C e pela fase isotrópica na ordem que se vê no esquema. Existem relativamente poucos CLNs que apresentam esta seqüência de fases e, conseqüentemente, poucos dados experimentais disponíveis na literatura. T_{NS_C} representa a temperatura da transição *nemático-esmética C* (NS_C)

Capítulo 4

O Parâmetro de Ordem dos Cristais Líquidos Nemáticos

De modo geral, uma fase/mesofase difere de outra com respeito a suas simetrias; tal fato é expresso qualitativamente quando se diz que uma fase/mesofase é mais ordenada do que a outra. Deste modo, a transição entre diferentes fases/mesofases corresponde à alguma quebra de simetria que pode ser descrita em termos do, assim denominado, *parâmetro de ordem* (Q). Ele representa o quanto diferem as configurações da fase/mesofase menos simétrica (mais ordenada) e da fase/mesofase mais simétrica (menos ordenada). Para descrever uma transição um parâmetro de ordem deve satisfazer as seguintes condições:

- (i) $Q = 0$ na fase menos simétrica e,
- (ii) $Q \neq 0$ na fase mais ordenada.

Estas condições não definem o parâmetro de ordem univocamente, todavia, em muitos casos a escolha decorre naturalmente. Por exemplo, no caso de uma transição líquido-vapor o parâmetro de ordem é a diferença entre a densidade das fases líquida e vapor e é, portanto, um escalar. Já no caso de transições ferromagnéticas sem forças anisotrópicas, o parâmetro de ordem é tomado como a magnetização do sistema, que é um vetor de três componentes. Em casos mais complicados a escolha do parâmetro de ordem exige algumas considerações cuidadosas.

4.1 Parâmetros de Ordem Microscópicos

Parâmetros de ordem que são construídos com relação à um modelo microscópico podem dar a descrição do sistema nesta escala e são denominados como *parâmetros de ordem microscópicos*. Por definição estes parâmetros de ordem podem conter mais informação que a simples simetria da fase e existe várias maneiras de defini-los. Como o parâmetro de ordem dos CLNs representa uma medida do alinhamento dos *grãos*, em geral ele é tomado como uma função distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$, que dá a probabilidade de se encontrar um *grão* em uma dada direção em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) (**Fig. 4.1**), que seja:

- (a) invariante por rotações de π da direção do diretor ($\hat{\mathbf{n}} \equiv \hat{\mathbf{e}}_z$) e,
- (b) invariante por rotações em torno da direção do diretor.

A condição (a) resulta do fato de que para os CLNs as direções $\hat{\mathbf{n}}$ e $-\hat{\mathbf{n}}$ são indistinguíveis; CLNs são apolares, conseqüentemente, se seus *grãos* possuem dipolos permanentes então os momentos de dipolo distribuir-se-ão homogeneamente em torno dessa direção. Por sua vez, a condição (b) decorre da simetria cilíndrica do sistema e implica que a função distribuição não deve depender de ϕ .

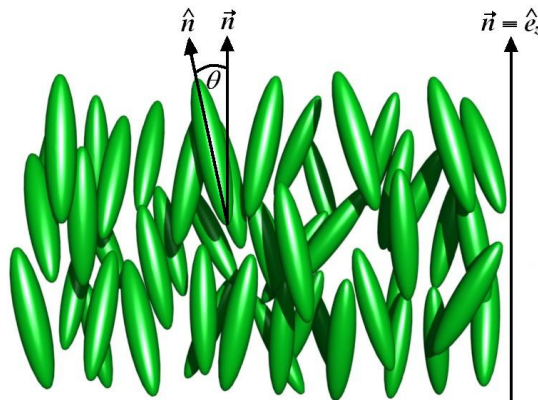


Fig. 4.1 – Representação esquemática do sistema nemático e do sistema de coordenadas adotado para o cálculo do parâmetro de ordem microscópico. A direção do *grão* é definida pela direção em que aponta seu eixo de simetria ($\vec{\mathbf{n}}$). O diretor ($\hat{\mathbf{n}}$) é escolhido como sendo paralelo à direção do eixo z ($\hat{\mathbf{e}}_z$) fazendo com que θ coincida com o ângulo relativo entre $\hat{\mathbf{n}}$ e $\vec{\mathbf{n}}$.

Uma distribuição que satisfaz estas condições resulta nos parâmetros de ordem:

$$Q = \langle P_l(\cos \theta) \rangle = \int d\Omega f(\theta) P_l(\cos \theta), \quad (4.1)$$

$$\int d\Omega f(\theta) = 1, \quad (4.2)$$

que são chamados de *parâmetros de ordem orientacionais dos polinômios de Legendre* $P_l(\cos \theta)$ — eles medem o alinhamento médio dos eixos dos *grãos* ao longo da direção \hat{e}_z , que foi definida como a direção do diretor. Devido a condição (a), apenas os polinômios com l par devem ser considerados. Assim, conhecendo a distribuição $f(\theta)$ pode-se calcular todos os parâmetros de ordem $\langle P_l(\cos \theta) \rangle$. O mais importante e conhecido parâmetro de ordem dos CLNs foi introduzido por Tsvetkov em 1942^[24] e corresponde ao termo de quadrupolo ($l = 2$) da Eq. (4.1), isto é:

$$Q = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \int d\Omega f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right). \quad (4.3)$$

Esta expressão diz que quando os *grãos* estão totalmente orientados na direção do diretor então $Q = 1$, *i.e.* se $f(\theta) \rightarrow \infty$ quando $\theta \rightarrow 0$ ou π então $Q \rightarrow 1$. Se, por outro lado, a orientação dos *grãos* for totalmente randômica, o que corresponde à uma distribuição f independente de θ e à uma fase isotrópica, então $Q = 0$.

4.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

As diferenças mais importantes entre as propriedades físicas de um CLN em sua fase isotrópica e em sua mesofase nemática aparecem nas medidas de todas as suas propriedades macroscópicas tensoriais, tais como: a *susceptibilidade magnética* (χ), *permissividade elétrica* (ϵ), *índice de refração* (n). Qualquer uma destas propriedades pode ser usada para se definir um parâmetro de ordem macroscópico. Por conveniência, o parâmetro de ordem será definido em termos do *tensor susceptibilidade magnética* (χ).

A relação entre o momento magnético \vec{M} (por unidade de volume) e o campo macroscópico \vec{H} é dada por:

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta, \quad (4.4)$$

onde α e β representam x , y e z , $\chi_{\alpha\beta}$ são as componentes do tensor χ . Quando \vec{H} é estático o tensor χ é simétrico, *i.e.* $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$. Com o diretor paralelo à direção \hat{e}_z , na fase nemática o tensor χ pode ser escrito como:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

χ_{\parallel} e χ_{\perp} são as componentes da susceptibilidade magnética paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente.

Por sua vez, na fase isotrópica ele tem a seguinte forma:

$$\chi_{\text{iso}} = \bar{\chi} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

onde,

$$\bar{\chi} \equiv \frac{1}{3} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$$

decorre do fato de que na fase isotrópica o valor de χ é dado pela média ($\bar{\chi}$) dos valores exibidos na fase anisotrópica (mesofase nemática).

O tensor parâmetro de ordem macroscópico pode ser definido como a parte anisotrópica do tensor χ , ou seja:

$$\mathbf{Q} = \bar{Q} (\chi - \chi_{\text{iso}}), \quad (4.7)$$

onde \bar{Q} é uma constante de normalização usualmente escolhida de forma que a condição $Q_{\gamma\gamma} = 1$, seja satisfeita na situação em que os *grãos* estão totalmente orientados paralelamente ao diretor.

Substituindo as Eqs. (4.5) e (4.6) na Eq. (4.7), com um pouco de álgebra obtém-se que:

$$\mathbf{Q} = \bar{Q} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

A *anisotropia da susceptibilidade magnética* $\Delta\chi$ é definida como:

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}. \quad (4.9)$$

Das Eqs. (4.8) e (4.9) define-se o *parâmetro de ordem escalar* (S):

$$S = \bar{Q} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \equiv \frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{\max}}. \quad (4.10)$$

$\bar{Q} \equiv 1/\Delta\chi_{\max}$, onde $\Delta\chi_{\max}$ é o valor máximo da anisotropia da susceptibilidade magnética, valor que é obtido quando há o completo alinhamento dos *grãos*. A princípio $\Delta\chi_{\max}$ é uma constante que pode ser medida na fase cristalina.

Com as Eqs. (4.7), (4.8) e (4.10) pode-se escrever o parâmetro de ordem macroscópico como:

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{\Delta\chi_{\max}} (\boldsymbol{\chi} - \boldsymbol{\chi}_{\text{iso}}) = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

4.3 Relação Entre os Parâmetros de Ordem Microscópico e Macroscópico

Quando os *grãos* são aproximadamente rígidos é possível encontrar uma conexão simples entre o tensor macroscópico \mathbf{Q} e as quantidades microscópicas que definem os parâmetros de ordem microscópicos \mathbf{Q}^M . Assim como \mathbf{Q} , \mathbf{Q}^M também é um tensor simétrico de traço nulo e pode ser tomado no eixo principal. Dado que as relações entre algumas propriedades macroscópicas e suas correspondentes propriedades microscópicas não são bem esclarecidas, apenas em alguns casos especiais tal conexão pode ser firmemente estabelecida. Este foi o motivo da escolha da susceptibilidade magnética para se definir \mathbf{Q} . O magnetismo dos *grãos* é tão pequeno que a interação entre seus momentos de dipolo magnético pode ser desprezada. Consequentemente, o campo interno da amostra pode ser tomado como o campo macroscópico externo facilitando a interpretação microscópica de \mathbf{Q} , pois, neste caso, a resposta anisotrópica do sistema deve-se unicamente à orientação dos *grãos*.

No modelo de *grãos* rígidos, a relação entre \mathbf{Q} e \mathbf{Q}^M pode ser obtida considerando que a parte anisotrópica do tensor susceptibilidade magnética deve ser proporcional ao \mathbf{Q}^M

$$\boldsymbol{\chi} - \boldsymbol{\chi}_{\text{iso}} = N\Delta\chi_0^M \mathbf{Q}^M. \quad (4.12)$$

N é a densidade do número de partículas e $\Delta\chi_0^M$ é a anisotropia da susceptibilidade magnética do *grão*. Por definição, tem-se que $\Delta\chi_{\max} = N\Delta\chi_0^M$, isto é,

$\Delta\chi_{\max}$ deve resultar da combinação das N anisotropias microscópicas somadas. Portanto,

$$\mathbf{Q}^M = \frac{1}{\Delta\chi_{\max}} (\boldsymbol{\chi} - \boldsymbol{\chi}_{\text{iso}}). \quad (4.13)$$

Ou seja, comparando a Eq. (4.11) com a Eq. (4.13) e recordando a Eq. (4.3), obtém-se as seguintes relações entre os parâmetros de ordem microscópico e macroscópico:

$$\mathbf{Q}^M = \mathbf{Q}; \quad (4.14)$$

$$S = \frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{\max}} = \langle P_2(\cos\theta) \rangle. \quad (4.15)$$

As Eqs. (4.14) e (4.15) são válidas apenas para susceptibilidade magnética de um sistema do qual os *grãos* podem ser considerados rígidos.

Quando se define o parâmetro de ordem macroscópico a partir de outras grandezas, como $\boldsymbol{\epsilon}$ e \mathbf{n} , sua conexão com o parâmetro de ordem microscópico não será tão simples quanto as obtidas com $\boldsymbol{\chi}$. Ocorre que, diferentemente de $\boldsymbol{\chi}$, estas grandezas são influenciadas pela polarizabilidade interna da amostra e, conseqüentemente, suas variações não dependerão somente das mudanças na orientação média dos *grãos*. Por outro lado, a partir delas também se pode definir anisotropias que são diferentes de zero com o sistema ordenado e que se anulam na fase isotrópica, ou seja, a ordem microscópica do sistema é um fator determinante para estas anisotropias. Considerando que as contribuições devido à polarizabilidade aparecem como termos de segunda ordem tem-se as seguintes relações:

$$S \cong \frac{\Delta\epsilon}{\Delta\epsilon_{\max}} = \frac{1}{\Delta\epsilon_{\max}} (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}); \quad (4.16)$$

$$S \cong \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} = \frac{1}{\Delta n_{\max}} (n_{\parallel} - n_{\perp}), \quad (4.17)$$

onde $\Delta\epsilon$ é a *anisotropia da permissividade elétrica* e Δn é a *birrefringência*. As demais grandezas seguem as mesmas definições daquelas usadas para $\Delta\chi$.

Capítulo 5

Universalidade Nemática

5.1 Introdução

As anisotropias observadas na matéria estão entre aquelas propriedades que freqüentemente desafiam o entendimento científico da natureza. Até mesmo fluidos exibem anisotropias, sendo os CLNs os fluidos mais simples apresentando tais propriedades. O comportamento anisotrópico dos CLNs pode ser observado em suas propriedades térmicas (condutividade e difusividade), eletromagnéticas (susceptibilidade magnética, índice de refração, etc.) e mecânicas (elasticidade, viscosidade, etc.), e todas estas propriedades dependem do grau de alinhamento dos *grãos nemáticos* anisotrópicos. Desde os primeiros modelos para a mesofase nemática considera-se explicitamente que este alinhamento ocorre devido às interações anisotrópicas destes *grãos*^[1,2,25]. Sejam elas repulsivas, como no modelo de Onsager onde se assume interações estéricas entre *grãos cilíndricos*, ou atrativas, como no modelo de Maier-Saupe que assume interações com simetria cilíndrica, dado que se considera o mesmo tipo de interação para todos os CLNs, os modelos devem levar a algum tipo de universalidade para estes materiais. O modelo de Maier-Saupe, por exemplo, conclui que o parâmetro de ordem é universal^[1,2,25]. Por outro lado, como estes modelos foram criados para descrever a fenomenologia da mesofase nemática na região da transição nemático-isotrópica (NI), *a priori*, estas universalidades estariam restritas à tal região. O uso destes modelos na descrição da fenomenologia nas proximidades da transição nemático-cristalina (NC), por exemplo, nunca foi considerado^[1,2,25].

Enquanto que a forma elipsoidal dos *grãos nemáticos* pode ser con-

siderada universal, o comportamento das propriedades macroscópicas observadas em diferentes compostos parece não ser (**Fig. 5.1**). Por exemplo, os compostos MBBA e PAA (nomes científicos definidos na **Tab. A.1**) são CLNs semelhantes, *i.e.* líquidos formados por moléculas alongadas que apresentam uma mesofase nemática delimitada pelas mesmas fases (CLNs Tipo 1). Entretanto, os intervalos de temperatura em que aparecem suas mesofases nemáticas são completamente diferentes — a mesofase de nemática do MBBA é encontrada no intervalo que vai dos 19 °C aos 45 °C^[26], enquanto que a do PAA aparece entre os 118 °C e os 135 °C^[26]. Os módulos das propriedades físicas também são diferentes; a viscosidade do MBBA, por exemplo, é por volta de 10 vezes maior que a do PAA^[27]. Naturalmente, estas particularidades surgem devido aos diferentes tamanhos e potenciais de interação das moléculas.

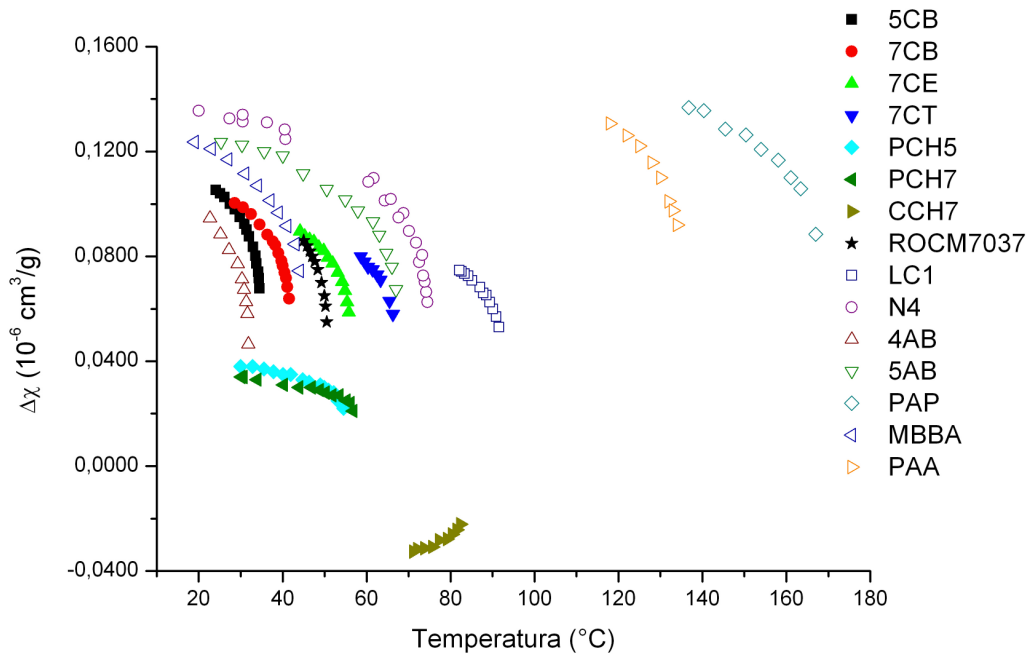


Fig. 5.1 – Anisotropia da susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) de CLNs Tipo 1. Observa-se que cada CLN possui sua mesofase nemática ocorrendo em um dado intervalo de temperatura. Além disso, nota-se que os valores de $\Delta\chi$ também aparecem em intervalos característicos para cada composto. O objetivo deste trabalho é mostrar como e porque estas diferenças podem ser eliminadas. O nome científico destes compostos são dados na **Tab. A.1**. As referências de onde foram obtidos estes dados experimentais são mostrados na **Tab. A.2**.

Sintetizando, a clássica forma elipsoidal das moléculas dos CLNs é equivalente para muitos compostos, portanto, salvo particularidades como o tamanho das moléculas, intensidade e alcance do potencial intermolecular, todos os *grãos nemáticos* são essencialmente os mesmos. Por definição, o parâmetro de ordem é uma medida do grau de alinhamento destes *grãos*, ou seja, trata-se de uma grandeza basicamente geométrica e termodinâmica, independente de qualquer aspecto particular dos materiais. Conseqüentemente, espera-se que sinais desta forma geométrica comum (universal) sejam encontrados em todas as propriedades anisotrópicas dos CLNs — algo universal deve estar presente na vasta gama de dados experimentais relacionados com o parâmetro de ordem destes materiais. Neste capítulo estabelecer-se-á uma base teórica para estas idéias, uma base que permitirá a generalização do *approach* usado para se encontrar as universalidades das propriedades físicas da mesofase nemática. Analisando os dados experimentais de diversos CLNs demonstrar-se-á o caráter universal desta mesofase e, por fim, demonstrar-se-á a conexão das universalidades com a geometria universal dos *grãos nemáticos*.

5.2 Um Modelo Microscópico

Como é bem estabelecido, mesmo uma pequena diferença na estrutura química das moléculas de dois compostos pode dar às suas propriedades macroscópicas comportamentos completamente dispares^[28]. Os CLNs não fogem a regra e, portanto, se há algum comportamento universal nas propriedades da mesofase nemática, então deve existir uma maneira de remover as particularidades dos compostos tornando visíveis aquelas propriedades que caracterizam a mesofase.

Considere que a hamiltoniana que descreve o estado nemático pode ser escrita como,

$$H = \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m} + \frac{L_{\alpha}^2}{2I} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}), \quad (5.1)$$

onde α e β representam todos os *grãos* da amostra, m e I são a massa e momento de inércia do *grão*, respectivamente; p_{α} é o momento linear do centro massa e L_{α} é o momento angular do *grão* α , $r_{\alpha\beta} \equiv r_{\beta} - r_{\alpha}$ e $\nu_{\alpha\beta}$ dão, respectivamente, a distância e a orientação relativa entre os *grãos* α e β . U é o potencial de

interação intermolecular. Naturalmente, mesmo considerando sua generalidade, esta hamiltoniana representa uma simplificação do real estado de nemático. De qualquer modo, ela é geral o suficiente para sustentar as idéias discutidas a seguir.

No ensemble canônico^[25], o valor esperado de uma propriedade física anisotrópica ξ é dado por,

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int D[p]D[L]D[r]D[\nu]\xi \exp\left[-\frac{H}{k_B T}\right]}{\int D[p]D[L]D[r]D[\nu] \exp\left[-\frac{H}{k_B T}\right]}. \quad (5.2)$$

$D[p]$, $D[L]$, $D[r]$ e $D[\nu]$ representam a notação usual para a soma sobre o momento, momento angular, posição e orientação de todas as moléculas, respectivamente. As anisotropias devem depender apenas das coordenadas dos *grãos*, ou seja, $\xi = \xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$. Portanto, da Eq. (5.1) na Eq. (5.2) verifica-se que as integrais sobre os momentos cancelam-se restando:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int D[r]D[\nu]\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \exp\left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}{\int D[r]D[\nu] \exp\left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}. \quad (5.3)$$

Para separar as propriedades características dos compostos daquelas propriedades que caracterizam a mesofase nemática, assumir-se-á que tanto $\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ quanto $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ podem ser fatorados como segue:

$$\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_\xi \phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}); \quad (5.4)$$

$$U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_U \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}). \quad (5.5)$$

Nestas equações os primeiros termos, I_ξ e I_U , expressam as propriedades particulares do CLN; são independentes da posição e serão chamados de intensidade de ξ e intensidade de U , respectivamente. Os outros termos, ϕ_N e Φ_N , são funções que expressam propriedades comuns a todos CLNs e são chamadas de funções universais da mesofase nemática. Substituindo estas relações na Eq. (5.3) obtém-se:

$$\bar{\xi}_N(t_N) \equiv \frac{\langle \xi \rangle}{I_\xi} = \frac{\int D[r]D[\nu]\phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \exp\left[-\frac{I_U \sum_{\alpha\neq\beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}{\int D[r]D[\nu] \exp\left[-\frac{I_U \sum_{\alpha\neq\beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}. \quad (5.6)$$

Esta relação possui a seguinte propriedade: a definição de uma escala de temperatura que depende da intensidade do potencial intermolecular, isto é, $t_N \propto T/I_U$, faz com que todas as variáveis que caracterizam um determinado composto sejam eliminadas do lado direito da equação. Tal fato mostra que a curva da propriedade macroscópica $\langle \xi \rangle$ normalizada por sua intensidade I_ξ resulta numa função $\bar{\xi}_N(t_N)$ que é independente das particularidades de um composto — $\bar{\xi}_N(t_N)$ expressa, portanto, uma propriedade característica e universal da mesofase nemática. Resumindo, considerando que uma dada propriedade microscópica anisotrópica ξ e o potencial intermolecular U de um dado CLN podem ser fatorados como nas Eqs. (5.4) e (5.5), verifica-se que as grandezas que caracterizam um determinado composto (I_ξ e I_U) podem ser canceladas por meio de uma normalização de $\langle \xi \rangle$ e com a definição de uma escala de temperatura t_N dependente da intensidade do potencial I_U . Como resultado obtém-se uma expressão universal $\bar{\xi}_N(t_N)$ para esta propriedade. A maneira de se mostrar essas universalidades nos dados experimentais segue deste raciocínio.

Recentemente foi demonstrado a existência destas universalidades nos dados experimentais dos CLNs Tipo 1^[29–36]. O *approach* que foi utilizado segue o raciocínio exposto aqui. Deve-se chamar a atenção para o fato de que os resultados mostrados aqui não estão restritos a este tipo de CLNs; de fato as hipóteses centrais do raciocínio estão nas Eqs. (5.4) e (5.5), portanto, tais universalidades devem ser observadas sempre que elas possam ser usadas. Ou seja, as idéias e resultados expostos aqui permitem a generalização do *approach* utilizado até aqui. Este é o tema da próxima seção.

5.3 A Escala Nemática de Temperatura

O primeiro estudo indicando a existência de um comportamento universal global nas propriedades físicas da mesofase nemática aparece nos trabalhos de Simões e Domiciano^[29–31]. Interessados em verificar as universalidades previstas para as razões entre os coeficientes de Miesowicz, eles compararam os dados experimentais de diferentes CLNs e obtiveram que estes dados dispõem-se ao longo de curvas universais que cobrem todo o intervalo de temperatura da mesofase nemática. De acordo com os resultados mostrados na seção anterior, um ponto fundamental para se verificar um comportamento universal nas propriedades dos

CLNs é a definição de uma escala de temperatura diretamente conectada com a intensidade do potencial intermolecular; este é o papel desempenhado pela escala de temperatura introduzida por Simões e Domiciano em seus trabalhos — *a escala nemática de temperatura*^[29-31].

Simões e Domiciano definiram a escala nemática de temperatura tomando como pontos fixos as temperaturas T_{NC} e T_{NI} , ou seja, as temperaturas das transições de fase que delimitam a mesofase nemática dos CLNs do Tipo 1. Foi esta escala de temperatura que possibilitou que comparassem os dados de diversos CLNs e demonstrassem o comportamento universal. Da seção anterior, sabe-se que a escala da temperatura que revelaria as universalidades deve possuir alguma conexão com a intensidade do potencial intermolecular. Por sua vez, esta intensidade deve ser determinante para o intervalo de temperatura em que a mesofase nemática do CLN aparece. Assim, como Simões e Domiciano definiram a temperatura nemática a partir das transições de fase que delimitam a mesofase nemática, certamente esta escala está ligada com a intensidade do potencial intermolecular. Este raciocínio conduz à uma generalização para a escala nemática de temperatura; ela passa a ser uma escala definida a partir das temperaturas das transições de fase que delimitam a mesofase nemática, não importando quais sejam elas.

Para os CLNs de cujos dados serão estudados ao longo deste trabalho a relação entre a temperatura nemática (t_N) e a temperatura Kelvin (T) pode ser escrita como:

$$t_N = \frac{T - T^*}{T_{NI} - T^*}, \quad (5.7)$$

onde T^* representa a temperatura da transição de fase que delimita a mesofase nemática a baixa temperatura. Note que, assim definida, a temperatura nemática assume o valor $t_N = 0$ quando $T = T^*$ e assume o valor $t_N = 1$ quando $T = T_{NI}$. Por se tratar de diferenças de temperaturas, de fato, pode-se usar a mesma expressão para as temperaturas dadas na escala Celsius ou Kelvin.

Definida a temperatura nemática ainda falta um segundo passo para se mostrar as universalidades: encontrar uma maneira de se eliminar aquele fator que dá às propriedades dos CLNs seus valores característicos. Conforme indica a Eq. (5.6), isto pode ser feito com uma normalização da propriedade física à uma dada temperatura nemática, $t_N = 0$ por exemplo. Na próxima seção serão

mostrados os resultados do uso da temperatura nemática e da normalização dos dados experimentais, em $t_N = 0$, no estudo de diversas propriedades dos três tipos de CLNs definidos na **Seção 3.3**.

5.4 Verificação Experimental das Universalidades

Na presente seção serão apresentados os resultados de um estudo feito com os dados experimentais 32 CLNs (25 compostos puros e 7 misturas) que foram medidos por diferentes pesquisadores em diferentes épocas. Informações sobre a origem dos dados e compostos são mostradas no **Apêndice A**. O comportamento universal da mesofase nemática será analisado a partir dos dados de $\Delta\chi$, $\Delta\epsilon$ e Δn , grandezas que, conforme foi mostrado na **Seção 4.3**, podem ser consideradas diretamente proporcionais ao parâmetro de ordem.

5.4.1 Universalidade das Propriedades dos CLNs Tipo 1

Nas **Figs. 5.2, 5.3 e 5.4** são mostrados os resultados do estudo feito com dados experimentais de CLNs Tipo 1^[34–36] (**Subseção 3.3.1**). As abreviaturas utilizadas e os nomes científicos dos compostos são mostrados na **Tab. A.1**. As temperaturas de transição de fase e as referências dos trabalhos de onde foram obtidos os dados experimentais são mostradas nas **Tab. A.2, A.3 e A.4**.

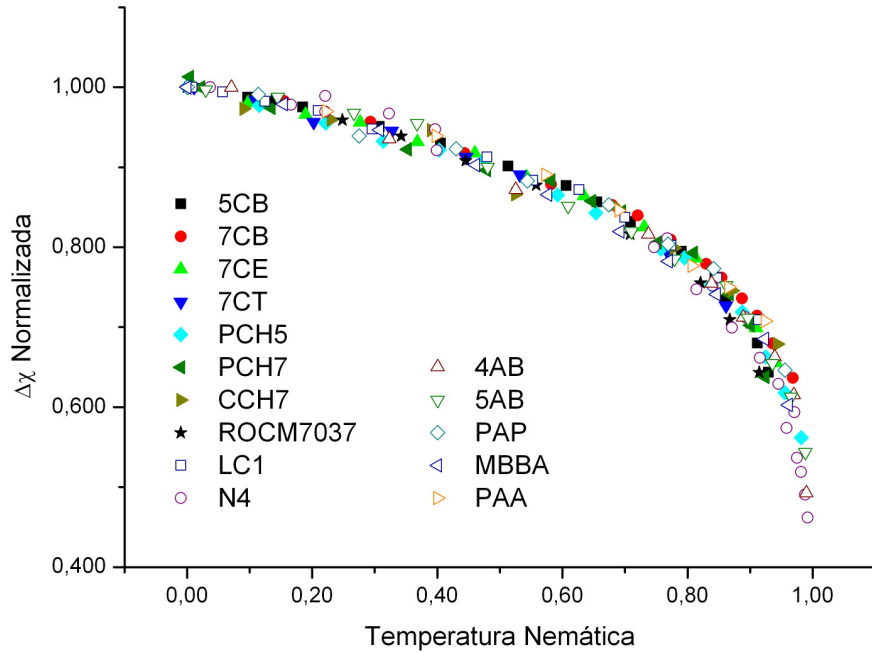


Fig. 5.2 – Análise dos dados experimentais da anisotropia da susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) de diversos CLNs Tipo 1 (*Subseção 3.3.1*). Os dados experimentais mostrados na **Fig. 5.1** foram re-escalados segundo o método descrito na *Seção 5.3* e, conforme foi mostrado na *Seção 4.3*, eles são uma medida macroscópica do parâmetro de ordem dos CLNs. Quando re-escalados, a distribuição dos pontos experimentais implica num comportamento universal para o parâmetro de ordem — os dados dos diferentes CLNs distribuem-se ao longo de uma curva que cobre todo o intervalo de temperatura da mesofase nemática, *i.e.* uma curva que inicia em $t_N = 0$ e termina em $t_N \approx 1$. Este resultado é um grande exemplo das idéias discutidas neste trabalho. O nome científico destes compostos são dados na **Tab. A.1**. As temperaturas das transições de fase e as referências de onde foram obtidos os dados experimentais são mostrados na **Tab. A.2**.

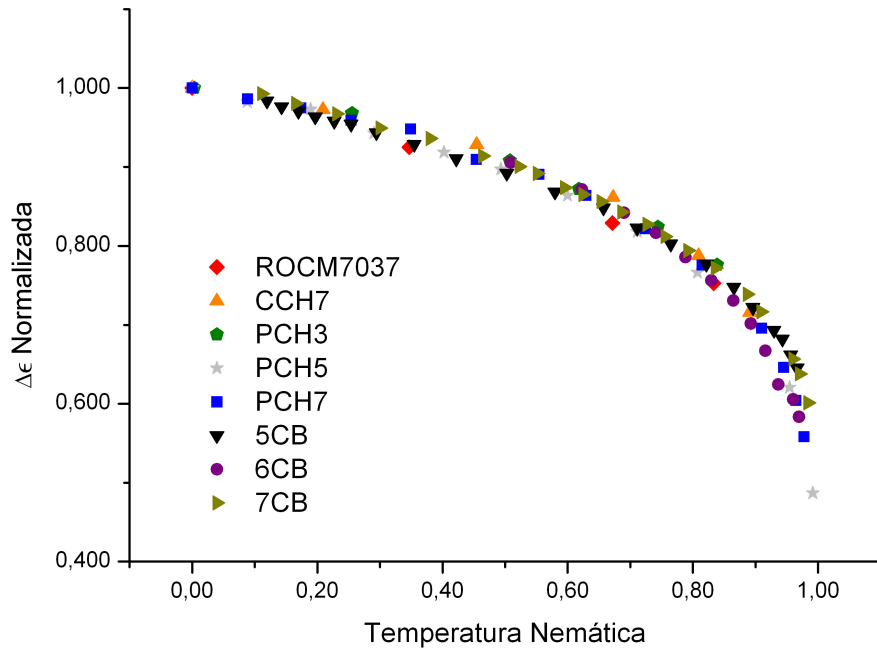


Fig. 5.3 – Comportamento universal da anisotropia da permissividade elétrica ($\Delta\epsilon$) de CLNs Tipo 1. Do mesmo modo que a anisotropia da susceptibilidade magnética (**Fig. 5.2**) $\Delta\epsilon$ também exibe um comportamento universal ao longo de toda a mesofase nemática. O nome científico destes compostos são dados na **Tab. A.1**. As temperaturas das transições de fase e as referências de onde foram obtidos os dados experimentais são dados na **Tab. A.3**.

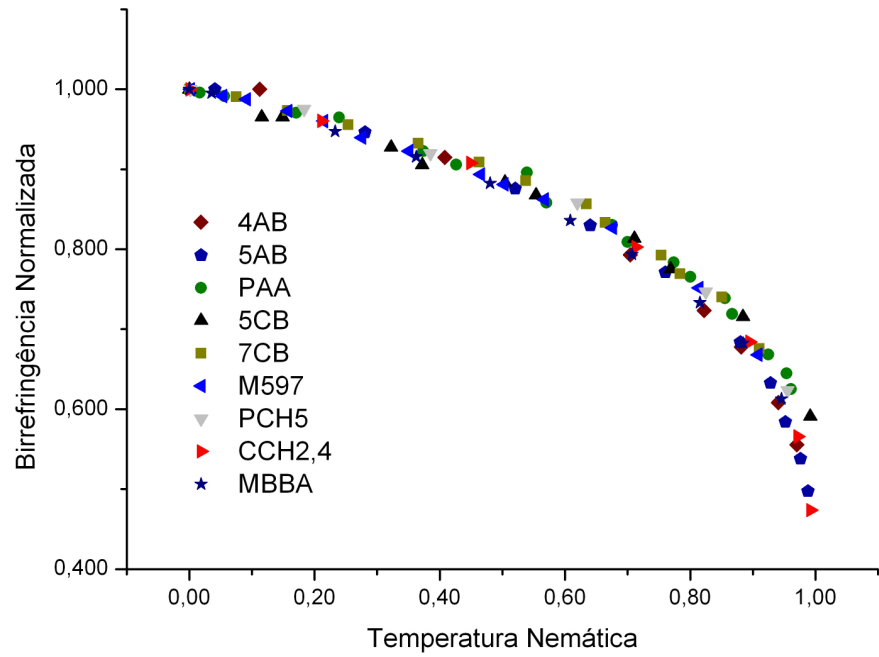


Fig. 5.4 – Comportamento universal da birrefringência (Δn) dos CLNs Tipo 1. Quando sujeitos ao mesmo tratamento usado nos dados das anisotropias da susceptibilidade magnética (**Fig. 5.2**) e da permissividade elétrica (**Fig. 5.3**), os dados de Δn também demonstram um comportamento universal que cobre todo o intervalo de temperatura da mesofase nemática. O nome científico dos compostos são dados na **Tab. A.1**. As temperaturas das transições de fase e as referências de onde foram obtidos os dados experimentais são dados na **Tab. A.4**.

Os resultados apresentados nestas figuras confirmam idéias discutidas nas seções anteriores; o uso da escala nemática de temperatura e a regularização dos dados experimentais das propriedades físicas macroscópicas fazem com que os compostos percam sua individualidade e um comportamento universal que se dá ao longo de toda a mesofase nemática é obtido.

5.4.2 Universalidade das Propriedades dos CLNs Tipo 2

Conforme foi visto na *Seção 5.2*, o comportamento universal da mesofase nemática não deve se restringir aos CLNs Tipo 1. Para confirmar esta idéia foram colecionados os dados experimentais de CLNs Tipo 2 (*Subseção 3.3.2*). Os resultados obtidos com a análise destes dados são mostrados nas *Figs. 5.5 e 5.6*.

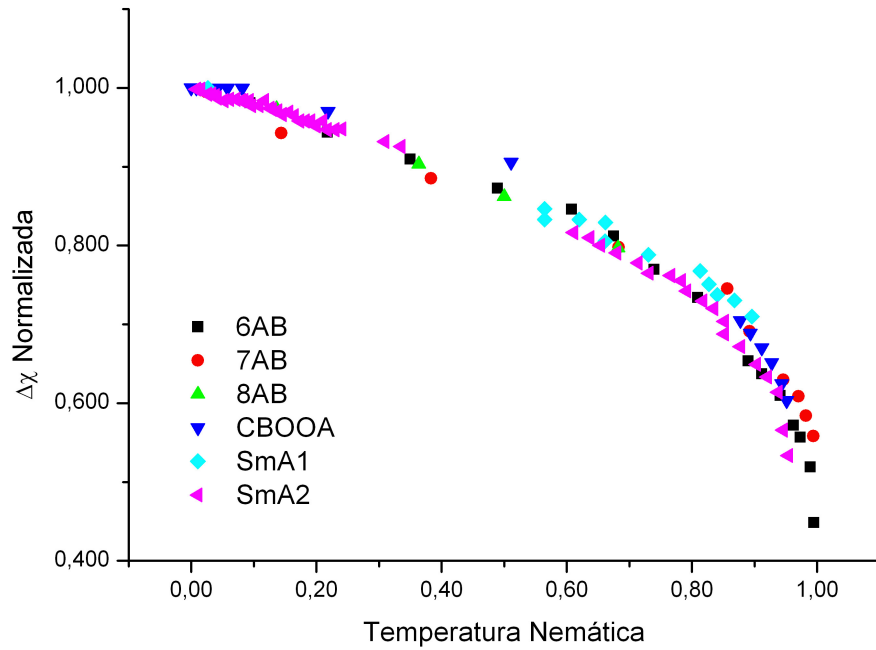


Fig. 5.5 – Análise dos dados experimentais da anisotropia da susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) de diversos CLNs Tipo 2 (*Subseção 3.3.2*). Estes dados foram re-escalados tal como os dados mostrados na **Fig. 5.2**. O número de cristais líquidos nemáticos usados neste estudo é menor que os mostrados na **Fig. 5.2** fazendo com que a flutuação dos pontos fique mais visível. Mesmo assim pode-se inferir um comportamento universal global para estes materiais. O nome científico destes compostos são dados na **Tab. A.1**. As temperaturas das transições de fase e as referências de onde foram obtidos os dados experimentais são dados na **Tab. A.5**.

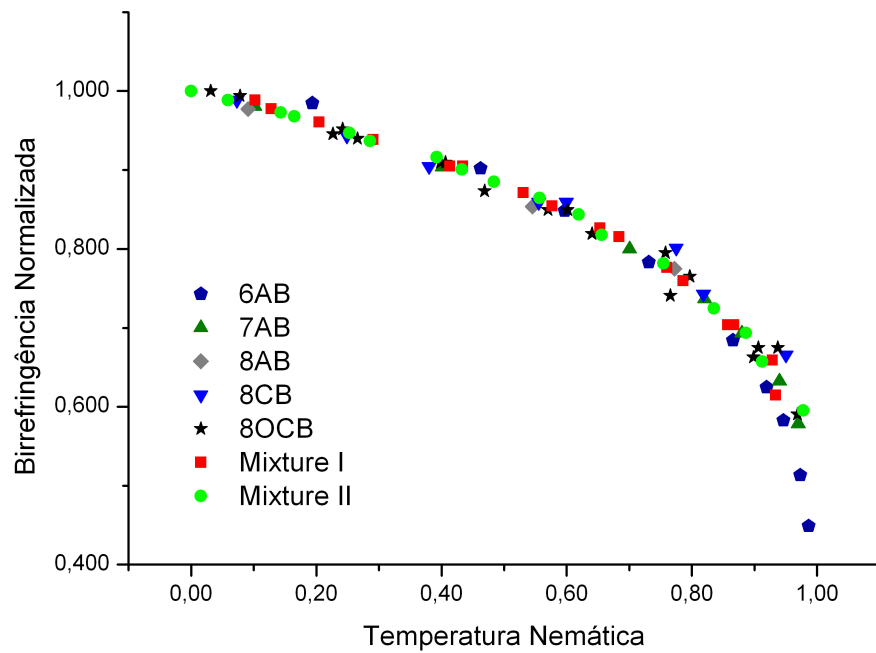


Fig. 5.6 – Comportamento universal da birrefringência (Δn) de CLNs Tipo 2. Com um número maior de dados experimentais e como as medidas de birrefringência são mais precisas, verifica-se que a flutuação dos pontos experimentais é menor. Nesta figura o comportamento universal deste tipo de CLN é vista de forma bem clara. O nome científico dos compostos são dados na **Tab. A.1**. As temperaturas das transições de fase e as referências de onde foram obtidos os dados experimentais são dados na **Tab. A.6**.

Nota-se que há uma razoável flutuação nos pontos experimentais mostrados na **Fig. 5.5**. São vários os fatores que fazem com que estas flutuações sejam mais evidentes que as que ocorrem na **Fig. 5.2**. Em primeiro lugar o número de compostos é bem menor; enquanto que para se obter os resultados mostrados na **Fig. 5.2** foram analisados os dados de 15 compostos, a **Fig. 5.5** mostra o resultado da análise dos dados de 6 compostos. Além disso, os gráficos de Achard *et. al*^[37], de onde foram obtidos os dados do CBOOA, SmA1 e SmA2, apresentaram alguns problemas de escala; dentro do mesmo gráfico eles apresentam um ‘close’ da região da transição NS_A e notou-se que há uma discrepância entre as escalas destes gráficos. Tal fato pode ter causado erros adicionais. Achard *et. al* fizeram poucas medidas longe das regiões das transições de fase, sendo esta a origem daquela região com poucos dados experimentais e que acentua o efeito de flutuação. Mesmo com estas flutuações nota-se que os dados dispõem-se ao longo de uma curva muito parecida com aquela seguida pelos dados mostrados na subseção anterior.

A universalidade é confirmada pelos dados de birrefringência (**Fig. 5.6**); estas medidas dão origem a uma curva com pouca flutuação que somada ao resultado obtido com $\Delta\chi$ permite a afirmação de que a curva do parâmetro de ordem dos CLNs Tipo 2 é universal. Isto mostra que as idéias discutidas na **Seção 5.2** também são válidas para os CLNs Tipo 2.

5.4.3 Universalidade das Propriedades dos CLNs Tipo 3

Aqui as universalidades são investigadas em meio aos dados experimentais de CLNs Tipo 3 (**Subseção 3.3.3**). Os resultados obtidos são mostrados nas **Figs. 5.7 e 5.8**.

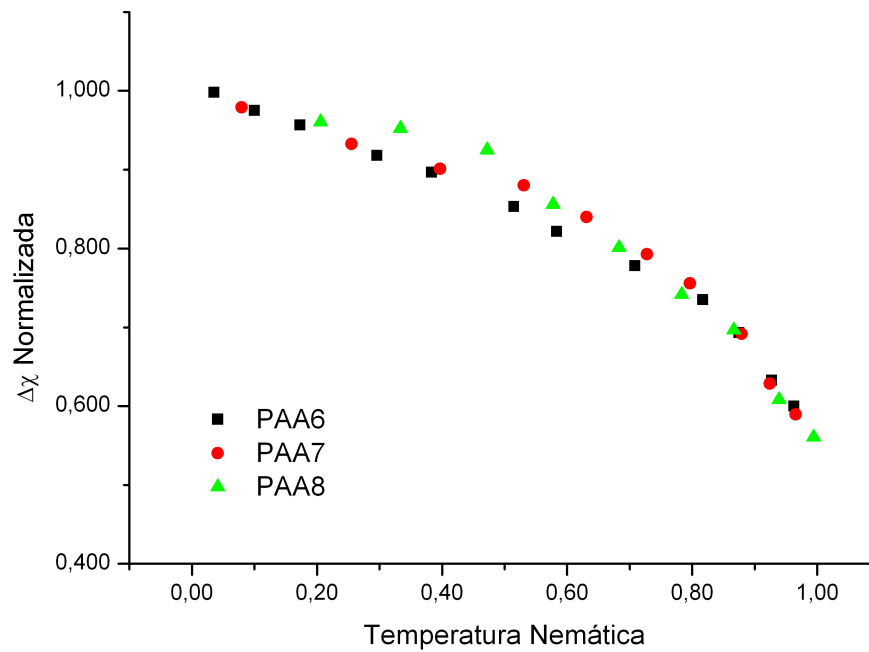


Fig. 5.7 – Análise dos dados experimentais da anisotropia da susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) de diversos CLNs Tipo 3 (*Subseção 3.3.3*). Estes dados foram re-escalados tal como os dados mostrados na **Fig. 5.2**. Com os dados de apenas 3 compostos as flutuações ficaram ainda mais evidentes. Mesmo assim a curva sugere um comportamento universal tal como o procurado. O nome científico destes compostos são dados na **Tab. A.1**. As temperaturas das transições de fase e as referências de onde foram obtidos os dados experimentais são dados na **Tab. A.7**.

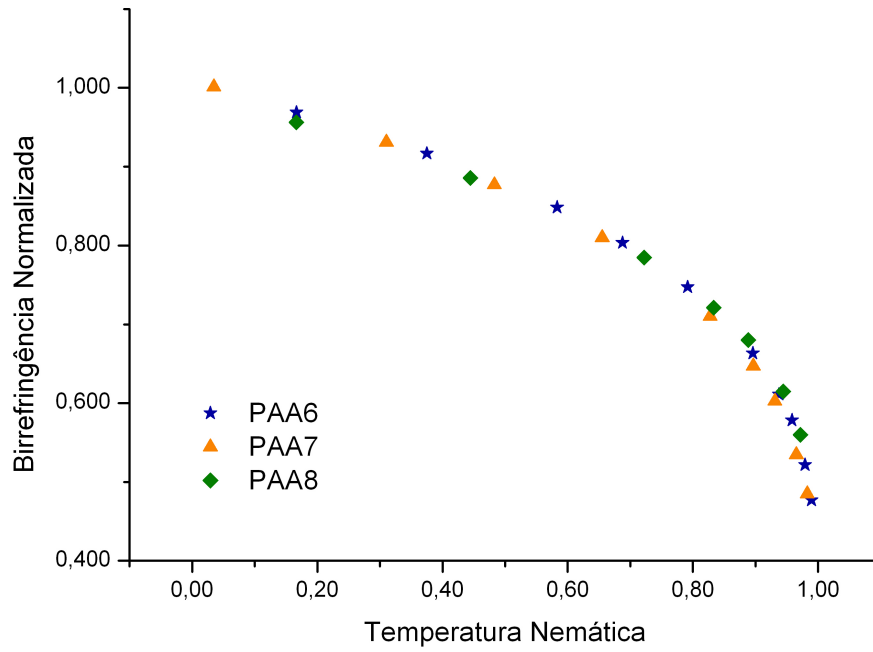


Fig. 5.8 – Comportamento universal da birrefringência (Δn) de CLNs Tipo 3. Novamente os dados de Δn levam a uma curva mais homogênea, caracterizando muito bem uma curva universal. O nome científico dos compostos são dados na **Tab. A.1**. As temperaturas das transições de fase e as referências de onde foram obtidos os dados experimentais são dados na **Tab. A.8**.

Mesmo que o número de compostos utilizados na análise seja reduzido, somando os resultados mostrados nas duas figuras pode-se dizer que existe um comportamento universal ao longo de toda a mesofase nemática. Assim como os outros resultados, há flutuações nos pontos experimentais. Entretanto, dentro de um erro de 5% nos valores das anisotropias já se pode dizer que os dados seguem a mesma curva.

5.4.4 O Comportamento Universal do Parâmetro de Ordem

Até agora foram mostradas as universalidades das propriedades físicas da mesofase nemática analisando-se, separadamente, tanto os dados dos diferentes tipos de CLNs quanto os dados de diferentes propriedades anisotrópicas. Continuando esta análise, aqui todas estas curvas serão comparadas. Inicialmente mostra-se a superposição das curvas de uma mesma propriedade física, **Figs. 5.9** e **Figs. 5.10**, e depois a superposição das duas figuras resultantes, **Fig. 5.11**.

Os resultados mostrados nestas figuras expandem a validade das universalidades da mesofase nemática; elas mostram que o parâmetro de ordem, dos três tipos de CLNs dos quais os dados foram analisados, possui uma curva única e universal que cobre todo o intervalo de temperatura da mesofase nemática. Apesar deste resultado, é interessante ressaltar que existem mesofases nemáticas das quais o parâmetro de ordem não será descrito pela curva seguida pelos CLNs analisados aqui — o parâmetro de ordem de uma mesofase nemática reentrante é um bom exemplo^[20,22]. Quer dizer, de fato existem mesofases nemáticas em que a curva do parâmetro de ordem não será a mesma que a exposta na **Fig. 5.11**, mesmo assim, de acordo com as idéias expostas na **Seção 5.2**, se as propriedades físicas e o potencial intermolecular puderem ser fatorados como nas Eqs. (5.4) e (5.5), então deve existir uma variação do *approach* discutido na **Seção 5.3** que permite encontrar universalidades semelhantes às mostradas aqui. As diferentes curvas do parâmetro de ordem das diferentes fases nemáticas aparecerão, provavelmente, devido às diferenças entre as funções ϕ_N e Φ_N destas mesofases.

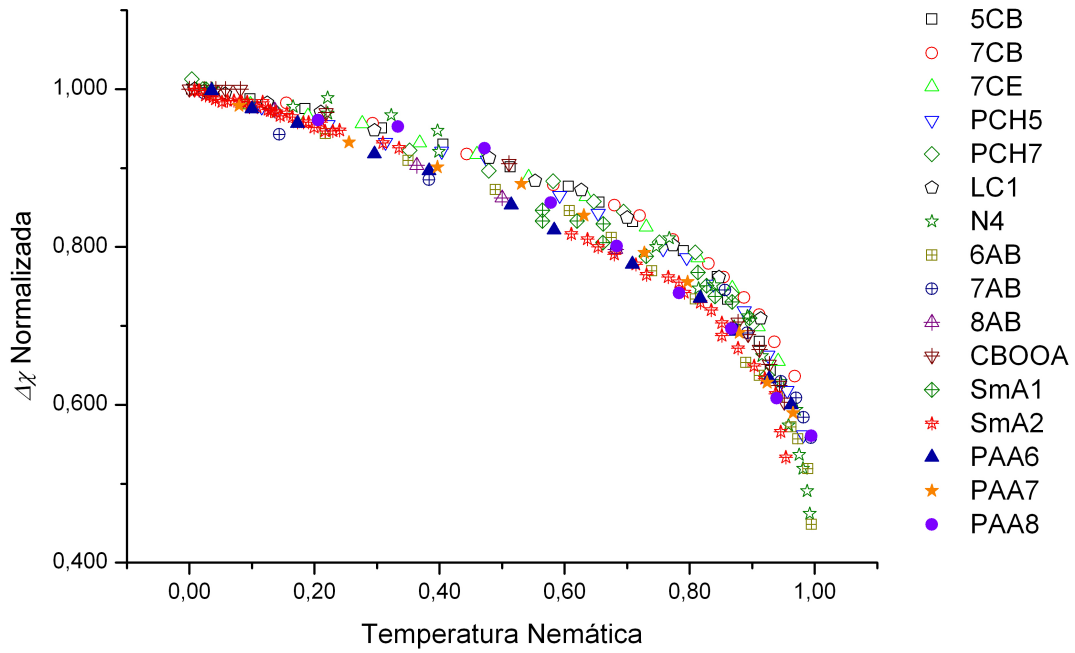


Fig. 5.9 – Superposição das curvas da susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) mostradas nas **Figs. 5.2** (símbolos abertos), **5.5** (símbolos com um “+” no centro) e **5.7** (símbolos sólidos). Foram excluídos alguns dados experimentais da **Fig. 5.2** para que a figura não ficasse sobrecarregada de dados de CLNs Tipo 1. Parece haver um certo desacordo entre estas curvas; as curvas dos CLNs de diagramas de fase diferentes dispõem-se em sua maior parte em regiões diferentes. Entretanto, é importante notar que a variância entre estes pontos é bem pequena; no ponto onde as curvas se afastam mais, $t_N \approx 0,6$, as distâncias entre os pontos extremos é menor que 7%. Ou seja, levando-se em conta os erros nos valores das temperaturas e os erros das próprias medidas de $\Delta\chi$ pode-se dizer que o acordo é muito bom. Este resultado indica, mas não confirma, um comportamento universal único para o parâmetro de ordem destes três tipos de CLNs.

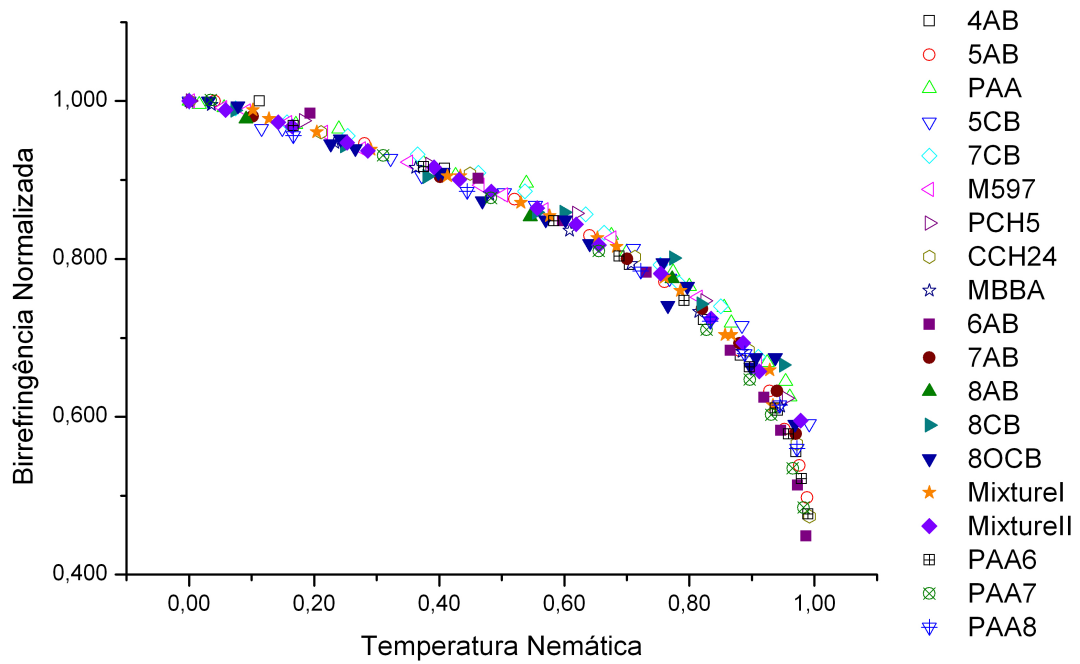


Fig. 5.10 – Superposição das curvas de birrefringência (Δn) mostradas nas **Figs. 5.4** (símbolos abertos), **5.6** (símbolos sólidos) e **5.8** (símbolos com um “+” no centro). Como vem sendo observado o acordo entre os dados de Δn é melhor. Nesta figura verifica-se claramente que os dados de Δn dos diversos tipos de CLNs seguem uma curva única e universal.

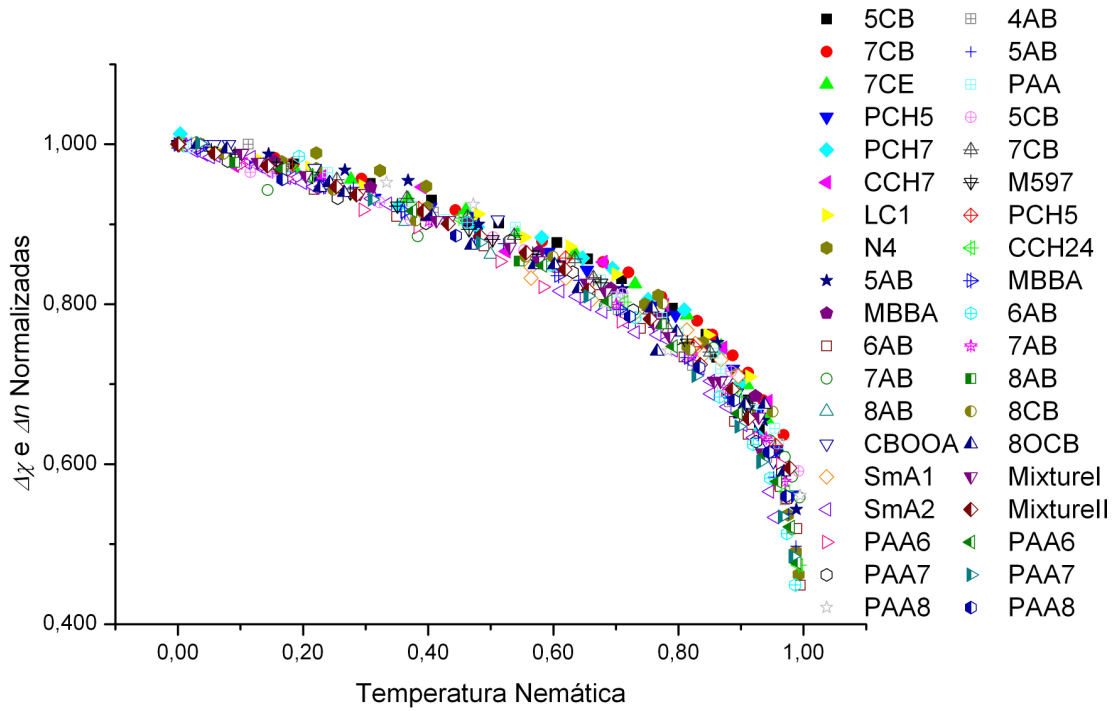


Fig. 5.11 – Superposição das curvas da anisotropia da susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$, símbolos sólidos e símbolos abertos) e de birrefringência (Δn , símbolos com um sinal de “+” no centro e símbolos parcialmente preenchidos). A superposição dos dados destas duas grandezas mostram que é uma boa aproximação a consideração de que a birrefringência é diretamente proporcional ao parâmetro de ordem. O resultado mostrado nesta figura implica que o parâmetro de ordem dos três tipos de CLNs possui uma curva única e universal que cobre todo o intervalo de temperatura da mesofase nemática. Demonstrar este alcance das universalidades da mesofase nemática é um dos principais resultados expostos ao longo deste trabalho.

Os resultados mostrados nestas quatro últimas subseções confirmam os argumentos colocados na **Seção 5.2**; para estas três tipos de CLNs o comportamento universal da mesofase nemática é considerado bem estabelecido. Os resultados mostrados na **Subseção 5.4.1** foram publicados ao longo dos últimos anos^[34–36]. Por outro lado, os resultados mostrados nas **Subseções 5.4.2, 5.4.3 e 5.4.4** são originais e serão publicados em breve.

5.5 A Geometria Determinando as Universalidades do Parâmetro de Ordem

A análise das propriedades físicas anisotrópicas dos CLNs confirmaram o comportamento universal do parâmetro de ordem da mesofase nemática. Por outro lado, de acordo com a **Seção 5.2**, esta universalidade deve ser uma consequência macroscópica de uma propriedade microscópica mais fundamental; a fatorização da Hamiltoniana e das anisotropias em termos específicos dos compostos e em termos universais. Baseando-se neste resultado, nesta seção estabelecer-se-à uma conexão entre o comportamento universal do parâmetro de ordem e a forma geométrica universal dos *grãos nemáticos*.

De acordo com de Gennes^[1] a anisotropia macroscópica observada nos CLNs resulta de uma média sobre uma propriedade física anisotrópica microscópica dos grãos que compõem estes materiais, ou seja,

$$\langle Q_{ij}(\vec{n}) \rangle = S Q_{ij}(\hat{n}), \quad (5.8)$$

onde,

$$Q_{ij} = \xi_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k \xi_{kk} \delta_{ij}. \quad (5.9)$$

ξ_{ij} pode ser qualquer propriedade anisotrópica, \vec{n} é o eixo uniaxial microscópico da anisotropia descrita por ξ_{ij} e \hat{n} é o diretor. Os argumentos que serão usados adiante seguem da liberdade na escolha da propriedade ξ_{ij} .

A arbitrariedade de ξ_{ij} permite se conjecturar que a física resultante da Eq. (5.8) pode ser universal. Tal conjectura só será confirmada se for possível usar na Eq. (5.8) uma propriedade que é realmente independente do material;

a geometria dos *grãos nemáticos* tem esta característica e será mostrado que, de fato, a Eq. (5.8) pode ser escrita em termos dela.

Considere que os *grãos nemáticos* podem ser aproximados por elipsóides uniaxiais. Então a matriz

$$E_{ij} = \frac{1}{a^2} p_i p_j + \frac{1}{b^2} q_i q_j + \frac{1}{b^2} r_i r_j \quad (5.10)$$

representa um *grão* elipsoidal uniaxial com os comprimentos dos semi-eixos $\{a, b, b\}$ apontando nas direções \vec{p} , \vec{q} e \vec{r} , respectivamente. Para demonstrar isto, é suficiente demonstrar que \vec{p} , \vec{q} e \vec{r} são os autovetores de E_{ij} com os autovalores dados por $\{1/a, 1/b, 1/b\}$ ^[38]. Uma propriedade importante destes autovetores é que eles compõem um conjunto completo e, portanto, possuem o seguinte vínculo^[39]:

$$p_i p_j + q_i q_j + r_i r_j = \delta_{ij}. \quad (5.11)$$

Combinando esta equação com a Eq. (5.10), obtém-se:

$$\begin{aligned} E_{ij} &= \frac{1}{a^2} p_i p_j + \frac{1}{b^2} (q_i q_j + r_i r_j) \\ &= \frac{1}{a^2 (1 - e)} (\delta_{ij} - e p_i p_j), \end{aligned} \quad (5.12)$$

onde,

$$e = 1 - \frac{b^2}{a^2} \quad (5.13)$$

é a excentricidade do elipsóide e \vec{p} dá a direção do eixo de simetria do elipsóide uniaxial.

Usando a matriz característica do elipsóide E_{ij} , Eq. (5.12), como a propriedade microscópica ξ_{ij} , da Eq. (5.8) chega-se à:

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= \xi_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k \xi_{kk} \delta_{ij} \\ &= E_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k E_{kk} \delta_{ij} \\ &= \frac{e}{a^2 (1 - e)} \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} - p_i p_j \right). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Note então que esta expressão é determinada pelo produto de dois termos distintos; o primeiro caracteriza as proporções geométricas do *grão* $e/(1 - e)$

e o segundo ($\delta_{ij}/3 - p_i p_j$) descreve sua orientação e é universal. Além disso, o segundo termo coincide com o tensor momentum de quadrupolo^[40] sendo, portanto, uma expressão tensorial para o parâmetro de ordem microscópico dos CLNs^[1].

Sintetizando, os resultados obtidos aqui mostram que quando se considera que o parâmetro de ordem pode ser gerado pela forma geométrica anisotrópica dos *grãos nemáticos*, obtém-se uma expressão que possui as propriedades da Eq. (5.4). Portanto, de acordo com as idéias discutidas na **Seção 5.2**, pode-se concluir que a universalidade observada nos dados experimentais do parâmetro de ordem, **Figs. 5.9, 5.10 e 5.11**, são intimamente correlacionadas com forma geométrica universal dos *grãos* dos CLNs. O comportamento universal da mesofase nemática e sua conexão com a geometria dos *grãos nemáticos* são, juntos, os principais resultados mostrados nesta dissertação.

Capítulo 6

Comentários Finais e Conclusões

Ao longo desta dissertação foram combinados argumentos teóricos e a análises experimentais para mostrar que a mesofase nemática apresenta um comportamento universal que cobre todo seu intervalo de temperatura. Foram analisados os dados experimentais de 19 CLNs Tipo 1, 10 CLNs Tipo 2 e 3 CLNs Tipo 3 e como resultado obteve-se uma curva única e universal para o parâmetro de ordem destes 32 CLNs.

Mostrou-se que o parâmetro de ordem microscópico pode ser definido em termos da geometria dos *grãos nemáticos* — fato que implica em uma correlação entre a universalidade do parâmetro de ordem e a geometria universal destes *grãos*.

A importância destes resultados é que eles dão um caráter universal quantitativo para a mesofase nemática; quando os aspectos particulares dos compostos são removidos, tais como aqueles que determinam os pontos das transições de fase e as intensidades das propriedades físicas, a mesofase nemática torna-se única. Estes resultados dizem que a medida de uma propriedade anisotrópica ao longo de todo o intervalo da fase nemática é um trabalho desnecessário. Deve ser suficiente medir os valores das temperaturas das transições e a desejada propriedade física em um ponto; como a propriedade física segue uma curva universal, uma única medida deve ser suficiente para determinar o comportamento ao longo de toda a fase. Pelo menos para as grandezas analisadas na **Seção 5.4** isto é verdadeiro.

É importante distinguir a universalidade mostrada aqui daquelas que são usualmente encontradas em fenômenos críticos. Em fenômenos críticos, as uni-

versalidades aparecem devido a invariância de escala observada em regiões muito estreitas, nas vizinhanças do ponto crítico, onde grandes flutuações conectando fases vizinhas dominam o cenário; elas são descritas pela teoria de grupo de renormalização^[41,42], a qual, seguramente, não pode ser responsável pelas regularidades globais que foram mostradas na **Seção 5.4**. Por outro lado, de acordo com os *approaches* de Onsager ou de Maier-Saupe, é possível escrever o parâmetro de ordem como uma função universal. Entretanto, nestes modelos, tais universalidades devem se restringir às vizinhanças da transição NI — nunca foi conjecturado que elas poderiam se dar ao longo de toda a mesofase nemática. A demonstração deste comportamento universal estendido e sua conexão com a geometria dos *grãos nemáticos* são os aspectos essenciais revelados pelo *approach* descrito aqui.

Finalmente, é interessante dizer que as universalidades descritas nesta dissertação são propriedades intrínsecas da mesofase nemática; elas não dependem do diagrama de fase no qual ela aparece. De fato tais universalidades devem aparecer sempre que as Eqs. (5.4) e (5.5) puderem ser usadas. Aqui as universalidades foram verificadas para três diagramas de fase, mas acredita-se que o mesmo tipo de universalidade deve ser observado em outros.

Referências

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals 2nd Edition* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [2] S. Singh, Phys. Reports **324**, 107 (2000).
- [3] S. Chandrasekhar, Rep. Prog. Phys. **39**, 613 (1976).
- [4] Otto Lehmann, Z. Phys. Chem. **4**, 462 (1889).
- [5] K. Takatoh, M. Hasegawa, M. Kodan, N. Itoh, R. Hasegawa and M. Sakamoto, *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices* (Taylor & Francis, London, 2005).
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Blue_Phase_Mode_LCD e <http://www.htforum.com/vb/showthread.php?t=75055>, acessados dia 23 de dezembro de 2008.
- [7] A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*(Oxford University Press, New York, 2005).
- [8] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals 2nd Edition* (Cambridge University Press, New York, 1992).
- [9] G. Friedel, Ann. Phys. **18**, 273 (1922).
- [10] M. J. Freiser, Phys. Rev. Lett. **24**, 1041 (1970).
- [11] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980).
- [12] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata and E. T. Samulski, Phys. Rev. Lett. **92** 145505 (2004).
- [13] B. R. Acharya, A. Primak and S. Kumar, Phys. Rev. Lett. **92** 145506 (2004).

- [14] S. Kumar, *Liquid Crystals: experimental study of physical properties and phase transitions* (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
- [15] H. J. Coles and M. N. Pivnenko, *Nature* **436**, 997 (2005).
- [16] P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1975).
- [17] P. E. Cladis, *Philos. Mag.* **29**, 641 (1975).
- [18] P. E. Cladis, R. K. Begardus, W. B Daniels and G. N. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 720 (1977).
- [19] D. Guillon, P. E. Cladis and J. Stamatoff, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 720 (1977).
- [20] M. Simões, A. de Campos, P. A. Santoro and A. J. Palangana, *Phys. Lett. A* **333** 120 (2004).
- [21] M. Simões, F. S. Alves, L. R. Evangelista, A. de Campos and A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **72** 031707 (2005).
- [22] M. Simões, F. S. Alves K. E. Yamaguti, P. A. Santoro, N. M. Kimura and A. J. Palangana, *Liq. Cryst.* **33**, 99 (2006).
- [23] M. Simões, M. Pazetti, S. M. Domiciano, D. A. Oliveira and Palangana, *Phys. Rev. E* **78**, 022702 (2008).
- [24] V. N. Tsvetkov, *Acta Physicochim. USSR* **16**, 132 (1942).
- [25] M. Plischke and B. Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics 3rd Edition* (World Scientific, Singapore, 2006).
- [26] W. H. de Jeu, W. A. P. Claassen and A. M. J. Spruijt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 269 (1976).
- [27] W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials* (Gordon and Breach Science Publishers Inc., New York, 1980).
- [28] G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Chapter 1 (Academic Press, London, 1979).
- [29] M. Simões and S. M. Domiciano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **367**, 1 (2001).

- [30] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **66**, 061703 (2002).
- [31] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68**, 011705 (2003).
- [32] M. Simões, S. M. Domiciano and F. S. Alves. *Liq. Cryst.* **33**, 849 (2006).
- [33] M. Simões and D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **73**, 062702 (2006).
- [34] M. Simões and D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **74**, 051701 (2006).
- [35] M. Simões, D. S. Simeão, A. de Campos and A. J. Palangana, *Phil. Mag.* **87**, 5237 (2007).
- [36] M. Simões, D. S. Simeão, S. M. Domiciano and A. de Campos, *Phys. Lett. A* **372**, 5346 (2008).
- [37] M. F. Achard, F. Hardouin, G. Singaude and H. Gasparoux, *J. Chem. Phys.* **65**, 1387 (1976).
- [38] M. Simões, A. de Campos and D. Barbato, *Phys. Rev. E* **75**, 061710 (2007).
- [39] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [40] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics 3rd Edition* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998).
- [41] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583 (1983).
- [42] M. E. Fisher, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597 (1974).
- [43] W. H. de Jeu and A. P. Claassen, *J. Chem. Phys.* **68**, 102 (1978).
- [44] S.-T. Wu and C.-S. Wu, *Phys. Rev. A* **42**, 2219 (1990).
- [45] P. P. Karat and N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **47**, 21 (1978).
- [46] A. Buka and W. H. de Jeu, *Journal de Physique* **43**, 361 (1982).
- [47] P. P. Karat and N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36**, 51 (1976).
- [48] L. A. Karamysheva, E. I. Kovshev and M. I. Barnik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 29 (1976).

- [49] W. W. Beens, W. H. de Jeu, *J. Chem. Phys.* **82**, 3841 (1985).
- [50] T. Szczucinski and R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **88**, 55 (1982).
- [51] Hp. Schad, G. Baur and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **70**, 2770 (1979).
- [52] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause and D. Erdmann, *Phys. Lett. A* **60**, 421 (1977).
- [53] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause and L. Pohl, *Angew. Chem.* **90**, 133 (1978).
- [54] A. Boller, M. Cereghetti, M. Schadt and H. Scherrer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 215 (1977).
- [55] J. Krause and L. Pohl, Ger. Patent (1977) Patent N° DE 2.603.293 (1977/08/11).
- [56] J. van der Veen, W. H. de Jeu, M. W. M. Wanninkhof and C. A. M. Tienhoven, *J. Chem. Phys.* **77**, 2153 (1973).
- [57] M. E. Neubert, P. Norton and D. L. Fishel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **31**, 253 (1975).
- [58] Hp. Schad and M. A. Osman, *J. Chem. Phys.* **75**, 880 (1981).
- [59] Hp. Schad, G. Baur and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **71**, 3174 (1979).
- [60] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause and L. Pohl, *Angew. Chem.* **89**, 103 (1977).
- [61] B. R. Ratna and R. Shashidhar, *Pramana* **6**, 278 (1976).
- [62] W. H. de Jeu, P. Bordewijk, *J. Chem. Phys.* **68**, 109 (1978).
- [63] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan and E. B. Priestley, *J. Chem. Phys.* **66**, 4635 (1977).
- [64] R. E. Rondeau, M. A. Berwick, R. N. Steppel and M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1096 (1972).
- [65] W. Urbach, H. Helvet and F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* **78**, 5113 (1983).

Apêndice A

Tabelas Com as Referências dos Dados Experimentais

Tab. A.1 – Abreviação e nome científico dos compostos estudados neste trabalho.

Abreviação	Nome Científico
<i>m</i> CB	4- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)-4'-cyanobiphenyl
PCH <i>m</i>	4-cyano-4'- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)-cyclohexanephenyl
<i>m</i> AB	4-4'-di- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl) azoxybenzene
PA <i>m</i>	4-4'-di- <i>n</i> -(<i>m</i> alkoxy) azoxybenzene (PAA <i>m</i> = 1, PAP <i>m</i> = 2)
7CE	4- <i>n</i> -heptyl-benzoic acid 4-cyano-phenyl
7CT	4- <i>n</i> -heptyl-4'-cyanotolane
CCH7	4'- <i>n</i> -heptyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile
ROCM7037	4-(5-heptyl-pyrimidin-2-yl)-benzonitrile
LC1	4- <i>n</i> -heptyl-thiobenzoic acid S-(4-cyano-phenyl) ester
N4	mistura definida pelos autores ^[43]
MBBA	4-methoxybenzylidene-4'- <i>n</i> -butylaniline
M597	mistura definida pelos autores ^[44]
CCH2,4	mistura definida pelos autores ^[44]
CBOOA	4- <i>n</i> -cyanobenzylidene-4'-octyloxyaniline
SmA1-2	misturas definidas pelos autores ^[37]
8OCB	4- <i>n</i> -octyloxy-4'-cyanobiphenyl
Mixture I-II	misturas definidas pelos autores ^[45]
HBAB	4- <i>n</i> -hexyloxybenzilidene-4'-aminobenzonitrile

Tab. A.2 – Compostos e referências dos dados experimentais mostrados nas **Figs. 5.1 e 5.2**.

Abreviação	T_{NC} ($^{\circ}\text{C}$) [†]	T_{NI} ($^{\circ}\text{C}$) [‡]	Referências
5CB	24	35,3	[44,46]
7CB	25,8	42	[46,47]
7CE	44	56,5	[46,48]
7CT	58,5	67,5	[46,49]
PCH5	30	55	[46,50]
PCH7	30	57,3	[51,52]
CCH7	71	83	[46,53]
ROCM7037	45	51	[46,54]
LC1	82	92,4	[46,55]
N4	17,9	74,9	[43,46]
4AB	22	31,9	[43,56]
5AB	24	67,6	[43,56]
PAP	136,8	168,4	[43,57]
MBBA	19	45	[26]
PAA	118	135,2	[26]

[†] temperatura da transição de fase nemático-cristalina

[‡] temperatura da transição de fase nemático-isotrópica

Tab. A.3 – Compostos e referências dos dados experimentais mostrados na **Fig. 5.3**.

Abreviação	T_{NC} ($^{\circ}\text{C}$) [†]	T_{NI} ($^{\circ}\text{C}$) [‡]	Referências
ROCM7037	45	51	[54,58]
CCH7	71	84,1	[53,58]
PCH3	36,0	46,2	[59,60]
PCH5	30	54,4	[50,59]
PCH7	30	59	[52,58]
5CB	22,5	35	[61]
6CB	13,5	29	[61]
7CB	28,5	42	[61]

Tab. A.4 – Compostos e referências dos dados experimentais mostrados na **Fig. 5.4**.

Abreviação	T_{NC} (°C) [†]	T_{NI} (°C) [‡]	Referências
4AB	15	31,9	[49,62]
5AB	25,8	67,5	[49,62]
PAA	118,2	135,3	[26,62]
5CB	22,4	34,5	[47]
7CB	28,5	41,9	[47]
M597	65	114,4	[44]
PCH5	30	55,2	[44]
CCH2,4	34	64	[44]
MBBA	21	46,25	[63,64]

Tab. A.5 – Compostos e referências dos dados experimentais mostrados na **Fig. 5.5**.

Abreviação	T_{NSA} (°C) [†]	T_{NI} (°C) [‡]	Referências
6AB	17	54,2	[43]
7AB	53,9	70,6	[43]
8AB	64,5	66,7	[43]
CBOOA	82,9	108	[37]
SmA-1	62,5	67,3	[37]
SmA-2	60,4	68,1	[37]

[†] temperatura da transição de fase nemático-esmética A

Tab. A.6 – Compostos e referências dos dados experimentais mostrados na **Fig. 5.6**.

Abreviação	T_{NSA} (°C) [†]	T_{NI} (°C) [‡]	Referências
6AB	17	54,2	[43,62]
7AB	53,9	70,6	[43,62]
8AB	64,5	66,7	[43,62]
8CB	33,3	40,1	[47]
8OCB	66,9	79,7	[45]
Mixture I	45,7	65,3	[45]
Mixture II	29,2	56,5	[45]

Tab. A.7 – Compostos e referências dos dados experimentais mostrados na **Fig. 5.7**.

Abreviação	T_{NSC} (°C)*	T_{NI} (°C)‡	Referências
PAA6	81	129	[43,65]
PAA7	95	124	[43,65]
PAA8	108	126	[43,65]

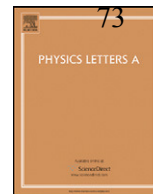
* temperatura da transição de fase nemático-esmética C

Tab. A.8 – Compostos e referências dos dados experimentais mostrados na **Fig. 5.8**.

Abreviação	T_{NSC} (°C)*	T_{NI} (°C)‡	Referências
PAA6	81	129	[43,65]
PAA7	95	124	[43,65]
PAA8	108	126	[43,65]

Apêndice B

Trabalhos Publicados



Nematic universality

M. Simões*, D.S. Simeão, S.M. Domiciano, A. de Campos

Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina (PR), Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 June 2008

Accepted 11 June 2008

Available online 27 June 2008

Communicated by V.M. Agranovich

PACS:

61.30.-v

64.70.Md

61.30.Gd

61.30.Cz

Keywords:

Nematic liquid crystals

Universal behavior of the nematic phase

ABSTRACT

In this work we will present theoretical arguments that explain why the nematic phase exhibits a universal behavior encompassing its entire range. By considering that the physical properties of the nematic molecules can be written as a product of two distinct terms, being the first a compound dependent term and the another a function characterizing the nematic phase, it will be shown that it is possible to remove from the experimental data the particularities characterizing an specific compound and a universal behavior is obtained. Furthermore, it will be shown that these universalities should be a direct consequence of a more fundamental universality, the universal geometrical shape of the nematic molecules.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The anisotropies found on the matter belong to those notable physical phenomena that frequently challenge our scientific understanding of the nature. Even fluids can exhibit anisotropies, being the nematic liquid crystals (NLCs) a remarkable example presenting such properties [1]. The NLCs' anisotropies cover a broad range of macroscopic physical properties like; viscosity, elasticity, birefringence, electric permittivity, magnetic susceptibility, etc. As each of these anisotropic properties is function of the degree of alignment of the "nematic grains" (molecules for thermotropics and micelles for lyotropics) [1], a straightforward idea to understand their origins it is to attribute to the microscopic anisotropic shape of the nematic grains the source of the anisotropies observed on macroscopic scale [1]. This idea is completely usual, being implicitly found in every textbook of liquid crystals' physics. Nevertheless, its use is restricted to the neighborhoods of the nematic-isotropic phase transition (NI) region. For example, the models which assume an unambiguous connection between the microscopic and macroscopic NLCs' anisotropies, like the Onsager's and Maier-Saupe's models, can only describe the nematic phenomenology at NI region, the possibility that it could be used to describe the nematic phenomenology far away from this region as, for example, at the neighborhoods of the nematic-crystalline phase transition (NC) region, is never considered [1,2].

* Corresponding author. Tel./fax: +55 43 3371 4166.

E-mail address: simoes@uel.br (M. Simões).

Such lack of a nematic global theory would have origin in a naive analysis of the experimental data. While, the ellipsoidal shape attributed to the nematic calamitic microscopic grains is essentially universal, the macroscopic properties observed in different nematic compounds seems not be. For example, MBBA and PAA (scientific names definite on Table 1) seems to be similar liquids, i.e., they are composed by elongated molecules and present a nematic phase bordered by the same phases: an isotropic phase at high temperatures and a crystalline phase at lower temperatures. Nevertheless, quantitatively, the physical properties observed on these two materials attain completely different values; while the nematic phase of the MBBA is found in the range that goes from the 19 °C to 45 °C [3], the nematic phase of the PAA is found in the range that goes from 118 °C to 135 °C [3]. Furthermore, the modulus of the anisotropic physical properties found on them is also different; the viscosity of the MBBA, for example, is around 10 times larger than the PAA [4]. Of course, the reason for these differences follows from the fact that, even having equivalent geometries, compounds particularities, like the intensity of the intermolecular potential, are not the same.

Synthesizing, the classical ellipsoidal anisotropic shape of the NLCs is equivalent for many compounds and, save for particularities like; the size of the molecules, intensity and the range of their interaction, all nematic grains are essentially the same. Furthermore, by definition, the order parameter is essentially a measure of the degree of alignment of these grains; it does not depend on any particular aspect of the nematics materials, being basically geometrical and thermodynamical. Consequently, it is hoped that signals of this common (universal) geometrical shape would be found in

Table 1

Abbreviation, compounds scientific names and the references of the experimental data studied in this work

Abbreviation	Scientific name	References
PAA	4-4'-azoxydianisole	[3,13–15]
MBBA	4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline	[3,16]
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	[16–21]
PCH5	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanophenyl	[17,18,22,23]
ROCM7037	4-(5-heptyl-pyrimidin-2-yl)-benzonitrile	[17,24,25]
CCH7	4'-n-heptyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile	[17,25,26]
7CB	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	[17,19,20,23,25,27,28]
7CE	4-n-heptyl-benzoic acid 4-cyano-phenyl	[17,29]
7CT	4-n-heptyl-4'-cyanotolane	[17,27]
LC1	4-n-heptyl-thiobenzoic acid 5-(4-cyano-phenyl) ester	[17,30]
N4	4-methoxy-4'-n-butylazoxybenzene (mix of two components)	[16,17,31]
4AB	4-4'-di-n-butylazoxybenzene	[13,27,31,32]
5AB	4-4'-di-n-pentylazoxybenzene	[13,27,31,32]
PAP	4-4'-di-ethoxyazoxybenzene	[31,33]
PCH7	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanophenyl	[23,25,34,35]
M597	Mixture defined by the autor	[18]
CCH2,4	50wt%CCH2 and 50wt%CCH4 (CCHm is 4-n-alkyl-bicyclohexyl-4'-carbonitrile)	[18]
Liotrop. Mix	Liotropic mixture Defined in the reference	[36]
EM	eutectic mixt. of 4'-n-pentyl-phenyl-4- methoxybenzoate and 4'-n-pentyl- phenyl-4-n-hexyloxybenzoate	[16]
HBAB	4-n-hexyloxybenzylidene-4'-aminobenzo- nitrile	[37]

all anisotropic properties of the NLCs; something universal would be present in the vast amount of experimental data characterizing the nematic compounds. The aim of this Letter is to present a theoretical basis to these achievements and shown that they are connected with the universal geometrical shape of these materials. As a result, it will be shown how to extract these nematic phase's universalities from the experimental data.

2. Universalities on the nematic phase

As it is largely known, even small changes in the molecular chemical structure can provoke big differences in the corresponding phase diagram [5]; specific properties of the phase diagram are so singular that they are used to characterize and identify compounds. Of course, each NLC compound possesses its particularities, if there are some universality on the physical properties of the NLCs it should exist a way to remove them retaining only those specific properties of the nematic phase. The main aim of this section is present the theoretical reasons for the existence of this universalities.

Let us consider that the Hamiltonian describing the nematic state can be written as,

$$H = \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m} + \frac{L_{\alpha}^2}{2I} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}), \quad (1)$$

where α and β represent all molecules of the sample. m and I are the molecule's mass and its momentum of inertia, respectively; p_{α} is the center of mass momentum L_{α} is the angular momentum of the α molecule, $r_{\alpha\beta} \equiv r_{\beta} - r_{\alpha}$ and $\nu_{\alpha\beta}$ give, respectively, the distance and the relative orientation between the molecules α and β . U is the intermolecular potential. Of course, even considering the generality of this Hamiltonian, it is a simplification of the real nematic state. Anyway, this Hamiltonian is sufficiently general to fulfill the requirements of our arguments.

In the canonical ensemble, the mean value of an anisotropic physical property (ξ) of this system will be given by,

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int D[p]D[L]D[r]D[\nu] \xi \exp\left[-\frac{H}{k_B T}\right]}{\int D[p]D[L]D[r]D[\nu] \exp\left[-\frac{H}{k_B T}\right]}, \quad (2)$$

where $D[p]$, $D[L]$, $D[r]$ and $D[\nu]$ are the usual generic notation for the sum over the moments, angular moments, positions and orientations all molecules, respectively. Microscopically, the anisotropic property ξ should be dependent only on the molecule coordinates, i.e., $\xi = \xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$. So, using the Hamiltonian given at Eq. (1), one can see that the integrals over moments cancel and we have,

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int D[r]D[\nu] \xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \exp\left[-\frac{\sum_{\alpha \neq \beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}{\int D[r]D[\nu] \exp\left[-\frac{\sum_{\alpha \neq \beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}. \quad (3)$$

In order to continue our reasoning, it will be assumed that $\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ and $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ can be factorized into two components,

$$\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_{\xi} \phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}), \quad (4)$$

$$U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_U \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}). \quad (5)$$

The first components, I_{ξ} and I_U , express the particular properties of the material under study; they are position independent and we will name them as the intensity of ξ and U , respectively. The other factors, ϕ_N and Φ_N , are functions expressing components that are common to all NLCs; we call them as the universal functions of the nematic state. By using these hypotheses, Eq. (3) can be written as,

$$\frac{\langle \xi \rangle}{I_{\xi}} = \frac{\int D[r]D[\nu] \phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \exp\left[-\frac{I_U \sum_{\alpha \neq \beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}{\int D[r]D[\nu] \exp\left[-\frac{I_U \sum_{\alpha \neq \beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}. \quad (6)$$

An important aspect of this relation is that if we define a temperature scale depending on the intensity of the intermolecular potential, $T \rightarrow t_N I_U$, all variables characterizing a specific compound disappear from the right side of this equation; only the universal terms survive and, therefore, $\langle \xi \rangle / I_{\xi}$ should be a universal function of the nematic state. Synthesizing, if the microscopical properties and the interaction potential of the NLCs can be factorized as described above, then by canceling the intensity of these properties and defining a material dependent temperature scale, we should obtain curves to these properties that will be equal for all NLCs—this is the way to obtain the nematic phase's universalities that we are looking for. Along the last years the above described universalities have been observed in a vast set of nematic compounds. Due to the abundance of experimental data in the literature all data that have been studied comprehend nematic phases that are bordered by a crystalline phase, at low temperatures, and an isotropic phase, at high temperatures. But, as can be easily observed in the above demonstration, this sequence of phases is not a requirement of the above arguments and, consequently, we believe that such universality would be present in all situations for which the factorization given at Eqs. (4) and (5) can be applied. Below, we present a synthesis of our works [6–12] in which the phase diagram contains a nematic phase bordered by a crystalline phase and an isotropic phase. In a future paper we will consider the case in which the nematic phase is bordered by a smectic phase and an isotropic phase.

3. Nematic temperature scale; a review on the experimental data

As it has been seen, a fundamental piece to find universalities on the macroscopic physical properties of the nematic phase is the definition of a new temperature scale. It should be defined using something directly connected with the intermolecular potential intensity. Of course, this intensity would determine the temperature interval in which the nematic phase occurs and, therefore, this new temperature scale could be defined using as a couple of fixed

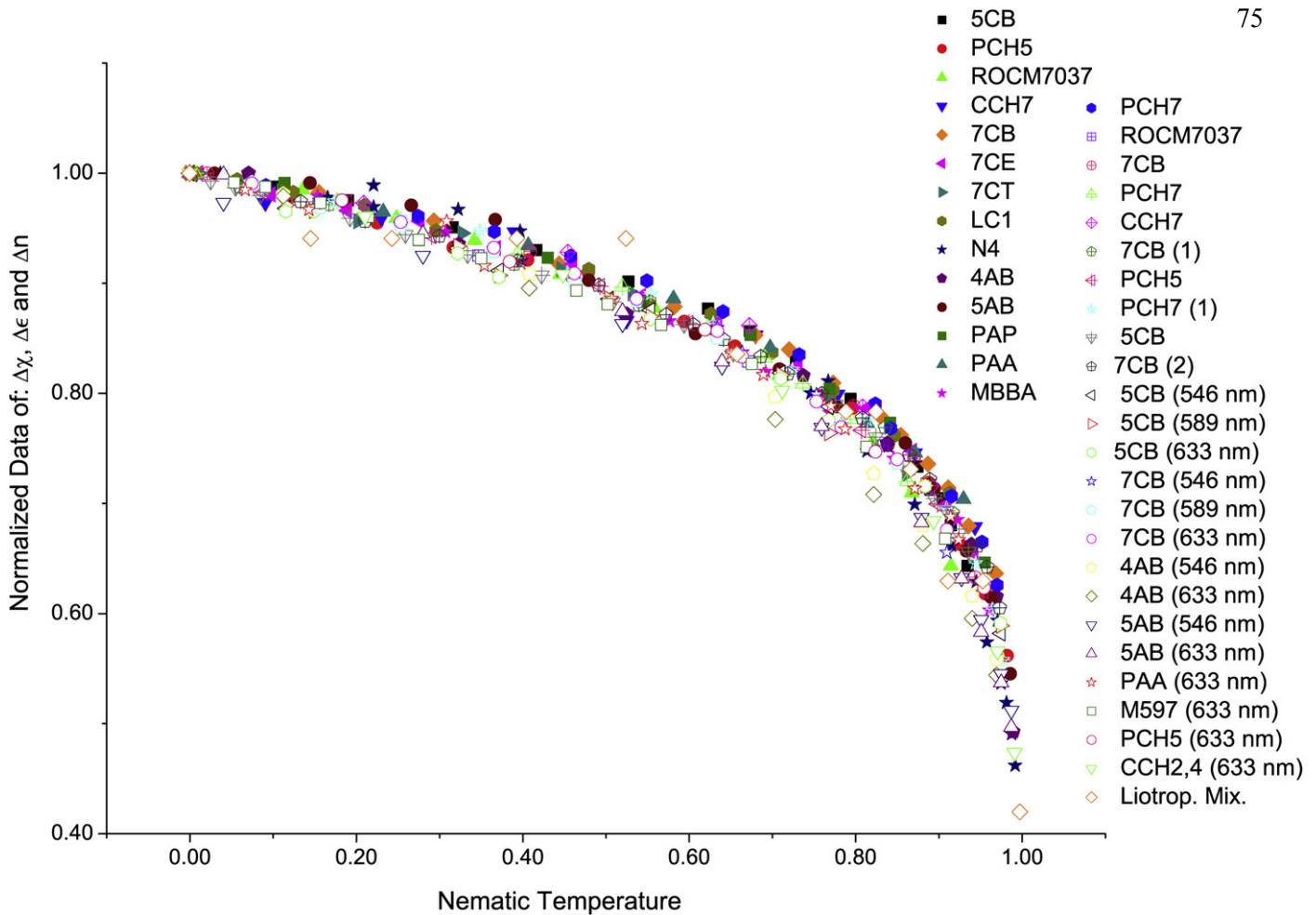


Fig. 1. Superposition of the experimental data of magnetic susceptibility anisotropy ($\Delta\chi$), electric permittivity anisotropy ($\Delta\epsilon$) and birefringence (Δn). At this figure one can see that, among the precision afforded by the experimental data, all these physical quantities present a universal behavior that encompasses the entire range of the nematic phase. According to the fundamentals of the LCs theory [1], these three macroscopic anisotropies are essentially proportional to the scalar order parameter (S) and, consequently, the agreement of their data reveals the universality of the profile of S . These results are in perfect accord with the approach presented at Section 2. Compounds' scientific names and references from where the data points have been taken are given in Table 1.

points the temperatures of the phase transitions that delimitates the nematic phase; this is the nematic temperature scale [7,8].

When the nematic phase is delimited by a crystalline and an isotropic phase, the nematic temperature scale is defined in such a way that for the nematic-crystalline phase transition (NC) it is attributed the temperature $t = 0$, while for the NI it is attributed the temperature $t = 1$. That is, if T_{NI} is the Kelvin temperature of the NI and T_{NC} is the Kelvin temperature of the NC, then the relationship between the nematic temperature t and the Kelvin temperature T is:

$$t = \frac{T - T_{NC}}{T_{NI} - T_{NC}}. \quad (7)$$

As have been seen in the above developments, the second piece to obtain the universalities is to cancel that factor characterizing the intensity of the physical property. This could be done by normalizing the experimental data at a common temperature, $t = 0$ for example. In Figs. 1, 2 we show the results that have been obtained using this approach [10–12]. At Fig. 3 we show results obtained using an equivalent approach, instead using a normalization at a fixed point, we have worked with the ratios between the compound's viscosity coefficients [6–9]. The scientific names of the compounds and references from where the data points have been taken are given in Table 1. The results presented in these figures exemplify the application of the ideas discussed in the previous

section; using the nematic temperature scale and regularizing the data of the macroscopic physical properties make the NLCs compounds lost their individuality and a universal behavior of the nematic phase it is obtained. The extension of this approach to the study of universalities on nematic phases delimited by other phases is straightforward.

4. A geometric interpretation to the microscopic order parameter

The analyze of the macroscopical physical properties of the NLCs have revealed a universal behavior on the nematic phase's properties. A particularly interesting result is shown Fig. 1; the macroscopical anisotropies from which the scalar order parameter could be determined follow a unique curve along the entire range of the nematic phase, i.e., the order parameter is universal. On the other hand, according to Section 2, this universality should be a macroscopic consequence of a more fundamental property of the nematic Hamiltonian, its factorization in specific properties of the compounds and the common properties of the nematic compounds. Here, we will show that such common properties should be the geometrical shape of the NLCs grains.

According to de Gennes [1] the macroscopic anisotropy observed on the NLCs results from an average over a microscopic anisotropic physical property of the grains that compose them,

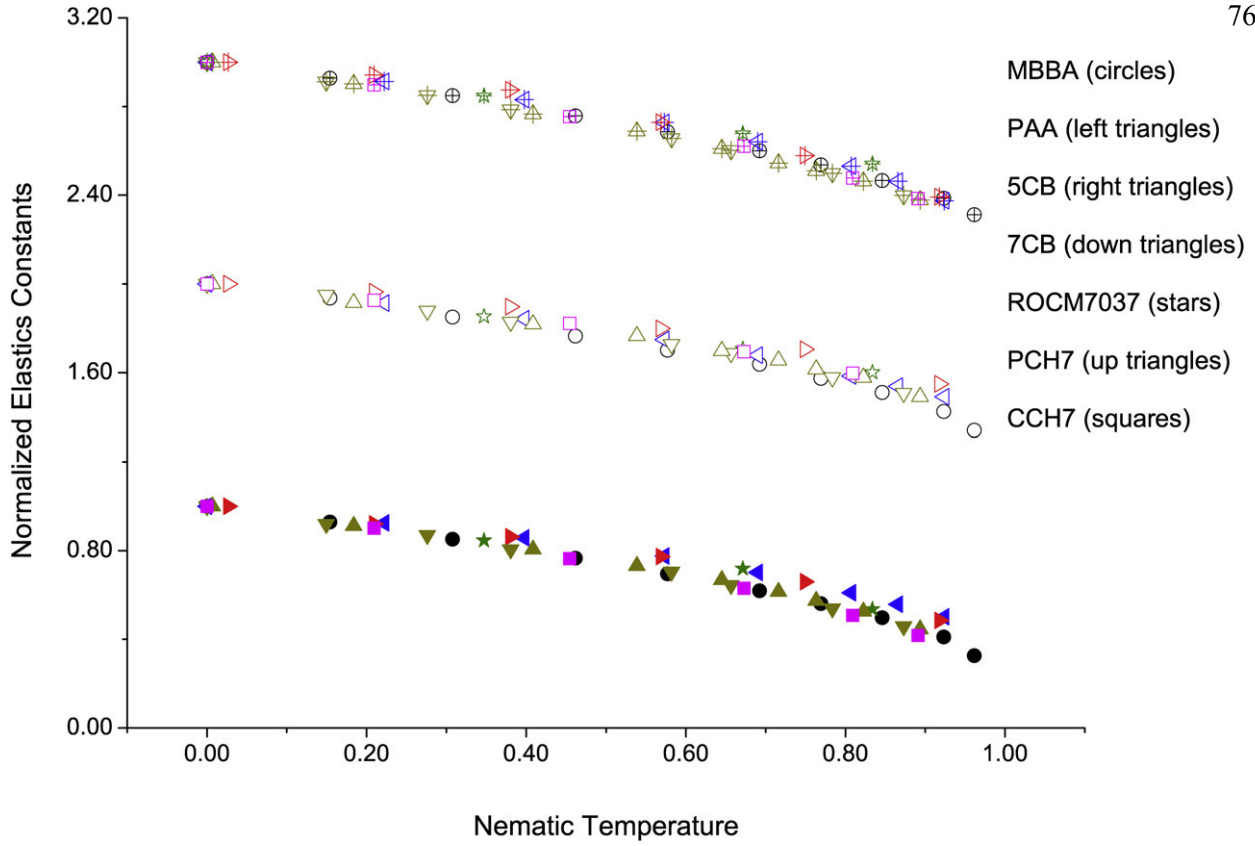


Fig. 2. This figure shows the coalescence of the experimental data of the elastic constants along characteristics and universal curves. As happened with the data of the scalar order parameter, Fig. 1, the universal behavior covers the entire nematic phase. Solid, open and symbols with a cross inside correspond to K_{11} , K_{22} and K_{33} respectively. Due to the normalization, the absolute values of the elastic constants are irrelevant in this figure; they have been plotted in three different positions for visual facilities. Compounds' scientific names and references from where the data points have been taken are given in Table 1.

$$(Q_{ij}(\vec{n})) = S Q_{ij}(\vec{n}), \tag{8}$$

where

$$Q_{ij} = \chi_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k \chi_{kk} \delta_{ij} \tag{9}$$

and χ_{ij} can be taken from any anisotropic property, \vec{n} is the uniaxial microscopic axis of the anisotropy described by χ_{ij} and \vec{n} is the macroscopic direction resulting from the averages of the directions of the deformation axis, the director direction. The arguments that we will use here follow from the freedom on the choice of the physical property χ_{ij} . The arbitrariness of χ_{ij} allow us to conjecture that the physics resulting from Eq. (8) could be independent of the material, i.e., universal. Such conjecture only will be confirmed if we could use in Eq. (8) an authentic material independent property; the geometry of the nematic grains has such characteristic and we will show now that, in fact, Eq. (8) can be written in terms of it.

Let us consider that the nematic grains can be approximated by uniaxial ellipsoids; which is a good approximation for the materials that we are studying. Then the matrix;

$$E_{ij} = \frac{1}{a^2} p_i p_j + \frac{1}{b^2} q_i q_j + \frac{1}{b^2} r_i r_j, \tag{10}$$

will represent an arbitrary uniaxial ellipsoid grain with semi-axis lengths $\{a, b, b\}$ pointing to the directions \vec{p} , \vec{q} and \vec{r} , respectively. To demonstrate it, it is enough to demonstrate that \vec{p} , \vec{q} and \vec{r} are the eigen-vectors of E_{ij} with the set given by $\{1/a^2, 1/b^2, 1/b^2\}$ as the eigen-values [38]. An important property of these eigen-vectors is that they compose a complete set and, therefore, are linked by the relation [39],

$$p_i p_j + q_i q_j + r_i r_j = \delta_{ij}. \tag{11}$$

Combining this equation with Eq. (10), it is obtained,

$$\begin{aligned} E_{ij} &= \frac{1}{a^2} p_i p_j + \frac{1}{b^2} (q_i q_j + r_i r_j) \\ &= \frac{1}{a^2(1-e)} (\delta_{ij} - e p_i p_j), \end{aligned} \tag{12}$$

where

$$e = 1 - \frac{b^2}{a^2} \tag{13}$$

is the ellipsoid eccentricity and \vec{p} corresponds to the symmetric axis of the uniaxial ellipsoid.

By using as the microscopic property χ_{ij} the characteristic ellipsoidal matrix, Eq. (12), we arrive at:

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= \chi_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k \chi_{kk} \delta_{ij} \\ &= E_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k E_{kk} \delta_{ij} \\ &= \frac{e}{a^2(1-e)} \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} - p_i p_j \right). \end{aligned} \tag{14}$$

This expression is determined by the product of two distinct terms; one that characterizes the geometrical proportions of the grain $e/a^2(1-e)$ and another that describes its orientation being, therefore, universal: $(\delta_{ij}/3 - p_i p_j)$. This last term coincides with the quadrupolar momentum tensor [40], being formally similar to the expression of the tensorial order parameter of the NLCs [1].

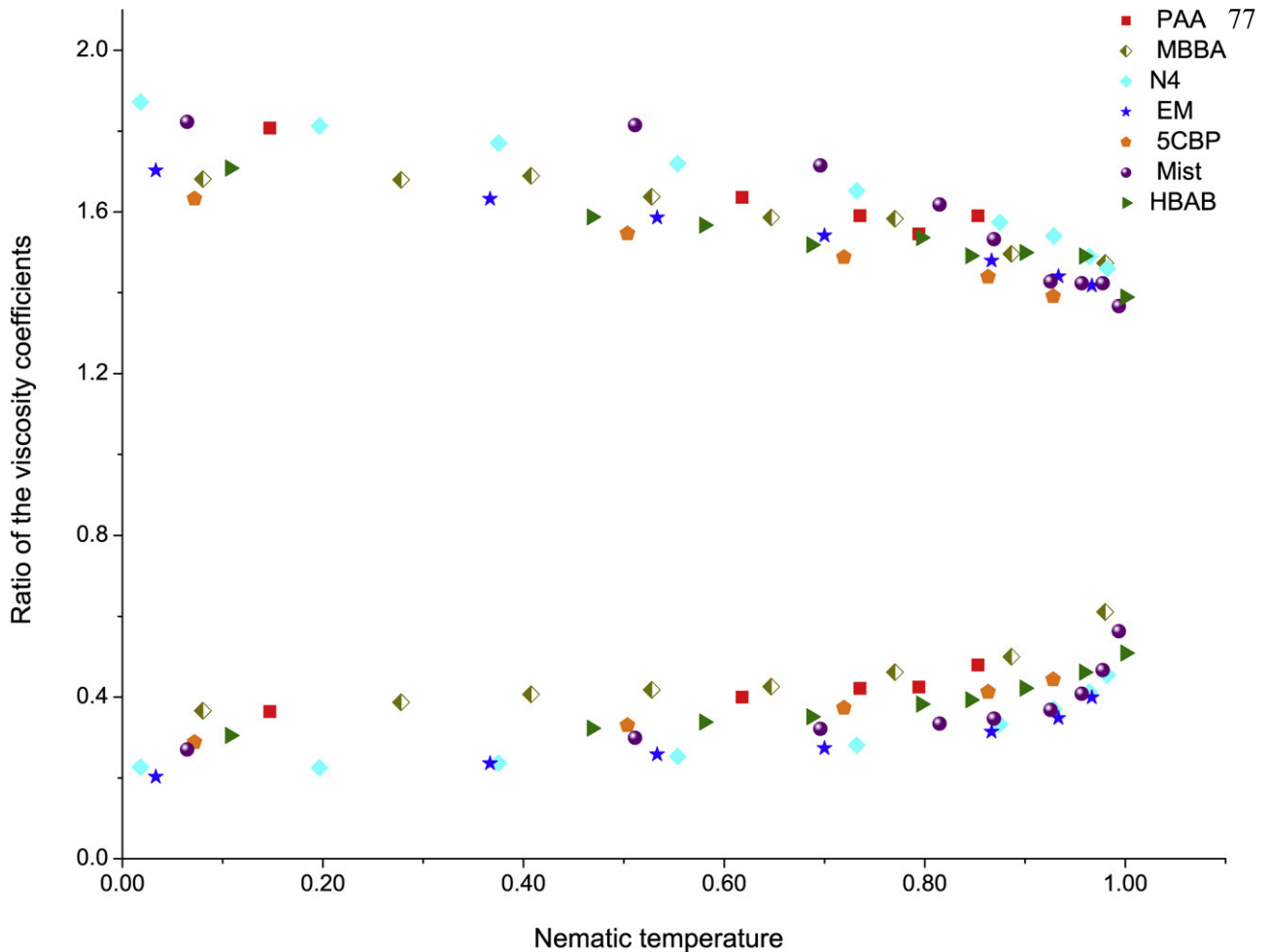


Fig. 3. Ratios between the Miesowicz's coefficients, η_3/η_1 and η_3/η_2 . In the upper half of the picture appears the data corresponding to the ratio η_3/η_2 and at the lower half appears the data of η_3/η_1 . The experimental data corresponding to each one of these ratios stay distributed along very well defined curves showing a universal behavior that cover the whole nematic phase. These results agree with the previous ones, Figs. 1 and 2; they are also interpreted using the approach shown at Section 2. Compounds' scientific names and references from where the data points have been taken are given in Table 1.

Synthesizing, the results obtained here show that when it is considered that the microscopic order parameter could be generated from the anisotropic geometrical shape of the grains, it is obtained an expression that has the properties of Eq. (4). Therefore, using the ideas discussed at Section 2, one can conclude that the universality observed on the experimental data of the scalar order parameter, Fig. 1, it is generated from the universal microscopic geometrical shape of the NLCs molecules. The explanation of these universalities and their connection with the universal geometric shape of the nematic molecules are, together, the main results of this Letter.

5. Final remarks and conclusion

In this work, we have gathered theoretical and experimental arguments to show that there is an extended universal behavior on the physical properties of the nematic compounds. By showing that the order parameter can be interpreted in terms of the geometry of the nematic molecule, we have argued that the observed universality is consequence of the universal shape of the NLCs. The importance of these results is that they give a quantitative and universal character to the nematic phase; when the particular aspects of the compounds are removed, like those that determine the phase transitions points and the intensity of the physical properties, the nematic phase becomes unique. This result suggests that the measurement of the nematic anisotropic properties along the

entire range of the nematic phase could be an unnecessary job. It would be enough to measure the values of the temperature of the phase-transitions and the desired physical property at one point; if the physical property follows a universal line a unique measurement would be enough to fix it. At least for the order parameter, we have show that this is true.

It is important to distinguish the universality shown here from that usually found in critical phenomena. In critical phenomena, universalities arise from the scale invariance observed at very narrow regions, bordering critical points, where large fluctuations connecting neighbor phases dominates the scenario; they are described by the renormalization group theory [41,42] which, surely, cannot be responsible for the global regularities that we have found. On the other hand, according to the Onsager or Maier-Saupe approaches [1], it is possible to write the order parameter as a universal function. However, in these theories, such universality should be restricted to the neighborhoods of the NI phase transition region. It was never conjectured that it could encompass the entire range of the nematic phase, as it has been verified here through the experimental data analysis. The explanation of this extended universal behavior and its connection with the nematic molecules' geometry are the essential aspects revealed by our approach.

Finally, we would like to state that we believe that the universalities found by us are intrinsic properties of the nematic phase; they cannot depend on the phase diagram in which the nematic

phase is found. The fact that all the results shown here are for compounds in which the nematic phase is bordered by a crystalline phase at the low temperatures and an isotropic phase at higher temperatures is due to the facility in finding the corresponding experimental data in the literature. In spite of that, according to Section 2, even if the nematic phase is bordered by another phases the same property would be observed. To confirm it, we are studying data of compounds for which the nematic phase is contained in another phase diagram. Preliminary results seem to confirm our reasoning, the complete study will be published elsewhere.

Acknowledgements

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq for financial support given to this work.

References

- [1] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, second ed., Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [2] M. Plischke, B. Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, third ed., World Scientific, Singapore, 2006.
- [3] W.H. de Jeu, W.A.P. Claassen, A.M.J. Spruijt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 37 (1976) 269.
- [4] W.H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1980.
- [5] G.W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Academic Press, London, 1979, Chapter 1.
- [6] M. Simões, S.M. Domiciano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 367 (2001) 1.
- [7] M. Simões, S.M. Domiciano, *Phys. Rev. E* 66 (2002) 061703.
- [8] M. Simões, S.M. Domiciano, *Phys. Rev. E* 68 (2003) 011705.
- [9] M. Simões, S.M. Domiciano, F.S. Alves, *Liq. Cryst.* 33 (2006) 849.
- [10] M. Simões, D.S. Simeão, *Phys. Rev. E* 73 (2006) 062702.
- [11] M. Simões, D.S. Simeão, *Phys. Rev. E* 74 (2006) 051701.
- [12] M. Simões, D.S. Simeão, A. de Campos, A.J. Palangana, *Philos. Mag.* 87 (2007) 5237.
- [13] W.H. de Jeu, P. Bordewijk, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 109.
- [14] H. Arnoud, *Z. Phys. Chem.* 226 (1964) 146.
- [15] H.-C. Tseng, B.A. Finlayson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 116 (1985) 265.
- [16] H. Kneppel, F. Scheneider, N.K. Sharma, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 85 (1981) 784.
- [17] A. Buka, W.H. de Jeu, *J. Phys.* 43 (1982) 361.
- [18] S.-T. Wu, C.-S. Wu, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 2219.
- [19] B.R. Ratna, R. Shashidhar, *Pramana* 6 (1976) 278.
- [20] P.P. Karat, N.V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 36 (1976) 51.
- [21] G.-P. Chen, H. Takezoe, A. Fukuda, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 341.
- [22] T. Szczucinski, R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 88 (1982) 55.
- [23] Hp. Schad, G. Baur, G. Meier, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3174.
- [24] A. Boller, M. Cereghetti, M. Schadt, H. Scherrer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 42 (1977) 215.
- [25] Hp. Schad, M.A. Osman, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 880.
- [26] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* 90 (1978) 133.
- [27] W.W. Beens, W.H. de Jeu, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3841.
- [28] N.V. Madhusudana, R. Pratibha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 89 (1982) 249.
- [29] L.A. Karamysheva, E.I. Kovshev, M.I. Barnik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 37 (1976) 29.
- [30] J. Krause, L. Pohl, *Ger. Patent* (1977) Patent N° DE 2.603.293 (1977/08/11).
- [31] W.H. de Jeu, A.P. Claassen, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 102.
- [32] J. van der Veen, W.H. de Jeu, M.W.M. Wanninkhof, C.A.M. Tienhoven, *J. Chem. Phys.* 77 (1973) 2153.
- [33] M.E. Neubert, P. Norton, D.L. Fishel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 31 (1975) 253.
- [34] Hp. Schad, G. Baur, G. Meier, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 2770.
- [35] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, D. Erdmann, *Phys. Lett. A* 60 (1977) 421.
- [36] A.V.A. Pinto, A.A. Barbosa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 309 (1998) 45.
- [37] C.H. Gähwiler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 20 (1973) 301.
- [38] M. Simões, A. de Campos, D. Barbato, *Phys. Rev. E* 75 (2007) 061710.
- [39] P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford Univ. Press, New York, 1999.
- [40] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, third ed., John Wiley & Sons, 1999.
- [41] K.G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983) 583.
- [42] M.E. Fisher, *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974) 597.

Corresponding states of nematic birefringence: an order parameter universality

M. SIMÕES, D. S. SIMEÃO, A. DE CAMPOS and A. J. PALANGANA*

Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina,
Campus Universitário, 86051-990, Londrina, Paraná, Brazil

(Received 24 January 2007; in final form 21 August 2007)

In this work, experimental birefringence data of several nematic liquid crystals, which share the presence of a nematic–isotropic and a nematic–crystalline phase transition, are used to show that the birefringence presents a universal behaviour which encompasses the entire range of the nematic phase. The meaning and consequences of such behaviour are discussed; as the order parameter is proportional to the birefringence, this result implies that the order parameter has an extended universal profile, similar to a corresponding state law, which is independent of the liquid crystal compound and becomes determined once the temperature interval of the existence of the nematic compounds is obtained.

1. Introduction

As a rule, the anisotropy observed in the macroscopic properties of nematic liquid crystals (NLC) is a consequence of the alignment acquired at the microscopic level by the molecules/micelles of these materials [1]. The connection between these two phenomena, observed on two different size scales, is realized by means of the concept of the order parameter [2] which, microscopically, is defined as an average of the component of the molecular long axis \vec{n} along the direction of the director \vec{n} ,

$$S = \frac{3}{2} \left(-\frac{1}{3} + \left\langle \left(\frac{\vec{n}}{n} \cdot \vec{n} \right)^2 \right\rangle \right), \quad (1)$$

and, macroscopically, is measured by means of the anisotropies observed in the physical properties of the nematic sample. So, if P is a macroscopic property that becomes anisotropic for temperatures lower than the nematic–isotropic phase transition (NI) temperature, the above principle affirms that the degree of the macroscopic anisotropy, ΔP , is a function of the microscopic amount of alignment described by S , i.e. $\Delta P = f(S)$. To first order of S this function can be written as

$$S = \alpha \Delta P, \quad (2)$$

*Corresponding author. Email: palanga@dfi.uem.br. Permanent address: Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombi, 5790, 87020-900 – Maringá, Paraná, Brazil.

where α is a parameter that can be determined once the expression $f(S)$ is known. Usually, α is taken as a normalization constant chosen in such a way that at the maximum value attained by ΔP the order parameter is fixed with the value $S=1$, generally at the nematic–crystalline phase transition (NC). Hence, through a measurement of ΔP a normalized curve for S can be obtained. Many macroscopic physical properties can be used to measure the order parameter; birefringence, magnetic susceptibility, dielectric anisotropy and the difference between the η_1 and η_2 Miesowicz coefficients are the most frequently used [2]. Of course, the consistency of this concept requires that the values attained by these physical properties must be proportional; it does not matter which physical property is used to measure the order parameter, since, once normalized, all of them would lead to the same curve, which should be characteristic of the given material. In synthesis, different compounds could present different order parameter curves but, once the sample is fixed, the uniqueness of the order parameter must be guaranteed.

The well-known theory accounting for the behaviour of the order parameter is the Maier–Saupe model [2], whose results are essentially equivalent to those obtained with all mean field theories [3]. The main aim of this paper is to discuss and extend a subtle aspect of these models; they predict that the correspondence between the physical states of different compounds would be restricted to the neighbourhoods of the NI phase transition. In other words, these results are obtained by assuming that if for every compound the temperature scale is shifted according to the rule $t = T/T_{NI}$, where T_{NI} is the nematic–isotropic transition temperature, then the free energy could be expanded in terms of a small order parameter term, S , around $t=1$ [4]. The immediate consequence of this procedure is that for different compounds the same physical properties would be in correspondence, originating the idea of corresponding states [3]. Nevertheless, by construction, the ratio of convergence of such a correspondence law is undetermined, being implicitly assumed that it cannot be extended far away from the critical point [5]. The aim of this paper is to use experimental birefringence data to study how far from the NI transition such a correspondence of states is preserved. In fact, it will be shown that it comprises the entire range of the nematic phase.

2. Fundamentals

To introduce the ideas of this paper a simple example will be given below. At first, it can appear trivial. However, gradually it will become clear that it contains the essence of the subject of the paper; in NLC the correspondence of states is not restricted to the neighbourhoods of the NI transition, but encompasses the nematic phase. Consider the birefringence data of 5CB (pentyl cyanobiphenyl), measured at three different wavelengths, 546 nm, 589 nm and 633 nm, by Karat and Madhusudana [6], and displayed in figure 1. These measurements reveal that when different wavelengths are used, the birefringence data do not present a coincident behaviour with the temperature change: as the wavelength increases the birefringence diminishes. Consequently, the order parameter cannot be equally proportional to the birefringence but, in order to preserve its uniqueness, the normalization

constant α introduced in equation (2) must depend on the value of the wavelength. In order to obtain the associated order parameter it can be assumed that, for each wavelength, α is chosen in such a way that S assumes the value $S=1$ at the nematic–crystalline (NC) phase transition point. Using this prescription the profile shown in figure 2 is obtained.

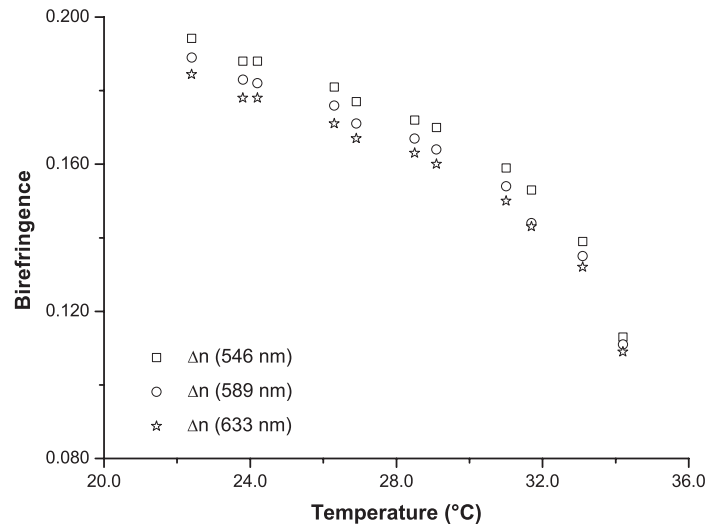


Figure 1. Birefringence data of 5CB, along the entire nematic phase, for three different wavelengths.

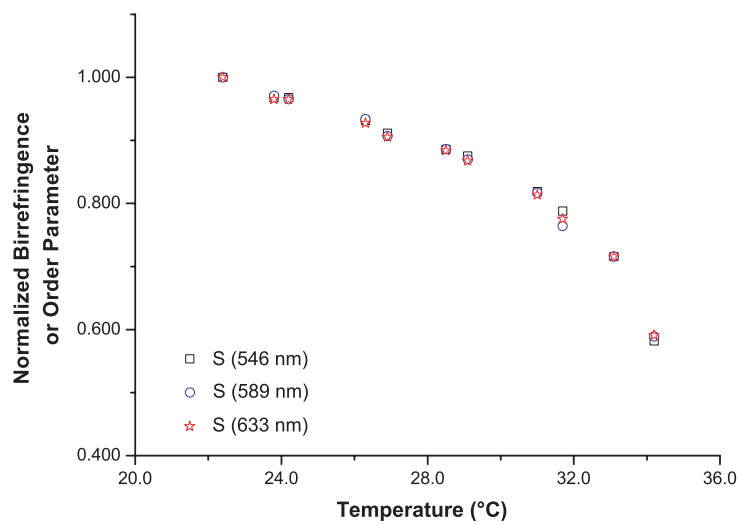


Figure 2. The same data points as figure 1. Here, they have been normalized by assuming that at the NC phase transition temperature it has a common value, given by $S=1$. With this normalization the diversity found on the birefringence data disappeared, revealing the uniqueness of the scalar order parameter of 5CB.

This figure reveals that, by means of a single linear rescaling, the experimental data of three different curves of the birefringence become reduced to a single curve that expresses the uniqueness of the order parameter. To define terms, henceforth two curves have the same profile if they can become superposed by means of a linear transformation of its variables. Consequently, the superposition of the points observed on figure 2 shows that the three birefringence curves of figure 1 have the same profile.

Now, in order to further extend these ideas let us apply this same procedure to the data of 7CB (heptyl cyanobiphenyl), also obtained by Karat and Madhusudana [6]. The results are shown in figures 3 and 4. Again, as has been observed with 5CB, when properly normalized, the experimental birefringence data at different wavelengths produced a unique order parameter profile, clearly exhibited in figure 4; the experimental birefringence data of 7CB shown in figure 3 also have the same profile.

These two examples seem to be a simple application of the concept of the order parameter. Nevertheless, they suggest a non-elementary extension of this concept; compare the curves shown in figures 2 and 4. In detail, the passage from figure 1 to figure 2, and likewise from figure 3 to figure 4, shows that, from each compound, there is a simple law unifying the diversity of different birefringence, revealing the unique profile of the order parameter. As a generalization of this idea, it can be enquired if there is a further simple law connecting the order parameter of 5CB, shown in figure 2, with the order parameter of 7CB, shown in figure 4. The establishment of a unique profile to the order parameter of a large set of LC compounds through the analysis of birefringence data, and the study of some consequences of this achievement, is the main aim of this paper. The difficulties in the comparison of the curves shown in figures 2 and 4 arise from the fact that for each compound the nematic phase is found at a different temperature interval.

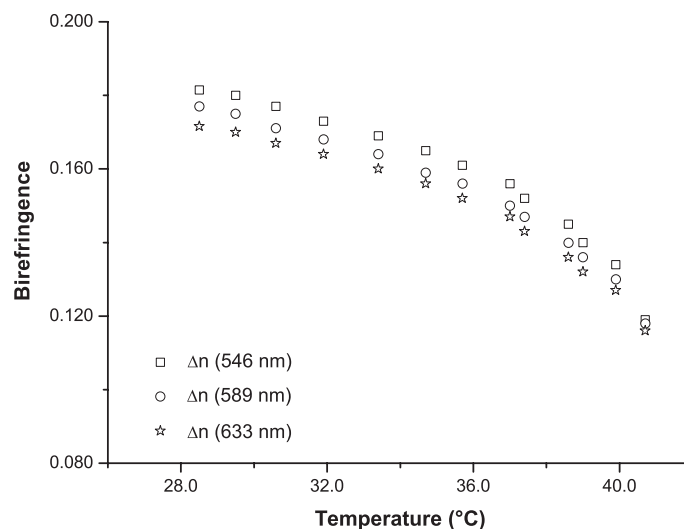


Figure 3. Birefringence versus temperature. 7CB liquid crystal.

For 5CB the NC and the NI transitions occur respectively at 22.4°C and 34.5°C, while, for 7CB these temperatures correspond to 28.5°C and 49.1°C, respectively. The reduced temperature scale, described above, cannot be used here because its limit of validity is restricted to the neighbourhoods of a phase transition point [2]. Some time ago, the introduction of the concept of the nematic temperature scale overcame this kind of difficulty in the study of rheological problems [7, 8]. It is a generalization of the above described reduced temperature scale, with the advantage that it does not give emphasis to a particular point of the nematic phase interval, but establishes a linear correspondence between them. The fact that some liquid crystals exhibit two fixed points, at the NI and the NC phase transition, allowed the fixing of two points instead of one, permitting the establishment of a new temperature scale: the nematic scale [7, 8]. As a result, the effect of the homogenization of the interaction between molecules would not be restricted to the neighbourhoods of a critical point, but it would be extended to the whole range of the nematic phase. For such compounds, a nematic state could be defined in terms of this temperature scale and it will not describe the physical state of a particular compound but, more than that, collectively, through a correspondence of states, it would map the physical states of all of them along the entire range of the nematic phase.

Such a uniformized temperature scale was constructed in such a way that for the NC transition, the temperature $t=0$ was attributed, while for the NI transition, the temperature $t=1$ was attributed. Thus, if T_{NI} is the kelvin temperature of the NI transition and T_{NC} is the kelvin temperature of the NC transition, then the nematic temperature t is related to the kelvin temperature T by the linear relation,

$$t = \frac{T - T_{\text{NC}}}{T_{\text{NI}} - T_{\text{NC}}}. \quad (3)$$

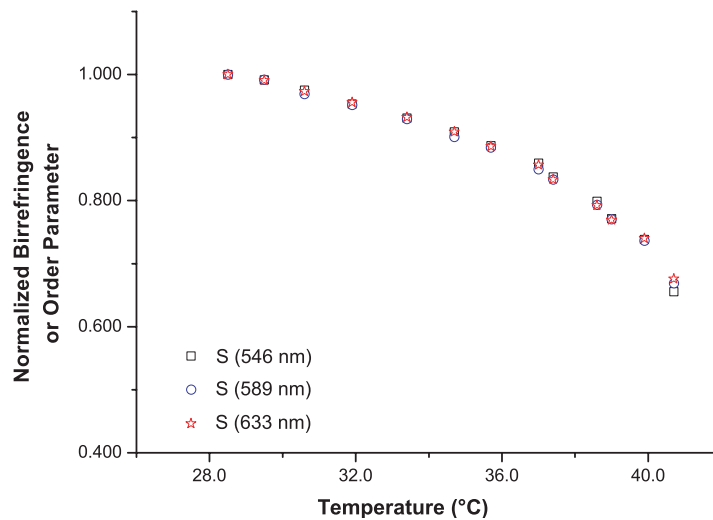


Figure 4. The same data points as figure 3, but normalized by assuming that at the NC phase transition temperature the order parameter has a common value, given by $S=1$.

To see how this approach works, let us apply it to the data of 5CB and 7CB displayed above in figures 2 and 4. With the use of this temperature scale, the set of data points of figures 2 and 4 coalesce to the set of points shown at figure 5. The figure clearly indicates that with the use of a nematic temperature scale on the 5CB and 7CB order parameter curves, a comparison of the experimental birefringence data points along the entire range of the nematic phase becomes possible. Furthermore, the superposition of these curves is not restricted to the neighbourhoods of the NI transition point, as it is hoped with the used of the reduced temperature approach. Using the concept that we have introduced above, this achievement can be synthesized in a unique expression, where the order parameters of 5CB and 7CB have the same profile. This result can also be found for other nematic liquid crystals and the discovery of this rule is the theme of the next section.

3. Results and discussion

The above results suggest that, when expressed by means of the nematic temperature scale, the order parameter of a nematic compound could assume a uniform behaviour that would be independent of the material; they would have the same profile. To do this, experimental birefringence data curves comprising the entire range of the nematic phase have been taken from the LC literature. As a criterion for the selection of the compounds for which the experimental data have been examined, we have taken only compounds presenting a NC and a NI transitions and, in the interval between them, remained nematic, without any other phase transition within.

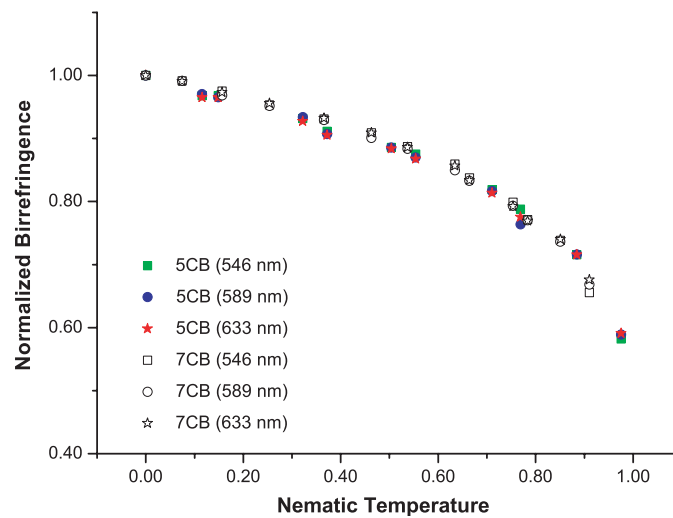


Figure 5. The coalescence of the data points of the normalized data of 5CB and 7CB, shown in figures 1 and 3, when rescaled to the nematic temperature scale, given by equation (3). According to this figure 5CB and 7CB have the same profile.

In table 1, the compounds from which the experimental data have been taken and the references where the corresponding measurements have been published are shown.

Figure 6 exhibits the results of the application of the above described procedure, normalization and reduction to the nematic temperature scale, to the birefringence data of these compounds. For some compounds, there is more than one birefringence data set, each one corresponding to a different wavelength.

From the single contour assumed by this set of experimental curves, it becomes evident that all experimental data combine in a single profile, implying that the order parameter presents a unique behaviour for all compounds analysed. The physical meaning of this result is immediate. For this set of compounds, this temperature

Table 1. Transition temperatures of nematic liquid crystals.

Liquid crystal compounds	T_{NC} (°C)	T_{NI} (°C)	References
Pentyl cyanobiphenyl (5CB)	22.4	34.5	[6]
Heptyl cyanobiphenyl (7CB)	28.5	41.9	[6]
Butyl azoxybenzene (4AB)	15.0	31.9	[9, 10]
Pentyl azoxybenzene (5AB)	25.8	67.5	[9, 10]
Azoxyanisole (PAA)	118.2	135.3	[9, 11]
Diphenyl diacetylene (M957)	65.0	114.4	[12]
Cyano pentyl cyclohexanephenyl (5PCH)	30.0	55.2	[12]
Cyclocyclohexane(CCH – 2,4)	34.0	64.0	[12]
Lyotropic mixture (SDS _{NATE})	22.0	42.7	[13]

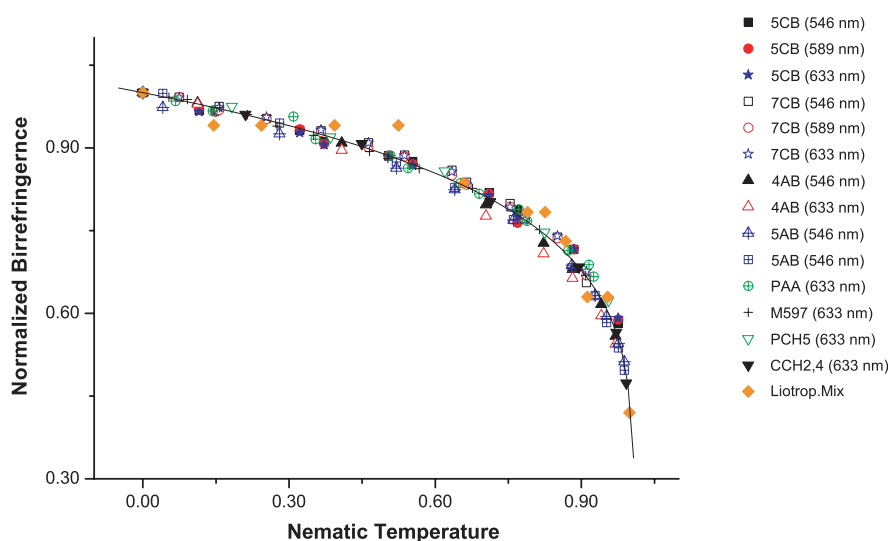


Figure 6. In this figure the coalescence of the experimental birefringence data of many liquid crystals compounds is shown. These compounds share the presence of a nematic–isotropic phase transition and a nematic–crystalline phase transition, without any phase within. All data have been normalized in such a way that at the nematic–crystalline temperature the order parameter assumes the value $S = 1$, and is rescaled according to the rule given by equation (3), which expresses the nematic temperature scale.

scale unifies the director degree of the alignment along the entire nematic phase, allowing the unification of the nematic state. So, it does not describe the physical state of a particular compound but, through a correspondence of states [3, 4], the physical states of all these materials coalesce in a unique and universal line, expressing the uniqueness of the thermal behaviour of the nematic phase. This one-to-one correspondence between this temperature scale and the normalized value of the order parameter essentially reveals the equivalence of the two concepts; the nematic temperature scale would be the thermal expression of the order parameter.

In order to obtain an analytic expression for the curve that would be the locus of convergence of the points shown in figure 6, the usual expression [14] for the order parameter can be generalized to

$$S = \left(1 - \frac{t}{1 + \Delta t}\right)^\beta, \quad (4)$$

with the difference that the variable t expresses the temperature in the nematic temperature scale and Δt and β are adjustable parameters. Δt would be zero for a continuous NI transition and β is the exponent which characterizes the shape of the curve. The quality of the adjustment afforded by this equation can be visualized in a log–log graph, where β is the angular coefficient. The straight line shape assumed by these data on figure 7 is strong and convincing evidence that the nematic temperature scale unifies the profile of the order parameter along the entire nematic phase. Furthermore, this way of presenting these data emphasizes the role of the exponent β , showing that in fact the coalescence of the birefringence data can be characterized by this unique parameter, β . From this point of view, figure 7 gives

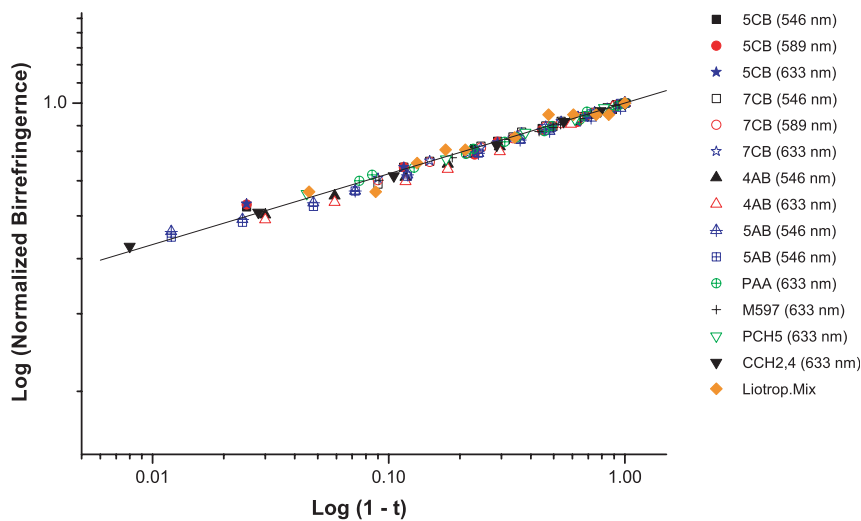


Figure 7. A log–log graph of the experimental data points shown in figure 6. The common linear ordering assumed by these points gives evidence that β , which has been defined at equation (4) and is the angular coefficient of the straight line connecting these points, is the unique relevant parameter characterizing the universality revealed by this figure.

a fine representation of the universality found in the profile of the order parameter. The continuous curve shown in figure 6 was obtained with $\Delta t = 0.009 \pm 0.001$, and $\beta = 0.174 \pm 0.002$. The very small value assumed by Δt reinforces what we have said above, and is a consequence of the quasi-continuum nature of the NI transition.

Recently, S. Dhara and N.V. Madhusudana [15] have reported a study where birefringence data were used to show the unambiguous influence of some control parameters on the order parameter values of some NLC. They studied the influence of the cell thickness and the number of aromatic cores on the director alignment as a function of the temperature and found that when the cell thickness is diminished, or the number of aromatic rings is increased, an enhancement of the order parameter is observed. An interesting aspect of their work is that they exhibited this order parameter enhancement as a function of the temperature; for each cell thickness they produced a graph of the birefringence as a function of the temperature showing that as the sample thickness is reduced, the corresponding order parameter curve is always above the curves with smaller thicknesses. The coincidence, or not, of the profile of these graphs is our interest here. Considering the data shown in figure 1, we know on physical grounds that the refraction index is a function of the wavelength and that the light used to measure the birefringence does not induce appreciable director alignment, consequently all data shown in figure 1 would correspond to the same order parameter, just as is revealed in figure 2. Nevertheless, the change introduced in the birefringence when the cell thickness is reduced has another nature: the proximity of the wall sample introduces an additional order in the director alignment that must be observed as an enhancement in the temperature development of the order parameter. Is such enhancement also observable in the order parameter profile? To answer this question, the birefringence data of the compounds shown in table 2 have been considered [15].

These data have been submitted to the reduced order parameter scale, and the result is shown in figure 8. The continuous line drawn in this figure is the same line used in figure 7, $\beta = 0.174$. It has been placed here to facilitate the comparison of the data points of this figure with that of that figure. Notwithstanding the fluctuations observed in figure 8, it is clear that the data points of figures 7 and 8 present a unique profile, also in accordance with the global corresponding states presented by the nematic phase [16, 17]. This is an interesting result because Dhara and Madhusudana [15] have shown that the absolute value of the order parameter depends on the sample thickness. The unique way to make these results compatible is to

Table 2. Transition temperatures of nematic liquid crystals related to the sample thickness.

Liquid crystal compounds	Thickness (m)	T_{NC} (°C)	T_{NI} (°C)
Cyanophenyl methyl (<i>n</i> -decylbenzoyloxy) benzoate (CN)	1.5	107.5	155.3
CN	2.2	107.1	155.0
CN	14	106.8	154.6
Cyano heptylphenyl pentyl biphenyl carboxylate (S1014)	1.5	47.0	103.8
S1014	6.7	46.7	103.4

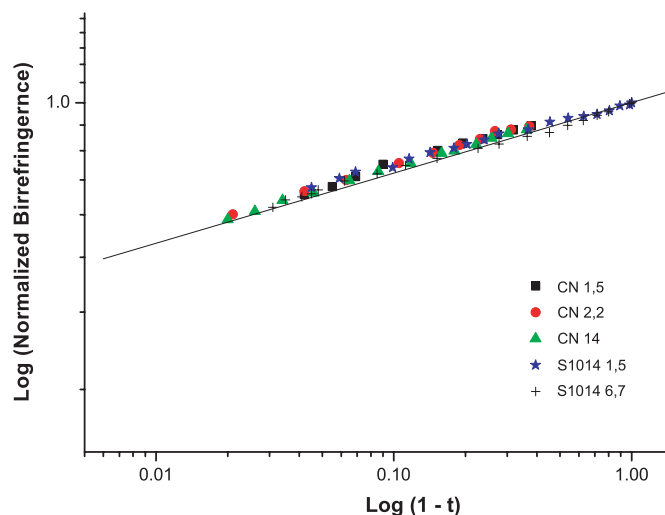


Figure 8. A log-log graph of the experimental data points obtained by Dhara and Madhusudana [15] when the sample thickness is reduced. The line connecting these points is the same as that which has been used in figure 7, therefore, both figures have the same profile.

conclude that the reduction of the thickness has changed the absolute values of S through a change of the NI and NC temperatures, and not through a change in the S profile.

4. Conclusions

In this work, experimental data points of birefringence of a sequence of many LC compounds have been rescaled to show that for all studied compounds the order parameter data points join in a common line. This coalescence of the experimental data to a unique curve shows that the birefringence, and as consequence the order parameter, presents a corresponding state behaviour that is not restricted to the neighbourhoods of the NI, but encompasses the entire nematic phase. The rescaling procedure consists of a normalization of the birefringence data, at the NC phase transition point, and the use of a new temperature scale, obtained by a linear transformation of the usual scale in such a way that, to the NC, the temperature $t=0$ is attributed and to the NI the temperature $t=1$ is attributed. The set of compounds that we used to propose this law contains thermotropic and lyotropic compounds. Furthermore, this law does not seem to depend on the sample thickness. Apparently, the unique requirement is that everyone presents an NC and an NI transition, in terms of which a nematic scale could be defined. The immediate consequence of this experimental achievement is that, for those nematics bordered by an NI and an NC, the profile of the order parameter can become straightforwardly determined along the entire nematic phase. Therefore, given a nematic compound,

its order parameter can be immediately determined if the temperatures of the NI and NC are known.

Acknowledgements

We are grateful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq and Fundação Araucária (PR) for the financial support of this work.

References

- [1] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, London, 1959).
- [2] P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd edn (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [3] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [4] E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13** 253 (1945).
- [5] K.G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **55** 583 (1983).
- [6] P.P. Karat and N.V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36** 51 (1976).
- [7] M. Simões and S.M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **66** 61703 (2002).
- [8] M. Simões and S.M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68** 11705 (2003).
- [9] W.H. de Jeu and P. Bordewijk, *J. Chem. Phys.* **68** 109 (1978).
- [10] W.W. Beens and W.H. de Jeu, *J. Chem. Phys.* **82** 3841 (1985).
- [11] H. Arnold, *Z. Phys. Chem.* **226** 146 (1964).
- [12] S.T. Wu and C.-S. Wu, *Phys. Rev. A* **42** 2219 (1990).
- [13] A.V.A. Pinto and A.A. Barbosa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **309** 45 (1998).
- [14] I. Haller, *Prog. Solid State Chem* **10** 103 (1975).
- [15] S. Dhara and N.V. Madhusudana, *Eur. Phys. J. E* **13** 401 (2004).
- [16] A.J. Palangana, M. Simões, L.R. Evangelista and A.A. Arrotéia, *Phys. Rev. E* **56** 4282 (1997).
- [17] M. Simões and D.S. Simeão, *Phys. Rev. E* **74** 051701 (2006).

Corresponding states of order parameter in nematic liquid crystals

M. Simões and D. S. Simeão*

Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina (PR), Brazil

(Received 2 March 2006; revised manuscript received 15 September 2006; published 2 November 2006)

In this work, experimental data points from which the profile of the order parameter of nematic liquid crystals can be obtained, mainly magnetic susceptibility anisotropy and dielectric anisotropy, will be used to show that when rescaled they coalesce along a common line that extends from the nematic-isotropic phase transition region, until the nematic-crystalline phase transition region. A large set of experimental data of a diversity of nematic compounds that share the presence of a nematic-isotropic and a nematic-crystalline phase transition, without another phase within, has been collected from the liquid crystals literature. Taking for each of them the temperatures of these two phase transitions as fixed points, a common temperature scale has been constructed and, in this scale, the value of each physical quantity has been uniformly fixed at the nematic-crystalline phase transition temperature. This procedure has revealed the existence of a law of corresponding states that covers the entire nematic phase. As the values assumed by these physical quantities can be used to measure the macroscopic order parameter, the use of this temperature scale suggests that it presents a common behavior that covers the entire nematic phase.

DOI: 10.1103/PhysRevE.74.051701

PACS number(s): 42.70.Df, 61.30.-v, 64.70.Md

I. INTRODUCTION

Among the most fertile properties of the matter, the macroscopic anisotropy presented by some materials occupies a detached position. As a rule, it results from asymmetries at the molecular level whose macroscopic effects furnish a good guide to the comprehension of the microscopic structure of the matter [1]. Particularly surprising is that even in liquids macroscopic anisotropies can be found, the nematic liquid crystals (NLCs) being the simplest of these substances [2]. Their anisotropies cover a broad range of properties like viscosity, elasticity, birefringence, electric permittivity, and magnetic susceptibility, etc. Each of these properties is a function of the degree of alignment of the anisotropic grains that constitute the NLCs (molecules for thermotropics and micelles for lyotropics), this alignment being expressed by an order parameter S , which can be measured through the use of experimental data of these properties [2]. As the temperature interval at which the nematic phase is found is a particular characteristic of a given material, it is assumed that the profile of S along the nematic phase must be independently determined for each different liquid crystal compound. Consequently, along the years, for a large number of different compounds, the order parameter profile has been measured through the measurement of the anisotropy presented by these macroscopic properties. The aim of this paper is to show that, with the use of a simple linear rescaling, these measurements can coalesce along a unique line, suggesting that the thermal behavior of the order parameter presents a common profile that encompasses the entire nematic phase and therefore may not depend on the specific compound or physical property under study. To obtain these results, experimental data of some independent physical properties from which S is usually obtained, mainly the magnetic sus-

ceptibility anisotropy and dielectric anisotropy, have been collected from the liquid crystals literature and linearly rescaled. As a result, the corresponding experimental points become distributed along a common curve. The simplicity of the rules leading to this result reveals that along the entire range of the nematic phase the molecular degree of alignment may present a universal temperature dependence.

A theoretical explanation to these results will not be afforded here. Nevertheless, some existing expressions [3–6] establishing a functional relationship between the order parameter and temperature will be used to produce a fit of the experimental data. In the next section the ideas that motivated this study, and the experimental results that illustrate it, are discussed and presented. In the ensuing section, some consequences of these achievements for the concept of macroscopic order parameter are discussed. At the conclusion, some questions that a theory explaining this universality must answer will be discussed.

II. NEMATIC TEMPERATURE SCALE

Here, experimental data of magnetic susceptibility anisotropy and dielectric anisotropy will be linearly rescaled. The connection between the following results and the order parameter profile will be discussed in the next section. As discussed by Gray [7], even small differences in the chemical structure of nematic molecules can provoke big differences in their phase diagram and respective transition temperatures; such properties are so singular that they are used to characterize a given material. These facts challenge us to find a way to compare the profile of a specified physical property in different compounds presenting the same sequence of phases. When the temperature is the running parameter, this procedure can be implemented by means of a twofold process; a rescaling that uniformizes the temperature attributed to the common critical point and a regularization on the value of the physical property at such point [8,9]. Nevertheless,

*Electronic address: simoes@uel.br

this procedure only permits a local comparison, a most valuable result would be obtained if it can be extended to the entire range of the phase. This could be accomplished if the same temperatures could be attributed to the equivalent transition points bordering a given phase, and a one to one correspondence could be made between all points of the interval, allowing a global comparison of the values assumed by the physical property. For some NLCs this idea can be easily implemented. Instead of a unique critical point, some of them present two fixed points, one at the nematic-isotropic phase transition (NI) and another at the nematic-crystalline phase transition (NC) point. The existences of two transition temperatures permit the collective establishment of two fixed points and, as consequence, the definition of a new temperature scale; the nematic scale [10,11]. That is, for compounds for which the nematic temperature scale can be defined, the physical states will not characterize a particular compound, but through a global correspondence of states, they could join in a unique and universal line, expressing the uniqueness of the thermal behavior of the nematic phase [3,4].

To give experimental support to such reasoning, it will be applied here to two different standard physical properties whose experimental data are abundant in the liquid crystals literature; the magnetic susceptibility anisotropy ($\Delta\chi$) and the dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) [2]. For the compounds listed in the Appendix, a uniformized temperature scale was constructed in such a way that for the NC it was attributed the temperature $t=0$, while for the NI it was attributed the temperature $t=1$. That is, if T_{NI} is the Kelvin temperature of the NI and T_{NC} is the Kelvin temperature of the NC , then the nematic temperature t is related with the Kelvin temperature T by the relation

$$t = \frac{T - T_{NC}}{T_{NI} - T_{NC}}. \quad (1)$$

Afterwards, the profiles of experimental data of $\Delta\chi$ and $\Delta\epsilon$ have been uniformly regularized in such a way that they assume the value 1 at the NC phase transition. Figures 1 and 2, show the result of the application of the procedure described above. In the Appendix, Tables I–III showing the scientific names, abbreviations, phase transitions temperatures, and the references from where these data have been taken are presented. As guessed, the use of a unique temperature scale makes the diversity found in the experimental data disappear; they have joined in a single curve. The internal agreement obtained with linear rescalings demonstrates that, when regularized and expressed by means of the nematic temperature scale, each of these physical properties lost its individuality and a common behavior that encompasses the entire range of the nematic phase is observed.

It is important to distinguish the universality that we have found from that usually found on critical phenomena. Critical phenomena universalities arise from the scale invariance observed at very narrow regions, bordering critical points, where large fluctuations connecting neighbor phases dominate the scenario. They are described by the renormalization group theory [12,13], which, surely, cannot be responsible for the global regularities that we have found. Therefore the

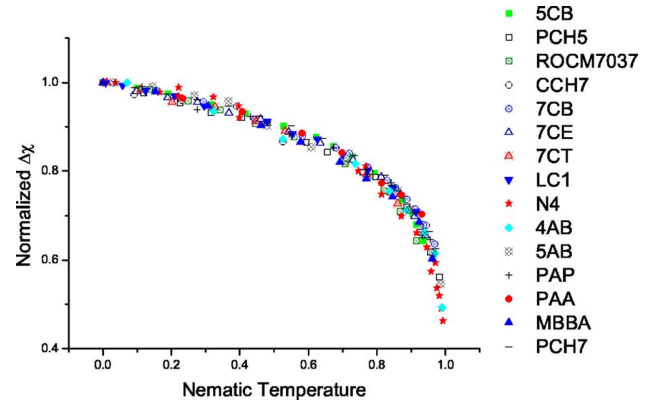


FIG. 1. (Color online) Normalized experimental data of the magnetic susceptibility anisotropy expressed in terms of the nematic scale of temperature. The points have been homogeneously rescaled to assume the value 1 at the temperature $t=0$, which corresponds to the nematic-crystalline phase transition point. The temperature $t=1$ corresponds to the nematic-isotropic phase transition point. The profile acquired by the rescaled points shows that they join together in a unique and universal line. The complete name of the compounds and the references from where the data points have been obtained are given in the Appendix.

data agglutination observed on the figures is a sign that the use of the nematic temperature scale has revealed that for all compounds of each figure the same underlying physical behavior is under action; when rescaled, the thermal profile of the order parameter becomes the same.

III. ORDER PARAMETER PROFILE

Above, it has been shown that with the use of our rescaling process, in compounds having a nematic-isotropic and a nematic-crystalline phase transition, without another phase within, the experimental data of two of these physical properties have coalesced along two common curves, each one

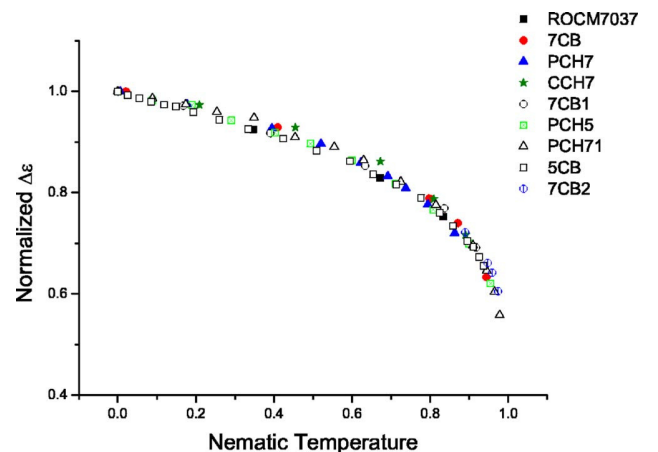


FIG. 2. (Color online) Normalized experimental data points of the dielectric anisotropy expressed in terms of the nematic scale of temperature. The rescaling is the same done in Fig. 1. Again, the data points merge to a unique line.

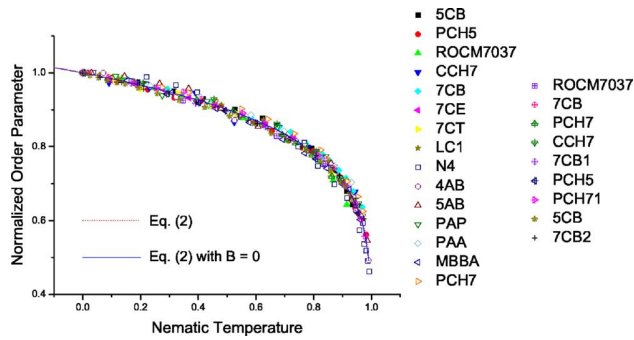


FIG. 3. (Color online) In this figure a union of Figs. 1 and 2 is presented. This figure expresses the main result of this work; the profile acquired by these superposed points show that they coalesce in a unique and universal line that is the same for all physical properties and compounds listed in the Appendix. Only a universality on the rescaled order parameter profile could be responsible for such behavior.

characterizing a different property. Nevertheless, as the order parameter is proportional to $\Delta\chi$ and approximately proportional to $\Delta\epsilon$ [2], there is also another universality that must be shared by these two curves. When the data points of these figures are superposed, as shown in Fig. 3, it is observed that the line of coalescence of both figures is again the same for all physical properties and compounds listed in the Appendix. The reason of this agglutination of experimental data can be easily guessed: the rescaling that we have used revealed that the order parameter presents a common profile along the entire range of the nematic phase. This is the main result of this work.

In order to get a glimpse of the kind of curve to which these points converge, a log-log graph of the data shown in Figs. 1 and 2 has been displayed in Figs. 4 and 5. Although only a detailed study can determine the exact form of this curve, the profile assumed by the data points is enough uniform to state that a power law behavior dominates its form. Indeed, there are in the liquid crystals literature some propo-

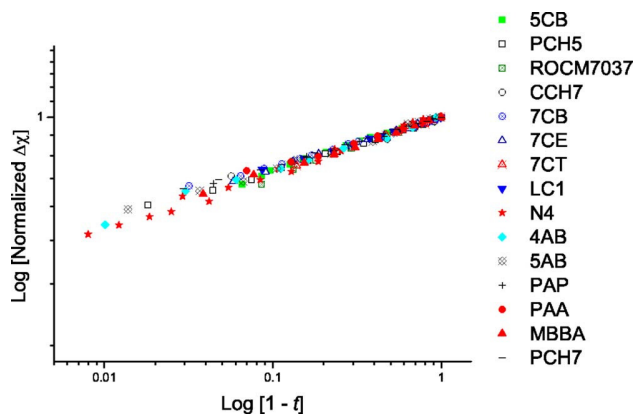


FIG. 4. (Color online) A log-log graph of the experimental data of the magnetic susceptibility anisotropy, shown in Fig. 1. With this parametrization the experimental data become ordered along a straight line.

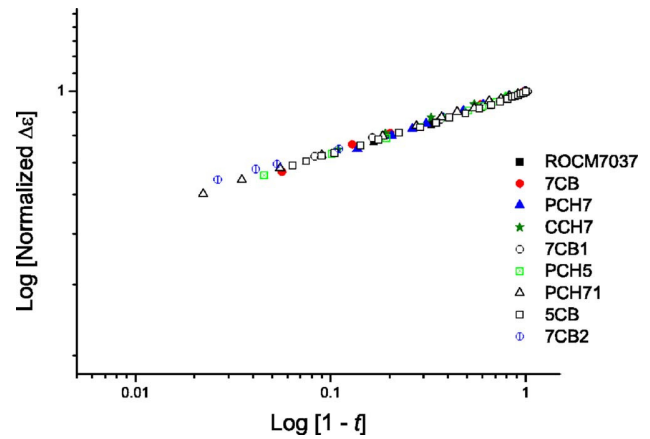


FIG. 5. (Color online) A log-log graph of the experimental data of the dielectric anisotropy, shown in Fig. 2. As in Fig. 3, the adopted parametrization makes the experimental data become ordered along a straight line.

sitions describing the analytical expressions to the order parameter that are consistent with the profile observed in these figures [3,4,6]. The Maier-Saupe [3] approach is the cornerstone of all them, the Haller expression being widespread used in fits of individual order parameter profiles [4]. Recently, Chirtok *et al.* [6] have proposed a generalization of the Haller approach that, according to the authors, can improve the known results for the critical exponent β_c of the nematic-isotropic phase transition. Their expression is given by

$$P = A \left[B + (1 - B) \left(1 - \frac{T}{T^*} \right)^\beta \right], \quad (2)$$

where P is the physical property under consideration and A , B , β , and T^* are parameters to be determined by the experimental data. Using this expression to fit the data exposed in Fig. 3, it is found that

$$A = 1.002 \pm 0.002, \quad B = 0.2 \pm 0.1, \quad T^* = 1.000 \pm 0.003,$$

$$\beta = 0.21 \pm 0.02.$$

Otherwise, when the Haller expression ($B=0$ in the above equation) is used to fit the data it is found that

$$A = 1.002 \pm 0.001, \quad T^* = 1.016 \pm 0.006,$$

$$\beta = 0.159 \pm 0.003.$$

In order to interpret these results correctly and allow comparisons with those published in the current literature we will make here some observations about the uncertainties that accompany them. The uncertainties in the above data correspond to the standard error, which points to the uncertainty associated with the mean value of the random variable with relation to the unknown real value. As we have considered a large number of experiments to obtain the mean values of the above parameters, the standard error attributed to them must decrease to be in accord with the idea that when the number

of experiments becomes infinitely large the error of the mean must go to zero. This concept is different from the standard deviation, which gives the interval in which a measurement of this variable is hoped to be found. For example, to the parameter β of the Haller approach, the calculus of the standard deviation has given $\sigma=0.013$, clearly larger than the standard error, indicating that the values found to β in the liquid crystals literature are in agreement with our results. We also would like to observe the difference found for the exponent β in the two expressions considered above. Such sensibility of β to the form of the curve used to make a fit of the experimental data points has been observed by Chirtok *et al.* [6], in a paper in which a secure way to determine the universality class of the critical exponent β_c that would characterize the nematic-isotropic phase transition is looked for. Following such reasoning, it must be emphasized that the experimental data used in this work do not allow an evaluation of such β_c . The data that we have used encompass the entire nematic phase, and β_c characterize the behavior of the order parameter only at the neighborhoods of the nematic-isotropic phase transition region, this is the reason why we have called our parameter β and not β_c . So, for the purposes of this work, β is only a fitting parameter that measures the uniformity of the experimental data. Consequently, a theoretical interpretation of the nature and meaning of the universality found in Fig. 3 must be addressed before a physical interpretation of the fitting parameters used in any guessed curve can be made.

Finally, as the order parameter can be measured by using different techniques or/and physical properties, a comparative study of these different procedures for a some compound has been also done. Such a study has been done with the experimental data of PAA (4-4'-azoxydianisole) and the results are shown in Fig. 6. The references used to obtain the experimental data are displayed in Table III of the Appendix. Details about the techniques and physical properties corresponding to each measurement can be found in the quoted references. All data have been submitted to the rescaling defined above, and the dashed line corresponds to the curve ($B=0$) of Fig. 3. Essentially, the data displayed in this graph confirms the idea that the order parameter presents a universal profile that appears to collapse to the neighborhoods of the same curve. However, the quality of the agreement between these different experimental data seems to become poor as the NI transition is approached. Nevertheless, as long as the fluctuations associated with each one of these measurements is considered, it is concluded that the disagreement may not be as high as it appears. In fact, the highest disagreement is observed with the electron spin resonance (ESR) data. Nevertheless, as explicitly pointed by the authors of the measurements [14], two factors could introduce errors on their measurements; they have not checked the accuracy of their temperature settings and, furthermore, in their measurements the PAA compound was not completely purified. These factors may be responsible for the deviations observed around the NI transition. In our calculations we have observed, for example, that a small shift in the temperature values could make their data collapse to the mean curve. Another set of measurements that deserves consideration is

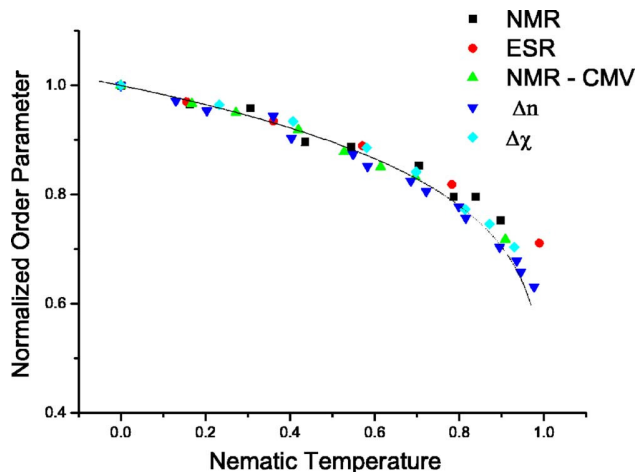


FIG. 6. (Color online) Normalized experimental data points of physical properties from which the order parameter of the PAA can be obtained. The physical properties correspond to nuclear magnetic resonance (NMR), electron spin resonance (ESR), nuclear magnetic resonance at constant volume (NMR- CMV), birefringence (Δn), and anisotropy of the magnetic susceptibility ($\Delta\chi$). The rescaling is the same done in Fig. 1 and the corresponding points are indicated in the figure by the above abbreviations. Except for the neighborhoods of the NI the data points seems to merge with the neighborhoods of a unique line. The largest deviation is observed for the ESP data and, as commented on in the text of the paper and recognized by the authors of the measurements, is probably associated with experimental errors, like inaccuracy on temperature measurements.

the one corresponding to nuclear magnetic resonance at constant molar volume (NMR-CMV) [15]. These data are taken at constant volume, leading to a pressure variation between 1 bar at the NC phase, and 640 bars at the NI phase. This pressure change has led to a shift in the NI temperature of around 30 °C. Nevertheless, even with so high variation in the thermodynamical conditions, the profile of the rescaled curve has not presented any appreciable change. By itself this is an interesting result, which strongly confirms the hypotheses that the order parameter presents a universal profile when expressed through the nematic temperature scale.

IV. CONCLUSION

In this work, rescaled experimental data points of some physical properties from where the profile of the order parameter of NLCs can be derived have been studied. All compounds present a nematic-isotropic and nematic crystalline phase transition, without any other phase within and, through the use of a compound dependent temperature scale, these experimental data points have been normalized at the NC phase-transition temperature, revealing a unique coalescence curve dominated by a well defined power law behavior along the entire range of the nematic phase. As these properties are or proportional ($\Delta\chi$) or approximately proportional to the order parameter, the uniqueness of their coalescence curve suggests that the order parameter presents a universal behavior along the entire range of the nematic phase. The analysis

presented in this work only permits us to take this as a very tempting hypothesis. A secure experimental conclusion only could be addressed when at least two conditions have been considered: an ample number of physical properties, from where the order parameter can be deduced, must be studied, and all approximations and assumptions involved in each one of them have been taken in account. Nevertheless, even being true that a universal behavior of the order parameter is a too strong conclusion in view of the fact that we have considered only few physical properties, the set of experimental data that we have considered is sufficiently incisive and ample to support further investigations in the universality that it definitively suggests.

Anyway, some of the known theories proposing a temperature behavior for the order parameter have been used to produce a fit of these points. Even producing fits with good quality, these theories cannot explain the physical origin of the universality found in the experimental data. As the universality exposed here encompasses the entire nematic phase, a theory explaining this universality must explain, for example, why the order parameter behavior remains uniform at the neighborhoods of the nematic-crystalline region. The observation of such behavior is a signal, for example, that a correlation between the degree of orientation and its center of mass position must exist at this region and, furthermore, save for the scaling that we have used, such correlation must be the same for all compounds, and encompass the entire nematic phase, including the nematic-isotropic phase transition region. Therefore the key to understand the universality that we have found stays in the elucidation of the physical

meaning of the temperature scale that we have used, the nematic temperature scale. This temperature scale gives equal emphasis to all points of the nematic phase, including the neighborhoods of the two phase transition regions. As a global homogeneous behavior has been found, it suggests that to understand these results a theory considering simultaneously these two phase transitions must be proposed. As far as we know, a theory comprising the entire nematic phase, with these two phase transitions included, does not exist. This is the difficulty that a theory would overcome to give an explanation to our findings.

Finally, we would like to mention that the experimental data that we have used are restricted to the uniaxial order parameter only because the experimental data for this case is abundant in literature, so abundant that the number of compounds where such universality is found is so large that, even being an experimental result, we believe that the proposed universality is convincing. Furthermore, the possibility that this same kind of universality could be also shared by other physical properties, the biaxial case included, is so stimulating an issue that, surely, it must be the subject of future investigation.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR), and CNPq for financial support given to this work.

APPENDIX

TABLE I. Compounds and references of the experimental data presented in Fig. 1.

Abbreviation	Scientific name	T_{NC} (°C)	T_{NI} (°C)	References
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	24	35.3	[16,17]
PCH5	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanephenyl	30	55	[16,18]
ROCM7037	4-(5-n-heptyl-pyrimidin-2-yl)-benzotrile	45	51	[16,19]
CCH7	4'-n-heptyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile	71	83	[16,20]
7CB	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	28.5	42	[16,21]
7CE	4-n-heptyl-benzoic acid 4-cyano-phenyl	44	56.5	[16,22]
7CT	4-n-heptyl-4'-cyanotolane	58.5	67.5	[16,23]
LC1	4-n-heptyl-thiobenzoic acid S-(4-cyano-phenyl) ester	82	92.4	[16,24]
N4	4-methoxy-4'-n-butylazoxybenzene (mix of two comp.)	17.9	74.9	[25,16]
4AB	4-4'-di-n-butylazoxybenzene	22	71.9	[25,26]
5AB	4-4'-di-n-pentylazoxybenzene	24	67.6	[25,26]
PAP	4-4'-di-ethoxyazoxybenzene	136.8	168.4	[25,27]
PAA	4-4'-azoxydianisole	118	135.2	[28]
MBBA	4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline	19	45	[28]
PCH7	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanephenyl	30	57.3	[29,30]

TABLE II. Compounds and references of the experimental data presented in Fig. 2.

Abbreviation	Scientific name	T_{NC} (°C)	T_{NI}	References
ROCM7037	5-n-heptyl-2-(4'-cyanophenyl)-pyrimidine	45	51	[19,31]
7CB	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	29.7	42.7	[23,31]
PCH7	4-cyano-4'-n-heptyl-cyclohexanephenyl	30	59	[31,32]
CCH7	4-n-heptyl-bicyclohexyl-4'-carbonitrile	71	84.1	[20,31]
7CB1	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	30	42	[23,33]
PCH5	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanephenyl	30	54.4	[18,33]
PCH71	4-cyano-4'-n-heptyl-cyclohexanephenyl	30	57	[32,33]
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	24	35.3	[23,34]
7CB2	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	30	42.1	[17,34]

TABLE III. Different experimental techniques used in the determination of the profile of the order parameter of the PAA (4'-azoxydianisole) compound. It is also shown the temperatures of the critical points, and the references from where the data points have been collected.

Technique	Abbreviation	T_{NC} (°C)	T_{NI} (°C)	References
Nuclear magnetic resonance	NMR	117	135	[35]
Electron spin resonance	ESR	117	136,2	[14]
Nuclear magnetic resonance at constant volume	NMR-CMV	117	164,4	[15]
Birefringence	Δn	117	135	[28,36]
Anisotropy of the magnetic susceptibility	$\Delta\chi$	118	135,2	[28]

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, London, 1959).
- [2] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals 2nd Edition* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [3] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **14**, 882 (1959).
- [4] I. Haller, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 103 (1975).
- [5] C. Zannoni, *The Molecular Physics of Liquid Crystals* (Academic Press, London, 1979), Chap. 3.
- [6] I. Chirtoc, M. Chirtoc, C. Glorieux, and J. Thoen, *Liq. Cryst.* **31**, 229 (2004).
- [7] G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals* (Academic Press, London, 1979), Chap. 1.
- [8] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [9] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- [10] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **66**, 061703 (2002).
- [11] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68**, 011705 (2003).
- [12] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583 (1983).
- [13] M. E. Fisher, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597 (1974).
- [14] S. H. Glarum and J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.* **44**, 2884 (1966).
- [15] J. R. McColl and C. S. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 85 (1972).
- [16] A. Buka and W. H. de Jeu, *J. Phys. (France)* **43**, 361 (1982).
- [17] S.-T. Wu and C.-S. Wu, *Phys. Rev. A* **42**, 2219 (1990).
- [18] T. Szczucinski and R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **88**, 55 (1982).
- [19] A. Boller, M. Cereghetti, M. Schadt, and H. Scherrer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 215 (1977).
- [20] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl, *Angew. Chem.* **90**, 133 (1978).
- [21] P. P. Karat and N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36**, 51 (1976).
- [22] L. A. Karamysheva, E. I. Kovshev, and M. I. Barnik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 29 (1976).
- [23] W. W. Beens and W. H. de Jeu, *J. Chem. Phys.* **82**, 3841 (1985).
- [24] J. Krause and L. Pohl, *Ger. Patent No. DE 2.603.293* (1977/08/11).
- [25] W. H. de Jeu and A. P. Claassen, *J. Chem. Phys.* **68**, 102 (1978).
- [26] J. van der Veen, W. H. de Jeu, M. W. M. Wanninkhof, and C. A. M. Tienhoven, *J. Chem. Phys.* **77**, 2153 (1973).
- [27] M. E. Neubert, P. Norton, and D. L. Fishel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **31**, 253 (1975).
- [28] W. H. de Jeu, W. A. P. Claassen, and A. M. J. Spruijt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 269 (1976).

- [29] Hp. Schad, G. Baur, and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **70**, 2770 (1979).
- [30] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, and D. Erdmann, *Phys. Lett.* **60A**, 421 (1977).
- [31] Hp. Schad and M. A. Osman, *J. Chem. Phys.* **75**, 880 (1981).
- [32] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, and D. Erdmann, *Phys. Lett.* **60A**, 421 (1977).
- [33] Hp. Schad, G. Baur, and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **71**, 3174 (1979).
- [34] B. R. Ratna and R. Shashidhar, *Pramana* **6**, 278 (1976).
- [35] J. C. Rowell, W. D. Phillips, L. R. Melby, and M. Panar, *J. Chem. Phys.* **43**, 3442 (1965).
- [36] W. H. de Jeu and P. Bordewijk, *J. Chem. Phys.* **68**, 109 (1978).

Corresponding states in nematic elasticity

M. Simões* and D. S. Simeão

Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, Parana, Brazil

(Received 11 November 2005; revised manuscript received 27 April 2006; published 30 June 2006)

A comparative study of the temperature dependence of the elastic constants of the nematic liquid crystals known as PAA (*p*-azoxyanisole), MBBA 4'-methoxybenzylidene-4-*n*-butylaniline, and 5CB (4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl) will be made in this work. After a regularization of their values, and with use of a unique temperature scale, the experimental data of each of these parameters will be displayed along the lines of corresponding states that are not restricted to the neighborhoods of the nematic-isotropic phase transition point, as it would be the case in a usual corresponding states law, but encompass the entire nematic phase.

DOI: 10.1103/PhysRevE.73.062702

PACS number(s): 42.70.Df, 61.30.-v, 64.70.Md

I. INTRODUCTION

The study of the elastic constants of the nematic liquid crystals (NLC) is an old-standing problem [1–3] for which experimental [4–9], computational [10], and analytical methods [11–20] have been applied and, for each of these approaches, new sets of results have been found. Nevertheless, despite such developments, the understanding of the nematic elasticity is not yet complete. Along the development of the NLC physics a large set of experimental data on the values of the elastic constants has been accumulated. However, save for occasional references [4,15], a comparative and systematic study of the relations among data points of different compounds are scarce. In fact, as far as we know, for only a few compounds the complete behavior of all bulk elastic constants along the entire nematic phase has been measured [4,5,7–9]. The aim of this work is to introduce a systematic procedure to compare the elastic constants values along the entire nematic phase. A comparative study of the experimental data of the splay, twist and bend elastic constants [21], K_{11} , K_{22} , and K_{33} , respectively, for the compounds, PAA (*p*-azoxyanisole) [4], MBBA (4'-methoxybenzylidene-4-*n*-butylaniline) [4], and 5CB (4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl) [5,6], along the entire range of the nematic phase, will be performed.

In order to do it a new temperature scale will be introduced, the nematic scale. The advantage of such a procedure is that our comparison of the physical quantities will not be restricted to the neighborhoods of a critical point [22], but it will be extended along the entire nematic phase. With this procedure, it will be shown that the bulk elastic constants follow corresponding states laws; when the absolute values of each elastic constant and temperature interval are rescaled, the experimental points of each elastic constant coalesce to common curves, indicating the existence of universalities. Our results will be compared with the previous results of Berreman and Meiboom [15] that have made a study of the dependence of the elastic constants on the order parameter. It will be shown that their results can explain the differences of

the profiles that we have found on the elastic constants profiles, but not its universality.

II. RESCALING EXPERIMENTAL DATA

Figure 1 exhibits the measured values of the elastic constants K_{11} , K_{22} , and K_{33} as a function of the temperature for different compounds. Each compound presents specific and individual values of elastic constants and temperature intervals. This work deals with the characterization of common properties that can be extracted from these experimental data and with the possibility of putting each of them along corresponding states curves. So, let us rescale all elastic constants values by the maximum value attained by each of them. The corresponding regularized elastic constant will receive a hat. So, $\hat{K}_{11}=K_{11}/k_1$, $\hat{K}_{22}=K_{22}/k_2$, and $\hat{K}_{33}=K_{33}/k_3$, where k_1 , k_2 , and k_3 are the maximum values attained by K_{11} , K_{22} , and K_{33} , respectively. Once this has been done for all data points, a graph with the points $\hat{K}_{22} \times \hat{K}_{11}$ and $\hat{K}_{33} \times \hat{K}_{11}$ has been produced. These results are shown in Fig. 2. The distribution of data points allows us to affirm that the individuality of the curves shown in Fig. 1 has disappeared and for both sets of points the experimental data become distributed along com-

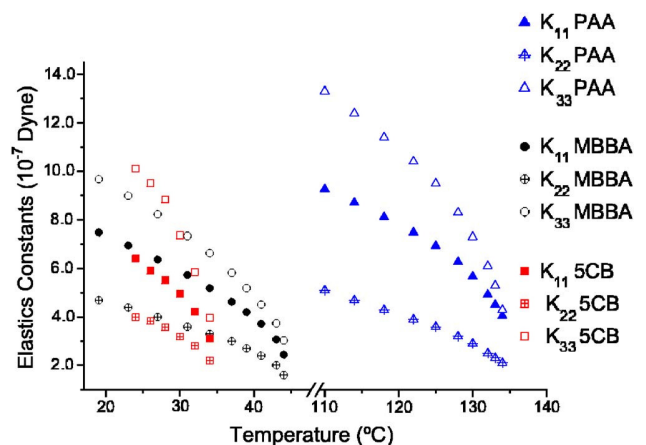


FIG. 1. (Color online) Experimental data of the bulk elastics constants of the liquid crystals: PAA [4], MBBA [4], and 5CB [5].

*Electronic address: simoes@uel.br

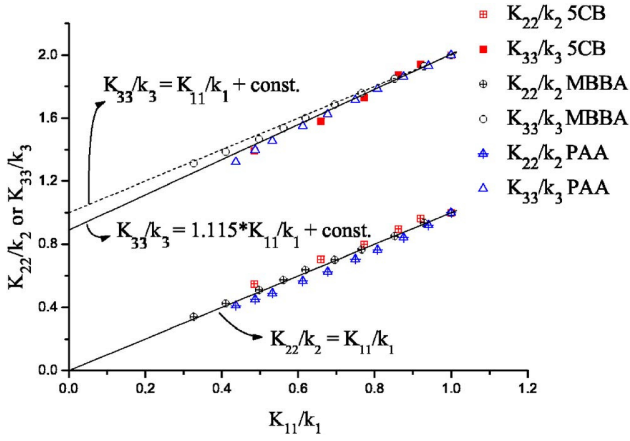


FIG. 2. (Color online) Normalized experimental data of the elastic constants. The lower set of points give the data of $\hat{K}_{22} \times \hat{K}_{11}$, the upper set display the points of $\hat{K}_{33} \times \hat{K}_{11}$. The experimental data of the elastic constant K_{ii} , $i=1,2,3$, was normalized with relation to the maximum value reached by each elastic constant. The profiles of these experimental data points suggest that, normalized in this way, these two sets are connected by a linear relation. We have taken advantage of the fact that the absolute values of the data points have no physical meaning, to give to these two sets positions that stress their different angular coefficients. The straight line plotted over the data of $\hat{K}_{22} \times \hat{K}_{11}$ has coefficient angular exactly one; the statistical treatment (least square) has furnished the value 0.997 ± 0.032 . The data of $\hat{K}_{33} \times \hat{K}_{11}$ also seem to be distributed according to a straight line. The statistical treatment furnished the value 1.115 ± 0.028 . The errors of the data points corresponding to \hat{K}_{22} and \hat{K}_{11} are about 14% along the \vec{e}_y axis, and 6% along the \vec{e}_x axis. Likewise, the errors corresponding to the data points of \hat{K}_{33} are about 6% on both directions.

mon curves, suggesting the existence of relations between the elastic constants that do not depend on the material. The profile assumed by the experimental data suggests that, along the entire nematic phase, such relations would have a linear nature. These data also reveal that the inclination of the straight line plotted over the data corresponding to $\hat{K}_{22} \times \hat{K}_{11}$ is 1. (In fact $A=0.997 \pm 0.032$). Otherwise, when the experimental data of the curve $\hat{K}_{33} \times \hat{K}_{11}$ is considered, the best adjustment is obtained with the coefficient angular $A=1.115 \pm 0.028$. In the next section we will see that this result has a direct consequence; as a function of the temperature, the curves of \hat{K}_{11} and \hat{K}_{22} have the same slope. These results resemble a similar one previously found by Berreman and Meiboom [15]. By comparing their theoretical results with the experimental data, they found that the K_{33} presents an order parameter dependence expressively different from the one observed for K_{11} and K_{22} . While for K_{11} and K_{22} the dominant order parameter term is S^2 , for K_{33} there is an additional contribution of S^3 that is not negligible. So, according to these results, the value that we have found for the angular coefficient of $\hat{K}_{22} \times \hat{K}_{11}$, results from the fact that K_{11} and K_{22} have the same dependence on S . Otherwise, the different value found for the angular coefficient of $\hat{K}_{33} \times \hat{K}_{11}$, is

a consequence of the above mentioned non-negligible contribution of the S^3 term.

III. CORRESPONDING STATES OF ELASTIC CONSTANTS

Besides the values assumed by the rheological parameters, there is another important physical aspect that distinguishes the macroscopic behavior of some NLCs; the nematic-isotropic (NI) and the nematic-crystalline (NC) phase transitions give to each compound a typical nematic temperature interval [22]. If for all compounds a unique temperature could be attributed to a similar critical point, at least around it part of the effects attributed to the diversity found on the strength of the interaction could be attenuated. Usually, this procedure is implemented with a temperature rescaling, in such a way that the temperature of a fixed critical point is made the same for all compounds. Nevertheless, for some liquid crystals not only one fixed point is found, but two; the NI and the NC phase-transition points. So, for these compounds we can go beyond a simple shift in the temperature value; the existences of two critical points permit the collective establishment of two fixed temperatures and, as a consequence, the definition of a new temperature scale; the nematic scale [23,24].

Following these assumptions, all compounds studied here have had the temperature linearity rescaled in such a way that for the NC it was attributed the temperature $t=0$, while for the NI it was attributed the temperature $t=1$. That is, if T_{NI} is the Kelvin temperature of the NI phase transition point and T_{NC} is the Kelvin temperature of the NC transition point, then the nematic temperature t is related with the Kelvin temperature T by the linear relation,

$$t = \frac{T - T_{NC}}{T_{NI} - T_{NC}}. \quad (1)$$

Figure 3 results from the application of the above temperature re-scaling to the data of the three elastic constants. After a normalization of the values of each set of the elastic constants, and the use of the nematic temperature scale, the three sets of elastic constants data coalesce in three different sets of points in a typical and apparently universal curve.

At Figure 4 the profile of the elastic constants exhibited at Fig. 3 has been superposed in such a way that the relative temperature development of the three elastic constants data points can be directly compared. As have been found in Fig. 2, the data curves for the \hat{K}_{11} and \hat{K}_{22} lie along the same curve. Nevertheless, this does not happen with \hat{K}_{33} , which presents a distinct nematic temperature dependence.

IV. FINAL REMARKS AND CONCLUSION

Figures 3 and 4 contain the main results of this work. These plots of normalized elastic constants values as a function of the nematic temperature scale have revealed that the three bulk elastic constants K_{11} , K_{22} , and K_{33} follow the corresponding states curves. Nevertheless, the superposition of the data points is not restricted to the neighborhoods of the

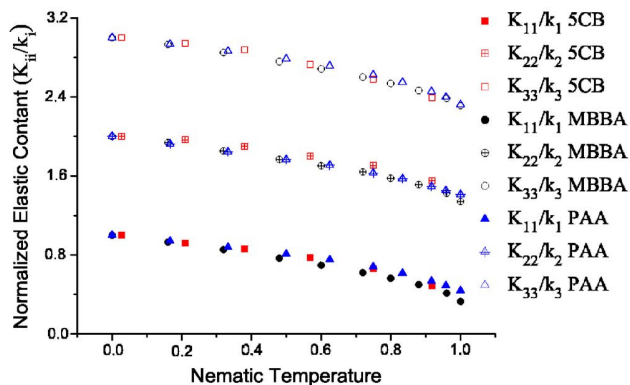


FIG. 3. (Color online) The normalized experimental data of \hat{K}_{11} , \hat{K}_{22} , and \hat{K}_{33} , as a function of the nematic temperature scale. The experimental data of the PAA, MBBA, and 5CB are represented by a triangle, a circle, and a square, respectively, as in Fig. 1. Each kind of elastic constant coalesce along a characteristic curve, showing that each of them behave according to the same fundamental law. Due to the normalization, the absolute values of the elastic constants are irrelevant in this figure, they have been plotted in three different positions for visual facilities.

nematic-isotropic phase transition region, as it would be expected from the theory of the critical phenomena [25], but it extends along the entire range of the nematic phase.

One known result about the liquid crystals physics says that, while the nematic-isotropic phase transition can be understood as a result of the Mayer-Saupe interaction between uniaxial nematic molecules, the diversity found in the elastic constants cannot [16]. That is, if it is assumed that the interaction between nematic molecules depends exclusively on the angle between their main axes [26], it would be found that the following set of relations between the bulk elastic constants:

$$K_{11} = K_{22} \neq K_{33}, \quad (2)$$

is valid. Of course, the experimental data contradict this relationship and, consequently, these results indicate that the physics of the nematic phase cannot be entirely determined by the Mayer-Saupe interacting term. Nevertheless, our results also indicate that K_{11} and K_{22} are much more related than could be initially suspected. The fact that K_{11}/k_1 and K_{22}/k_2 share the same temperature development can be interpreted as an indication that if the Mayer-Saupe interaction is not enough to take care of all phenomenology observed on

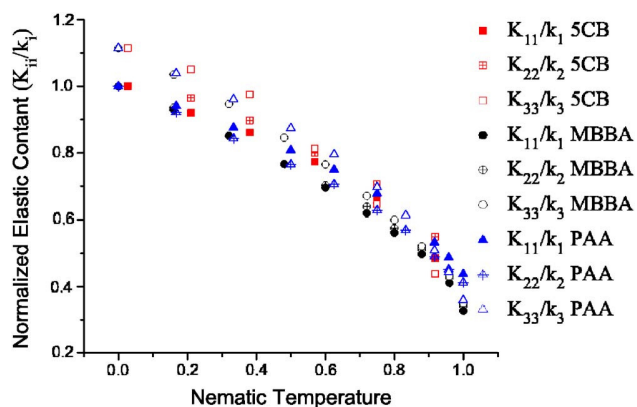


FIG. 4. (Color online) Normalized experimental data of \hat{K}_{11} , \hat{K}_{22} , and \hat{K}_{33} , as a function of the nematic temperature. According to what have been shown at Fig. 2, \hat{K}_{22} and \hat{K}_{11} have the same temperature behavior, while \hat{K}_{33} possesses a different one. We have chosen to display data points in such a way that they agree at the nematic-isotropic phase transition and disagree at the nematic-crystalline phase transition point. Such a choice has a unique objective to stress the differences in the evolution of these curves.

the elastic constants it has, at least, a determinant contribution in its observed values. Furthermore, the results of Berreman and Meiboom [15] quoted above reveal that such common behavior of K_{11}/k_1 and K_{22}/k_2 would be dominated by a S^2 order parameter term, while the diverse behavior found on K_{33} would be due to the non-negligible presence of a S^3 term. If, by one side these results seem to reveal the essence of the profiles of the universalities found above, it must be stressed that our results present a significant difference from the one presented by Berreman and Meiboom [15]. They have made their analysis for each compound, and their results have led to a separate study of the behavior of each one. Our use of the nematic temperature scale has revealed the universality of the elastic constants profiles, that, by means of the linear scaling applied above, would be valid for the entire nematic phase. Consequently, our result reveals an improvement with relation to the work of Berreman and S. Meiboom, the universality of the temperature dependence of the elastic constants when expressed through the nematic temperature scale.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR), and CNPq for financial support of this work.

- [1] C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
 [2] H. Zocher, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945 (1933).
 [3] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
 [4] W. H. de Jeu, W. A. P. Claassen, and M. J. Spruijt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 269 (1976).
 [5] G.-P. Chen, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Liq. Cryst.* **5**, 341 (1989).

- [6] S.-T. Wu and C.-S. Wu, *Phys. Rev. A* **42**, 2219 (1990).
 [7] N. V. Madhusudana, P. P. Karat, and S. Chandrasekhar, *Pramana, Suppl.* **1**, 225 (1975).
 [8] H. Gruler, T. J. Sheffer, and G. Meier, *Z. Naturforsch. A* **27**, 966 (1972).
 [9] S. Scharkowski, H. Schmiedel, R. Stannarius, and E. Weishuhn, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **45**, 942 (1990).

- [10] M. P. Allen and D. Frenkel, *Phys. Rev. A* **37**, R1813 (1988).
- [11] J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **54**, 337 (1971); **56**, 5527 (1972).
- [12] G. Vertogen, S. D. Flapper, and C. Dullemond, *J. Chem. Phys.* **76**, 616 (1982).
- [13] G. Vertogen, *Phys. Lett.* **89**, 448 (1983).
- [14] G. Vertogen, *Physica A* **117**, 227 (1983).
- [15] D. W. Berreman and S. Meiboom, *Phys. Rev. A* **30**, 1955 (1984).
- [16] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum for their Nematic Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [17] C. Oldano and G. Barbero, *J. Phys. (Paris), Lett.* **46**, 451 (1985).
- [18] C. Oldano and G. Barbero, *Phys. Lett.* **110A**, 213 (1985).
- [19] G. Barbero and C. Oldano, *Nuovo Cimento D* **6**, 479 (1985).
- [20] S. Stallinga and G. Vertogen, *Phys. Rev. E* **53**, 1692 (1996).
- [21] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* 2nd edition (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [22] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- [23] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **66**, 061703 (2002).
- [24] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68**, 011705 (2003).
- [25] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [26] L. R. Evangelista, I. Hibler, and H. Mukai, *Phys. Rev. E* **58**, 3245 (1998).