



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DAVID DA SILVA SIMEAO

UNIVERSALIDADE E CRITICALIDADE DA MESOFASE
NEMÁTICA

Londrina

2013

DAVID DA SILVA SIMEÃO

**UNIVERSALIDADE E CRITICALIDADE DA
MESOFASE NEMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho

Londrina
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S589u Simeão, David da Silva.

Universalidade e criticalidade da mesofase nemática / David da Silva
Simeão. – Londrina, 2013.

88 f. : il. + anexos no final da obra.

Orientador: Manuel Simões Filho.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Mesofase nemática – Teses. 2. Fenômenos críticos (Física) – Teses.
3. Cristais líquidos – Teses. 4. Estimativa de parâmetro – Teses. 5. Cristais
líquidos nemáticos – 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

**UNIVERSALIDADE E CRITICALIDADE DA
MESOFASE NEMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Antonio Edson Gonçalves
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira
UFAL – Maceió – AL

Prof.^a Dr.^a Sandra Mara Domiciano
UTFPR – Cornélio Procópio – PR

Prof. Dr. Thiago dos Santos Pereira
UEL – Londrina – PR

Londrina, 15 de Março de 2013.

*Esta tese é dedicada aos que não se cansam de lutar
pelos seus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais, João Simeão e Maria Rita da Silva Simeão, vocês são meus maiores exemplos de luta e perseverança e os principais responsáveis por tudo que venho conquistando. Espero que possa honrá-los durante toda a minha vida.

Não posso deixar e agradecer aos meus irmãos e amigos, pois, como já disse e repeti, sem o carinho, a paciência e o apoio de vocês eu seria mais um perdido nesse mundo maluco. Obrigado por estarem comigo e por torcerem por mim durante toda essa caminhada.

Sou profundamente grato ao meu Orientador, Prof. Dr. Manuel Simões Filho.

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.

The Principle of Uncertainty or, in my phrase, the Principle of Tolerance, fixed once for all the realization that all knowledge is limited. It is an irony of history that at the very time when this was being worked out there should rise, under Hitler in Germany and other tyrants elsewhere, a counter-conception: a principle of monstrous certainty. When the future looks back on the 1930s it will think of them as a crucial confrontation of culture as I have been expounding it, the ascent of man, against the throwback to the despots' belief that they have absolute certainty. It is said that science will dehumanize people and turn them into numbers. That is false: tragically false. Look for yourself. This is the concentration camp and crematorium at Auschwitz. This is where people were turned into numbers. Into this pond were flushed the ashes of four million people. And that was not done by gas. It was done by arrogance. It was done by dogma. It was done by ignorance. When people believe that they have absolute knowledge, with no test in reality this is how they behave. This is what men do when they aspire to the knowledge of gods.

(Jacob Bronowsky)

SIMEÃO, D. S. **Universalidade e Criticalidade da Mesofase Nemática.** 2013. 88 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, 2013.

RESUMO

Nesta tese demonstra-se que a mesofase nemática apresenta tanto um comportamento universal global como também um comportamento crítico efetivo global. A universalidade da mesofase nemática é demonstrada através de um estudo comparativo de dados experimentais, encontrados na literatura, pertencentes a cristais líquidos nemáticos (CLNs) que representam três mesofases nemáticas distintas. Através de uma transformação de escala linear, mostra-se que os dados de 61 CLNs diferentes, formando um conjunto de 96 experimentos, coalescem em uma curva universal que se estende por todo o domínio de suas mesofases. Na sequência, o expoente crítico efetivo do parâmetro de ordem (β) é estudado usando um *approach* que permite seu cálculo para todas as temperaturas da mesofase. Os resultados mostram que β possui um valor constante próximo a $1/4$ ao longo de toda a mesofase. A combinação deste resultado — a constância global de β — com a universalidade global do parâmetro de ordem sugere que a mesofase nemática apresenta um comportamento crítico efetivo global. A demonstração da universalidade da mesofase nemática, o *approach* usado no estudo do comportamento térmico de β , assim como a caracterização do seu valor, são as principais contribuições da presente tese.

Palavras-chave: cristais líquidos nemáticos; parâmetro de ordem; fenômenos críticos; classe de universalidade.

SIMEÃO, D. S. **Universality and Criticality of the Nematic Mesophase.** 2013. 88 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, 2013.

ABSTRACT

In this thesis is shown that the nematic mesophase presents both a global universal behavior and a global effective critical behavior. The universality of the nematic phase is demonstrated from a detailed comparative study of published experimental data of nematic liquid crystals (NLCs) representing three distinct nematic mesophases. From a simple linear transformation, it is shown that the data of 61 different NLCs, forming a set with data of 96 experiments, coalesce along a unique universal curve that extends over the entire range of their mesophases. At the sequence, the effective critical exponent of the nematic order parameter (β) is studied using an approach that permits its calculation for all temperatures of the mesophase. As the result is obtained that β presents a constant value near to $1/4$ along the entire domain of the mesophase. By joining this result — the global constancy of β — with the global universality of the order parameter, one can suggest that the nematic mesophase presents a global effective critical behavior. The demonstration of the universality of the nematic mesophase, the approach used to study the thermal behavior of β as well as the characterization of its value, are the main contributions given at the present thesis.

Key words: nematic liquid crystals; order parameter; critical phenomena; universality class.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema das fases cristalina e líquida isotrópica	15
2.2	Cristais líquidos termotrópicos calamíticos e discóticos	16
2.3	Cristais líquidos liotrópicos	17
2.4	Esquema das mesofases nemáticas uniaxiais	18
2.5	Esquema das mesofases esmélicas A e C	19
2.6	Esquema das mesofases nemática e esmélica C quirais	20
3.1	Sequência das mesofases termotrópicas calamíticas aquirais	23
3.2	Esquema da sequência de fases dos CLNs KNI	24
3.3	Esquema da sequência de fases dos CLNs S _A NI	25
3.4	Esquema da sequência de fases dos CLNs S _C NI	25
4.1	O comportamento universal do parâmetro de ordem dos CLNs KNI: Dados de $\Delta\chi^m$ e $\Delta\epsilon$	31
4.2	O comportamento universal do parâmetro de ordem dos CLNs KNI: Dados de $\Delta\chi^V$ e Δn	31
4.3	Erros típicos nas curvas de $\Delta\chi^m$ e $\Delta\epsilon$	32
4.4	Universalidade da mesofase nemática dos CLNs KNI, S _A NI e S _C NI: Dados de $\Delta\chi^m$	34
4.5	Universalidade da mesofase nemática dos CLNs KNI, S _A NI e S _C NI: Dados de Δn	34
5.1	Dados hipotéticos para o parâmetro de ordem	43
5.2	Dados hipotéticos: Separação das curvas $\beta(T)$ em função de Δ	44
5.3	Dados hipotéticos: Propagação dos erros aos valores de $\beta(T)$	47
5.4	Dados hipotéticos: Detalhando a influência do erro de cada medida	47
5.5	Dados hipotéticos: Flutuações nas curvas $\beta(T)$ devido a erros nas medidas em T_1 e T_M	49
5.6	Dados de birrefringência do 6CB: Separação das curvas $\beta(T)$ em função de Δ	50
5.7	Dados de birrefringência do 6CB: Curva $\beta(T)$ e propagação dos erros aos valores de β	51
5.8	Dados de birrefringência do 6CB: Detalhando a influência do erro de cada medida	52
5.9	Dados de birrefringência do 6CB: Flutuações nas curvas $\beta(T)$ de- vido a erros nas medidas em T_1 e T_M	52

5.10	Dados de birrefringência do 7CB: Separação das curvas $\beta(T)$ em função de Δ	53
5.11	Dados de birrefringência do 7CB: Recálculo das curvas $\beta(T)$ em função de Δ	54
5.12	Dados de condutividade térmica do 7CB: Separação das curvas $\beta(T)$ em função de Δ	55
5.13	Dados de condutividade térmica do 7CB: Curva $\beta(T)$ e propagação dos erros aos valores de β	55
5.14	Dados de birrefringência do 7CB: Curva $\beta(T)$ e propagação dos erros aos valores de β	58
5.15	Expoente crítico do parâmetro de ordem: Universalidade e criticidade globais	60
B.1	Representação adotada para a definição microscópica do parâmetro de ordem dos CLNs	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	CRISTAIS LÍQUIDOS	14
2.1	CRISTAIS LÍQUIDOS E MESOMORFIA	14
2.2	MICROSCÓPICO E MACROSCÓPICO	15
2.3	CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	16
2.3.1	Termotrópicos	16
2.3.2	Liotrópicos	17
2.4	CLASSIFICAÇÃO DAS MESOFASES	18
2.4.1	Mesofases Nemáticas	18
2.4.2	Mesofases Esméticas	19
2.4.3	Mesofases Quirais	20
3	MESOFASES NEMÁTICAS	21
3.1	POLIMORFISMO	21
3.2	MESOFASES NEMÁTICAS LIOTRÓPICAS	21
3.3	MESOFASES NEMÁTICAS TERMOTRÓPICAS	22
3.3.1	Mesofases Monotrópicas E Enantiotrópicas	22
3.3.2	Mesofase Nemática Reentrante	23
3.4	MESOFASES NEMÁTICAS CALAMÍTICAS COMUNS	24
3.4.1	CLN KNI: $K \rightleftharpoons N_U \rightleftharpoons I$	24
3.4.2	CLN S_A NI: $S_A \rightleftharpoons N_U \rightleftharpoons I$	25
3.4.3	CLN S_C NI: $S_C \rightleftharpoons N_U \rightleftharpoons I$	25
4	UNIVERSALIDADE DA MESOFASE NEMÁTICA	26
4.1	UM BREVE HISTÓRICO DAS UNIVERSALIDADES	26
4.2	ESTADOS CORRESPONDENTES DA MESOFASE NEMÁTICA	27
4.2.1	A Escala Nemática De Temperatura	28
4.3	COMPORTAMENTO UNIVERSAL GLOBAL DE S	29
4.3.1	Universalidade Da Mesofase Nemática Dos CLNs KNI	30
4.3.2	O Comportamento Universal De Três Mesofases Nemáticas	33
4.4	UNIVERSALIDADE DA MESOFASE S_A NI NA LITERATURA	35
5	COMPORTAMENTO CRÍTICO GLOBAL	37
5.1	CRITICALIDADE DA MESOFASE NEMÁTICA	37
5.2	CÁLCULO DO EXPOENTE CRÍTICO DO PARÂMETRO DE ORDEM	39

5.2.1	Equação Transcendental	39
5.2.2	Usabilidade Dos Dados E Limites	41
5.2.3	Algoritmo	42
5.2.4	Critério De Determinação Da Curva $\beta(T)$	43
5.2.5	Analisando A Influência Dos Erros Experimentais	45
5.3	O EXPOENTE CRÍTICO DO PARÂMETRO DE ORDEM DOS CLNs	49
5.3.1	Dados De Birrefringência Do 6CB	49
5.3.2	Dados De Birrefringência Do 7CB	53
5.3.3	Dados De Condutividade Térmica Do 7CB	54
5.4	REFINANDO O CRITÉRIO DE DETERMINAÇÃO DA CURVA $\beta(T)$	56
5.4.1	Da Definição Da Região Crítica Efetiva	56
5.4.2	Dos Erros Randômicos E Sistemáticos	56
5.4.3	Um Novo Critério	57
5.4.4	Uma Nota Sobre A Análise Dos Dados De Δn Do 7CB	57
5.5	A CONSTÂNCIA E A UNIVERSALIDADE DE β	58
6	COMENTÁRIOS FINAIS E CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICES	69
A	INFORMAÇÕES SOBRE OS DADOS EXPERIMENTAIS	70
B	O PARÂMETRO DE ORDEM DOS CLNs	74
B.1	PARÂMETRO DE ORDEM E SIMETRIA	74
B.2	PARÂMETROS DE ORDEM MICROSCÓPICOS	75
B.3	PARÂMETRO DE ORDEM MACROSCÓPICO	78
B.4	RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE ORDEM MICROSCÓPICO E MACROSCÓPICO	80
C	ALGORITMO IMPLEMENTADO NO FORCE 2.0	82
	ANEXOS	87
	PRINCIPAIS TRABALHOS PUBLICADOS	88
	UNIVERSALITY OF THE NEMATIC MESOPHASE	89
	GLOBAL BEHAVIOUR OF THE ORDER PARAMETER	95
	NEMATIC UNIVERSALITY	102

Capítulo 1

Introdução

Os cristais líquidos são sistemas complexos interessantíssimos. Sua fenomenologia tem se mostrado importante em estudos que vão do nível microscópico, como na formação e organização de estruturas biológicas [1], ao nível cosmológico, pois, suas simetrias e texturas possuem um paralelo com diversas singularidades encontradas no universo [2]. Pode-se dizer que dentro da área de cristais líquidos, a mesofase nemática e transição de fase nemática-isotrópica estão entre os conteúdos mais estudados e ao mesmo tempo mais desafiadores.

São dois os temas principais desta tese: A universalidade da mesofase nemática e seu comportamento crítico global. No **Capítulo 4** a universalidade da mesofase nemática é demonstrada a partir de uma análise de dados experimentais que foram medidos por diferentes autores em diferentes épocas. Na sequência, **Capítulo 5**, aborda-se o problema da caracterização do comportamento crítico do qual, por assim dizer, se originam as universalidades observadas nas propriedades físicas da mesofase. Nos capítulos que antecedem estes dois faz-se uma breve revisão sobre os cristais líquidos, sobre os cristais líquidos nemáticos e suas mesofases nemáticas.

No **Capítulo 2** são definidas algumas propriedades gerais dos cristais líquidos, define-se o que é comportamento mesomórfico e algumas das mesofases a ele associadas. O objetivo principal é introduzir conceitos que permitirão identificar e caracterizar as diferentes mesofases nemáticas encontradas nos diagramas de fase dos cristais líquidos nemáticos, que é o tema do **Capítulo 3**.

A universalidade da mesofase nemática dos três tipos de cristais líquidos nemáticos definidos no **Capítulo 3** é demonstrada no **Capítulo 4** através do estudo de dados experimentais do parâmetro de ordem escalar. No entanto, para evitar uma descontinuidade entre a classificação das várias mesofases nemáticas e a demonstração de que elas possuem um comportamento comum, preferiu-se deixar os detalhes sobre esta grandeza para o **Apêndice B**.

As informações sobre os dados experimentais estudados são organizadas em tabelas no **Apêndice A**. Lá se encontram o nome científico dos compostos, as abreviaturas usadas, as temperaturas das transições de fase que delimitam as mesofases nemáticas destes compostos e as referências dos trabalhos de onde foram retirados os dados analisados.

No **Apêndice C** é dado, como exemplo, o código do programa usado na análise dos dados de birrefringência do 6CB. Nos **Anejos** constam alguns dos principais trabalhos publicados sobre os conteúdos discutidos na tese. As conclusões e observações finais são apresentadas no **Capítulo 6**.

Capítulo 2

Cristais Líquidos

Neste capítulo define-se algumas propriedades gerais dos cristais líquidos, o que é comportamento mesomórfico e algumas das mesofases a ele associadas. O objetivo principal é introduzir conceitos que permitirão o reconhecimento e a caracterização das diversas mesofases nemáticas apresentadas pelos cristais líquidos, tema do próximo capítulo.

2.1 Cristais Líquidos e Mesomorfia

A descoberta dos cristais líquidos data de 1888, ano em que o botânico austríaco Friedrich Reinitzer notou que o composto benzoato de colesterila apresenta um comportamento distinto quando se funde [3]. O experimento de Reinitzer mostrou que aos 145,5 °C uma amostra cristalina de benzoato de colesterila funde-se em um líquido turvo de aparência leitosa. Aumentando gradativamente a temperatura da amostra, ele observou que este estado permanece até os 178,5 °C quando, repentinamente, o líquido se torna transparente. Reinitzer relatou esta observação [3] e enviou amostras para o físico/cristalógrafo alemão, Otto Lehmann. As experiências de Lehmann com o benzoato de colesterila o levaria a cunhar o termo cristal líquido [4].

Utilizando um microscópio de luz polarizada, Lehmann observou que aquele líquido turvo apresenta propriedades ópticas anisotrópicas típicas de cristais [4]. Mais tarde foram descobertos vários outros materiais que possuem esta propriedade, sendo hoje chamados de cristais líquidos (CLs). As experiências de Lehmann mostraram que as propriedades anisotrópicas desaparecem quando o benzoato de colesterila se torna transparente; ou seja, nesta condição o comportamento do benzoato de colesterila não o diferencia de um líquido isotrópico comum [4]. Esta fase líquido-turva com propriedades intermediárias entre as fases cristalina (K), **Figura 2.1a**, e líquido-isotrópica (I), **Figura 2.1b**, é, por este motivo, denominada mesofase. Por sua vez, os CLs são chamados de materiais *mesomorfos*.

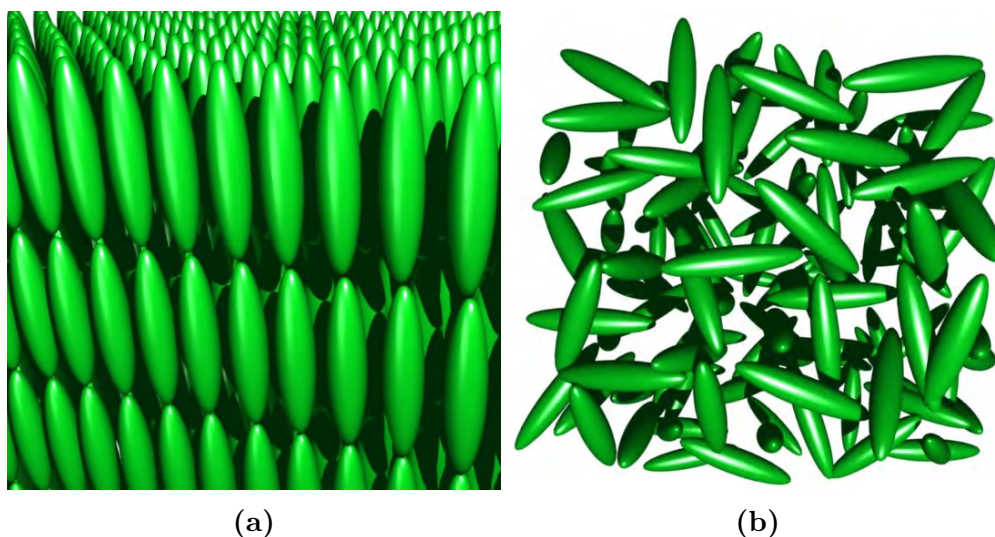


Figura 2.1 – Os cristais líquidos são materiais mesomorfos, *i.e.* possuem a propriedade de constituírem um estado intermediário entre as fases cristalina (a) e líquido-isotrópica (b). Enquanto que a fase cristalina é caracterizada pela completa ordem posicional e orientacional dos seus constituintes, a fase líquido-isotrópica é destituída de qualquer tipo de ordem, com seus constituintes distribuindo-se de maneira homogênea e isotrópica no espaço. As mesofases representam um estado onde se encontra uma ordem intermediária entre estes dois extremos.

2.2 Microscópico e Macroscópico

A mesomorfia apresentada pelos CLs não se limita às propriedades ópticas. Os CLs líquidos possuem, por exemplo, elasticidade e viscosidade anisotrópicas, que são propriedades muito importantes para o desenvolvimento dos modernos monitores de cristal líquido (LCDs) — da sigla inglesa *Liquid Crystal's Displays*. Uma questão imediata é: Como um líquido pode apresentar propriedades elásticas?

Sabe-se hoje que existem diversas mesofases líquido-cristalinas e que estas são caracterizadas por um estado em que *grãos anisotrópicos* adquirem algum grau de ordenamento [5]. Macroscopicamente, este ordenamento microscópico manifesta-se como propriedades anisotrópicas, como as acima citadas. Observa-se que, por exemplo, as propriedades elásticas decorrem da resistência às distorções no ordenamento microscópico dos *grãos*.

Os *grãos anisotrópicos* que constituem os CLs podem ser tanto moléculas simples como aglomerados de moléculas que se formam em sistemas coloidais. Tais fatos classificam os CLs dentro de duas grandes famílias: termotrópicos e liotrópicos. Já a forma anisotrópica e o ordenamento dos *grãos* classificam as diversas mesofases apresentadas pelos CLs.

2.3 Classificação dos Cristais Líquidos

2.3.1 Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são, de maneira geral, constituídos por moléculas orgânicas, podendo ser compostos puros ou misturas. Estas moléculas podem ser alongadas, como as pertencentes à série homóloga *m*CB (4-*n*-(*m* alkyl)-4'-cyanobiphenyl), ou achatadas, como as da série homóloga HET*m* (hexakis-(*m* alkyloxy)-triphenylene). No primeiro caso, **Figura 2.2a**, tem-se moléculas cuja forma pode ser aproximada por elipsóides prolatos e as mesofases apresentadas por estes compostos são denominadas mesofases calamíticas. No segundo, **Figura 2.2b**, as moléculas são aproximadas por elipsóides oblatos e apresentam as, assim chamadas, mesofases discóticas. Nos *termotrópicos*, o ordenamento microscópico é determinado ou modificado, basicamente, pela temperatura e, em menor grau, pela pressão. Portanto, suas transições de fase são provocadas, principalmente, por variações de temperatura, sendo esta a origem de sua denominação.

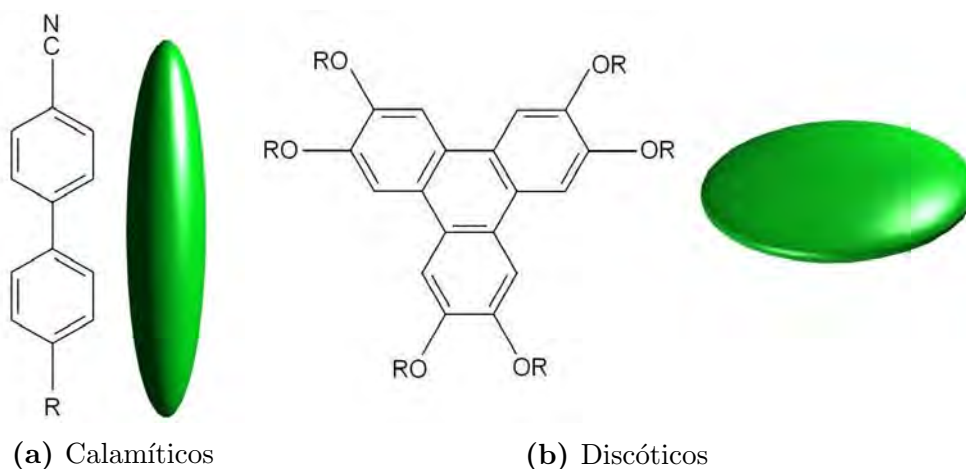


Figura 2.2 – Cristais líquidos termotrópicos calamíticos e discóticos. (a) Os cristais líquidos calamíticos são formados por moléculas alongadas, usualmente aproximadas por elipsóides prolatos. Muitos componentes da série homóloga *m*CB (4-*n*-(*m* alkyl)-4'-cyanobiphenyl) apresentam mesofases calamíticas. (b) Os cristais líquidos discóticos, representados pela série homóloga HET*m* (hexakis-(*m* alkyloxy)-triphenylene), são formados por moléculas que podem ser aproximadas por elipsóides oblatos. Para ambas as séries, R representa uma cadeia carbônica com *m* carbonos — C_mH_{m+1} . Estas moléculas são exemplos de *grãos anisotrópicos* que, sob certas condições de temperatura, se ordenam e dão origem às diversas propriedades anisotrópicas apresentadas pelos cristais líquidos termotrópicos.

2.3.2 Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são sistemas coloidais. Em geral, sua constituição conta com uma molécula anfifílica e com um solvente, que pode ser polar ou apolar. As moléculas anfifílicas são caracterizadas por possuírem uma parte polar, hidrofílica, e uma parte apolar, hidrofóbica. Quando dispersas em um solvente, nas condições corretas de concentração e temperatura, essas moléculas formam superestruturas — micelas, lamelas, tubos, etc — que são os *grãos* dos quais origina a mesomorfia dos liotrópicos [6]. A **Figura 2.3** mostra, esquematicamente, algumas das superestruturas formadas por moléculas anfifílicas diluídas em um solvente polar.

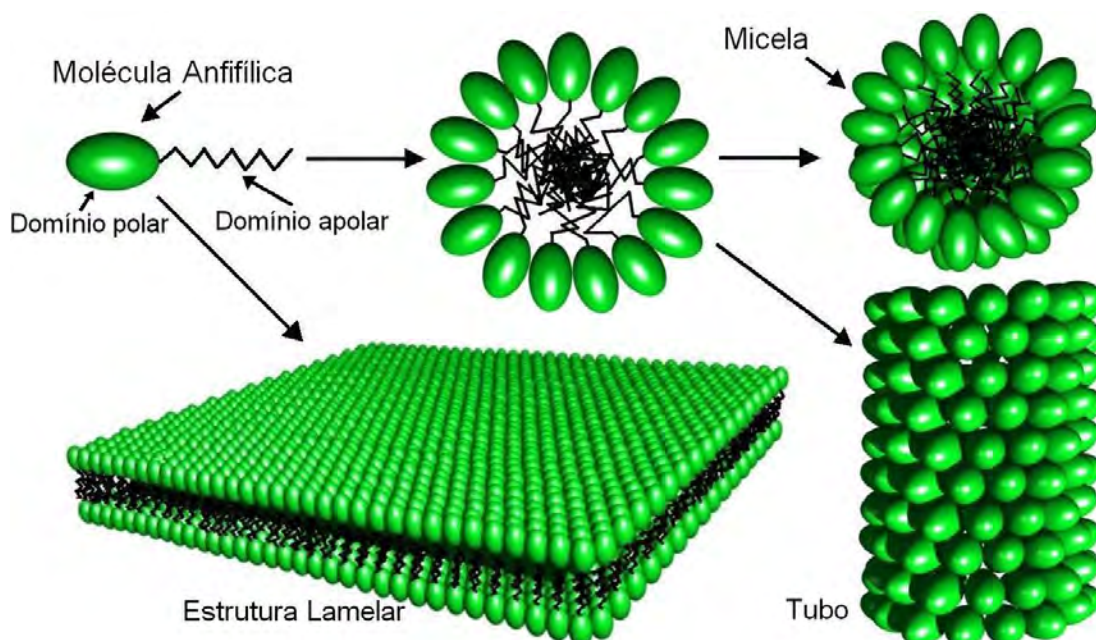


Figura 2.3 – Esquema de algumas superestruturas formadas por moléculas anfifílicas dispersas em um solvente polar. O ordenamento destas superestruturas é a origem do mesomorfismo dos cristais líquidos liotrópicos. Se as moléculas anfifílicas estiverem dispersas num solvente apolar, as estruturas serão formadas com o domínio apolar em contato com o solvente e as estruturas decorrentes são denominadas *reversas* (micela reversa, tubo reverso, ...) [5]. Um cristal líquido liotrópico micelar pode apresentar tanto mesofases calamíticas quanto discóticas, de acordo com a forma tomada por suas micelas.

2.4 Classificação das Mesofases

As mesofases líquido-cristalinas são classificadas considerando tanto as várias formas de ordenamento que os *grãos anisotrópicos* podem adquirir quanto a forma geométrica destes *grãos*. Nas subseções seguintes são descritas algumas das principais mesofases [7].

2.4.1 Mesofases Nemáticas

A mesofase nemática (N) é caracterizada pelo fato de seus constituintes apresentarem somente ordem orientacional de longo alcance, sendo por isto a mais simples de todas as mesofases líquido-cristalinas. Nesta mesofase não há correlação entre os centros de massa dos *grãos*, resultando em uma distribuição espacialmente homogênea. Existem mesofases nemáticas uniaxiais (N_U) e biaxiais (N_B) [8]. Na primeira, as moléculas possuem apenas um eixo preferido ao redor do qual o sistema é rotacionalmente simétrico. A direção deste eixo preferencial é definida por um vetor chamado diretor, \hat{n} . A mesofase nemática uniaxial apresenta dois índices de refração distintos (birrefringência). Na segunda, as moléculas possuem três eixos de simetria ortogonais dois a dois, e sua principal característica é o fato de apresentar três índices de refração. Na **Figura 2.4** mostra-se um esquema da configuração dos *grãos* nas mesofases nemáticas uniaxiais calamíticas (N_C) e discóticas (N_D).

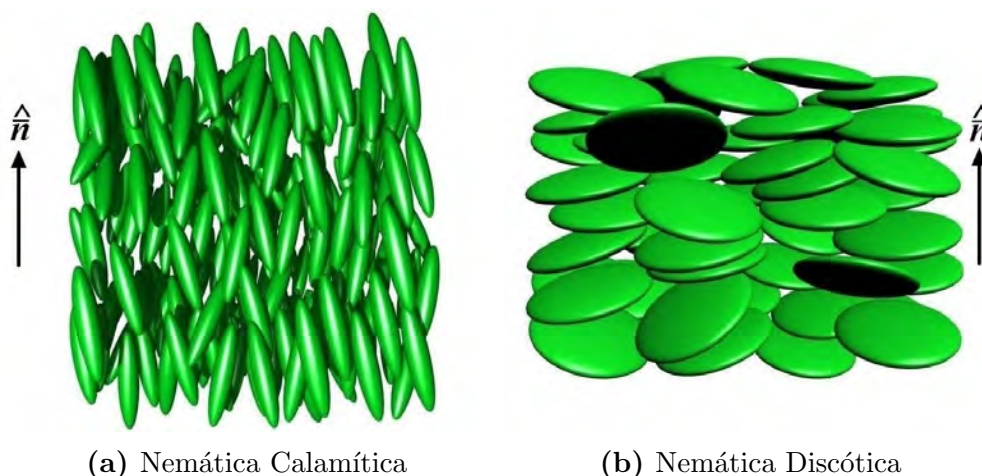


Figura 2.4 – Esquema das mesofases nemáticas uniaxiais. A mesofase nemática é a mais simples das mesofases líquido-cristalinas e é caracterizada pelo fato de seus *grãos* possuírem apenas ordem orientacional de longo alcance. Em média, estes *grãos* orientam seus eixos de simetria definindo uma direção preferencial chamada de direção do diretor \hat{n} .

2.4.2 Mesofases Esméticas

As mesofases esméticas são caracterizadas pela estrutura estratificada de camadas líquidas bidimensionais que tendem a manter um espaçamento bem definido. Nesta configuração as moléculas tendem a se mover apenas nos planos das camadas mas, eventualmente, por um processo chamado de permeação [9], elas podem transitar entre as camadas. A permeação é um processo bastante lento e, por este motivo, as mesofases esméticas representam um sólido na direção normal aos planos. A mesofase esmética A (S_A) é a mais simples dentre as mesofases esméticas. Nesta, dentro das camadas, seus *grãos* estão homoganeamente distribuídos e, em média, apontam na direção normal aos planos, como mostra esquematicamente a **Figura 2.5a**. Na mesofase esmética C (S_C), **Figura 2.5b**, também há uma distribuição homogênea dentro das camadas, no entanto, os *grãos* se orientam fazendo um certo ângulo com relação a normal aos planos. Uma consequência desta configuração é que a mesofase S_C apresenta propriedades físicas biaxiais como, por exemplo, três índices de refração [10].

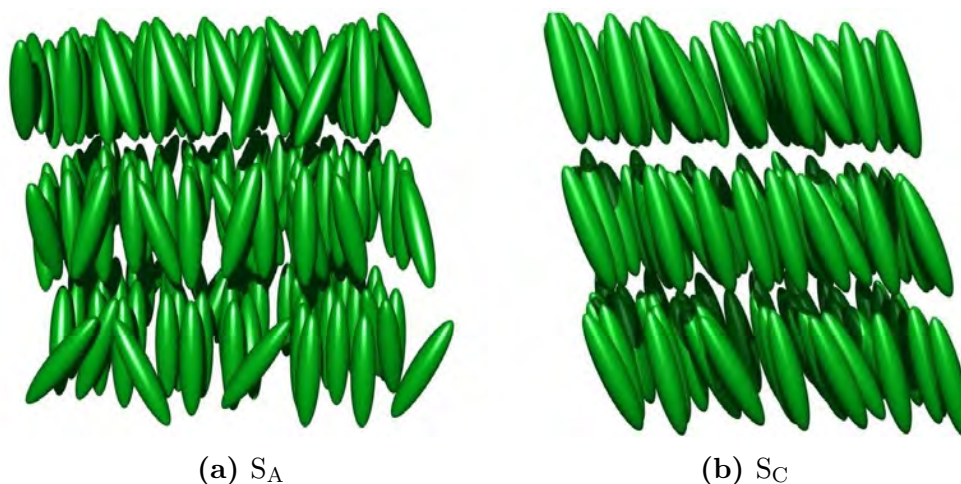


Figura 2.5 – Esquema das mesofases esméticas A e C, (S_A) e (S_C), respectivamente. Nestas mesofases os *grãos* se distribuem homoganeamente ao longo de camadas que possuem um espaçamento bem definido. Como resultado, tem-se ordem posicional de longo alcance na direção normal ao plano das camadas. Na mesofase S_A a direção média para a qual as moléculas apontam (o diretor \hat{n}) coincide com a direção normal aos planos das camadas. Na mesofase S_C , os *grãos* se orientam de tal forma que seu diretor forma um certo ângulo em relação a normal. Nesta configuração tem-se duas direções perpendiculares bem definidas — a direção \hat{n} e a *direção de inclinação* — resultando em uma mesofase com propriedades físicas biaxiais [10].

Existem ainda as chamadas mesofases (esméticas) hexáticas. Nessas, a distribuição dos *grãos* segue uma ordem posicional de curto alcance; em média eles posicionam-se nos vértices de hexágonos, sendo esta a origem da denominação [5, 10].

2.4.3 Mesofases Quirais

Caso os *grãos anisotrópicos* apresentem alguma quiralidade, os CLs por eles formados poderão apresentar configurações onde o diretor muda ponto a ponto descrevendo uma estrutura helicoidal; estas são as mesofases quirais. A mais conhecida das mesofases quirais é a mesofase colestérica (N^*) — uma mesofase que possui grande interesse tecnológico, sendo sua fenomenologia usada, por exemplo, nos modernos monitores LCDs. Um parâmetro importante para as propriedades destas mesofases é o *pitch* p , que é definido como o comprimento da hélice descrita por uma rotação completa do diretor, e seu sinal pode ser positivo ou negativo para uma hélice dextrógira ou levógira, respectivamente. Uma mesofase quiral é usualmente denotada com um asterisco sobre o símbolo que especifica sua mesofase análoga não quiral [10], ou seja, N^* representa a mesofase nemática quiral, S_C^* mesofase esmética C quiral, e assim por diante. A **Figura 2.6** mostra, esquematicamente, a configuração dos *grãos* nas mesofases N^* e S_C^* .

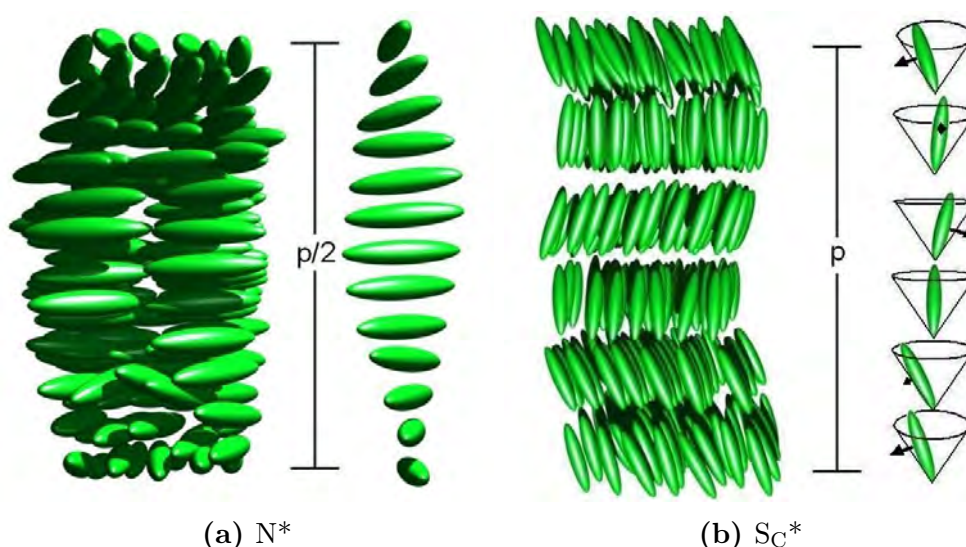


Figura 2.6 – A quiralidade dos *grãos* que constituem um cristal líquido pode manifestar-se em uma configuração onde o diretor muda ponto a ponto descrevendo uma hélice no espaço. Em se tratando de uma mesofase colestérica (a), nota-se que os *grãos* rotam em torno da direção perpendicular ao diretor. Nas mesofases esméticas quirais, como a (b), camada a camada o diretor precessa em torno da direção perpendicular aos planos das camadas.

Ainda há muitas outras mesofases líquido-cristalinas que poderiam ser discutidas [5–8, 10, 11]. Aqui foram descritas apenas as principais; aquelas que são mais importantes para a distinção das diversas mesofases nemáticas que é feita no capítulo a seguir.

Capítulo 3

Mesofases Nemáticas

O objetivo do presente capítulo é identificar e caracterizar as diferentes mesofases nemáticas encontradas nos diagramas de fase dos cristais líquidos. Isto se faz necessário, pois, ao se estudar as universalidades da mesofase nemática, surge a seguinte questão: Todos os compostos apresentando uma mesofase nemática compartilham o mesmo comportamento? Pretende-se então, com os fatos que serão expostos aqui, introduzir as idéias a partir das quais se pode responder esta questão. Ao final, são descritas as mesofases nemáticas das quais os dados experimentais são estudados no *Capítulo 4*.

3.1 Polimorfismo

Passados mais de um século da descoberta dos CLs, tem-se hoje uma quantidade imensa de informações sobre estes materiais e suas propriedades. Suas aplicações e implicações vão da indústria do petróleo à biologia celular [6]. E não cessam as novas descobertas; sendo um bom exemplo o desenvolvimento do chamado “*Blue Phase Mode LCD*” [12]. A busca por compostos — quimicamente estáveis, com propriedades eletro-ópticas adequadas, com mesofases estabilizadas em grandes intervalos de temperaturas — é uma área efervescente [13–16]. Como resultado, é incomensurável o número de compostos e materiais mesomórficos catalogados na literatura.

No diagrama de fase de um CL podem estar presentes mais do que uma mesofase, comportamento que é denominado *polimorfismo* e o material que o apresenta é chamado *polimórfico*. Dada a simplicidade da mesofase nemática, ela comumente está presente nos diagramas de fase dos CLs. É considerando as condições em que as mesofases aparecem nos diagramas de fase dos CLs que são diferenciadas as várias mesofases nemáticas.

3.2 Mesofases Nemáticas Liotrópicas

O diagrama de fase dos CLs liotrópicos é riquíssimo podendo, mesmo em um intervalo estreito de temperatura, apresentar várias mesofases nemáticas. Tal riqueza segue da maneira com a qual se obtém estas mesofases:

Sob as condições corretas de concentração dos componentes do CL formam-se micelas que, na linguagem introduzida anteriormente, são os *grãos anisotrópicos* que se organizam originando as mesofases. A variação da temperatura, por sua vez, pode alterar tanto a orientação quanto a forma das micelas. Tome como exemplo um recente trabalho de Souza *et al.* [17]. Estudando a mistura de laurato de potássio, decanol e água pesada (D_2O) eles observaram o seguinte: Aos $14,3\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra transita da fase isotrópica-reentrante I_{RE} para a mesofase N_D , aos $24,9\text{ }^\circ\text{C}$ ela transita para a mesofase N_B , aos $26,9\text{ }^\circ\text{C}$ ela transita para a mesofase N_C e aos $37,8\text{ }^\circ\text{C}$ ela transita para a fase I. Dentro do intervalo em que o CL é N_B , por volta dos $26,1\text{ }^\circ\text{C}$, há uma transição associada com uma mudança na forma geométrica das micelas — onde elas passariam de uma forma mais achatada N_B^+ para uma forma mais alongada N_B^- — transição esta que pode não ser uma transição de fase no sentido termodinâmico do termo. Os sinais decorrem de relações entre os índices de refração n_1 , n_2 e n_3 :

$$(n_2 - n_1) < (n_3 - n_2) \rightarrow N_B^+ \quad \text{e} \quad (n_2 - n_1) > (n_3 - n_2) \rightarrow N_B^-$$

Trata-se de um exemplo bastante didático; o fato de haver transições de fase entre mesofases nemáticas deixa claro que há diferenças detectáveis entre elas.

3.3 Mesofases Termotrópicas

Assim como os CLs liotrópicos, grande parte dos termotrópicos também apresenta polimorfismo. Entretanto, o número de mesofases nemáticas apresentadas por eles é menor, pois, seus *grãos* possuem forma geométrica fixa e, conseqüentemente, estão limitados a se ordenar de acordo com as condições de temperatura.

3.3.1 Mesofases Monotrópicas e Enantiotrópicas

A *sobrefusão* é um fenômeno termodinâmico associado a líquidos que permite observar mesofases que ocorrem abaixo da temperatura de fusão de um dado material. O fenômeno é o seguinte: É possível manter um material em seu estado líquido mesmo a uma temperatura abaixo do ponto de solidificação se a temperatura é diminuída lenta e cuidadosamente. O fato é que o ponto de solidificação de um material depende da taxa de resfriamento, vibração e história da amostra [18]. Em alguns materiais o intervalo de temperatura em que se

consegue mantê-lo neste estado líquido *super-resfriado* é pequeno, ≈ 1 °C, sendo difícil de detectá-lo. Em outros, o intervalo é suficientemente grande e, por vezes, aparecem mesofases neste intervalo — estas são as chamadas *mesofases monotrópicas*. Por exemplo, a fusão do 4CB (ver **Tabela A.1**) ocorre aos 48 °C. Durante seu resfriamento, entretanto, ele apresenta uma mesofase nemática monotrópica até por volta dos 16,5 °C [19]. É importante notar que as mesofases monotrópicas representam um sistema termodinâmico fora do equilíbrio, estando o líquido super-resfriado em um estado metaestável. Se uma mesofase está presente tanto no aquecimento quanto no resfriamento do CL ela é dita *enantiotrópica*.

Usualmente, transições de fase entre mesofases não envolvem super-resfriamento — *i.e.* não se pode manter uma mesofase estabilizada de modo que ela adentre o intervalo de temperatura de uma mesofase vizinha. Por este motivo a sobrefusão pode ser usada para diferenciar mesofases de fases cristalinas [18].

3.3.2 Mesofase Nemática Reentrante

Usualmente o ordenamento nos sistemas líquido cristalinos cresce conforme a temperatura decresce, sendo o resultante arranjo sequencial das mesofases muito útil para a identificação das mesmas nos CLs polimórficos. O esquema mostrado **Figura 3.1** mostra este arranjo:

$$\text{K} \text{ — } \text{H}_L \text{ — } \text{H}_F \text{ — } \text{H}_I \text{ — } \text{H}_B \text{ — } \text{S}_C \text{ — } \text{S}_A \text{ — } \text{N}_U \text{ — } \text{I}$$

— Decrescimento da ordem —>

Figura 3.1 – Sequência das mesofases termotrópicas calamíticas aquirais [18]. K representa todas as fases cristalinas e plástico-cristalinas possíveis; H_L , H_F , H_I e H_B representam as mesofases esmétricas (hexáticas) L, F, I e B, respectivamente [11]; S_C e S_A as mesofases esmétricas C e A; N_U a mesofase nemática uniaxial e I a fase líquido-isotrópica.

Por exemplo, a mesofase H_B pode aparecer em uma temperatura abaixo das mesofases S_C , S_A ou N, mas não abaixo de uma mesofase H_F [18]. A única exceção a esta regra foi descoberta por Cladis, em 1975, quando ela observou o fenômeno da reentrância [20, 21]. Cladis demonstrou que algumas misturas de CBOOA e HBAB (de cujos nomes científicos são dados na **Tabela A.1**) apresentam uma mesofase nemática em uma temperatura abaixo da mesofase S_A ; mesofase que é denominada nemática reentrante N_R . Mais tarde, Cladis *et al.* mostraram que, sobre condições de alta pressão, o CBOOA puro também exhibe a mesofase N_R [22]. O fato é que esta mesofase só ocorre em CLs fortemente polares [23] e estudos com Raios-X demonstraram que ela é muito diferente da mesofase N_U comum [23, 24].

3.4 Mesofases Nemáticas Calamíticas Comuns

Mostradas todas estas mesofases nemáticas que surgem em condições especiais, pode-se agora definir as que seriam as mesofases nemáticas mais comuns. A maior parte dos CLs termotrópicos apresenta uma mesofase nemática que, a alta temperatura, é delimitada pela fase líquido-isotrópica. Estas mesofases nemáticas podem ser calamíticas (**Figura 2.4a**), discóticas (**Figura 2.4b**) ou quirais (**Figura 2.6a**). A mesofase colestérica é bastante diferente das duas primeiras e, apesar de ser bastante estudada para aplicações tecnológicas, não é muito comum se encontrar dados experimentais de materiais apresentando esta mesofase. Já os CLs discóticos são raros, havendo, portanto, pouca informação experimental sobre eles na literatura. De fato, os nemáticos mais comuns são aqueles que apresentam uma mesofase nemática enantiotrópica, calamítica, aquiral e delimitada pela fase líquido-isotrópica — aqui, os materiais que apresentam uma mesofase com estas características são chamados de *cristais líquidos nemáticos* (CLNs). Nota-se, entretanto, que esta mesofase não é única — quando resfriados, os CLNs apresentarão diferentes transições de fase resultando em mesofases nemáticas distintas. Dentre as várias possibilidades, apenas três terão os dados experimentais analisados no **Capítulo 4**. Estas três mesofases nemáticas definem os três tipos de CLNs descritos nas subseções a seguir.

3.4.1 CLN KNI: $K \rightleftharpoons N_U \rightleftharpoons I$

Os CLNs KNI são materiais que apresentam a sequência de fases $K \rightleftharpoons N_U \rightleftharpoons I$ — onde as setas simbolizam as transições de fase. Materiais apresentando esta mesofase são os mais comuns entre os CLNs. A **Figura 3.2** mostra, esquematicamente, a sequência de fases e as temperaturas das transições de fase que delimitam a mesofase nemática dos CLNs KNI.

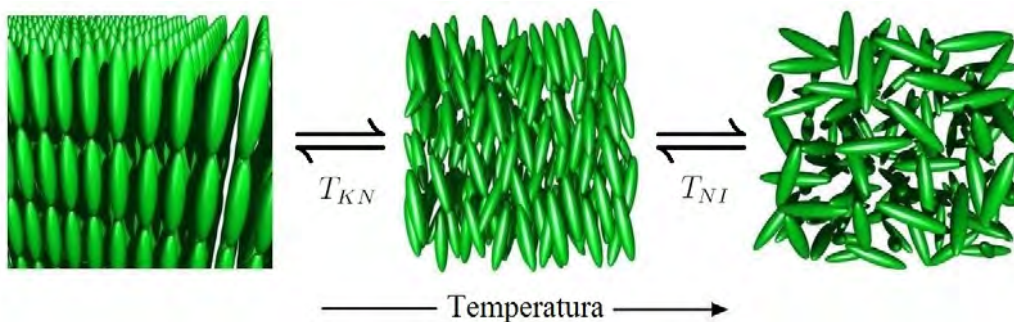


Figura 3.2 – Os CLNs KNI são caracterizados por apresentarem uma mesofase nemática delimitada pelas transições de fase *cristalina-nemática* (KN) e *nemática-isotrópica* (NI), que ocorrem às temperaturas T_{KN} e T_{NI} , respectivamente.

3.4.2 CLN $S_A NI$: $S_A \rightleftharpoons N_U \rightleftharpoons I$

Os CLNs $S_A NI$ são os CLNs dos quais a mesofase nemática é delimitada pela mesofase S_A a baixa temperatura. Ainda que não sejam tão numerosos quanto os CLNs KNI , é relativamente fácil encontrar informações experimentais sobre eles na literatura. A **Figura 3.3** mostra um esquema da sequência de fases e as temperaturas das transições de fase que delimitam a mesofase nemática destes CLNs.

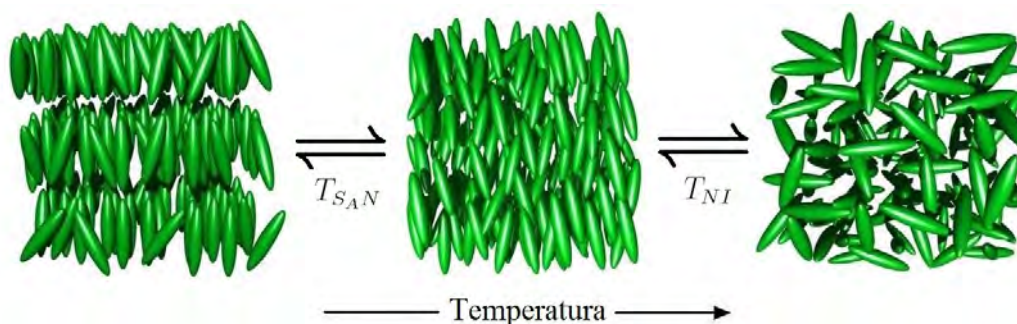


Figura 3.3 – Os CLNs $S_A NI$ são caracterizados por apresentarem uma mesofase nemática delimitada pelas transições de fase *esmética A-nemática* (S_{AN}) e NI , que ocorrem às temperaturas $T_{S_{AN}}$ e T_{NI} , respectivamente.

3.4.3 CLN $S_C NI$: $S_C \rightleftharpoons N_U \rightleftharpoons I$

Os CLNs $S_C NI$ são os CLNs dos quais a mesofase nemática é delimitada pela mesofase S_C a baixa temperatura. Estes CLNs são relativamente raros e, portanto, é difícil encontrar informações experimentais sobre eles. A **Figura 3.4** mostra um esquema da sequência de fases e as temperaturas das transições de fase que delimitam a mesofase nemática destes CLNs.

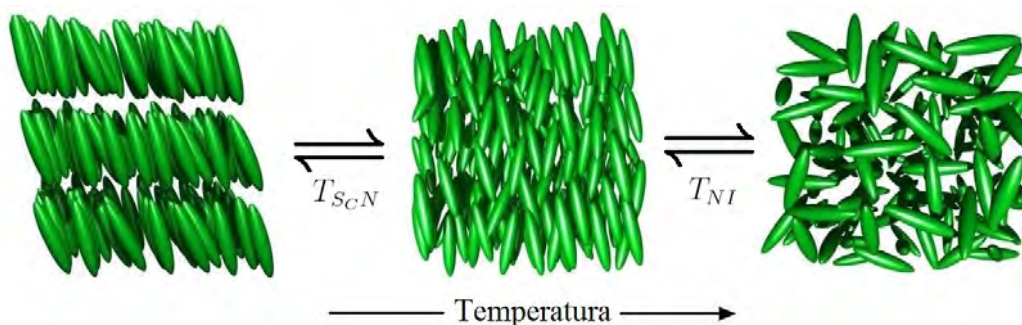


Figura 3.4 – Os CLNs $S_C NI$ são caracterizados por apresentarem uma mesofase nemática delimitada pelas transições de fase *esmética C-nemática* (S_{CN}) e NI , que ocorrem às temperaturas $T_{S_{CN}}$ e T_{NI} , respectivamente.

Capítulo 4

Universalidade da Mesofase Nemática

A observação das universalidades da mesofase nemática é resultado de um esforço continuado que, dentro do contexto em que elas são estudadas aqui, começa com o trabalho de Simões & Domiciano de 2001 [25]. Esta longa caminhada culmina no trabalho de Simeão & Simões de 2012 [26], trabalho que mostrou o caráter universal do parâmetro de ordem dos CLNs descritos no capítulo anterior. Este comportamento universal da mesofase nemática é o tema do presente capítulo. Inicialmente faz-se um breve retrospecto histórico dos trabalhos desenvolvidos nestes anos. Na sequência, demonstra-se o *approach* usado para se observar as universalidades. Por fim, após se mostrar os resultados obtidos com os dados experimentais do parâmetro de ordem dos CLNs, os resultados obtidos por Rananavare *et al.* [27], Freed *et al.* [28] e Potukuchi *et al.* [29] são revisados no contexto das universalidades da mesofase nemática.

4.1 Um Breve Histórico das Universalidades

O conceito de universalidade da mesofase nemática segue da verificação de que várias propriedades físicas dos CLNs possuem o mesmo comportamento ao longo de toda a mesofase [5, 25–37]. À luz do *princípio dos estados correspondentes* [38], observar estas universalidades é mostrar que é possível definir variáveis reduzidas que eliminam a dependência das propriedades físicas com as características particulares dos compostos. Esta tem sido a linha de trabalho há mais de uma década e os resultados foram aparecendo gradativamente.

Os trabalhos de Simões *et al.* [25, 30] deram uma interpretação geométrica para os coeficientes de viscosidade de Miesowicz [39] (η_1 , η_2 e η_3) e mostraram que eles podem ser descritos pelo produto de dois termos; o primeiro caracterizando propriedades particulares dos compostos e o segundo a geometria e a orientação dos *grãos nemáticos* na mesofase nemática, um termo comum a todos os CLNs. O desafio imediato, decorrente desta construção, era eliminar o primeiro termo e reter aquelas que seriam as características da mesofase nemática. Simões & Domiciano [25] observaram que tomando a razão entre os coeficientes de

Miesowicz e definindo uma escala de temperatura a partir das transições de fase dos CLNs estudados, os dados de η_3/η_1 e η_3/η_2 aglutinam-se em curvas universais ao longo de todo o intervalo da mesofase nemática. Apesar do resultado, os focos dos trabalhos eram as teorias para a viscosidade nemática [31]. Em 2004, entretanto, Simões *et al.* [32] voltam-se para estas propriedades universais.

Nesta linha, em 2006 Simões & Simeão [33] mostraram que as constantes elásticas de Frank [9] (K_{11} , K_{22} e K_{33}), quando normalizadas e expressas em função da escala de temperatura definida por Simões & Domiciano [25], também exibem um comportamento universal ao longo de toda a mesofase nemática. O próximo passo demonstrou que a anisotropia da susceptibilidade magnética de massa e a anisotropia da permissividade elétrica, que são propriedades físicas usualmente tomadas como uma medida do parâmetro de ordem da mesofase nemática (ver **Apêndice B**), apresentam o mesmo comportamento universal global [34]. Em 2007, Simões *et al.* [35] demonstraram o mesmo resultado usando medidas de birrefringência.

Em 2008, Simões *et al.* [36] introduziram idéias que mostram que as universalidades são consequência do fato de que, microscopicamente, tanto as propriedades físicas dos CLNs quando o potencial de interação intermolecular são fatoráveis em um termo que caracteriza o composto e outro que caracteriza a mesofase nemática. Com estas considerações eles sistematizaram o *approach* usado para observar as universalidades — que é o tema da próxima seção. Até então, Simões e seus colaboradores haviam observado as universalidades para CLNs KNI. Este trabalho, entretanto, previa que estas universalidades deveriam ser observadas em outros tipos de CLNs. O trabalho de Simeão [5] deu os primeiros passos no sentido de ampliar as universalidades da mesofase nemática para outros CLNs, mas é no trabalho de Simeão & Simões de 2012 [26] onde este resultado é demonstrado em seu maior alcance. De certa forma, todos estes estudos combinados compõem o que é discutido no presente capítulo; a universalidade da mesofase nemática.

4.2 Estados Correspondentes da Mesofase Nemática

O objetivo aqui é demonstrar o *approach* a partir do qual se obtém variáveis reduzidas que eliminam a dependência das propriedades físicas dos CLNs com as características particulares de um composto.

Considere que uma propriedade física microscópica $\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ e o potencial intermolecular $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ de um dado CLN possam ser fatorados

como

$$\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_\xi \phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \quad (4.1)$$

e,

$$U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_U \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}), \quad (4.2)$$

com as intensidades I_ξ e I_U , que são propriedades particulares do CLN, independentes das posições e orientações relativas dos *grãos* α e β , $r_{\alpha\beta}$ e $\nu_{\alpha\beta}$, respectivamente. Por sua vez, os termos ϕ_N e Φ_N são funções que expressam propriedades da mesofase nemática e, portanto, são comuns a todos CLNs.

No ensemble canônico, o valor esperado da correspondente propriedade macroscópica $\langle \xi \rangle$ pode ser escrito como [5, 36];

$$\langle \xi \rangle = I_\xi \frac{\int D[r] D[\nu] \phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{I_U \sum_{\alpha \neq \beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]}{\int D[r] D[\nu] \exp \left[-\frac{I_U \sum_{\alpha \neq \beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]}. \quad (4.3)$$

Onde $D[r]$ e $D[\nu]$ representam a notação usual para a soma sobre as posições e orientações de todas as moléculas, respectivamente. k_B é a constante de Boltzmann.

O approach procurado segue desta expressão: Nota-se que uma normalização eliminaria a dependência da propriedade macroscópica $\langle \xi \rangle$ com a propriedade microscópica I_ξ . Por sua vez, a definição de uma escala de temperatura que leve em conta a intensidade do potencial intermolecular ($T \rightarrow t_N I_U$) faz o termo I_U desaparecer do lado direito da equação. Portanto, com estes passos, obtém-se uma quantidade normalizada $\bar{\xi}(t_N) \propto \langle \xi \rangle / I_\xi$ que é independente das propriedades particulares do dado CLN. Este é o espírito do princípio dos estados correspondentes, e os resultados obtidos com este *approach* são as universalidades da mesofase nemática. Deve-se notar que diferentes mesofases nemáticas podem ter diferentes expressões para as propriedades $\phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ e $\Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ mas, desde que valham as Eqs. (4.1) e (4.2), é possível definir grandezas reduzidas que revelam a universalidade da mesofase nemática em consideração.

4.2.1 A Escala Nemática de Temperatura

Os diagramas de fase dos CLNs são determinados pelas forças intermoleculares que alinham os *grãos*, criam camadas, etc. Segue daí a idéia de que uma escala de temperatura que considera a intensidade do potencial in-

termolecular pode ser definida a partir das temperaturas das transições de fase que delimitam a mesofase nemática dos CLNs — esta é a *escala nemática de temperatura* ou *temperatura nemática*, t_N . Neste ponto é interessante apontar uma diferença entre o *approach* usado para verificar os estados correspondentes nas propriedades dos CLNs e o usual. Enquanto que para outros sistemas, usualmente, se define uma temperatura reduzida usando a temperatura da transição de fase vizinha da qual se espera uma universalidade, para os CLNs define-se uma escala de temperatura, no sentido de que se usam dois pontos fixos, a partir das temperaturas de duas transições. Como resultado, as correspondentes universalidades não são mais restritas à vizinhança de um ponto crítico, elas são observadas ao longo de todo o intervalo de temperatura da mesofase nemática dos CLNs. De fato, vem daí o termo universalidade da mesofase nemática — as universalidades assim observadas caracterizam o comportamento da mesofase, pois, não se restringem a um ponto crítico particular.

A escala nemática de temperatura é definida como:

$$t_N = \frac{T - T_{LT}}{T_{NI} - T_{LT}}, \quad (4.4)$$

ou seja, $t_N = 0$ para a temperatura da transição de fase que delimita a mesofase nemática a baixa temperatura T_{LT} e $t_N = 1$ para T_{NI} , que é a transição de fase que delimita a mesofase nemática dos CLNs a alta temperatura. Para os CLNs aqui estudados, T_{LT} pode ser qualquer das três temperaturas de transição de fase; T_{KN} , T_{SAN} e T_{SCN} .

4.3 Comportamento Universal Global do Parâmetro de Ordem

A universalidade da mesofase nemática é observada através da análise dos dados experimentais de um grande número de CLNs. Os dados experimentais estudados aqui foram levantados na literatura dos CLs, o que envolveu uma extensa pesquisa bibliográfica. Nesta pesquisa, a prioridade foi catalogar dados de propriedades diretamente proporcionais ao parâmetro de ordem escalar S dos CLNs; S pode ser considerado a propriedade mais importante da mesofase nemática, pois, descreve a simetria da mesofase, descreve a organização microscópica dos *grãos nemáticos* e como esta organização se manifesta em escala macroscópica. Os detalhes sobre o parâmetro de ordem dos CLNs foram deixados para o **Apêndice B**. Para a análise feita aqui basta lembrar que as diversas propriedades tensoriais da mesofase nemática podem ser usadas para se definir o parâmetro de ordem da mesofase nemática, mas apenas a anisotropia

da susceptibilidade magnética de massa $\Delta\chi^m$ possui uma correlação simples com estado organizacional dos *grãos*. Em uma aproximação de primeira ordem, outras anisotropias, como a birrefringência Δn , a anisotropia da permissividade elétrica $\Delta\epsilon$ e a anisotropia da susceptibilidade magnética de massa $\Delta\chi^V$, que são estudadas a seguir, também podem ser consideradas como diretamente proporcionais a S . De fato, bastaria demonstrar a universalidade das medidas de $\Delta\chi^m$ para se confirmar a universalidade de S . As demais propriedades foram estudadas para se ter um número maior de diferentes CLNs, afinal, demonstrar as universalidades é observar que diferentes materiais possuem o mesmo comportamento. Assim, para a presente análise foram catalogados e organizados 96 conjuntos de dados experimentais pertencentes a 61 CLNs diferentes. As informações sobre estes dados são organizadas nas tabelas mostradas no **Apêndice A**.

4.3.1 Universalidade da Mesofase Nemática: CLNs KNI e análise sobre a influência dos erros experimentais

Iniciando a análise pelos dados dos CLNs KNI. A idéia aqui é aproveitar a grande quantidade de dados disponíveis para, além de se verificar as universalidades, se fazer uma discussão sobre os desvios e flutuações esperados para as curvas neste tipo de análise.

A **Figura 4.1** mostra o resultado obtido quando se considera os dados experimentais de $\Delta\chi^m$ e de $\Delta\epsilon$, combinados. Tem-se ali um total de 40 conjuntos de dados, sendo 34 CLNs distintos, medidos por diferentes autores em diferentes épocas — ver **Tabelas A.2 e A.3**. Estes dados mostram que a curva do parâmetro de ordem, normalizada, apresenta um comportamento universal ao longo de toda a mesofase nemática. Naturalmente, há alguma flutuação ao redor da curva média; nota-se que dentre estes 40 conjuntos de dados, apenas 2 — *i.e* os dados de $\Delta\epsilon$ do PCH3 e do KN-Mix1 — desviam-se de maneira apreciável. Na **Figura 4.2** é mostrado o resultado obtido com dados de Δn e $\Delta\chi^V$. Nela são exibidos um total de 38 conjuntos (ver **Tabelas A.4 e A.5**). Agora três apresentam desvios consideráveis. Nota-se, entretanto, que os dados do PCH3 estão entre eles novamente. Há algumas particularidades nos dados do PCH3 que devem ser consideradas e que podem explicar este comportamento.

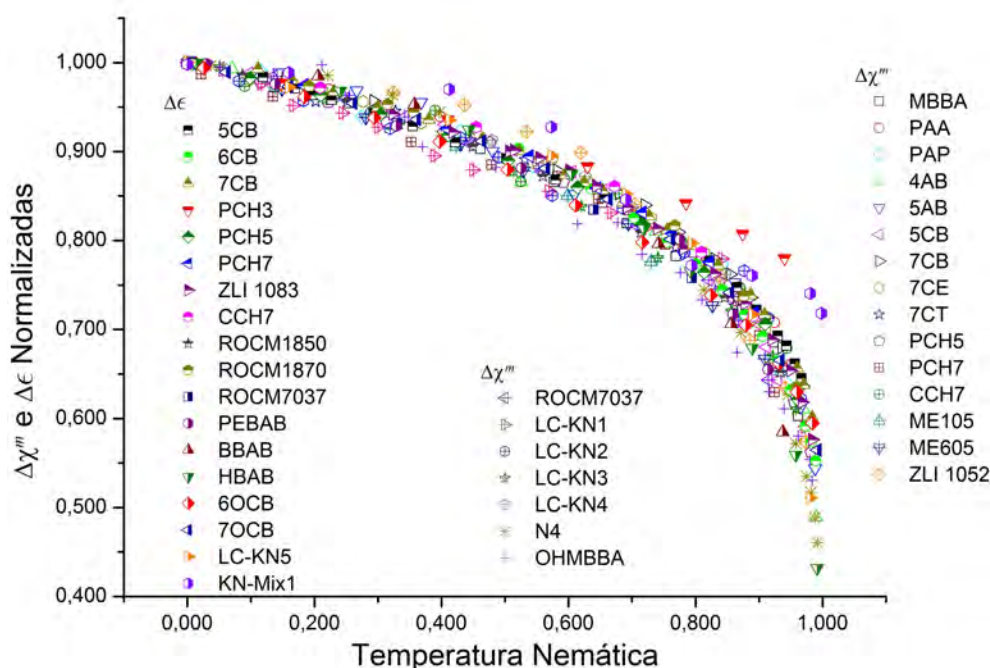


Figura 4.1 – Universalidade do parâmetro de ordem dos CLNs KNI. Aqui são combinados 22 curvas de anisotropia na susceptibilidade magnética de massa $\Delta\chi^m$ e 18 curvas de anisotropia na permissividade elétrica $\Delta\epsilon$ que, quando normalizadas e expressas em termos da escala de temperatura nemática, aglutinam-se em uma curva única e universal. As informações sobre estes dados experimentais são dadas nas Tabelas A.1, A.2 e A.3 do Apêndice A.

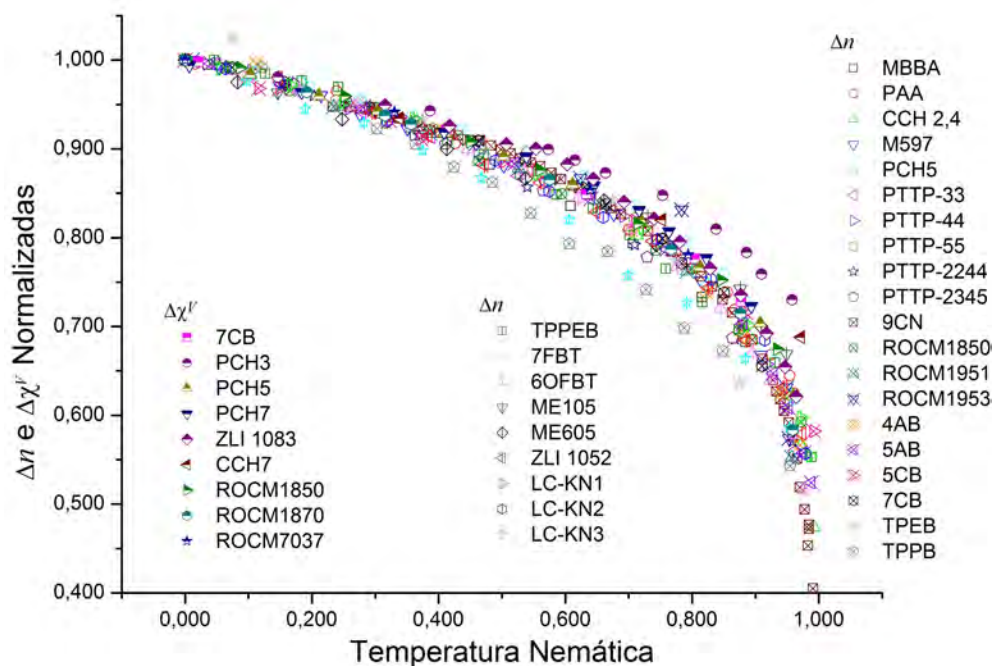


Figura 4.2 – Comportamento universal global da birrefringência Δn e da anisotropia da susceptibilidade magnética volumétrica $\Delta\chi^V$. Aqui são mostradas 29 curvas de Δn e 9 de $\Delta\chi^V$. Assim como na Figura 4.1, estas curvas revelam um comportamento universal global. As informações sobre estes dados experimentais são dadas nas Tabelas A.1, A.4 e A.5 do Apêndice A.

A escala nemática de temperatura do PCH3 foi definida usando $T_{KN} = 36$ °C. Outros autores, tais como Szczucinski & Dabrowski [40] mediram $T_{KN} = 42$ °C. Lee *et al.* [41] mostraram que o PCH3 apresenta uma forte histerese; eles mediram $T_{KN} = 38$ °C durante o aquecimento de sua amostra e $T_{KN} = 7$ °C durante o resfriamento. O valor $T_{KN} = 36$ °C foi usado porque ele foi medido por Eidenschink *et al.* [42] e foram eles quem forneceram as amostras para Schadt *et al.* [43, 44]. Nota-se, no entanto, que as medidas de $\Delta\epsilon$ de Schadt *et al.* [43] foram realizadas até os 25,1 °C. Como se pode verificar na **Figura 4.3**, a simples mudança no valor de T_{KN} leva à uma curva bastante diferente. A intenção aqui é usar estes resultados para salientar que todas as curvas apresentadas no presente estudo estão sujeitas a este tipo de erro e que pequenos erros nas temperaturas das transições de fase podem modificar drasticamente a forma das curvas. Nem todos os conjuntos de dados tiveram suas transições de fase medidas pelos mesmos autores. O critério adotado foi usar, sempre que possível, as transições de fase medidas pelos autores das medidas das anisotropias; a maioria, entretanto, mediu apenas T_{NI} .

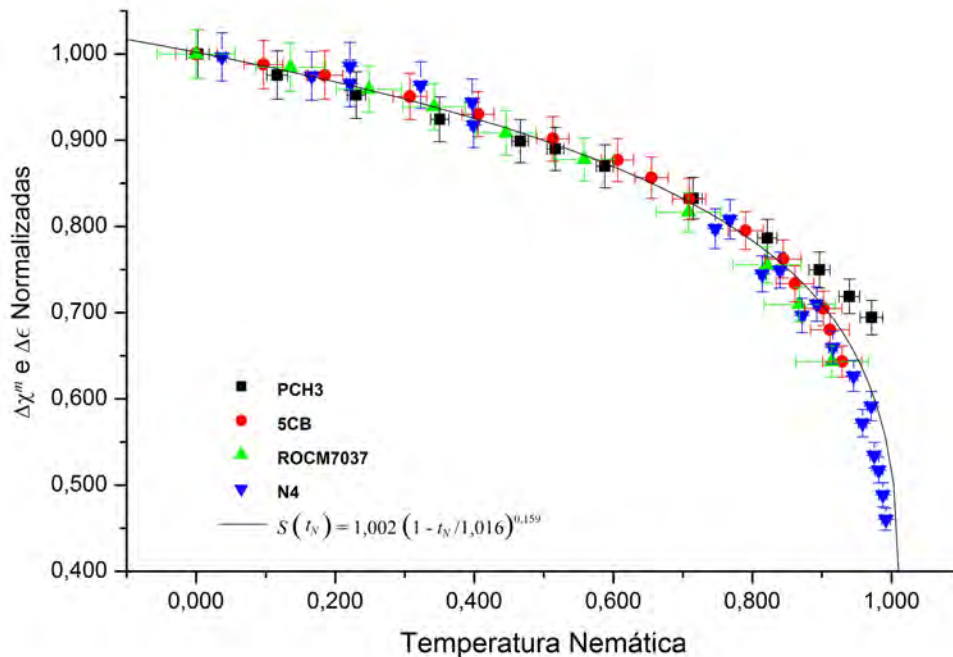


Figura 4.3 – Analisando a influência dos erros nas curvas mostradas na **Figura 4.1**. As barras de erros são obtidas considerando a propagação de erros [45] típicos das medidas das anisotropias e das temperaturas. Esta curva para o parâmetro de ordem S representa um ajuste médio obtido por Simões & Simeão [34] usando a expressão de Haller [46]. O dados do PCH3 foram re-escalados considerando $T_{KN} = 25,1$ °C e a curva resultante mostra-se muito mais próxima da curva média que a mostrada na **Figura 4.1**. As informações sobre estes dados experimentais são dadas nas **Tabelas A.1, A.2 e A.3** do **Apêndice A**.

A **Figura 4.3** mostra como os erros experimentais randômicos

influenciam curvas mostradas nas **Figuras 4.1 e 4.2**. Nela são considerados os dados de três CLNs representativos: O 5CB, que é um composto bastante estudado e que tem sua mesofase nemática ocorrendo à temperatura ambiente; o ROCM7037, do qual a mesofase nemática ocorre um intervalo de temperatura muito pequeno (6 °C) e o N4, do qual a mesofase ocorre em um intervalo muito largo (57 °C). Foram considerados erros típicos para as medidas: 2% para as medidas das anisotropias; 0,15 °C para as temperaturas e; 0,30 °C para os valores das temperaturas das transições de fase. Relembrando, dependendo do conjunto de dados estes erros podem ser maiores ou menores, pois, eles foram medidos por diferentes autores. Os resultados mostram que o erro em t_N é inversamente proporcional ao intervalo de temperatura da mesofase nemática. Os tamanhos das barras de erros evidenciam um bom acordo entre as curvas. Os dados do PCH3 mostrados nesta figura foram reescalados usando como T_{KN} a temperatura da medida tomada à mais baixa temperatura. É notável a diferença entre a curva mostrada na **Figura 4.3** e aquela mostrada na **Figura 4.1**.

Outro exemplo merece ser destacado. A curva dos dados do LC-KN3 mostrada na **Figura 4.1** concorda muito bem com as demais curvas. Já na **Figura 4.2** este acordo não é tão bom. Tal fato evidencia como as condições experimentais das medidas podem criar desvios das curvas de dados em relação à curva média universal. Assim, levando-se em conta todos os erros experimentais — que são as flutuações randômicas nas medidas, o possível erro na definição de t_N , como o exibido pelo PCH3, e o próprio desacordo entre conjuntos de medidas obtidas em condições experimentais diferentes, como os dados do LCKN3 — pode-se concluir que todas as curvas exibidas nas **Figuras 4.1 e 4.2** são iguais e representam a flutuação natural dos dados experimentais em torno de uma curva média universal.

4.3.2 O Comportamento Universal de Três Mesofases Nemáticas

A essência dos resultados mostrados nas **Figuras 4.1 e 4.2** já era conhecida [5, 34–36]. Note, entretanto, que elas estendem o resultado a um número muito maior de compostos. Os resultados principais são mostrados nas **Figuras 4.4 e 4.5**, onde são analisados os dados experimentais de distintas mesofases nemáticas.

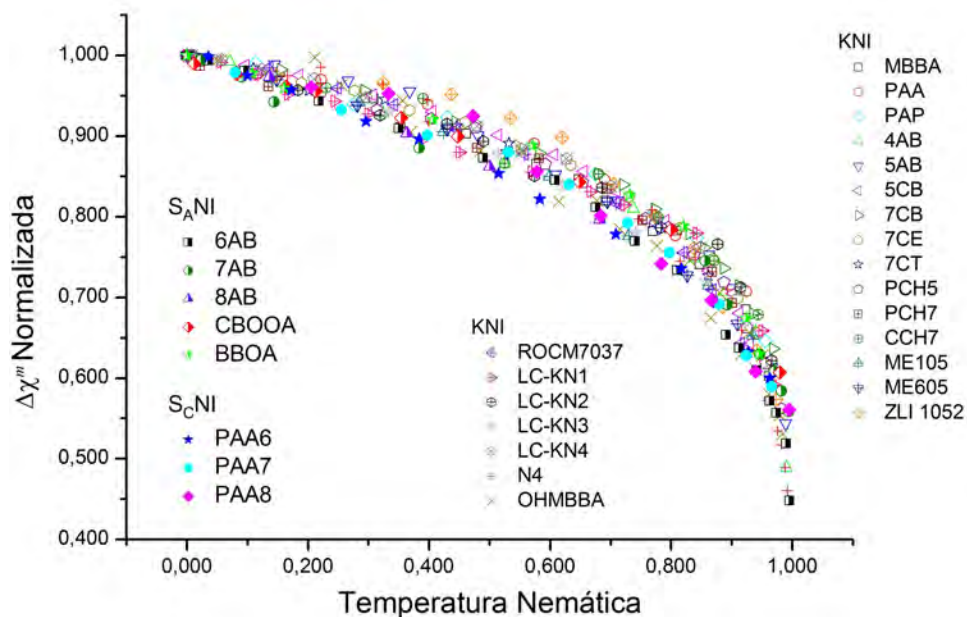


Figura 4.4 – Universalidade da mesofase nemática dos CLNs KNI, $S_{A}NI$ e $S_{C}NI$. Nesta figura são combinados os dados de $\Delta\chi^m$ de 30 compostos distintos — sendo: 22 CLNs KNI; 5 CLNs $S_{A}NI$ e; 3 CLNs $S_{C}NI$ — para mostrar que estas três mesofases nemáticas apresentam o mesmo comportamento universal global. As informações sobre estes dados experimentais são dadas nas **Tabelas A.1, A.2 e A.6** do **Apêndice A**.

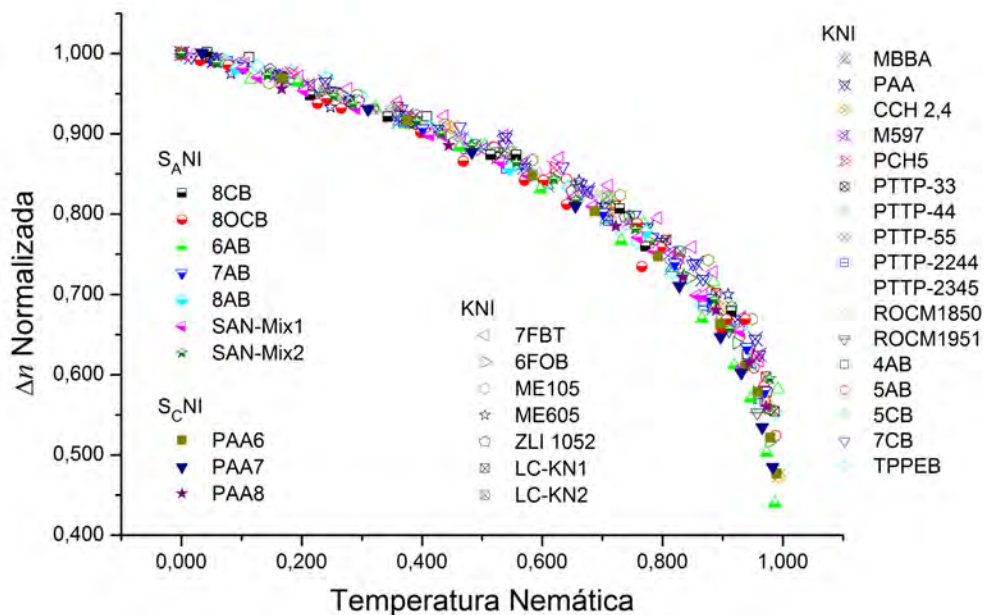


Figura 4.5 – Universalidade da mesofase nemática dos CLNs KNI, $S_{A}NI$ e $S_{C}NI$. Aqui obtém-se o mesmo resultado mostrado na **Figura 4.4** a partir dos dados de Δn de 34 compostos: 24 CLNs KNI; 7 CLNs $S_{A}NI$ e; 3 CLNs $S_{C}NI$. As informações sobre estes dados experimentais são dadas nas **Tabelas A.1, A.4 e A.7** do **Apêndice A**.

Na **Figura 4.4** são mostradas 30 curvas de $\Delta\chi^m$, sendo: 22 de CLNs KNI; 5 de CLNs S_{ANI} e; 3 de CLNs S_{CNI} . Já a **Figura 4.5** mostra os dados experimentais de: 24 de CLNs KNI; 7 de CLNs S_{ANI} e; 3 de CLNs S_{CNI} . Tanto na **Figura 4.4** quando na **Figura 4.5** não são mostrados todos os dados disponíveis para os CLNs KNI. Isto foi feito porque o objetivo é mostrar o acordo entre as curvas de distintas mesofases, resultado que poderia ser mascarado pelo excesso de dados. As curvas de $\Delta\chi^m$ apresentam uma flutuação maior que os dados de Δn mas, considerando a análise feita anteriormente, pode-se afirmar que estas representam a flutuação natural dos dados experimentais em torno da curva média. De fato, o acordo entre as curvas de Δn é acachapante, não restando dúvidas de que estas três mesofase nemáticas apresentam o mesmo comportamento universal global no que tange a seu parâmetro de ordem. Esta é a universalidade da mesofase nemática que, em outras palavras, quer dizer: Quando os dados experimentais do parâmetro de ordem de CLNs que representam três mesofases nemáticas são linearmente re-escalados segundo os mesmos critérios obtém-se que estas mesofases são indistinguíveis [26].

4.4 Universalidade da Mesofase S_{ANI} na Literatura

A confiança em resultados como os mostrados na seção anterior aumenta conforme se aumenta o número de CLNs estudados. Enquanto que dados dos CLNs KNI são, de certa forma, abundantes na literatura, dados dos outros dois tipos de CLNs são mais raros. Foi durante as pesquisas por novos dados de CLNs que apresentassem mesofases esméticas que foram encontrados os três trabalhos importantes que são discutidos agora.

Muitos CLNs pertencentes à série homóloga $nO.m$ [4-n-(n alkoxy) benzylidene-4'-n-(m alkyl)aniline] e misturas de alguns deles pertencem aos CLNs S_{ANI} . Rananavare *et al.* em 1987 [27], Freed *et al.* em 1989 [28] e Potukuchi *et al.* em 1990 [29], interessados em investigar a natureza tricrítica da transição de fase S_{AN} , estudaram o parâmetro de ordem de vários destes compostos e misturas. Entre os resultados apresentados nestes trabalhos, os mais importantes para a presente análise são descritos a seguir.

Usando uma escala de temperatura definida como:

$$T_N^U = \frac{T_{NI} - T}{T_{NI} - T_{S_{AN}}^*}, \quad (4.5)$$

eles mostraram que os dados de espectroscopia de ressonância paramagnética ele-

trônica (ESR — da sigla inglesa para “*electron spin resonance*”) de 14 misturas de 4O.6 e 6O.4 [27] e 12 compostos puros [28] apresentam um comportamento universal ao longo de todo o domínio da mesofase nemática. Potukuchi *et al.* [29] obtiveram o mesmo resultado para 11 misturas de 4O.6 e 6O.4 usando medidas de $\Delta\epsilon$. Para eles $T_{S_{AN}}^*$ representa a temperatura de uma transição S_{AN} de segunda ordem (virtual, caso o material apresente uma transição de primeira ordem). Em todos estes trabalhos, os autores atribuem o sucesso da escala de temperatura t_N^U — em demonstrar as universalidades — ao fato de que os parâmetros de ordem destes NLCs assumirem o mesmo valor nas temperaturas das transições de fase que delimitam a mesofase nemática. Nos casos em que a transição é de primeira ordem eles usaram a temperatura ajustada $T_{S_{AN}}^*$ para definir t_N^U de tal forma que se mantivesse a constância do parâmetro de ordem nas transições de fase. Este ajuste deve fazer o papel da normalização aqui usada. Então, neste caso, note que a relação entre t_N^U e t_N é: $t_N^U = 1 - t_N$. Portanto, as universalidades globais observadas por estes autores, mesmo que limitadas à uma série homóloga, correspondem à uma verificação independente das idéias discutidas aqui e aumentam o número de CLNs S_{ANI} para os quais as universalidades foram verificadas.

Capítulo 5

Comportamento Crítico Global da Mesofase Nemática

Verificou-se, até aqui, a universalidade da mesofase nemática. Sabe-se, entretanto, que universalidades possuem uma relação direta com fenômenos críticos que ocorrem na região próxima de alguma transição de fase. Os problemas sobre o que se poderia chamar de criticalidade da mesofase nemática começam aí: Qual transição de fase responderia pelas universalidades observadas? Uma vez que elas foram observadas através de uma escala de temperatura que conecta duas transições de fase, a resposta para esta questão não é imediata.

O presente capítulo trata da criticalidade da mesofase nemática. O objetivo principal é mostrar um *approach* que permite calcular o expoente do parâmetro de ordem ao longo da mesofase e, a partir deste, determinar o que seria o expoente crítico do parâmetro de ordem. Dado o *approach*, são então analisados os dados experimentais de alguns CLNs para se obter o valor deste expoente crítico. Pretende-se, assim, dar alguns passos no sentido da caracterização do comportamento crítico da mesofase nemática.

5.1 Criticalidade da Mesofase Nemática

De modo geral, na região de um *ponto crítico* as grandezas termodinâmicas de um dado sistema apresentam comportamento singular com divergências assintóticas caracterizadas por *expoentes críticos* [47]. Nesta região, as propriedades termodinâmicas de diferentes sistemas que possuem expoentes críticos iguais podem ser mapeados em um único comportamento assintótico; este *fenômeno crítico* convencionou-se chamar de *universalidade* e o mapeamento denomina-se *transformação de escala*. Como os valores dos expoentes críticos definem que sistemas apresentarão o mesmo comportamento, diz-se que eles definem *classes de universalidades*. Por exemplo, certas universalidades foram previstas por teorias clássicas — como a teoria dos fluidos de van der Waals (da qual se origina o princípio de estados correspondentes [38]) ou a teoria do ferromagnetismo de Pierre Curie — e, por este motivo, o conjunto de valores dos expoentes dados por elas são denominados *clássicos* [47]. Toda esta fenomenologia, que está

associada com transformações de escala e universalidades, leis de potência e expoentes críticos, foi sistematizada pelo *approach* teórico do grupo de renormalização [48, 49]. O desafio é caracterizar as universalidades da mesofase nemática dentro deste *approach* ou, em outras palavras, definir a que classe de universalidade elas pertenceriam.

A primeira questão surge do seguinte fato: As universalidades mostradas no capítulo anterior foram obtidas através de uma transformação de escala que considera duas transições de fase, dificultando, portanto, a identificação do ponto crítico do qual elas se originariam. Nota-se, entretanto, que há algo comum a todos os CLNs dos quais os dados foram estudados naquele capítulo; todos eles apresentam a transição de fase NI. Por este motivo, inicialmente, pode-se dizer que as universalidades devem estar ligadas aos fenômenos associados a esta transição. Neste ponto, os problemas enfrentados na caracterização das universalidades da mesofase nemática somam-se aos problemas sobre a caracterização da própria transição NI.

A transição NI está entre os fenômenos mais estudados dos CLs. Dadas as suas simetrias, ela é sabidamente uma *transição de fase de primeira ordem* (descontínua) [50]. Entretanto, como seu calor latente é muito pequeno (≈ 1 kJ/mol) [23, 51], ela é acompanhada do mesmo tipo de flutuações que caracterizam a região crítica de uma *transição de fase de segunda ordem* (contínua) [50]. Por este motivo, diz-se que a transição NI é uma transição fracamente de primeira ordem que possui um comportamento crítico efetivo [23, 52]. Ou seja, por si a transição NI é especial, pois, ela apresenta características dos dois tipos de transições de fase; contínuas e descontínuas. Seguem daí todas as dificuldades enfrentadas na determinação da classe de universalidade desta transição [23, 46, 51–63].

Em 1958, Maier & Saupe [53–55] propuseram um modelo de campo médio para a interação entre *grãos nemáticos* e obtiveram uma descrição para a transição NI com caráter descontínuo e expoentes clássicos. Em 1971, de Gennes [56], usando uma aproximação de Landau para a energia livre da mesofase nemática próxima à transição, obteve resultados concordantes com os de Maier & Saupe. Haller [46], em 1975, mostrou evidências experimentais da existência de um expoente crítico para esta transição de primeira ordem; por meio do ajuste de dados experimentais de Δn de vários materiais ele obteve para expoente do parâmetro de ordem β valores variando entre 0,17 e 0,23, valores diferentes daqueles esperados pelos *approaches* de Maier & Saupe e de Gennes, *i.e.* $\beta = 1/2$. Haller introduziu a questão sobre qual seria o significado teórico desta (quase)universalidade. Entretanto, ele mesmo aponta que sua aproximação para o comportamento térmico de S carecia de alguma justificativa teórica. Pouco

depois, em 1978 e 1979, Keyes & Shane [57, 58] também encontram indicações de que a transição NI poderia não ser uma transição clássica; eles encontraram expoentes de uma transição tricrítica, para a qual $\beta = 1/4$. Na sequência, em 1983, Rosenblatt [59] contradiz estes resultados mostrando que expoentes clássicos também são compatíveis. Até então as análises experimentais eram ambíguas. Em 1998, Mukherjee [52] apresentou uma extensa revisão sobre a transição NI onde aponta que ela ainda é um problema aberto. Apesar destas contradições, a posição de que a transição NI é tricrítica veio se consolidando, como mostram os resultados de Marinelli & Mercuri [60], Chirtoc *et al.* [61] e Lenart *et al.* [62] (este último foi publicado em 2012).

Apesar da concordância entre os resultados obtidos por diferentes autores sobre a natureza tricrítica da transição NI, nota-se que há alguns problemas em suas análises. O primeiro problema segue da determinação da região crítica efetiva [52]; seria válido usar dados experimentais medidos numa região fora desta região para determinar o expoente crítico? Um segundo problema é: Há algumas ambiguidades na determinação dos valores por meio de ajustes com algoritmos de mínimos quadrados e correlatos. Por exemplo, Marinelli & Mercuri [60] e Chirtoc *et al.* [61] usaram uma equação de ajuste com quatro parâmetros livres e obtiveram, em alguns casos, valores que não eram consistentes com a hipótese tricrítica. Então, para assegurar a compatibilidade, eles reajustam os dados com o valor fixo $\beta = 1/4$ mostrando que os novos parâmetros também são estatisticamente relevantes. Tem-se aí uma das principais motivações do presente capítulo; apresentar um *approach* que permite contornar estes problemas.

5.2 Cálculo do Expoente Crítico do Parâmetro de Ordem

5.2.1 Equação Transcendental

O ponto de partida é a expressão para a dependência do parâmetro de ordem S com a temperatura T , uma expressão comumente usada para ajustar os dados experimentais e que é compatível com o caráter fracamente de primeira ordem da transição NI [60, 61]:

$$S(T) = S^{**} + c_0 (T^{**} - T)^{\beta(T)}, \quad (5.1)$$

S^{**} é o valor de S na temperatura T^{**} onde efetivamente ocorreria a transição de segunda ordem se a transição NI de primeira ordem já não tivesse ocorrido. Em outras palavras, T^{**} é a temperatura virtual onde ocorreria a transição NI se ela

fosse contínua. $\beta(T)$ é o expoente do parâmetro de ordem e c_0 é uma constante. Considera-se, explicitamente, que β é função da temperatura e que este será o expoente crítico quando calculado dentro da região crítica — isto ficará mais claro conforme o desenvolvimento do *approach*.

Uma nota à margem antes de continuar. É interessante notar que o *approach* usado por Haller [46] toma $S^{**} = 0$, sendo esta normalização de S na temperatura virtual a causa da inconsistência entre os valores por ele obtidos e as teorias de transições de fase.

Os algoritmos de mínimos quadrados calculam todos os quatro parâmetros livres. Devido a dependências internas entre eles, usualmente os resultados obtidos não são muito conclusivos. Para contornar este problema, a idéia é usar dados experimentais para diminuir o número de parâmetros livres. Sejam:

$$S(T_1) \equiv S_1, \quad (5.2)$$

$$S(T_M) \equiv S_M, \quad (5.3)$$

onde, T_1 é a temperatura do dado experimental medido na temperatura mais próxima de T_{LT} — a transição de fase que delimita a mesofase nemática a baixa temperatura. Já a temperatura T_M é definida como:

$$T_M = T^{**} - \Delta \iff T^{**} = \Delta + T_M \quad (5.4)$$

i.e., T_M representa uma temperatura que é menor que T^{**} por um incremento de Δ . Em meio aos dados experimentais T_M é o valor medido mais perto da transição NI. A temperatura da transição NI deve estar dentro do intervalo definido por T_M e $T_M + \Delta$. Usando as definições dadas pelas Eqs. (5.3) e (5.2) na Eq. (5.1), tem-se;

$$S_M = S^{**} + c_0 \Delta^{\beta(T)}, \quad (5.5)$$

$$S_1 = S^{**} + c_0 (\Delta + T_M - T_1)^{\beta(T)}. \quad (5.6)$$

Subtraindo a Eq. (5.5) da Eq. (5.6),

$$S_1 - S_M = c_0 \left[(\Delta + T_M - T_1)^{\beta(T)} - \Delta^{\beta(T)} \right],$$

de onde segue que

$$c_0 = \frac{S_1 - S_M}{\left[1 - \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1}\right)^{\beta(T)}\right] (\Delta + T_M - T_1)^{\beta(T)}}. \quad (5.7)$$

Substituindo a Eq. (5.7) na Eq. (5.5) e resolvendo a equação para S^{**} , tem-se;

$$S^{**} = \frac{S_M - S_1 \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1}\right)^{\beta(T)}}{1 - \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1}\right)^{\beta(T)}}. \quad (5.8)$$

Assim, substituindo as Eqs. (5.7) e (5.8) na Eq. (5.1) obtém-se uma nova expressão para $S(T)$ que depende dos dados experimentais; T_M , S_M , T_1 e S_1 , e de apenas dois parâmetros; $\beta(T)$ e Δ :

$$S(T) = \frac{S_M - S_1 \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1}\right)^{\beta(T)} + (S_1 - S_M) \left(1 - \frac{T - T_1}{\Delta + T_M - T_1}\right)^{\beta(T)}}{1 - \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1}\right)^{\beta(T)}}. \quad (5.9)$$

Finalmente, usando esta equação obtém-se uma equação transcendental para $\beta(T)$;

$$\beta(T) = \frac{\ln \left[\frac{S(T) - S_M + [S_1 - S(T)] \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1}\right)^{\beta(T)}}{S_1 - S_M} \right]}{\ln \left(1 - \frac{T - T_1}{\Delta + T_M - T_1}\right)}. \quad (5.10)$$

O método desenvolvido aqui resolve esta equação transcendental para cada dado experimental $S(T)$ obtendo um correspondente valor $\beta(T)$. O fato mais importante é que cada valor de $\beta(T)$ é independente, pois, cada valor é calculado separadamente a partir de uma medida particular de S na temperatura T . No final, portanto, obtém-se uma curva $\beta(T)$ a partir das medidas $S(T)$. Naturalmente, os valores limites $S(T_1)$ e $S(T_M)$ influenciam a curva como um todo; tal fato será analisado mais adiante.

5.2.2 Usabilidade dos Dados Experimentais e Limites

Na análise desenvolvida aqui se considera um dado conjunto de dados experimentais $S[i]$ e $T[i]$, $i = 1, 2, \dots, M$. $S[i] \equiv S(T[i])$ representa o i -ésimo valor medido para S e M representa o número de medidas. Os dados

são arranjados de tal forma que $T_1 = T[1]$ e $T_M = T[M]$, com a temperatura aumentando conforme aumenta o valor de i . Nestas condições tem-se que $S_1 = S[1]$ e $S_M = S[M]$.

A primeira observação sobre o cálculo da curva $\beta(T)$ a partir da Eq. (5.10) é que se pode usar qualquer propriedade física que seja diretamente proporcional a S . O fato é que transformações lineares sobre os valores de S e T não tem efeito sobre os valores de $\beta(T)$. Portanto, os resultados obtidos na presente análise não são influenciados por erros sistemáticos nas medidas.

É preciso tomar cuidado com as temperaturas limites: T_1 e T_M . Nota-se que quando os dados experimentais medidos nestes pontos são usados na Eq. (5.10), tem-se:

$$\beta(T_1) = \frac{\ln(1)}{\ln(1)},$$

e

$$\beta(T_M) = \beta,$$

ou seja, o dado experimental medido em T_1 resulta em uma equação indefinida. Já o dado medido em T_M invalida o uso da Eq. (5.10) como uma equação transcendental. Portanto, a Eq. (5.10) só é útil para o cálculo da curva $\beta(T)$ dentro do intervalo $T_1 < T < T_M$. O resultado é que para cada conjunto de M dados experimentais obter-se-á uma curva $\beta(T)$ com $M - 2$ valores.

5.2.3 Algoritmo

Usando um conjunto de dados experimentais organizados como comentado anteriormente, implementou-se um programa que resolve a Eq. (5.10) para cada dado experimental i ($1 < i < M$) tomando um dado valor $\Delta[k]$. O algoritmo toma um valor inicial β_0 e resolve a Eq. (5.10) para encontrar o valor $\beta_1[i]$. No próximo passo ele usa o valor $\beta_1[i]$ para calcular $\beta_2[i]$ e assim sucessivamente. Apesar da rápida convergência, os cálculos são feitos em 350 passos. No último passo obtém-se o valor $\beta[i]$. Usando todos os dados experimentais obtém-se uma curva $\beta[i](\Delta[k])$.

De acordo com a Eq. (5.4), Δ depende da diferença entre T_M e T^{**} . Para os conjuntos de dados analisados aqui admite-se que seu valor estará dentro do intervalo: $0.102 \text{ K} \leq \Delta \leq 1.100 \text{ K}$. O algoritmo começa com $\Delta[1] = 0.102 \text{ K}$ e usando passos de 0.002 K ele cobre todo este intervalo. Ao final, o algoritmo fornece uma superfície com 500 curvas $\beta(T)$. Agora é necessário definir um critério que determine a curva que representa o comportamento do expoente

crítico com a temperatura.

O programa foi implementado no Force 2.0: FORTRAN Compiler and Editor (versão 2.0.9p). Como exemplo, no **Apêndice C** é dado o código usado nos cálculos feitos com os dados do 6CB (ver **Subseção 5.3.1**).

5.2.4 Critério de Determinação da Curva $\beta(T)$

Para exemplificar o uso do presente *approach* e do critério usado para se determinar Δ define-se um conjunto de dados especial. Este conjunto é obtido tomando-se valores para os parâmetros da Eq. (5.1) e calculando-se valores de S para um dado intervalo de temperatura com a expressão resultante. Assim, considere um CLN KNI hipotético que possua as seguintes características: Suas transições de fase ocorrem nas temperaturas $T_{KN} = 300,00$ K e $T_{NI} = 320,00$ K. $S^{**} = 0,2500000$, $c_0 = 0,3546531$, $T^{**} = 320,10$ K e $\beta = 1/4$. Usando estes parâmetros calcula-se os valores de $S(T)$ no intervalo entre $T_1 = 300,200$ K e $T_M = 319,800$ K tomando passos de $0,100$ K. No final, claro, os resultados deverão reproduzir estes parâmetros. Para os resultados mostrados a seguir, os cálculos foram realizados considerando-se 5 casas decimais para representar as medidas de $S(T)$ e 3 casas para as medidas de temperatura, que dão o número de algarismos significativos típicos de dados experimentais de birrefringência, por exemplo. Este conjunto de dados hipotético é mostrado na **Figura 5.1**.

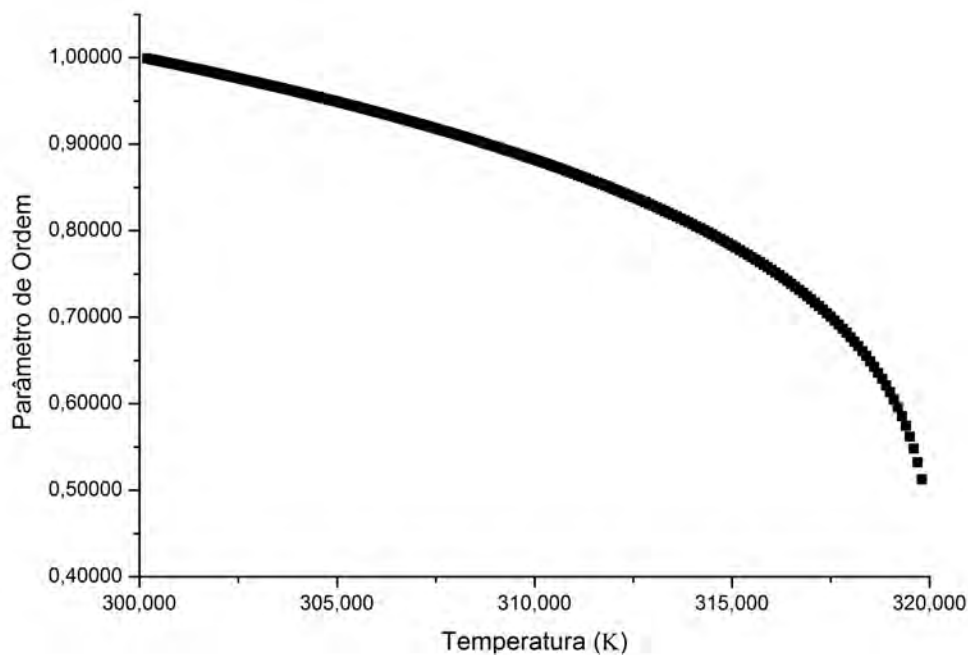


Figura 5.1 – Conjunto de dados hipotéticos para o parâmetro de ordem.

A **Figura 5.2** mostra um conjunto de curvas obtidas com dife-

rentes valores de Δ . Observa-se o seguinte comportamento: Quando Δ é menor que 0,300 K, as curvas apresentam uma concavidade e na região próxima a T_{NI} elas crescem mais rapidamente. Por outro lado, quando Δ é maior que 0,300 K, as curvas são convexas e decrescem mais rapidamente próximo a T_{NI} . Portanto, o valor $\Delta = 0,300$ K representa uma transição entre estes dois comportamentos e resulta em uma curva que é constante com a temperatura. O critério que escolhe o valor de Δ considera o comportamento de β na região crítica.

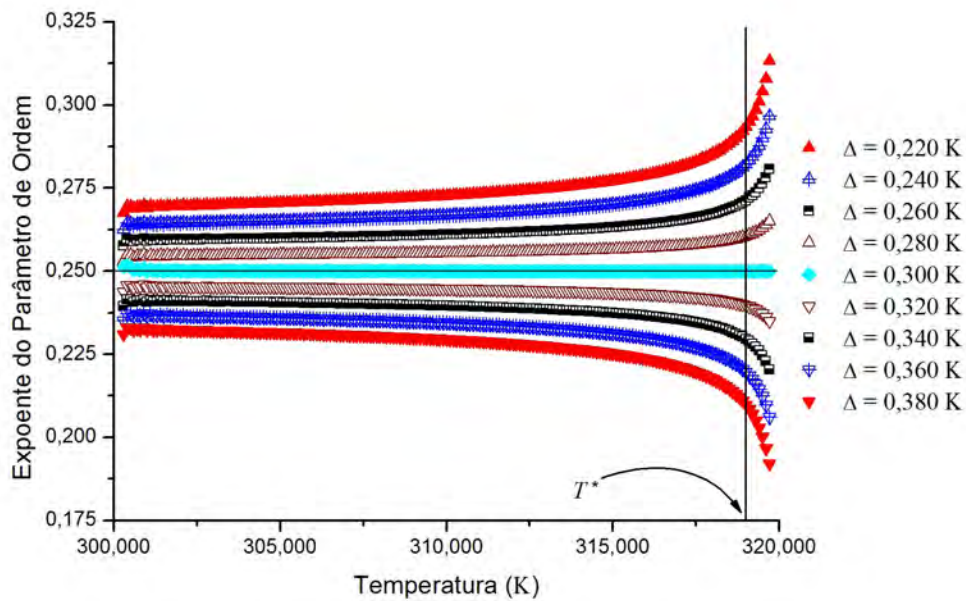


Figura 5.2 – Separação das curvas do expoente do parâmetro de ordem $\beta(T)$ em função da variação de Δ . As curvas apresentam o seguinte comportamento: Quando $\Delta < 0,300$ K as curvas são côncavas, com os seus crescimentos com a temperatura sendo mais rápidos conforme se aproxima da transição de fase nemático-isotrópica, $T_{NI} = 320,00$ K. Se $\Delta > 0,300$ K as curvas são convexas e o seu decrescimento é mais rápido perto de T_{NI} . O valor $\Delta = 0,300$ K representa uma transição entre estes dois comportamentos. A linha vertical delimita a região crítica efetiva, sendo T^* a temperatura mínima, abaixo de T_{NI} , até a qual é possível manter a fase isotrópica super-resfriada — é importante notar que esta linha representa um valor máximo para T^* [52] e, conseqüentemente, esta temperatura pode estar abaixo do ponto aí representado. A linha horizontal representa $\beta = 1/4$.

Algumas definições sobre as grandezas envolvidas na transição NI de acordo com Chaikin & Lubensky [64]: T^* representa a temperatura mínima até a qual é possível manter a fase líquido-isotrópica super-resfriada, é uma temperatura onde a configuração mais estável (com a menor energia) é a mesofase nemática mas que ainda há um mínimo local para a configuração líquido-isotrópica. A temperatura do ponto crítico virtual T^{**} representa a mais alta temperatura até a qual é possível superaquecer a mesofase nemática, neste caso a configuração

mais estável é a fase líquido-isotrópica e a configuração da mesofase nemática resulta em um mínimo local. A T_{NI} aparecerá dentro do intervalo $T^* \leq T_{NI} \leq T^{**}$ e ela representa um ponto onde as configurações líquido-isotrópica e nemática possuem a mesma energia. É dentro deste intervalo onde é possível a existência de flutuações onde o sistema oscila entre uma fase e outra.

Para definir a região crítica efetiva da transição NI é necessário encontrar a temperatura mínima abaixo da T^{**} até onde as flutuações dominam a termodinâmica do sistema. Formalmente, esta temperatura é encontrada usando o critério de Landau-Ginzburg [9, 64]; sendo por isto denominada temperatura de Ginzburg T_G . Dadas as dificuldades para se medir as grandezas envolvidas na determinação da T_G , de Gennes & Prost sugerem outra maneira de estimar a região crítica, substituindo T_G por T^* (Ref. [9], **Capítulo 2**, p. 87). Assim, considera-se que a região crítica da transição NI é definida pelo seguinte intervalo:

$$T^* \leq T \leq T^{**}. \quad (5.11)$$

Dentro deste, a curva $\beta(T)$ deve assumir um valor constante que representa o valor do expoente da classe de universalidade a que pertence a transição NI. Como é apontado pela revisão de Mukherjee [52], existe grande controvérsia a respeito da diferença $T_{NI} - T^*$, o que ainda criaria dificuldades para a determinação desta região crítica. Entretanto, de acordo com ele, para todos os modelos e resultados experimentais obtém-se que:

$$T_{NI} - T^* \geq 1 \text{ K} \quad (5.12)$$

Considerando todas estas informações, tem-se agora condições de se enunciar o critério de escolha: O valor correto de Δ é aquele que fornece uma curva $\beta(T)$ que possui um comportamento constante dentro da região crítica.

Voltando à **Figura 5.2**, conclui-se, agora, que a valor que dá a curva de $\beta(T)$ correta é $\Delta = 0,300 \text{ K}$. Lembrando dos parâmetros que foram usados para se calcular o conjunto de dados hipotético do qual derivam os resultados mostrados nesta figura, nota-se que o acordo é perfeito: $\beta(T) = 1/4$ e $\Delta = T^{**} - T_1 = 0,300 \text{ K}$.

5.2.5 Analisando a Influência dos Erros Experimentais

Dados experimentais reais sempre apresentam erros randômicos. A idéia aqui é estudar a influência destes erros sobre as curvas $\beta(T)$. De acordo com a Eq. (5.10): $\beta = \beta(T, T_1, T_M, S, S_1, S_M, \Delta)$. Da teoria de propagação de erros [45] tem-se o erro δ_β é dado por:

$$\begin{aligned} \delta_\beta^2 = & \left(\frac{\partial\beta}{\partial T}\right)^2 \delta T^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial T_1}\right)^2 \delta T_1^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial T_M}\right)^2 \delta T_M^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial S}\right)^2 \delta S^2 + \\ & + \left(\frac{\partial\beta}{\partial S_1}\right)^2 \delta S_1^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial S_M}\right)^2 \delta S_M^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial \Delta}\right)^2 \delta \Delta^2, \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde os δ representam os desvios nas respectivas quantidades.

Pode-se calcular numericamente estas derivadas e, considerando erros nos valores destas grandezas, é possível estimar os erros sobre os valores de β . Estes cálculos são feitos como segue: Considera-se que os erros nas medidas de S são dados pela resolução típica em medidas de birrefringência, 10^{-4} [61]. Para as medidas de temperatura considera-se erros de 0,01 K. Como o valor de Δ é ajustável e representa uma diferença entre uma medida próxima a transição NI e uma temperatura virtual, seu erro deve ser maior que os erros considerados para as medidas de temperatura. Aqui toma-se este erro como sendo 0,02 K.

Calculando as derivadas. Tome o cálculo da derivada em função de T como exemplo: Soma-se $1/20$ do erro em T em todas as medidas de temperatura pertencentes ao intervalo $T_1 < T < T_M$. Roda-se o programa para se obter os valores correspondentes à curva $\beta(T + \delta T/20)$ mantendo os demais parâmetros inalterados. Na sequência, subtrai-se $1/20$ do erro, roda-se o programa novamente obtendo a curva $\beta(T - \delta T/20)$. A diferença entre estas curvas dividida por $1/10$ do erro dá o valor numérico da derivada de β em função de T . Repetindo o processo para os demais parâmetros obtém-se todas as derivadas da Eq. (5.13) e, conseqüentemente, o erro δ_β . As **Figuras 5.3** e **5.4** mostram os resultados obtidos com os dados hipotéticos.

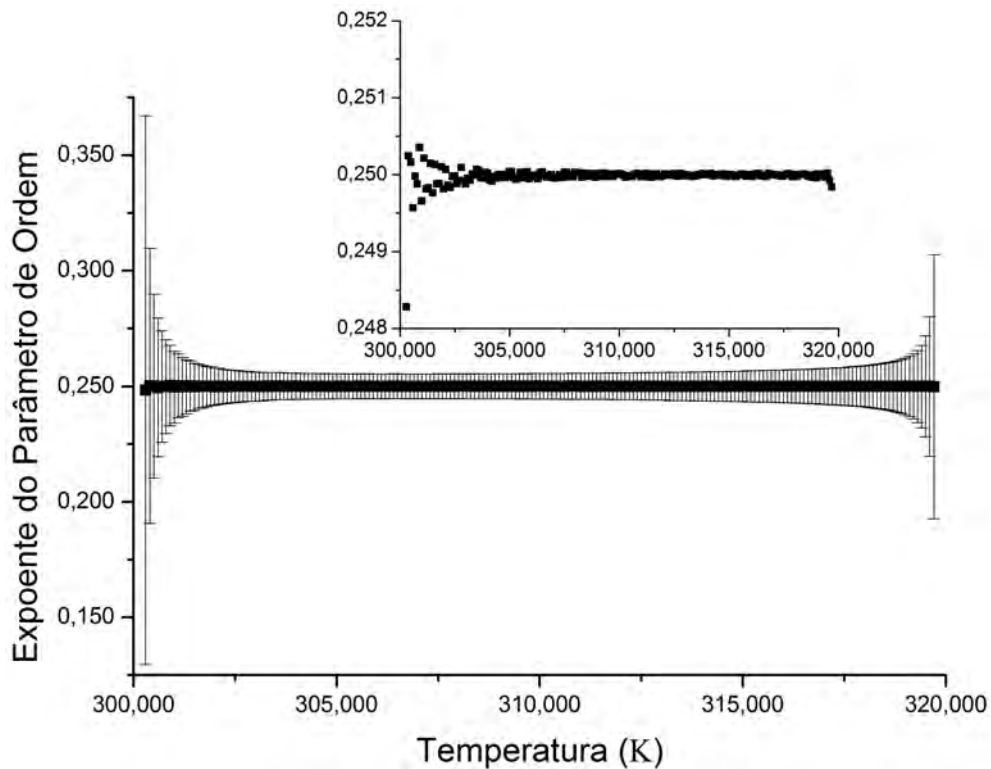


Figura 5.3 – Propagação dos erros aos valores de β . Nota-se que perto dos pontos limites T_1 e T_M as incertezas nas medidas podem causar grandes flutuações nos valores de β . De fato, como se verifica no gráfico interno, até mesmo erros de arredondamento podem causar flutuações significantes nestas regiões.

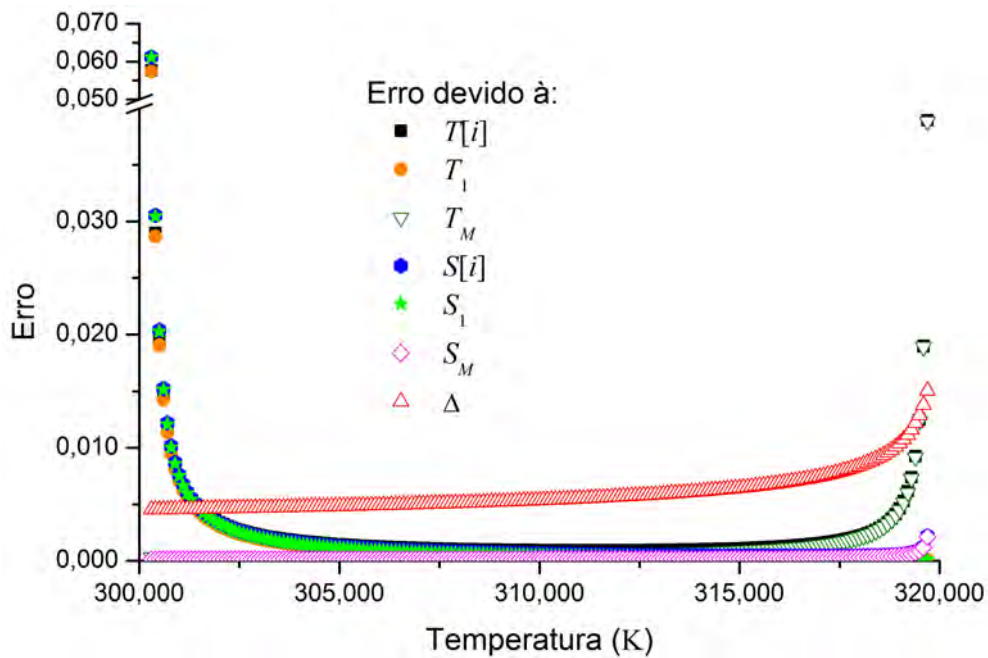


Figura 5.4 – Detalhando as contribuições às barras de erro δ_β mostradas na **Figura 5.3**. Estas curvas são obtidas para cada termo da Eq. (5.13). Elas mostram o comportamento do erro devido a cada parâmetro nas diversas regiões do conjunto de dados.

As **Figuras 5.3 e 5.4** mostram a influência de erros randômicos sobre os valores de β . Estes resultados mostram que são esperadas grandes flutuações nas regiões próximas aos pontos limites T_1 e T_M . Nota-se que os erros em $T[i]$, T_1 , $S[i]$ e S_1 contribuem bastante para o erro total δ_β na região de T_1 , enquanto que o erro em T_M é desprezível nesta região. Na região de T_M , os erros em T_1 , $S[i]$ e S_1 não são muito importantes, ao contrário dos erros em $T[i]$ e T_M . O erro em S_M é desprezível para praticamente todas as temperaturas, mostrando um crescimento na região de T_M . O erro em Δ afeta a curva $\beta(T)$ como um todo, e isto se verifica em sua contribuição para o erro total. Mas chama atenção o fato de que sua influência aumenta na região de T_M , o que poderia dificultar a escolha de Δ em uma análise de dados reais. Este comportamento é esperado e reflete as ambiguidades observadas nos ajustes de mínimos quadrados [60, 61]. No entanto, note que na **Figura 5.2** o valor que foi considerado como possível erro é exatamente a diferença entre os valores de Δ das curvas $\beta(T)$ lá mostradas — a diferença do comportamento das curvas $\beta(T)$ na região de T_M é tão clara que, para os dados hipotéticos ao menos, não existe dificuldade para a escolha de Δ .

Finalizando esta análise sobre a influência de erros randômicos, mostra-se agora um estudo das consequências de um eventual erro das medidas nos pontos extremos sobre as curvas $\beta(T)$. Os cálculos são feitos da seguinte forma: Soma-se o erro na medida, de T_1 por exemplo, e roda-se o programa obtendo uma nova curva $\beta(T)$ com o erro em T_1 somado. As demais quantidades são mantidas. Na sequência, subtrai-se o erro e repete-se o procedimento obtendo uma curva $\beta(T)$ com o erro em T_1 subtraído. Repetindo o procedimento para os demais parâmetros obtém-se o resultado mostrado na **Figura 5.5**.

As curvas mostradas na **Figura 5.5** revelam um comportamento interessante para a curva $\beta(T)$ com os erros das medidas nas regiões limites. Os erros em S_1 e T_1 causam desvios sistemáticos em sua região: Quando se soma o erro, as curvas mostram um comportamento crescente; se os erros são subtraídos, a curva torna-se decrescente. Mais importante é a análise da influência dos erros na região de T_M . Como se verificou com os resultados mostrados na **Figura 5.3**, erros na medida de S_M são praticamente desprezíveis. Já os erros em T_M causam desvios sistemáticos na curva: Crescente se o erro é somado, decrescente se o erro é subtraído. Portanto, erros deste tipo na medida de T_M gerariam dificuldades adicionais na hora de se aplicar o critério de determinação de Δ .

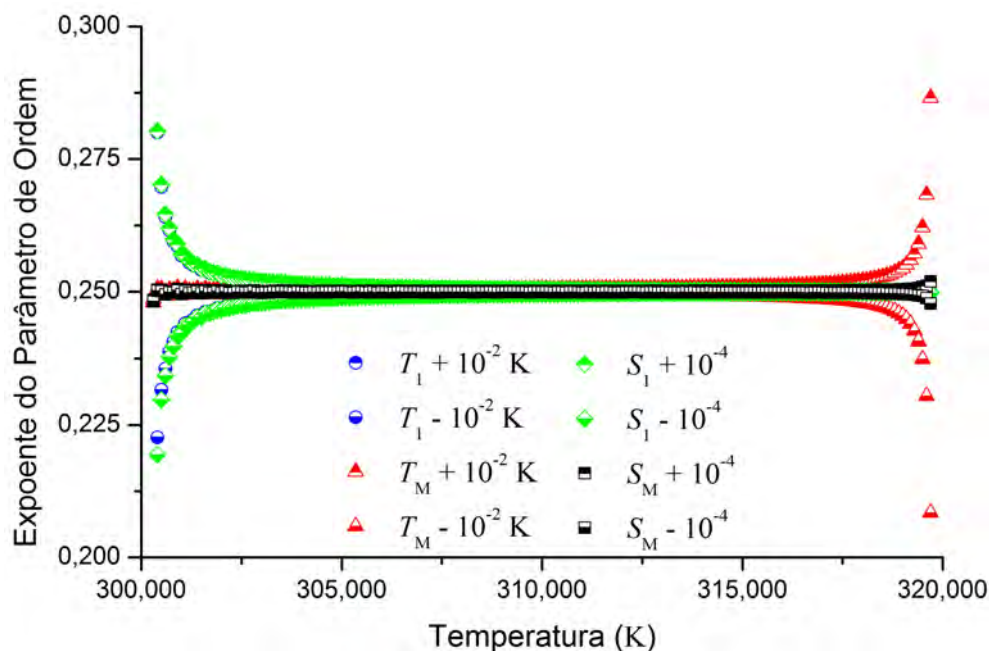


Figura 5.5 – Análise da influência de erros das medidas em T_1 e T_M sobre a curva $\beta(T)$. Nota-se que estes erros produzem desvios sistemáticos nas curvas. Os erros em T_1 e S_1 dão o mesmos comportamentos divergentes na região de T_1 ; quando se soma o erro, a curva $\beta(T)$ apresenta um comportamento divergente côncavo e quando se subtrai o erro o comportamento é oposto. Em acordo com os resultados mostrados na **Figura 5.4**, os erros devido a S_M são desprezíveis. O erro em T_M produz um comportamento divergente em sua região; a curva cresce se o erro é somado, decresce se o erro é subtraído.

5.3 O Expoente Crítico do Parâmetro de Ordem dos CLNs

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos a com o *approach* descrito na seção anterior quando se analisa alguns dados experimentais encontrados na literatura.

5.3.1 Dados de Birrefringência do 6CB

Com basicamente o mesmo objetivo que se tem aqui, Chirtoc *et al.* [61] fizeram medidas bastante refinadas da birrefringência de CLNs pertencentes a série homóloga m CB (4-n-(m alkyl)-4'-cyanobiphenyl) para a partir destas determinar o expoente crítico do parâmetro de ordem. Nesta subseção analisa-se os dados do 6CB.

Chirtoc *et al.* [61] mediram a birrefringência do 6CB dentro do intervalo $293,584 \leq T \leq 301,084$ K, e mediram $T_{NI} = 301,27$ K. O índice de refração extraordinário foi medido com uma resolução de 10^{-4} . As temperaturas

foram medidas com uma resolução de 0,01 K. Aqui, estas resoluções são adotadas como erros experimentais, o que, certamente, subestima os erros reais. Os cálculos são feitos como o demonstrado na seção anterior e o programa implementado tem seu código dado no **Apêndice C**.

A **Figura 5.6** mostra a separação das curvas $\beta(T)$ em função de Δ . Verifica-se que as curvas apresentam o mesmo tipo de divergência observada na **Figura 5.2**: Valores de $\Delta < 0,322$ K resultam em curvas crescentes que apresentam uma pequena divergência na região crítica. Já valores de $\Delta > 0,322$ K dão o comportamento oposto. Quando $\Delta = 0,322$ K a curva apresenta um comportamento aproximadamente constante. O valor máximo de T^* é 300,27 K e dentro do intervalo da região crítica há no mínimo 12 valores de $\beta(T)$.

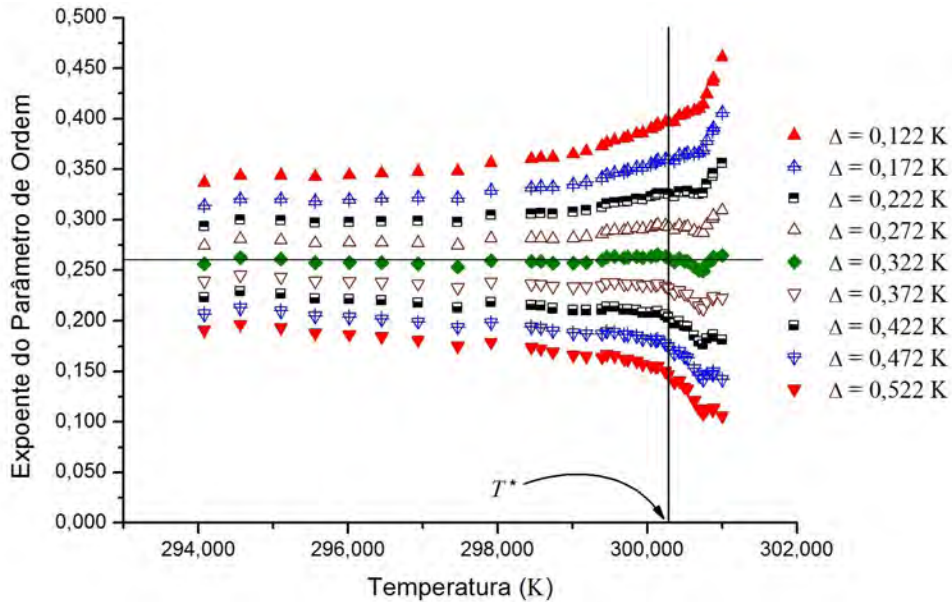


Figura 5.6 – Separação das curvas $\beta(T)$ em função da variação de Δ . Assim como o observado com os dados hipotéticos, para o 6CB há o mesmo tipo de divergência nas curvas na região crítica, delimitada por $T^* \leq 300,27$ K. De acordo com o critério de escolha, o valor $\Delta = 0,322$ K fornece a curva $\beta(T)$ para os dados do 6CB.

A **Figura 5.7** mostra o comportamento térmico do expoente do parâmetro de ordem do 6CB considerando seus erros. Antes de prosseguir com discussão dos resultados mostrados nesta figura, uma breve digressão sobre a análise estatística de medidas experimentais. Dado um conjunto de medidas independentes de uma grandeza x , sabe-se que, para um bom conjunto, as medidas flutuam aleatoriamente em torno de um valor médio \bar{x} e, portanto, a média aritmética dos desvios d das medidas em relação ao valor médio ($d = x - \bar{x}$) se anula [65]. Sabe-se que dado o desvio padrão σ das medidas, espera-se que 99,7% delas estejam dentro do intervalo definido por $\bar{x} \pm 3\sigma$ [65].

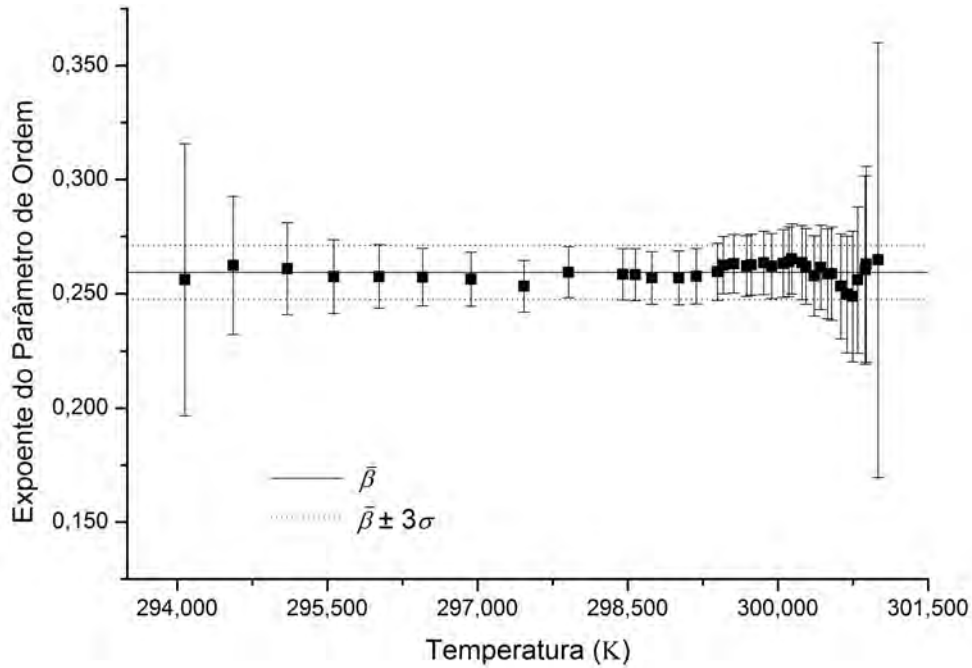


Figura 5.7 – Dependência do expoente do parâmetro de ordem β com a temperatura para os dados de birrefringência do 6CB medidos por Chirtoc *et al.* [61]. A linha horizontal representa o valor médio de $\beta(T)$, que é igual a $\bar{\beta} = 0,2593$. O desvio padrão destes valores é $\sigma = 0,0040$.

Voltando a **Figura 5.7**. É importante relembrar que cada valor mostrado na figura é calculado independentemente. O valor médio dos valores de $\beta(T)$ é $\bar{\beta} = 0,2593$ e dá a linha horizontal mostrada na figura. Nota-se que os valores flutuam aleatoriamente em torno desta linha — tal fato é verificado quando se calcula o valor médio dos desvios, que se anula para este conjunto. Nota-se também que todos os valores estão dentro do intervalo definido por $\bar{\beta} \pm 3\sigma$. Além disso, considerando as barras de erros, todos os valores de $\beta(T)$ são iguais ao valor médio. Ou seja, a partir destes resultados concluí-se que o expoente do parâmetro de ordem do 6CB é constante ao longo de todo intervalo de temperatura onde os dados foram medidos; que, no caso, corresponde a 52% do intervalo de temperatura da mesofase nemática deste CLN.

Na **Figura 5.8** são detalhadas as contribuições, dadas por cada parâmetro da Eq. (5.10), para as barras de erro mostradas na **Figura 5.7**. O comportamento geral é semelhante ao que se obteve com os dados hipotéticos — mostrados na **Figura 5.4**. Nesta figura, entretanto, a contribuição devido a cada termo é mais distinguível e as contribuições devido a $S[i]$ e S_M mostram-se ligeiramente maiores.

Na **Figura 5.9** mostra-se as possíveis flutuações devido a erros nas medidas feitas nas regiões de T_1 e T_M . Novamente o comportamento é semelhante ao observado com os dados hipotéticos — **Figura 5.5** — apesar da maior

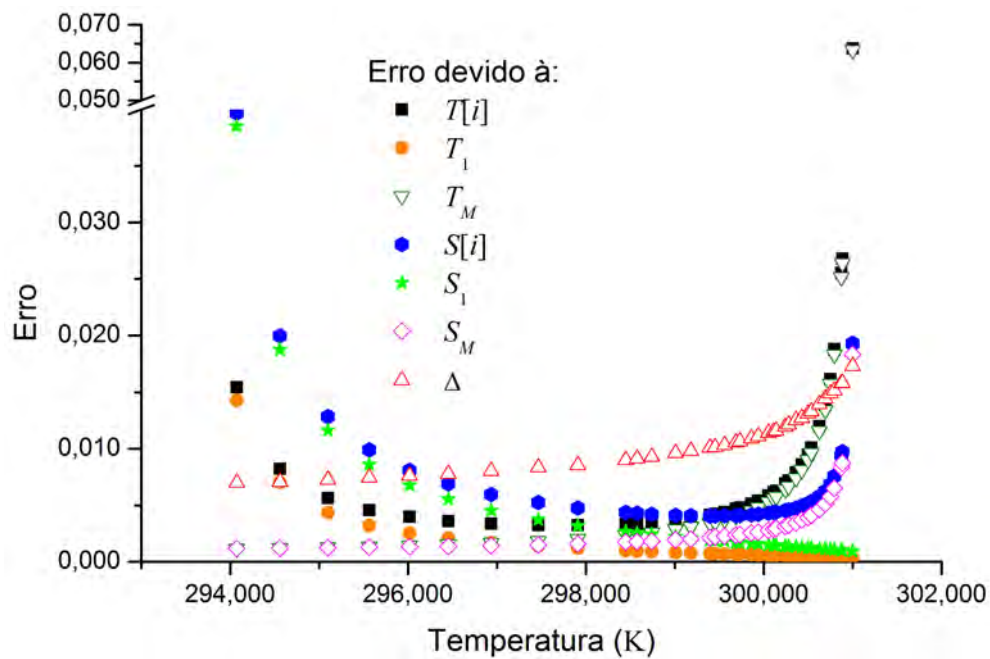


Figura 5.8 – Detalhando as contribuições dos erros dados por cada parâmetro da Eq. (5.10) para as barras de erro mostradas na **Figura 5.7**.

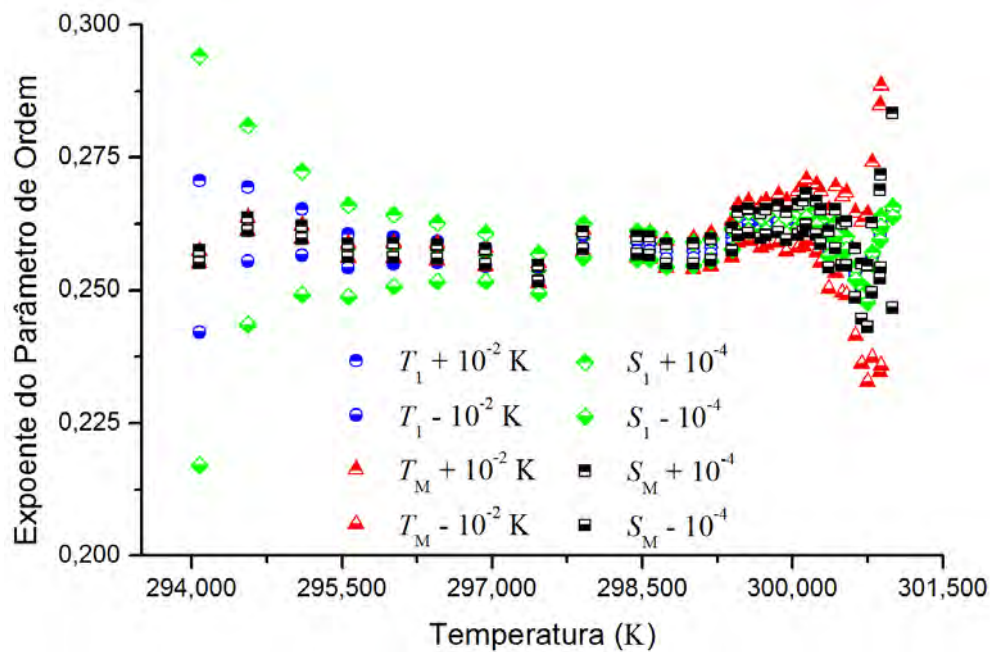


Figura 5.9 – Análise da influência de erros das medidas em T_1 e T_M sobre a curva $\beta(T)$. O comportamento observado é idêntico ao mostrado na **Figura 5.5**.

complexidade das curvas.

5.3.2 Dados de Birrefringência do 7CB

Agora são analisados os dados do 7CB, também medidos por Chirtoc *et al.* [61]. A **Figura 5.10** mostra a separação das curvas $\beta(T)$ em função de Δ para o 7CB.

As curvas mostradas na **Figura 5.10** não exibem nenhuma tendência ao comportamento constante na região crítica; todas as curvas mostram um crescimento divergente nesta região. É neste ponto que análises como as mostradas nas **Figuras 5.5** e **5.9** revelam-se importantes, pois, elas mostram que este tipo de desvio sistemático nas curvas pode ocorrer caso exista um erro no valor da medida da temperatura T_M . Para verificar se este seria o caso, refez-se todos os cálculos excluindo-se a última medida M , *i.e.* tomando-se a medida $M - 1$ como o ponto experimental medido a mais alta temperatura. Os novos resultados são mostrados na **Figura 5.11**.

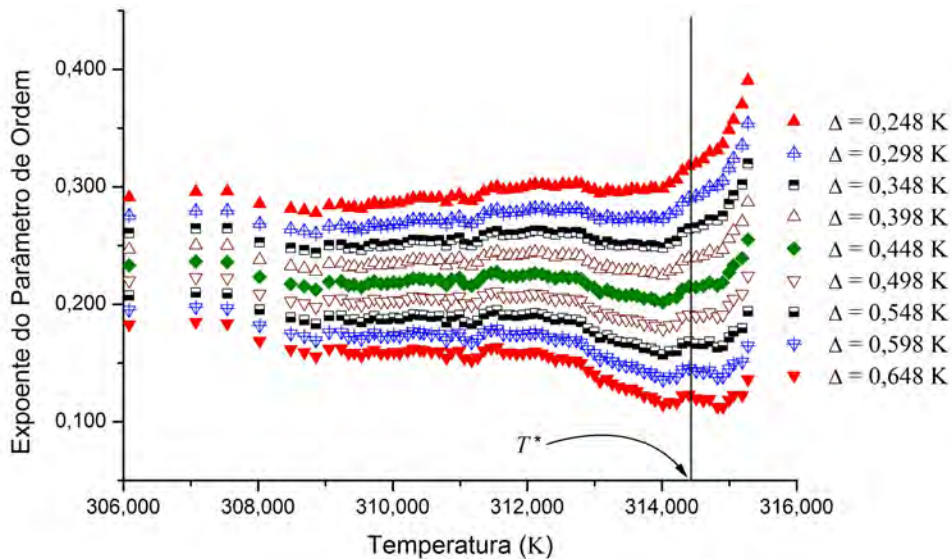


Figura 5.10 – Separação das curvas $\beta(T)$ em função da variação de Δ . Diferente do que foi observado com os dados do 6CB, estas curvas não mostram uma tendência ao comportamento constante na região crítica. $T^* \leq 314,50$ K.

A diferença entre os resultados mostrados nas **Figuras 5.10** e **5.11** é notável; na **Figura 5.11** o comportamento constante na região crítica é bastante evidente, mostrando que deve haver um erro naquela que era a medida em T_M . A linha horizontal mostrada nesta na figura não representa o valor mais constante na região crítica (delimitada pela linha vertical) mas sim a curva $\beta(T)$ mais constante ao longo do intervalo onde foram tomados os dados; de fato esta é a curva que representa o comportamento de β para estes dados de birrefringência e sua escolha ficará clara mais adiante.

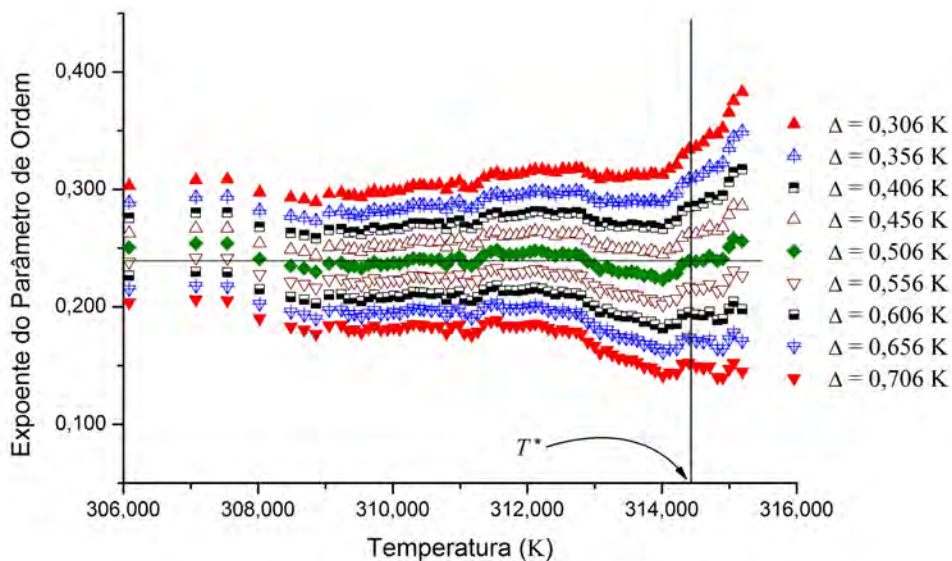


Figura 5.11 – Recálculo das curvas $\beta(T)$ em função da variação de Δ . Nota-se que, ao se excluir a última medida M do conjunto de dados do 7CB, o resultado obtido é muito diferente do mostrado na **Figura 5.10**; agora tem-se o comportamento esperado para a região crítica. A linha horizontal assinala o valor $\beta = 0,2392$.

5.3.3 Dados de Condutividade Térmica do 7CB

Marinelli & Mercuri [60] mediram a anisotropia da condutividade térmica Δk de CLNs pertencentes à série homóloga mCB também com o objetivo de determinar β . Eles, entretanto, publicaram seus dados em gráficos e não deram muitas informações acerca dos erros experimentais em suas medidas ou temperaturas de transições de fase. Aqui são analisados os dados do 7CB.

Os dados do 7CB foram retirados do gráfico, usando o software WINDIG [66], dentro do intervalo $303,0 \leq T \leq 315,1$ K, tomando passos de 0,1 K, totalizando 122 pontos. Este intervalo cobre praticamente toda a mesofase nemática do 7CB. Os valores de T foram arredondados com uma casa decimal, e os valores de Δk com 4. A **Figura 5.12** mostra uma convergência para o comportamento constante na região crítica obtidas com estes dados. Já a **Figura 5.13** mostra a curva de $\beta(T)$ com barras de erro que foram calculadas usando os seguintes valores: 0,02 K para as medidas de temperatura; $2 \cdot 10^{-4}$ u para os valores de Δk — sendo a unidade de medida 10^{-3} W/cm.K [60].

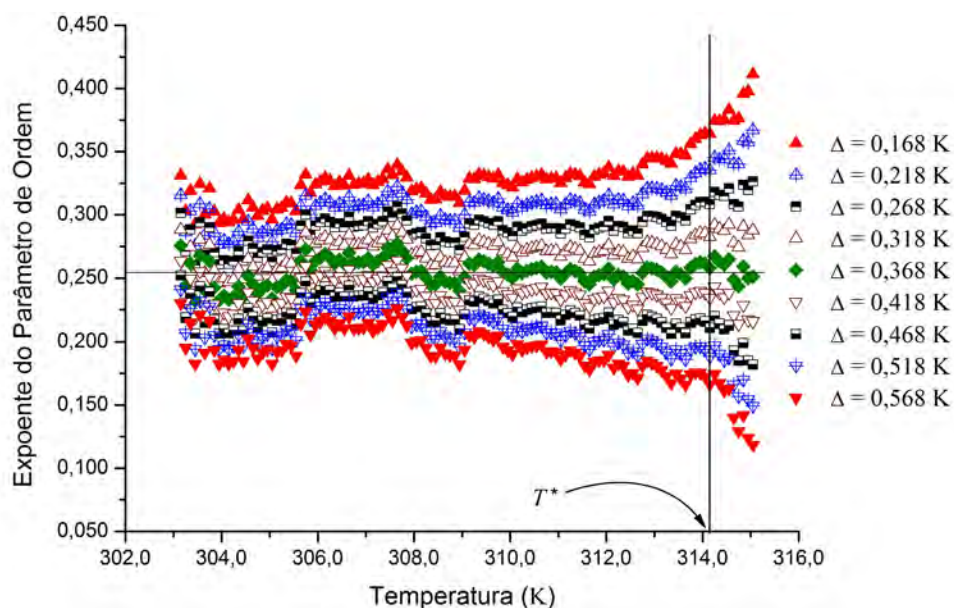


Figura 5.12 – Separação das curvas $\beta(T)$ em função da variação de Δ obtidas com os dados da anisotropia da condutividade térmica Δk do 7CB medidos por Marinelli & Mercuri [60]. Com estes dados, obtém-se uma curva com $\beta \approx 0,25$ ao longo de todo o intervalo em que foram medidos os dados; neste caso, o intervalo de temperatura da mesofase nemática do 7CB. A reta horizontal marca o valor $\bar{\beta} = 0,2544$ e a vertical $T = 314,1$ K.

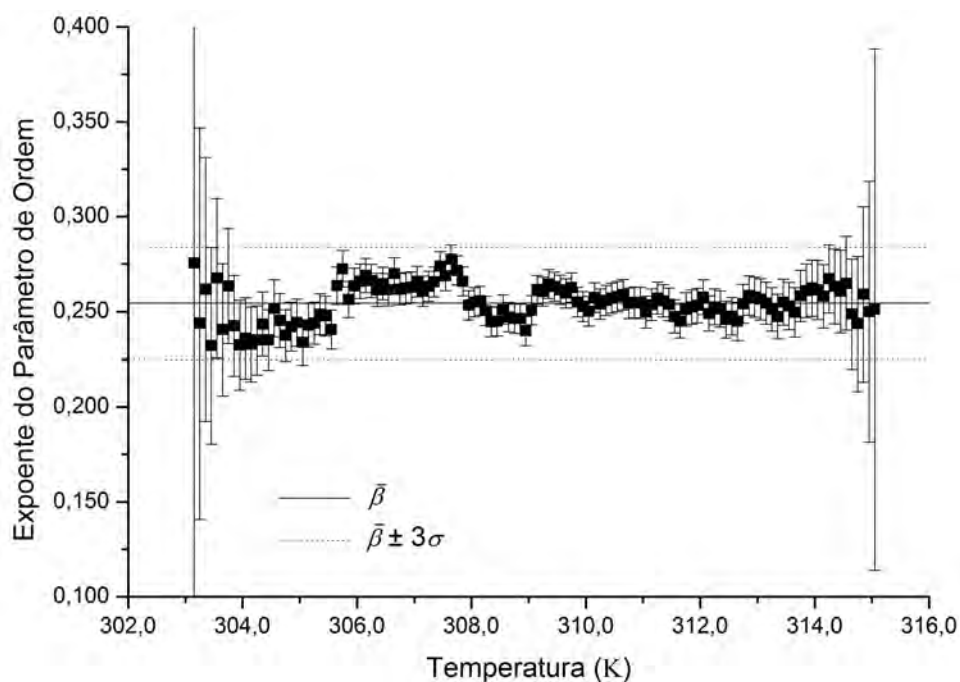


Figura 5.13 – Dependência do expoente do parâmetro de ordem β com a temperatura para os dados de Δk do 7CB. A linha horizontal representa o valor médio de $\beta(T)$, que é igual a $\bar{\beta} = 0,2544$. O desvio padrão destes valores é $\sigma = 0,0098$.

5.4 Refinando o Critério de Determinação de $\beta(T)$

Conforme o previsto com a análise dos dados hipotéticos na **Subseção 5.2.5**, os resultados obtidos com dados experimentais mostram grandes flutuações para as curvas $\beta(T)$, principalmente nas regiões de T_1 e T_M . É aí que entra a necessidade de se discutir o critério de escolha em detalhes para, a partir de então, se definir com mais segurança qual é a curva $\beta(T)$ que representa o comportamento deste expoente para cada conjunto de dados.

5.4.1 Da Definição da Região Crítica Efetiva

O primeiro detalhe que merece atenção é a definição do intervalo que representaria a região crítica efetiva de T_{NI} . A discussão feita aqui segue dos resultados mostrados na revisão de Mukherjee [52].

Deve-se ter em mente o fato de que a região crítica terá no mínimo 1 K de extensão dentro do intervalo da mesofase nemática. A medida experimental de T^* , representada por $T_{NI} - T^*$, é obviamente delicada — dado o caráter fracamente de primeira ordem da transição NI. Mukherjee informa que o “resultado observado” (experimentalmente, deduz-se) é $T_{NI} - T^* = 1$ K e que a aproximação teórica mais bem fundamentada dá $T_{NI} - T^* = 3$ K. Outras teorias fornecem valores ainda maiores. Considerando estes resultados pode-se tomar a região crítica como sendo maior que aquelas delimitadas pelas linhas horizontais mostradas nas **Figuras 5.2, 5.6, 5.10, 5.10 e 5.12**.

5.4.2 Dos Erros Randômicos e Sistemáticos

Como se nota a partir das **Figuras 5.4, 5.5, 5.8 e 5.9**, erros randômicos nas medidas geram erros sistemáticos na curva $\beta(T)$ na região crítica — além de grandes flutuações. Todos estes fatos dificultam a definição do valor de Δ e em si refletem a dificuldade de se determinar β através de algoritmos de mínimos quadrados.

Por outro lado, o *approach* desenvolvido aqui mostra o seguinte: Há certo intervalo de valores para Δ onde as resultantes curvas $\beta(T)$ tendem a um comportamento constante. E não só isto; é notável que todas as curvas $\beta(T)$ geradas pelos Δ 's pertencentes a este intervalo tendem a um comportamento constante na medida em que T se afasta da região crítica. As curvas obtidas com os dados hipotéticos, **Figura 5.2**, assim como as curvas obtidas com os dados do 6CB, **Figura 5.6**, mostram que a tendência a este comportamento constante se

dá tão mais rapidamente quanto mais próximo está Δ do seu, por assim dizer, valor correto. Tal comportamento também é verificado nos resultados obtidos com os dados de Δk do 7CB. Ou seja, os resultados mostram que o valor de Δ que dá a curva $\beta(T)$ mais constante na região crítica gera uma curva que, de fato, é mais constante ao longo de todo intervalo onde foram tomados os dados.

5.4.3 Um Novo Critério

Por fim, observa-se o seguinte: A consideração de que a região crítica é maior que aquela mostrada nas **Figuras 5.2, 5.6, 5.11 e 5.12** apenas reforça o resultado descrito na subseção anterior, *i.e.* o valor a ser escolhido para Δ gera uma a curva $\beta(T)$ mais constante para todas as temperaturas onde foram tomadas as medidas do parâmetro de ordem. Portanto, pode-se enunciar um novo critério de determinação da curva $\beta(T)$: A curva que representa o comportamento do expoente do parâmetro de ordem é aquela que é constante com a temperatura. Matematicamente ela é a curva que possui o menor desvio padrão em relação ao seu valor médio. Como foi dito anteriormente, este é o critério que dá a curva horizontal mostrada na **Figura 5.11**; os valores de β desta curva com seus respectivos erros são mostrados na **Figura 5.14**.

Esta discussão que leva ao novo critério de determinação responde também a uma questão colocada no final da **Seção 5.1**: A ausência de uma mudança no comportamento da curva $\beta(T)$ permite, sim, usar dados experimentais fora da região crítica para se determinar o expoente crítico do parâmetro de ordem. É importante notar também que o novo critério não muda os resultados mostrados nas **Figuras 5.7 e 5.13**.

5.4.4 Uma Nota Sobre a Análise dos Dados de Δn do 7CB

Neste ponto vale dizer que os resultados obtidos com os dados de birrefringência do 7CB se mostram bastante didáticos. Diz-se isto porque os dados mostrados na **Figura 5.10** permitem não só a verificação da sensibilidade da equação transcendental para os cálculos de β , como também mostram a importância das análises da influência dos erros dos dados experimentais sobre o comportamento da curva $\beta(T)$. Nota-se que a análise dos erros apontou para o seguinte fato, verificado *a posteriori*: Em suas medidas do 7CB, Chirtoc *et al.* [61] usaram passos de 0,096 K, em média, dentro do intervalo $309,053 \leq T \leq 315,247$ K mas, justamente, na última medida o passo foi de 0,137 K — que é um valor atípico não encontrado em nenhum outro passo dentro do intervalo. Agora observe que esse passo maior resulta em um valor para T_M com um provável erro para cima. Por sua vez, como o mostrado nas **Figuras 5.5 e 5.9**, um erro deste tipo causa

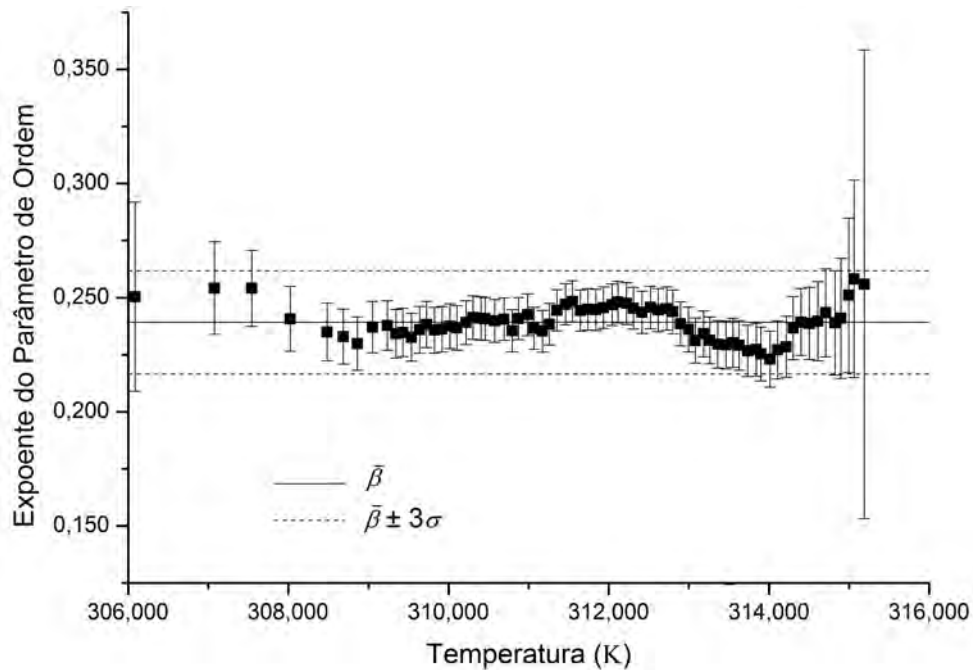


Figura 5.14 – Dependência de β com a temperatura para os dados de birrefringência do 7CB medidos por Chirtoc *et al.* [61] obtida com a exclusão da última medida. A linha horizontal representa o valor médio de $\beta(T)$, que é igual a $\bar{\beta} = 0,2392$. O desvio padrão destes valores é $\sigma = 0,0075$. Todos os pontos estão dentro do intervalo $\bar{\beta} \pm 3\sigma$ e esta curva cobre aproximadamente 80% da mesofase nemática do 7CB. Em alguns pontos, os valores de β são diferentes do valor médio da curva mesmo considerando as barras de erro mas, entretanto, deve-se se notar que provavelmente se está subestimando os erros experimentais.

uma divergência crescente na região de T_M ; exatamente o que mostra a **Figura 5.10**. Por fim, a análise de seus dados também mostra a coerência do critério de que é a curva $\beta(T)$ mais constante representa o comportamento do expoente do parâmetro de ordem; a comparação das curvas $\beta(T)$ obtidas com os diferentes conjuntos de dados, mostrada na **Figura 5.15** da próxima seção, não deixa dúvidas sobre esta observação.

5.5 A Constância e a Universalidade de β

Os resultados obtidos para as curvas $\beta(T)$ podem ser comparados com os resultados obtidos por Chirtoc *et al.* [61] e Marinelli & Mercuri [60]. Em se tratando dos resultados apresentados por Chirtoc *et al.* [61], o valor $\Delta + T_M - T_{NI}$ pode ser comparado com a diferença $T^{**} - T_{NI}$ obtida por eles, comparação que é mostrada na tabela abaixo:

O acordo entre os resultados obtidos é muito bom, ainda que exista uma pequena diferença para os dados do 7CB — que provavelmente decorre do fato de se ter excluído uma medida.

Tabela 5.1 – Comparação dos resultados obtidos por Chirtoc *et al.* [61] com os obtidos aqui.

NLC	$T^{**} - T_{NI}$ (K)	β	$\Delta + T_M - T_{NI}$ (K)	β
6CB	$0,15 \pm 0,03^\dagger$	0,25	0,136	0,2593
	$0,20 \pm 0,12$	$0,23 \pm 0,05$		
7CB	$0,20 \pm 0,06^\dagger$	0,25	0,281	0,2392
	$0,18 \pm 0,22$	$0,26 \pm 0,08$		

† valor obtido com β fixo.

O valor de T^{**} determinado por Marinelli & Mercuri [60] deve ser idêntico ao valor $\Delta + T_M$ obtido aqui. A tabela a seguir mostra esta comparação:

Tabela 5.2 – Comparação dos resultados obtidos por Marinelli & Mercuri [60] com os obtidos aqui.

NLC	T^{**} (K)	β	$\Delta + T_M$ (K)	β
7CB	$314,59 \pm 0,26^\dagger$	0,25	315,5	0,2544
	$315,38 \pm 0,26$	$0,31 \pm 0,01$		

† valor obtido com β fixo.

Nota-se que os resultados são próximos. O que chama mais a atenção é a própria discordância entre os resultados obtidos com β fixo e com todos os parâmetros livres na equação de ajuste. Este resultado leva os autores a apontarem uma inconsistência entre os resultados experimentais e a hipótese de que a transição NI é tricrítica. Conforme se mostrou, o *approach* descrito aqui permite contornar este tipo de problema.

De modo geral, ajustar os dados do parâmetro de ordem para obter β tem como objetivo a caracterização da transição NI dentro de alguma classe de universalidade. Os resultados obtidos aqui, assim como os obtidos por outros autores, estabelecem que $\beta \approx 1/4$, o que sugeriria uma transição tricrítica. Sem querer entrar no mérito sobre a classe de universalidade a qual pertence a transição NI, é importante notar o seguinte: As curvas $\beta(T)$ obtidas com os dados do 6CB e do 7CB são próximas a $1/4$ não apenas naquela que seria considerada a região crítica da transição NI. Conforme é mostrado na **Figura 5.15**, estas curvas são constantes ao longo de todo intervalo de temperatura em que foram tomados os dados experimentais — no caso do 7CB Δk este intervalo cobre praticamente toda sua da mesofase nemática. É da união entre este resultado — o expoente crítico constante ao longo de toda a mesofase — com as universalidades globais demonstradas no capítulo anterior que se chega à conclusão de que a mesofase nemática apresenta um comportamento crítico global. Em outras palavras, pode-se dizer que tanto a universalidade do parâmetro de ordem quanto a constância de seu expoente são consequências de um mesmo fato: A mesofase nemática apresenta-se em um estado crítico ao longo de toda sua extensão.

A idéia de que a mesofase nemática apresenta um comporta-

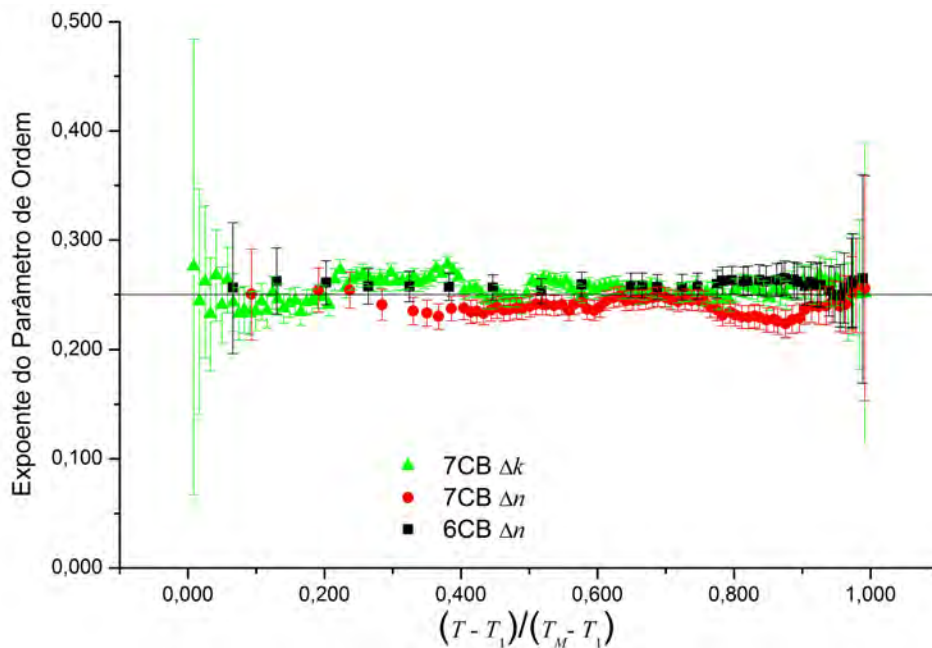


Figura 5.15 – Aqui são dispostas as curvas $\beta(T)$ obtidas com os dados de Δn do 6CB e do 7CB e com os dados de Δk do 7CB, mostradas nas **Figuras 5.7**, **5.14** e **5.13**, respectivamente. Note que a escala de temperatura representa todo o intervalo de temperatura em que foram tomados os dados experimentais dos respectivos conjuntos — intervalo que corresponde à, aproximadamente, 52% da mesofase nemática do 6CB Δn , 80% da mesofase do o 7CB Δn e 100% da mesofase do 7CB Δk . A linha horizontal representa o valor $\beta = 1/4$; o acordo entre as curvas obtidas com diferentes compostos e diferentes propriedades físicas com este valor é evidente. Da constância e da universalidade destas curvas conclui-se que o parâmetro de ordem possui um expoente crítico efetivo global.

mento crítico global é corroborada por outros autores [23, 52, 67–69]. Por exemplo, Wang & Keyes [67] apontaram, em 1996, que o alto espalhamento de luz exibido pela mesofase nemática poderia ser entendido como um tipo de opalescência crítica que não existe apenas no ponto crítico, mas cobre todo a mesofase nemática. Como é mostrado por eles e por Mukherjee [52], esta conclusão seguiria do fato de que em um sistema uniaxial com simetria contínua, existem modos de flutuações críticas (bósons de Goldstone sem massa) em todas as temperaturas $T < T_C$ (T_C é a temperatura crítica) quando o campo magnético externo é tomado como zero; o que pode ser encarado como um ponto crítico para todas as temperaturas $T < T_C$. Esta linha tem se mostrado promissora e pode estar nela a explicação para a classe de universalidade do comportamento crítico global demonstrado aqui [68, 69].

Capítulo 6

Comentários Finais e Conclusões

A presente tese foi dividida em duas partes principais. Na primeira, estudou-se a universalidade da mesofase nemática. A segunda, por outro lado, contribui para a caracterização deste comportamento universal em meio às teorias de transições de fase e fenômenos críticos, além de demonstrar o comportamento crítico global da mesofase.

O comportamento universal da mesofase nemática foi definido e demonstrado com o uso de dados experimentais no **Capítulo 4**. Na análise experimental foram utilizados 96 conjuntos de dados de propriedades que, em primeira ordem, são diretamente proporcionais ao parâmetro de ordem escalar. Destes, 78 conjuntos representam a mesofase nemática de CLNs KNI; 12 representam a mesofase dos CLNs S_{ANI} e; 6 representam a mesofase dos CLNs S_{CNI} . Foram estudados os dados experimentais de um total de 61 CLNs distintos; sendo 49 CLNs KNI, 9 CLNs S_{ANI} e 3 CLNs S_{CNI} . O acordo entre as curvas do parâmetro de ordem destes CLNs é muito bem demonstrado pela **Figura 4.5**. Somando os resultados experimentais mostrados aqui com aqueles obtidos por Rananavare *et al.* [27], Freed *et al.* [28] e Potukuchi *et al.* [29] concluí-se que a universalidade destas mesofases nemáticas está bem estabelecida.

Há outro resultado no trabalho de Rananavare *et al.* [27] que precisa ser comentado aqui. Além de estudar o comportamento de S de suas 14 misturas de 4O.6 e 6O.4 no intervalo de temperatura da mesofase nemática, como todas elas apresentam uma transição de fase esmética B-esmética A ($S_A S_B$) abaixo da transição $S_A N$, Rananavare *et al.* estudaram seu comportamento ao longo do intervalo de temperatura da mesofase S_A . O *approach* usado segue o esquema definido para o estudo dos dados dentro da mesofase nemática, *i.e.* define-se uma escala de temperatura dependente das temperaturas de transição que delimitam a mesofase permitindo que comparem as curvas de S ao longo de toda ela. Novamente não houve a necessidade de introduzir uma normalização porque suas misturas possuíam os mesmos valores de S nas transições. O resultado obtido por eles demonstrou um comportamento universal ao longo de toda a mesofase S_A . Este resultado pode ser entendido em termos idênticos aos demonstrados na **Seção 4.2** e merece um estudo mais aprofundado incluindo outros CLs que também apresentem esta sequência de fases. A conclusão é que, aparentemente,

as universalidades globais não estão limitadas à mesofase nemática e podem ser encontradas em outras mesofases usando um *approach* semelhante ao definido aqui.

A análise da criticalidade da mesofase nemática foi feita no **Capítulo 5**. A conclusão de que ela apresenta um comportamento crítico global segue da demonstração de que o expoente crítico do parâmetro de ordem possui um valor constante e universal ao longo de toda a mesofase nemática, um resultado que, de fato, é obtido a partir do *approach* definido aqui.

Acerca do *approach* introduzido para o cálculo das curvas $\beta(T)$ é importante observar o seguinte: Verificou-se que os erros devido ao parâmetro Δ são maiores na região mais importante para seu critério de escolha. Tal fato foi mostrado com os dados hipotéticos, **Figura 5.3**, evidenciou-se nos resultados obtidos com os dados de birrefringência do 6CB, **Figura 5.7**, e foi encarado nos resultados obtidos com os dados de birrefringência do 7CB, **Figura 5.14**. Por outro lado, as curvas $\beta(T)$ em função de Δ — **Figuras 5.2, 5.6, 5.11 e 5.12** — mostraram que a convergência para o comportamento constante na região crítica de NI é claríssimo, como também o é a tendência de ela ocorrer quando $\beta \approx 0,25$. As análises sobre a influência dos erros experimentais e o refinamento do critério de determinação de Δ , mostrado na **Seção 5.4**, permitiram contornar todos os problemas. As curvas $\beta(T)$ obtidas com os diferentes conjuntos de dados, **Figura 5.15**, além de demonstrar a constância e a universalidade do expoente crítico do parâmetro de ordem, revelam o sucesso do *approach* usado para calculá-las.

A demonstração da universalidade da mesofase nemática e o *approach* usado para se determinar o comportamento do expoente crítico efetivo de seu parâmetro de ordem, bem como a própria caracterização do valor deste expoente longo de toda a mesofase, representam as principais contribuições dadas pela presente tese.

Referências

- [1] G. T. Stewart, *Liq. Cryst.* **30**, 541 (2003); **31**, 443 (2004).
- [2] M. Simões and M. Pazetti, *Europhys. Lett.* **92**, 14001 (2010).
- [3] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **9**, 421 (1888).
- [4] Otto Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).
- [5] D. S. Simeão, *Sobre o Comportamento Universal da Mesofase Nemática*. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2009.
- [6] A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals* (Oxford University Press, New York, 2005).
- [7] G. Friedel, *Ann. Phys.* **18**, 273 (1922).
- [8] M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041 (1970).
- [9] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals 2nd Edition* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [10] M. R. Fisch and S. Kumar, in *Liquid Crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, edited by S. Kumar (Cambridge University Press, Cambridge, 2001). Chap. 1, p. 1-28.
- [11] J. W. Goodby and G. W. Gray, in *Handbook of Liquid Crystals*, edited by D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill (Wiley-VCH, Weinheim, 1998). Vol. 1, Chap. II, p. 17-23.
- [12] Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Blue_Phase_Mode_LCD. Acessado em 19 de dezembro de 2012.
- [13] Z. Ge, S., M. Jiao, H. Xianyu, and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 101104 (2009).
- [14] F. Castles, S. M. Morris, E. M. Terentjev, and H. J. Coles, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157801 (2010).
- [15] J.-H. Lee, H. Jin, J.-W. Kim, K.-H. Kim, B. W. Park, T.-H. Yoon, H. Kim, K.-C. Shin, and H. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **112**, 054107 (2012).

- [16] Y. Choi, M. S. Park, J. H. Kwon, and J. S. Gwag, *J. Appl. Phys.* **112**, 074513 (2012).
- [17] G. P. Souza, D. A. Oliveira, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões, A. J. Palangana, *J. Mol. Liq.* **156**, 184 (2010).
- [18] M. E. Neubert, in *Liquid Crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, edited by S. Kumar (Cambridge University Press, Cambridge, 2001). Chap. 2, p. 29-64.
- [19] A. I. Pavluchenko, N. I. Smirnova, E. I. Kovshev, V. V. Titov, and G. V. Purvanetskias, *Zh. Org. Khim.* **12**, 1054 (1976).
- [20] P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1975).
- [21] P. E. Cladis, *Philos. Mag.* **29**, 641 (1975).
- [22] P. E. Cladis, R. K. Begardus, W. B Daniels, and G. N. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 720 (1977).
- [23] S. Singh, *Phys. Reports* **324**, 107 (2000).
- [24] D. Guillon, P. E. Cladis, and J. Stamatoff, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 720 (1977).
- [25] M. Simões and S. M. Domiciano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **367**, 1 (2001).
- [26] D. S. Simeão and M. Simões, *Phys. Rev. E* **86**, 042701 (2012).
- [27] S. B. Rananavare, V. G. K. M. Pisipati, and J. H. Freed, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 255 (1987).
- [28] J. H. Freed, A. Nayeem, and S. B. Rananavare, in *The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*, edited by G. R. Luckhurst and C. A. Veracini (Kluwer, Dordrecht, 1989). Chap. 13, p. 313-333.
- [29] D. M. Potukuchi, N. V. S. Rao, and V. G. K. M. Pisipati, *J. Mol. Liq.* **50**, 1 (1991).
- [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] I. Zgura, R. Moldovan, T. Beica, and S. Frunza, *Cryst. Res. Technol.* **44**, 883 (2009).
- [38] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- [39] M. Miesowicz, *Nature (London)* **136**, 261 (1935).
- [40] T. Szczucinski and R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **88**, 55 (1982).
- [41] K. W. Lee, C. H. Lee, S. H. Yang, J. K. Cha, C. E. Lee, and J. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **1**, 529 (2001).
- [42] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl, *Angew. Chem.* **89**, 103 (1977).
- [43] Hp. Schad, G. Baur, and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **71**, 3174 (1979).
- [44] Hp. Schad, G. Baur, and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **70**, 2770 (1979).
- [45] P. Fornasini, *The Uncertainty in Physical Measurements* (Springer, New York, 2008).
- [46] I. Haller, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 103 (1975).
- [47] I. Gleria, R. Matsushita, and S. da Silva, *Rev. Bras. Ensino Fís.* **26**, 99 (2004).
- [48] K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3174 (1971).
- [49] K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3184 (1971).
- [50] L. D. Landau, in *Collected Papers of L. D. Landau*, edited by D. Ter Haar, (Gordon and Breach, New York, 1965). Chap. 29, p. 193-216.
- [51] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals 2nd Edition* (Cambridge University Press, New York, 1992).
- [52] P. K. Mukherjee, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 9191 (1998).
- [53] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A13**, 564 (1958).
- [54] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A14**, 882 (1959).

- [55] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch. **A15**, 287 (1960).
- [56] P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. *12*, 193 (1971).
- [57] P. H. Keyes, Phys. Lett. A **67**, 132 (1978).
- [58] P. H. Keyes and J. R. Shane, Phys. Rev. Lett. **42**, 722 (1979).
- [59] C. Rosenblatt, Phys. Rev. A **27**, 1234 (1983).
- [60] M. Marinelli and F. Mercuri, Phys. Rev. E **61**, 1616 (2000).
- [61] I. Chirtoc, M. Chirtoc, C. Glorieux, and J. Thoen, Liq. Cryst. **31**, 229 (2004).
- [62] V. M. Lenart, S. L. Gómez, I. H. Bechtold, A. M. Figueiredo Neto, and S. R. Salinas, Eur. Phys. J. E **35**, 4 (2012).
- [63] M. Simões, D. S. Simeão, and K. E. Yamaguti, Liq. Cryst. **38**, 935 (2011).
- [64] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [65] K. R. Juraitis and J. B. Domiciano, *Introdução ao Laboratório de Física Experimental: métodos de obtenção, registro e análise de dados experimentais* (EDUEL, Londrina, 2009).
- [66] Disponível em: www.unige.ch/sciences/chifi/cpb/windig.html. Acessado em 28 de janeiro de 2013.
- [67] Z. H. Wang and P. H. Keyes, Phys. Rev. E **54**, 5249 (1996).
- [68] K. E. Yamaguti, *A Natureza Tricrítica da Fase Nemática*. 2010. 105 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2009.
- [69] M. Simões, K. E. Yamaguti, and D. S. Simeão (unpublished).
- [70] M. Schadt, J. Chem. Phys. **56**, 1494 (1972).
- [71] S.-T. Wu and C.-S. Wu, Phys. Rev. A **42**, 2219 (1990).
- [72] S-T. Wu, H.-H. B. Meng, and L. R. Dalton, J. Appl. Phys. **70**, 3013 (1991).
- [73] P. P. Karat and N. V. Madhusudana, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **47**, 21 (1978).
- [74] W. H. de Jeu, W. A. P. Claassen, and A. M. J. Spruijt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **37**, 269 (1976).
- [75] H. Arnold, Z. Phys. Chem. **226**, 146 (1964).

- [76] W. H. de Jeu and A. P. Claassen, *J. Chem. Phys.* **68**, 102 (1978).
- [77] M. E. Neubert, P. Norton, and D. L. Fishel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **31**, 253 (1975).
- [78] J. van der Veen, W. H. de Jeu, M. W. M. Wanninkhof and C. A. M. Tienhoven, *J. Chem. Phys.* **77**, 2153 (1973).
- [79] A. Buka and W. H. de Jeu, *J. Phys. (Paris)* **43**, 361 (1982).
- [80] P. P. Karat and N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36**, 51 (1976).
- [81] L. A. Karamysheva, E. I. Kovshev, and M. I. Barnik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 29 (1976).
- [82] W. W. Beens and W. H. de Jeu, *J. Chem. Phys.* **82**, 3841 (1985).
- [83] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, and D. Erdmann, *Phys. Lett.* **60A**, 421 (1977).
- [84] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl, *Angew. Chem.* **90**, 133 (1978).
- [85] I. H. Ibrahim and W. Haase, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C3-164 (1979).
- [86] J. R. Lalanne, B. Martin, B. Pouligny, and S. Kielich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 153 (1977).
- [87] Merck GmbH (R. Steinsträßer), German Patent No. 2,139,628 (22 February 1973).
- [88] J. M. G. Cowie and D. M. Duncan, *Polym. Adv. Technol.* **12**, 506 (2001).
- [89] A. Boller, M. Cereghetti, M. Schadt, and H. Scherrer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 215 (1977).
- [90] J. D. Margerum, J. E. Jensen, and A. M. Lackner *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **68**, 137 (1981).
- [91] J. Krause and L. Pohl, German Patent, No. 2,603,293 (11 August 1977).
- [92] F. Leenhouts, W. H. de Jeu, and A. J. Dekker. *J. Phys. (Paris)* **40**, 989 (1979).
- [93] B. R. Ratna and R. Shashidhar, *Pramana* **6**, 278 (1976).
- [94] Hp. Schad and M. A. Osman, *J. Chem. Phys.* **75**, 880 (1981).

- [95] P. Diot, J. K. Foitzik and W. Haase, *Revue Phys. Appl.* **20**, 121 (1985).
- [96] Hoffmann-La Roche, Product Information, 1988 (unpublished).
- [97] S. J. Rzoska, J. Ziolo, W. Sułkowski, J. Jadżyn, and G. Czechowski, *Phys. Rev. E* **64**, 052701 (2001).
- [98] G. W. Gray, K. J. Harrison, and J. A. Nash, *Pramana Suppl.* **1**, 381 (1975).
- [99] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, and E. B. Priestley, *J. Chem. Phys.* **66**, 4635 (1977).
- [100] R. E. Rondeau, M. A. Berwick, R. N. Steppel, and M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1096 (1972).
- [101] W. H. de Jeu and P. Bordewijk, *J. Chem. Phys.* **68**, 109 (1978).
- [102] S.-T. Wu, U. Finkenzeller, and V. Reiffenrath, *J. Appl. Phys.* **65**, 4372 (1989).
- [103] A. Prasad and M. K. Das, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 195106 (2010).
- [104] M. Mitra, S. Paul, and R. Paul, *Pramana J. Phys.* **29**, 409 (1987).
- [105] Srinivasa, M. M. M. Abdoh, N. C. Shivaprakash, and J. S. Prasad, *Pramana* **19**, 349 (1982).
- [106] M. S. Zakerhamidi, Z. Ebrahimi, H. Tajalli, A. Ghanadzadeh, M. Moghadam, and A. Ranjkesh, *J. Mol. Liq.* **157**, 119 (2010).
- [107] I. H. Ibrahim and W. Haase, *J. Phys. (Paris)* **40**, 191 (1973).
- [108] F. Hardouin, H. Gasparoux, and P. Delhaes, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **36**, C1-127 (1975).
- [109] W. Urbach, H. Helvet, and F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* **78**, 5113 (1983).
- [110] BDH, Product Information, 1986 (unpublished).
- [111] P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals* (Taylor & Francis, Boca Raton, 2005). Chap. B.I. p. 66-115.
- [112] V. N. Tsvetkov, *Acta Physicochim. USSR* **16**, 132 (1942).
- [113] R. N. Faria and L. F. C. P Lima, *Introdução ao Magnetismo dos Materiais* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005).

Apêndices

Apêndice A

Informações Sobre os Dados Experimentais

Neste apêndice constam as informações sobre os dados experimentais que foram analisados no *Capítulo 4* desta tese.

A **Tabela A.1** mostra as abreviaturas e os nomes científicos dos compostos estudados. Como foram estudados muitos compostos pertencentes à séries homólogas, em muitos casos é dado o nome da série genericamente, com a letra m representando o número de carbonos das cadeias alkyl ou alkoxy.

Nas **Tabelas A.2, A.3, A.4, A.5, A.6 e A.7** são dadas temperaturas das transições de fase e as referências dos dados experimentais mostrados nas **Figuras 4.1, 4.2, 4.4 e 4.5**. As abreviaturas representando os compostos estudados são aquelas definidas na **Tabela A.1**. As temperaturas das transições de fase foram usadas para definir a escala nemática de temperatura de cada conjunto de dados e as abreviaturas foram definidas no *Capítulo 3*.

Tabela A.1 – Abreviaturas e nomes científicos dos compostos estudados.

Abreviatura	Nome Científico
<i>m</i> CB	4- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)-4'-cyanobiphenyl
<i>m</i> OCB	4- <i>n</i> -(<i>m</i> alkoxy)-4'-cyanobiphenyl
PAA <i>m</i>	4-4'-di-(<i>m</i> alkoxy)azoxybenzene (PAA <i>m</i> = 1, PAP <i>m</i> = 2)
<i>m</i> AB	4-4'-di- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)azoxybenzene
PCH <i>m</i>	4-cyano-4'- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)-cyclohexanephenyl
PTTP- <i>mm</i>	4-4'-di- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)diphenyldiacetylene
MBBA	4-methoxybenzylidene-4'- <i>n</i> -butylaniline
7CT	4- <i>n</i> -heptyl-4'-cyanotolane
CCH7	4'- <i>n</i> -heptyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile
ME105	4-methoxy-benzoic acid 4'- <i>n</i> -pentyl-phenyl ester
ME605	4- <i>n</i> -hexyloxy-benzoic acid 4'- <i>n</i> -pentyl-phenyl ester
ZLI 1052	mistura de Merck
ROCM7037	4-(5-heptyl-pyrimidin-2-yl)-benzonitrile
LC-KN1	4-cyano-thiobenzoic acid S-(4'- <i>n</i> -pentyl-phenyl) ester
LC-KN2	4- <i>n</i> -pentyl-thiobenzoic acid S-(4'-cyano-phenyl) ester
LC-KN3	4- <i>n</i> -pentyl-benzoic acid 4'- <i>n</i> -hexyloxy-phenyl ester
LC-KN4	4- <i>n</i> -heptyl-thiobenzoic acid S-(4-cyano-phenyl) ester
LC-KN5	4-octanoic acid benzylidene-4'-aminobenzonitrile
N4	4-methoxy-4'- <i>n</i> -butylazoxybenzene (mix of two components)
OHMBBA	2-hydroxy-4-methoxybenzylidene-4'-butylaniline
7CE	4- <i>n</i> -heptyl-benzoic acid 4'-cyano-phenyl
ZLI 1083	mistura de Merck
ROCM1850	4-pentyl-cyclohexanecarboxylic acid 4'-cyano-phenyl ester
ROCM1870	4-heptyl-cyclohexanecarboxylic acid 4'-cyano-phenyl ester
PEBAB	4- <i>n</i> -ethoxybenzylidene-4'-aminobenzonitrile
BBAB	4- <i>n</i> -butoxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile
HBAB	4- <i>n</i> -hexyloxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile
KN-Mix1	mistura definida na Ref. [70]
CCH 2,4	mistura definida na Ref. [71]
M597	mistura definida na Ref. [71]
PTTP-2244	mistura definida na Ref. [72]
PTTP-2345	mistura definida na Ref. [72]
9CN	4- <i>n</i> -nonylbenzoate 4'-cyano-phenyl
ROCM1951	4-pentyl-cyclohexanecarboxylic acid 4-methoxy-phenyl ester
ROCM1953	4-pentyl-cyclohexanecarboxylic acid 4-propoxy-phenyl ester
TPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-ethyl cyclohexyl) benzoate
TPPB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-propyl cyclohexyl) benzoate
TPPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-pentyl cyclohexyl) benzoate
7FBT	4'-heptyl-3-fluoro-4-isothiocyantotolane
6OFBT	4'-hexyloxy-3-fluoro-4-isothiocyantotolane
CBOOA	4- <i>n</i> -cyanobenzylidene-4'-octyloxylaniline
BBOA	4- <i>n</i> -butyloxybenzylidene-4'- <i>n</i> -octyllaniline
SAN-Mix1	mistura definida na Ref. [73]
SAN-Mix2	mistura definida na Ref. [73]

Tabela A.2 – Temperaturas das transições de fase e referências dos dados da anisotropia da susceptibilidade magnética de massa mostrados nas **Figuras 4.1 e 4.4**.

NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.	NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.
MBBA	19	45	[74]	CCH7	71	83	[79, 84]
PAA	118,2	135,3	[74, 75]	ME105	29,0	42,7	[85, 86]
PAP	136,8	168,4	[76, 77]	ME605	50,0	62,1	[85, 87]
4AB	22	31,9	[76, 78]	ZLI 1052	15,0	48,9	[85, 88]
5AB	24	67,5	[76, 78]	ROCM7037	45	51	[79, 89]
5CB	24	35,3	[71, 79]	LC-KN1	66,0	102,0	[85]
7CB	28,5	42	[79, 80]	LC-KN2	75,5	99	[85]
7CE	44	56,5	[79, 81]	LC-KN3	40,9	62,5	[85, 90]
7CT	58,5	67,5	[79, 82]	LC-KN4	82	92,4	[79, 91]
PCH5	30	55	[40, 79]	N4	17,9	74,9	[76, 79]
PCH7	30	59	[79, 83]	OHMBBA	44	64,6	[92]

Tabela A.3 – Temperaturas das transições de fase e referências dos dados da anisotropia da permissividade elétrica mostrados na **Figura 4.1**.

NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.	NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.
5CB	22,5	35	[93]	ROCM1870	55,1*	81	[94]
6CB	13,5	29	[93]	ROCM7037	45	51,3	[89, 94]
7CB	28,5	42	[93]	PEBAB	105,5	128,9	[70]
PCH3	36	46,2	[42, 43]	BBAB	62,9	110,5	[70]
PCH5	30	54,4	[40, 43]	HBAB	54,5	100,9	[70]
PCH7	30	58	[83, 94]	6OCB	57	75,8	[97, 98]
ZLI 1083	-3	51,9	[43, 95]	7OCB	53,5	73,5	[97, 98]
CCH7	71	84,1	[84, 94]	LC-KN5	53,7	97,6	[70]
ROCM1850	47	79	[94, 96]	KN-Mix1	18	96,8	[70]

*menor temperatura dentro da mesofase nemática em que os dados foram medidos.

Tabela A.4 – Temperaturas das transições de fase e referências dos dados de birrefringência mostrados nas **Figuras 4.2 e 4.5**.

NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.	NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.
MBBA	21	46,25	[99, 100]	5AB	25,8	67,5	[82, 101]
PAA	110	135	[74, 101]	5CB	22,4	34,5	[80]
CCH 2,4	34	64	[71]	7CB	28,5	41,9	[80]
M597	65	114,4	[71]	TPEB	94,0	134,0	[105]
PCH5	30	55,2	[71]	TPPB	92,0	158,0	[105]
PTTP-33	107,5	131,9	[102]	TPPEB	67,0	154,0	[105]
PTTP-44	75,1	101,0	[72]	7FBT	26,6	43,6	[106]
PTTP-55	86,0	111,3	[102]	6OFBT	32,5*	70,7	[106]
PTTP-2244	55,0	98,5	[72]	ME105	29,0	42,7	[86, 107]
PTTP-2345	40,0	105,0	[72]	ME605	50,0	62,1	[87, 107]
9CN	27,8	59,3	[103]	ZLI 1052	15,0	48,9	[88, 107]
ROCM1850	47,0	77,7	[104]	LC-KN1	66,0	102,0	[107]
ROCM1951	40,7	71,1	[104]	LC-KN2	75,5	99	[107]
ROCM1953	43,3	71,1	[104]	LC-KN3	40,9	62,5	[90, 107]
4AB	15	31,9	[82, 101]				

*menor temperatura dentro da mesofase nemática em que os dados foram medidos.

Tabela A.5 – Temperaturas das transições de fase e referências dos dados da anisotropia da susceptibilidade magnética volumétrica mostrados na **Figura 4.2**.

NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.	NLC	$T_{NK}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.
7CB	29,7	42,6	[82, 94]	CCH7	71	83,3	[43, 84]
PCH3	36	46,2	[44, 84]	ROCM1850	47	79	[94, 96]
PCH5	30	54,4	[40, 43]	ROCM1870	55,1*	81	[94]
PCH7	30	58	[83, 94]	ROCM7037	45	51,3	[89, 94]
ZLI 1083	-3	51,9	[43, 95]				

*menor temperatura dentro da mesofase nemática em que os dados foram medidos.

Tabela A.6 – Temperaturas das transições de fase e referências dos dados anisotropia da susceptibilidade magnética de massa mostrados na **Figura 4.4**.

NLC	$T_{NSA}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.	NLC	$T_{NSc}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.
6AB	17	54,2	[76]	PAA6	81	129	[76, 109]
7AB	53,9	70,6	[76]	PAA7	95	124	[76, 109]
8AB	64,5	66,7	[76]	PAA8	108	126	[76, 109]
CBOOA	82,5	108,5	[108]				
BBOA	62,7	77,8	[108]				

Tabela A.7 – Temperaturas das transições de fase e referências dos dados de birrefringência mostrados na **Figura 4.5**.

NLC	$T_{NSA}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.	NLC	$T_{NSc}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	Refs.
8CB	33,5	40,5	[80, 110]	PAA6	81	129	[101, 109]
8OCB	66,9	79,7	[73]	PAA7	95	124	[101, 109]
6AB	17	54,2	[76, 101]	PAA8	108	126	[101, 109]
7AB	53,9	70,6	[76, 101]				
8AB	64,5	66,7	[76, 101]				
SAN-Mix1	45,7	65,3	[73]				
SAN-Mix2	29,2	56,5	[73]				

Apêndice B

O Parâmetro de Ordem dos Cristais Líquidos Nemáticos

As universalidades da mesofase nemática são verificadas a partir da análise de dados experimentais diretamente proporcionais ao parâmetro de ordem escalar S . Segue daí a necessidade de se introduzir esta grandeza. A definição do parâmetro de ordem dos CLNs mostrada aqui segue os seguintes passos: Inicialmente, define-se o parâmetro de ordem microscópico. Na sequência, define-se esta grandeza macroscopicamente. Depois se estuda a relação entre estas definições. Finalizando, discorre-se sobre as grandezas que podem ser usadas como uma medida de S .

Este capítulo é baseado no **Capítulo 2** do livro de P. G. Gennes & J. Prost [9], na **Seção 2** do artigo de revisão de S. Singh [23] e na **Seção B.I.1** do livro de Oswald & Pieranski [111]. Em linhas gerais segue o que foi feito na dissertação de mestrado de D. S. Simeão [5].

B.1 Parâmetro de Ordem e Simetria

Nos CLs, uma fase/mesofase difere de outra com respeito a suas simetrias [23], fato admitido, qualitativamente, quando se diz que uma fase/mesofase é mais ordenada do que a outra [9]. Transições entre as diferentes fases/mesofases implicam em alguma quebra de simetria sendo o *parâmetro de ordem* (Q) a grandeza que responde por ela. Assim, um parâmetro de ordem representa o quanto a configuração da fase/mesofase menos simétrica (mais ordenada) difere da fase/mesofase mais simétrica (menos ordenada) e deve satisfazer as seguintes condições [23]:

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

Deve-se notar que tais condições não definem Q univocamente, *i.e* para uma dada transição de fase, mais do que uma propriedade física pode satisfazê-las. Estas condições permitem, por exemplo, a definição de um parâmetro de ordem para

transições de fase que não envolvam quebras de simetrias — caso da transição de fase líquido-vapor, para a qual o parâmetro de ordem é uma grandeza escalar definida pela diferença entre as densidades das fases líquida e vapor. Para algumas transições de fase a escolha do parâmetro de ordem é direta; por exemplo, em transições ferromagnéticas sem forças anisotrópicas, o parâmetro de ordem é tomado como a magnetização do sistema (uma grandeza vetorial). Para as transições apresentadas pelos CLs a escolha do parâmetro de ordem não é tão óbvia e exige algumas considerações cuidadosas.

B.2 Parâmetros de Ordem Microscópicos

Parâmetros de ordem construídos a partir de um modelo microscópico específico são conhecidos como *parâmetros de ordem microscópicos*. Por definição, estes parâmetros de ordem dão a descrição microscópica do sistema, podendo conter mais informação do que a simples simetria da fase. Para os CLNs, o parâmetro de ordem microscópico representará uma medida do alinhamento dos *grãos nemáticos* — considerados rígidos. De modo 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) , que seja [9]:

- (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.

O diretor $\hat{\mathbf{n}}$ representa a direção preferencial para a qual apontam, em média, os eixos de simetria dos *grãos nemáticos* (ver **Figura B.1**). A condição (a) resulta do fato de que para os CLNs as direções $\hat{\mathbf{n}}$ e $-\hat{\mathbf{n}}$ são indistinguíveis — os CLNs são apolares e quando seus *grãos* possuem dipolos permanentes eles se distribuem de uma forma tal que estes dipolos se anulam. Já a condição (b) explicita a simetria cilíndrica da mesofase.

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

$$Q_l = \langle P_l(\cos \theta) \rangle = \int d\Omega f(\theta) P_l(\cos \theta), \quad (\text{B.1})$$

$$\int d\Omega f(\theta) = 1, \quad (\text{B.2})$$

que são chamados de *parâmetros de ordem orientacionais dos polinômios de Legendre* $P_l(\cos \theta)$. Devido a condição (a), apenas os polinômios com l par devem ser considerados. Assim, conhecendo a distribuição $f(\theta)$ pode-se calcular todos

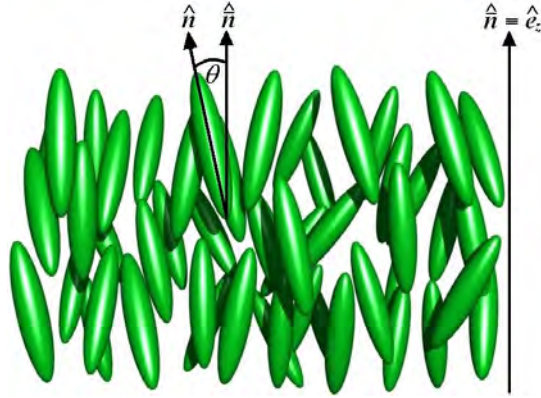


Figura B.1 – Representação esquemática adotada para a definição microscópica do parâmetro de ordem dos cristais líquidos nemáticos. A orientação do *grão* é definida pela direção para a qual aponta seu eixo de simetria (\hat{n}). O diretor (\hat{n}) é escolhido como sendo paralelo à direção do eixo z (\hat{e}_z) fazendo com que θ coincida com o ângulo relativo entre \hat{n} e \hat{n} .

os parâmetros de ordem $\langle P_l(\cos \theta) \rangle$. O mais importante e conhecido parâmetro de ordem dos CLNs foi introduzido por Tsvetkov [112] e corresponde ao termo de quadrupolo ($l = 2$),

$$S \equiv Q_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \int d\Omega f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \quad (\text{B.3})$$

expressão que define o parâmetro de ordem escalar S . Ela diz que quando os *grãos* estão totalmente orientados na direção do diretor então $S = 1$, *i.e.* se $f(\theta) \rightarrow \infty$ quando $\theta \rightarrow 0$ ou π então $S \rightarrow 1$. Se, por outro lado, a orientação dos *grãos* é totalmente randômica, o que corresponde à fase isotrópica onde f é independente de θ , então $S = 0$. Nestes termos, a definição microscópica de S mostra o quanto a mesofase nemática difere da fase líquida isotrópica a partir do alinhamento dos *grãos nemáticos*. Apesar de na prática os *grãos* possuírem uma geometria mais complexa e não serem verdadeiramente rígidos, a definição microscópica dada pela Eq. (B.3) é uma boa aproximação.

Há um método mais geral para se definir o parâmetro de ordem microscópico. Neste, se considera que cada *grão* apresenta uma distribuição de carga $q_\alpha(\vec{r}_\alpha)$, onde \vec{r}_α dá a posição da α -ésima carga em relação ao centro de massa do *grão*. Esta distribuição de carga é, então, expandida em termos dos

momentos de multipolo;

$$q_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} q_{\alpha}, \quad (\text{B.4a})$$

$$p_i = \sum_{\alpha} q_{\alpha} r_{\alpha i}, \quad (\text{B.4b})$$

$$q_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} (3r_{\alpha i} r_{\alpha j} - \vec{r}_{\alpha}^2), \quad (\text{B.4c})$$

que são quantidades que descrevem a anisotropia da orientação espacial da distribuição de carga dentro do *grão*. $i, j = 1, 2, 3$ dão as componentes i, j do vetor ou tensor em questão. Desta forma, obtém-se, precisamente, grandezas que permitem a definição de um parâmetro de ordem orientacional, mas sem nenhuma suposição sobre a geometria dos *grãos* [111].

Para se definir o parâmetro de ordem, toma-se a média dos momentos de multipolo. Como os *grãos* são neutros, o termo de monopólo q_{tot} se anula. Dado que os CLNs são apolares, o valor médio do termo de dipolo também se anula. O primeiro termo que resulta em um parâmetro de ordem não nulo é o termo de quadrupolo, resultando no *parâmetro de ordem quadrupolar* $S_{ij} \equiv \langle q_{ij} \rangle$. Por definição, o momento de quadrupolo é um tensor de segunda ordem, simétrico, diagonalizável e de traço nulo. Em um sistema uniaxial, como no caso dos CLNs, dois de seus altovalores são iguais. S_{ij} guarda as mesmas propriedades e, em sua base de autovetores $(\vec{l}, \vec{m}, \vec{n})$, ele pode ser escrito como:

$$\mathbf{S} = S(T) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.5})$$

A direção de $\hat{\vec{n}}$ coincide com a do altovetor \vec{n} , que dá a direção do eixo de isotropia do tensor \mathbf{S} . A amplitude $S(T)$ mede o grau de alinhamento dos eixos isotrópicos dos tensores de quadrupolos dos grãos em relação a esta direção tendo, portanto, a mesma forma que a Eq. (B.3).

Tomando um sistema de referência arbitrário, o parâmetro de ordem quadrupolar pode ser escrito como:

$$S_{ij} = S(T) \left(\bar{n}_i \bar{n}_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \quad (\text{B.6})$$

Ou seja, nesta forma o parâmetro de ordem microscópico dos CLNs é um tensor com três quantidades independentes: a amplitude $S(T)$ e as duas componentes do diretor \bar{n}_i e \bar{n}_j . Tomando-se os outros termos da expansão

de multipolos pode-se obter outros parâmetros de ordem. O parâmetro de ordem da mesofase nemática biaxial também pode ser obtido por este método [111].

B.3 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Diferente do que ocorre na fase líquida isotrópica, na mesofase nemática as propriedades macroscópicas tensoriais são anisotrópicas. Portanto, pode-se definir um parâmetro de ordem macroscópico a partir de qualquer uma destas propriedades. No entanto, devido a simplicidade para se estabelecer uma conexão entre os parâmetros de ordem microscópico e macroscópico, prefere-se usar o tensor susceptibilidade magnética (χ).

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

$$M_i = \chi_{ij}^V H_j, \quad (\text{B.7})$$

χ_{ij}^V são as componentes do tensor susceptibilidade magnética volumétrica χ^V . Quando \vec{H} é estático, o tensor χ^V é simétrico, ou seja, $\chi_{ij}^V = \chi_{ji}^V$. Com o diretor paralelo à direção z , na fase nemática o tensor χ^V toma a forma diagonal:

$$\chi^V = \begin{pmatrix} \chi_{\perp}^V & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp}^V & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel}^V \end{pmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

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

Por sua vez, na fase líquida isotrópica, sua forma diagonal é:

$$\chi_{\text{iso}}^V = \bar{\chi}^V \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.9})$$

onde,

$$\bar{\chi}^V \equiv \frac{1}{3} \sum_i \chi_{ii}^V = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel}^V + 2\chi_{\perp}^V)$$

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

A susceptibilidade magnética volumétrica carrega uma dependência com o volume da amostra [113], seguindo daí a nomenclatura. De acordo com os resultados mostrados por Zgura *et al.* [37], o volume de um CLN tam-

bém dependerá do parâmetro de ordem. Para eliminar esta dependência, usa-se a susceptibilidade magnética de massa χ^m , definida como:

$$\chi^m = \frac{\chi^V}{\rho} \quad (\text{B.10})$$

onde ρ é a densidade do CLN. Com esta definição pode-se obter equações equivalentes às Eqs. (B.8) e (B.9).

Define-se o tensor parâmetro de ordem macroscópico como a parte anisotrópica do tensor χ^m ;

$$\mathbf{Q} = c(\chi^m - \chi_{\text{iso}}^m), \quad (\text{B.11})$$

onde c é um fator de normalização usualmente escolhido de forma que a condição $Q_{ii} = 1$ seja satisfeita na situação em que os *grãos* estão totalmente orientados paralelamente ao diretor.

Substituindo as Eqs. (B.8) e (B.9) na Eq. (B.11), com um pouco de álgebra obtém-se:

$$\mathbf{Q} = c(\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.12})$$

A *anisotropia da susceptibilidade magnética de massa* $\Delta\chi^m$ é definida como:

$$\Delta\chi^m = \chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m. \quad (\text{B.13})$$

Das Eqs. (B.12) e (B.13) define-se a *amplitude do parâmetro de ordem macroscópico* ($Q(T)$):

$$Q(T) = c(\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m) \equiv \frac{\Delta\chi^m}{\Delta\chi_{\text{max}}^m}. \quad (\text{B.14})$$

$c \equiv 1/\Delta\chi_{\text{max}}^m$, onde $\Delta\chi_{\text{max}}^m$ é a anisotropia da susceptibilidade magnética de massa máxima, obtida quando há um perfeito alinhamento na mesofase. A princípio $\Delta\chi_{\text{max}}^m$ é uma constante que pode ser medida na fase cristalina [79].

Com as Eqs. (B.11), (B.12) e (B.14) pode-se escrever o parâmetro de ordem macroscópico como:

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{\Delta\chi_{\text{max}}^m} (\chi^m - \chi_{\text{iso}}^m) = Q(T) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.15})$$

B.4 Relação Entre os Parâmetros de Ordem Microscópico e Macroscópico

Quando os *grãos* são aproximadamente rígidos é possível encontrar uma conexão simples entre os parâmetros de ordem macroscópico \mathbf{Q} e microscópico \mathbf{S} . Assim como \mathbf{S} , \mathbf{Q} também é um tensor simétrico de traço nulo e diagonalizável. 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 de massa para se definir \mathbf{Q} . O magnetismo dos *grãos* é tão pequeno que a interação entre seus momentos de dipolo magnético pode ser desprezada. Conseqüentemente, 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{S} pode ser obtida considerando que a parte anisotrópica do tensor susceptibilidade magnética deve ser proporcional ao \mathbf{Q}

$$\chi - \chi_{\text{iso}} = N \Delta \chi_{\text{mol}}^m \mathbf{S}. \quad (\text{B.16})$$

N é a densidade do número de partículas e $\Delta \chi_{\text{mol}}^m$ é a anisotropia da susceptibilidade magnética de massa do *grão*. Por definição, tem-se que $\Delta \chi_{\text{max}}^m = N \Delta \chi_{\text{mol}}^m$, ou seja, $\Delta \chi_{\text{max}}^m$ resulta da soma das anisotropias microscópicas. Portanto,

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\Delta \chi_{\text{max}}^m} (\chi - \chi_{\text{iso}}). \quad (\text{B.17})$$

Ou seja, comparando a Eq. (B.15) com a Eq. (B.17) e recordando a Eq. (B.3), obtém-se as seguintes relações entre os parâmetros de ordem microscópico e macroscópico:

$$\mathbf{S} = \mathbf{Q}; \quad (\text{B.18})$$

$$S(T) = \frac{\Delta \chi^m}{\Delta \chi_{\text{max}}^m} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle. \quad (\text{B.19})$$

As Eqs. (B.18) e (B.19) são válidas apenas para susceptibilidade magnética de massa 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 a *permissividade elétrica* (ϵ) ou o *índice de refração*

(\mathbf{n}), a conexão com o parâmetro de ordem microscópico não será tão simples quanto as obtidas com χ^m . Ocorre que, diferentemente de χ^m , estas grandezas são influenciadas pela polarizabilidade interna da amostra e, conseqüentemente, suas variações não dependerão somente das mudanças na orientação média dos *grãos*. Neste ponto é interessante voltar aos resultados mostrados nas **Figuras 4.1** e **4.2**. A curva obtida na **Figura 4.1** a partir dos dados de $\Delta\chi^m$ e $\Delta\epsilon$ (*anisotropia da permissividade elétrica*) sugere que a influência da polarizabilidade interna da amostra, para as medidas de $\Delta\epsilon$, é desprezível, como indicavam os resultados de Schad *et al.* [43]. Já a curva mostrada na **Figura 4.2** sugere que $\Delta n \propto \rho\Delta\chi^m$, mostrando que para a birrefringência (Δn) são importantes tanto a orientação microscópica dos *grãos*, descrita por $\Delta\chi^m$, quanto a variação da densidade, que também é dependente de $\Delta\chi^m$ [37]. Estes dois resultados podem ser interessantes para as teorias que tratam da descrição microscópica dos CLNs mas, por escaparem do objetivo principal do trabalho, não são considerados em detalhe aqui.

Apêndice C

Algoritmo Implementado no Force 2.0

Neste apêndice mostra-se, como exemplo, o programa implementado para os cálculos realizados com os dados do 6CB mostrados na **Subseção 5.3.1**. Foi usado o programa Force 2.0 FORTRAN Compiler and Editor (versão 2.0.9p).

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension t(1:39),s(1:39),D(0:500),Gkn(2:38),B(0:350),a(1:350)
dimension fknm(1:350),baux(2:38),soma(1:38),bmed(1:500),var(1:38)
dimension betat(2:38),sigma(1:500),bdelta(2:38)
C %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
open (2,file='betat_6CB-Dn.dat')
open (3,file='D(k)_Bmed(k)_Sigma(k)_6CB-Dn.dat')
open (4,file='optimized_6CB-Dn.txt')
open (5,file='Beta-Delta_6CB.dat')
C %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Data Temperatures Values %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
t(1 )=293584.d-3+0.d-4
t(2 )=294076.d-3
t(3 )=294559.d-3
t(4 )=295100.d-3
t(5 )=295563.d-3
t(6 )=296017.d-3
t(7 )=296451.d-3
t(8 )=296934.d-3
t(9 )=297465.d-3
t(10)=297909.d-3
t(11)=298450.d-3
t(12)=298575.d-3
t(13)=298739.d-3
t(14)=299010.d-3
t(15)=299183.d-3
t(16)=299396.d-3
t(17)=299454.d-3

```

t(18)=299560.d-3
 t(19)=299686.d-3
 t(20)=299734.d-3
 t(21)=299859.d-3
 t(22)=299937.d-3
 t(23)=300052.d-3
 t(24)=300110.d-3
 t(25)=300139.d-3
 t(26)=300241.d-3
 t(27)=300279.d-3
 t(28)=300361.d-3
 t(29)=300429.d-3
 t(30)=300496.d-3
 t(31)=300535.d-3
 t(32)=300627.d-3
 t(33)=300690.d-3
 t(34)=300748.d-3
 t(35)=300796.d-3
 t(36)=300873.d-3
 t(37)=300883.d-3
 t(38)=300999.d-3
 t(39)=301084.d-3+0.d-4

C %%%%%%%%%%% End Temperatures %%%%%%%%%%%

C %%%%%%%%%%% Data Dn Values %%%%%%%%%%%

s(1)=15481.d-5+0.d-6
 s(2)=15294.d-5
 s(3)=15098.d-5
 s(4)=14869.d-5
 s(5)=14664.d-5
 s(6)=14448.d-5
 s(7)=14229.d-5
 s(8)=13969.d-5
 s(9)=13662.d-5
 s(10)=13363.d-5
 s(11)=12976.d-5
 s(12)=12879.d-5
 s(13)=12750.d-5
 s(14)=12517.d-5
 s(15)=12356.d-5
 s(16)=12142.d-5
 s(17)=12075.d-5

```

s(18)=11961.d-5
s(19)=11823.d-5
s(20)=11766.d-5
s(21)=11614.d-5
s(22)=11519.d-5
s(23)=11364.d-5
s(24)=11282.d-5
s(25)=11238.d-5
s(26)=11091.d-5
s(27)=11036.d-5
s(28)=10913.d-5
s(29)=10790.d-5
s(30)=10676.d-5
s(31)=10603.d-5
s(32)=10431.d-5
s(33)=10302.d-5
s(34)=10171.d-5
s(35)=10045.d-5
s(36)=09840.d-5
s(37)=09810.d-5
s(38)=09460.d-5
s(39)=09155.d-5+0.d-6
C %%%%%%%%%%% End Dn Values %%%%%%%%%%%
kk=500
nn=39
mm=350
D(0)=1.d-1+0.d-4
B(0)=25.d-2
soma(1)=0.d0
var(1)=0.d0
test=100.d0
C %%%%%%%%%%% Begin Interaction %%%%%%%%%%%
do k=1,kk
    D(k)=D(k-1)+2.d-3
C %%%% Begin Interacting Beta of Dn (n) T (n) Data of Delta K %%%%
Do n=2,nn-1
Gkn(n)=dlog(1+(t(1)-(t(n)+0.d-4))/(t(nn)-t(1)+D(k)))
a(n)=(s(n)+0.d-6)-s(nn)
C %%%%%%%%%%% Begin Interacting Beta of Delta k %%%%%%%%%%%
DO m=1,mm
fknm(m)=a(n)+(s(1)-(s(n)+0.d-6))*(D(k)/(t(nn)-t(1)+D(k)))*B(m-1)

```

```

B(m)=dlog(fknm(m)/(s(1)-s(nn)))/Gkn(n)
if (m.EQ.mm) then
    baux(n)=B(m)
endif
ENDDO
C %%%%%%%%%% End Interacting Beta of Delta k %%%%%%%%%%
Enddo
C %%%% End Interacting Beta of Dn (n) T (n) Data of Delta k %%%%
Do j=2,nn-1
    soma(j)=baux(j)+soma(j-1)
    if (j.EQ.nn-1) then
        bmed(k)=soma(j)/(nn-2)
    endif
Enddo
Do l=2,nn-1
    var(l)=(bmed(k)-baux(l))**2+var(l-1)
    if (l.EQ.nn-1) then
        sigma(k)=(var(l)/(nn-3))**5.d-1
    endif
Enddo
if (sigma(k).LT.test) then
    do i=2,nn-1
        betat(i)=baux(i)
    enddo
    u=D(k)
    v=bmed(k)
    test=sigma(k)
endif
if (k.EQ.111) then
    do i=2,nn-1
        bdelta(i)=baux(i)
    enddo
endif
enddo
C %%%%%%%%%% End Interaction %%%%%%%%%%
C %%%%%%%%%% Results %%%%%%%%%%
DO i=2,nn-1
    write(2,*) t(i),betat(i)
ENDDO
DO l=1,kk
    write(3,*) D(l),bmed(l),sigma(l)

```

```
ENDDO
write(4,*) u,v,test
DO i=2,nn-1
    write(5,*) t(i),bdelta(i)
ENDDO
stop
end
```

Anexos

Principais Trabalhos Publicados Dentro do Tema da Tese

Universality of the nematic mesophase

D. S. Simeão and M. Simões*

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

(Received 18 July 2012; published 2 October 2012)

This paper presents a detailed comparative study of published order-parameter experimental data of nematic liquid crystals. Throughout a simple linear transformation, it is shown that three distinct nematic mesophases exhibit the same and unique universal behavior for all temperatures below the nematic-isotropic phase transition. This paper generalizes a previous one [M. Simes, D. S. Simeão, S. M. Domiciano, and A. de Campos, *Phys. Lett. A* **372**, 5346 (2008)], in which only the nematic mesophase delimited by the crystalline phase at low temperature was studied. Here we have assembled order-parameter experimental data of 61 different compounds, forming a set with data of 96 experiments, aiming to show that the nematic universal behavior is independent of what is the actual phase or mesophase bordering the nematic phase at low temperatures; our results show that all experimental data of all nematic mesophases coalesce along a common line that extends over the entire range of mesophases.

DOI: 10.1103/PhysRevE.86.042701

PACS number(s): 64.70.mf, 61.30.Gd

I. INTRODUCTION

Liquid crystals (LCs) are complex fluids that present outstanding properties from both scientific and technological points of view [1–8]. Despite their very good experimental description, which is evident from the diversity of devices developed from it, the theoretical description of the observed phenomena presents many challenges [9–16].

Recently, studies have revealed a universal behavior in the nematic mesophase [17–24]. Namely, it has been shown that the experimental data of Miesowicz’s viscosity coefficients [17–19], elastics constants [20], and order parameter [21–24] can be disposed along universal curves that cover the entire range of the mesophase. Nevertheless, these studies have been restricted to one type of nematic mesophase—that delimited by a crystalline K phase at low temperature and an isotropic I phase at high temperature. Our aim here is to extend these studies to nematic liquid crystals (NLCs) presenting other phase diagrams and show that the global universal behavior of the nematic order parameter does not depend on the nature of the phase transition bordering the nematic mesophase at low temperature.

This paper is organized as follows. First we will present the approach used to observe the universalities. Then we will show the results obtained with the data analysis of different NLCs and different nematic mesophases.

II. NEMATIC TEMPERATURE SCALE

The nematic mesophases’ universalities have been studied by Simões and co-workers over the past eleven years [17–23]. The approach used to capture these universalities consists of a linear rescaling procedure with two steps: First, they defined a different temperature scale, called the nematic temperature scale t_N , and second, they normalized the data at a common temperature point in this alternative scale. The main result obtained is that the nematic mesophase, delimited by the crystalline to nematic KN and nematic to isotropic NI phase transitions, presents a universal behavior that covers its entire temperature domain. To extend this result to other mesophases

we will generalize t_N , assuming that

$$t_N = \frac{T - T_{LT}}{T_{NI} - T_{LT}}, \quad (1)$$

where T_{LT} represents the temperature of the phase transition delimiting N at low temperature, which can be $T_{LT} \equiv T_{KN}$ for KN , $T_{LT} \equiv T_{NS_A}$ for nematic to smectic- A (NS_A), and $T_{LT} \equiv T_{NS_C}$ for nematic to smectic- C (NS_C) phase transitions. All the compounds studied present a NI phase transition at high temperature T_{NI} .

III. EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THE UNIVERSALITIES

All the experimental data studied here have been obtained from the LC literature. We have collected data of mass magnetic susceptibility anisotropy $\Delta\chi_M$, volume magnetic susceptibility anisotropy $\Delta\chi_V$, electric permittivity anisotropy $\Delta\epsilon$, and birefringence Δn , which are commonly used as measures of the nematic order parameter. The scientific names and abbreviations of the compounds studied and the references from which these data were collected are organized in Tables I–VII in the Appendix.

Figure 1 shows the result obtained when one considers the data of $\Delta\chi_M$ and $\Delta\epsilon$; Fig. 2 shows the results obtained with the data of Δn and $\Delta\chi_V$. They show the global universal behavior of the order parameter of the nematic mesophase delimited by the KN and NI phase transitions; in them we have a total of 78 data sets: 34 different compounds in Fig. 1 and 35 in Fig. 2. There are 5 data sets presenting some visible deviation from the mean curves. This can be explained by the errors on the experimental measurements and on the values of the parameters used to define t_N . An example is the LC-KN3 compound; in Fig. 1 its data agree very well with the other curves, whereas in Fig. 2 the data do not.

The main message of these figures is already known: The order parameter of that nematic mesophase presents a global universal behavior [17–24]. The difference appears in Figs. 3 and 4: The global universal behavior of the nematic mesophases does not depend on the phase or mesophase bordering them at low temperature, with the resulting universal curve being the same for all. Figure 3 presents the $\Delta\chi_M$ data of 30 NLCs: 22 of them present the K phase delimiting N , 5 present the smectic- A (S_A) mesophase, and 3 present the smectic- C (S_C)

*simoes@uel.br

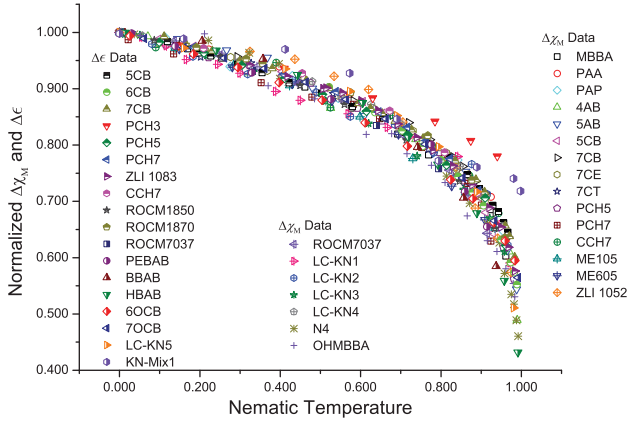


FIG. 1. (Color online) Global universal behavior of the NLCs' order parameters. We have put together 22 data sets of mass magnetic susceptibility anisotropy $\Delta\chi_M$ and 18 data sets of electric permittivity anisotropy $\Delta\epsilon$, all presenting a KN phase transition. Compounds names, phase-transition temperatures, and references are given at Tables I–III.

mesophase, corresponding to NLCs or nematic mesophases of types 1, 2, and 3, respectively. Figure 4 presents the Δn data of 34 NLCs: 24 of type 1, 7 of type 2, and 3 of type 3.

Before ending this section, let us observe that in works Rananavare *et al.* [25], Freed *et al.* [26], and Potukuchi *et al.* [27] obtained results that resemble the ones shown here. They studied the order parameter of several compounds and mixtures of the $n.O.m$ [4- n -(n alkoxy)benzylidene-4'- n -(m alkyl)aniline] homologous series, all being NLCs of type 2. By using a temperature scale similar to t_N (t_N^U), they showed that the electron spin resonance data of 14 mixtures [25] and 12 pure compounds [26] present a global universal behavior. Potukuchi *et al.* [27] obtained the same result with 11 mixtures of 4.O.6 and 6.O.4 using measurements of $\Delta\epsilon$. According to them, the universality observed follows from the fact that the order parameter S of these NLCs has a constant value at the phase transitions bordering the nematic mesophase. To ensure the constancy of S , in the case of a first-order

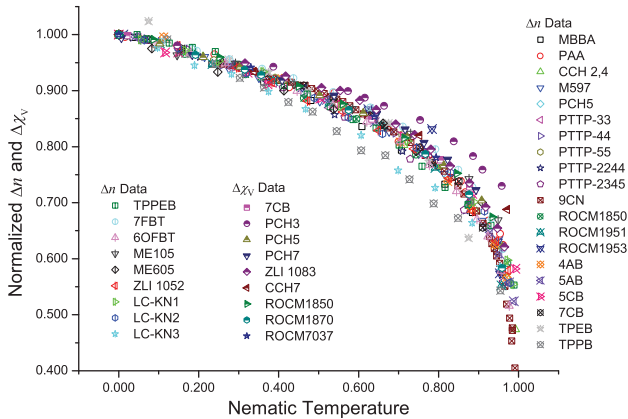


FIG. 2. (Color online) Global universal behavior of the NLCs' order parameters. This result is obtained using 29 birefringence Δn data sets and 9 volume susceptibility anisotropies $\Delta\chi_V$, all presenting a KN phase transition. Compounds names, phase-transition temperatures, and references are given at Tables I, IV, and V.

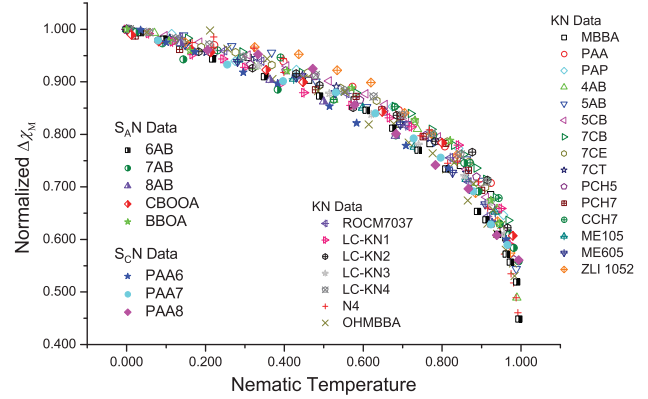


FIG. 3. (Color online) Global universal behavior of the nematic mesophases. Here we put together $\Delta\chi_M$ data sets of 30 distinct compounds pertaining to 3 different nematic mesophases: 22 of them present the KN phase transition at low temperature, 5 present the NS_A phase transition, and 3 present the NS_C phase transition, corresponding to mesophases of types 1, 2, and 3, respectively. Compounds names, phase-transition temperatures, and references are given in Tables I, II, and VI.

NS_A transition, they used an extrapolated temperature $T_{NS_A}^*$ to define t_N^U . The constancy of S should play the role of our normalization of the data at the transition. In this case we note that the relationship between t_N^U and t_N is $t_N^U = 1 - t_N$. Thus, despite their completely different interpretation of the results, the global universalities obtained by these researchers are an independent verification of the ideas discussed here and increase the number of classical nematic mesophases for which the universalities has been verified.

IV. CONCLUSION

In this paper we have assembled a total of 96 experimental data sets of physical quantities from which the nematic order parameter can be measured to show a universal behavior that

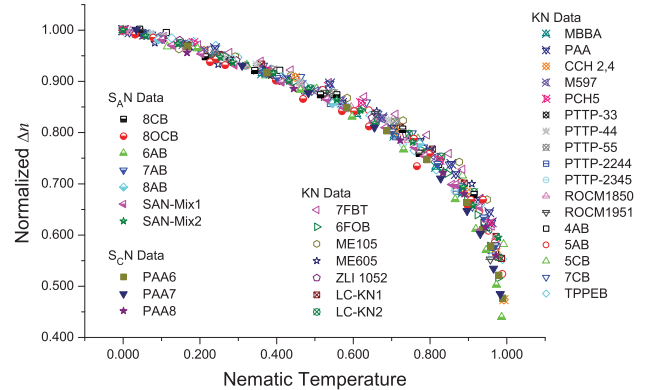


FIG. 4. (Color online) Global universal behavior of the nematic mesophases. This result is obtained by using Δn data of 34 compounds; 24 from the nematic mesophase of type 1, 7 of type 2, and 3 of type 3. Not all Δn data shown in Fig. 2 have been used because the main objective is to show the agreement between the curves of the distinct mesophases. Compounds names, phase-transition temperatures, and references are given at Tables I, IV, and VII.

does not depend on the nematic mesophase. All compounds present a NI phase transition at high temperature; it is the low-temperature phase transition that differentiates them. Among the data sets that we have gathered, 78 present the crystalline-nematic phase transition at low temperature, 12 present the nematic–smectic- A phase transition, and 6 present the nematic–smectic- C phase transition. Figures 3 and 4 present the main result of this paper: The order parameters of these three distinct mesophases have the same global universal behavior.

In a recent paper [10] we studied the order-parameter curve and showed that it presents a power-law behavior characterized

by a single exponent β equal to $1/4$. Of course, all data points considered in this paper are embraced by that analysis and would follow the same laws.

In conclusion, there is strong evidence suggesting the existence of others liquid crystalline phases presenting universalities similar to the ones shown here. For example, Ranavavare *et al.* [25] showed that the order parameter of their 14 mixtures presents a unique curve along the entire range of the smectic- A phase: from the nematic–smectic- A phase transition to the smectic- A –smectic- B phase transition. The observation of global universalities in other liquid crystalline phases is stimulating and is a subject for future investigation.

TABLE I. Abbreviation and scientific names of the NLC compounds studied.

Abbreviation	Scientific name
<i>m</i> CB	4- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)-4'-cyanobiphenyl
<i>m</i> OCB	4- <i>n</i> -(<i>m</i> alkoxy)-4'-cyanobiphenyl
PAAm	4-4'-di-(<i>m</i> alkoxy)azoxybenzene (PAA $m = 1$, PAP $m = 2$)
<i>m</i> AB	4-4'-di-(<i>m</i> alkyl)azoxybenzene
PCH <i>m</i>	4-cyano-4'- <i>n</i> -(<i>m</i> alkyl)-cyclohexanephenyl
PTTP- <i>mm</i>	4,4'-di-(<i>m</i> alkyl)diphenyldiacetylene
MBBA	4-methoxybenzylidene-4'- <i>n</i> -butylaniline
7CT	4- <i>n</i> -heptyl-4'-cyanotolane
CCH7	4'- <i>n</i> -heptyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile
ME105	4-methoxy-benzoic acid 4'- <i>n</i> -pentyl-phenyl ester
ME605	4- <i>n</i> -hexyloxy-benzoic acid 4'- <i>n</i> -pentyl-phenyl ester
ZLI 1052	mixture from Merck
ROCM7037	4-(5-heptyl-pyrimidin-2-yl)-benzonitrile
LC-KN1	4-cyano-thiobenzoic acid <i>S</i> -(4'- <i>n</i> -pentyl-phenyl) ester
LC-KN2	4- <i>n</i> -pentyl-thiobenzoic acid <i>S</i> -(4'-cyano-phenyl) ester
LC-KN3	4- <i>n</i> -pentyl-benzoic acid 4'- <i>n</i> -hexyloxy-phenyl ester
LC-KN4	4- <i>n</i> -heptyl-thiobenzoic acid <i>S</i> -(4'-cyano-phenyl) ester
LC-KN5	4-octanoic acid benzylidene-4'-aminobenzonitrile
N4	4-methoxy-4'- <i>n</i> -butylazoxybenzene (mix of two components)
OHMBBA	2-hydroxy-4-methoxybenzylidene-4-butylaniline
7CE	4- <i>n</i> -heptyl-benzoic acid 4'-cyano-phenyl
ZLI 1083	mixture from Merck
ROCM1850	4-pentyl-cyclohexanecarboxylic acid 4'-cyano-phenyl ester
ROCM1870	4-heptyl-cyclohexanecarboxylic acid 4'-cyano-phenyl ester
PEBAB	4- <i>n</i> -ethoxybenzylidene-4'-aminobenzonitrile
BBAB	4- <i>n</i> -butoxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile
HBAB	4- <i>n</i> -hexyloxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile
KN-Mix1	mixture defined in Ref. [28]
CCH 2,4	mixture defined in Ref. [29]
M597	mixture defined in Ref. [29]
PTTP-2244	mixture defined in Ref. [30]
PTTP-2345	mixture defined in Ref. [30]
9CN	4- <i>n</i> -nonylbenzoate 4'-cyano-phenyl
ROCM1951	4-pentyl-cyclohexanecarboxylic acid 4-methoxy-phenyl ester
ROCM1953	4-pentyl-cyclohexanecarboxylic acid 4-propoxy-phenyl ester
TPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-ethyl cyclohexyl) benzoate
TPPB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-propyl cyclohexyl) benzoate
TPPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-pentyl cyclohexyl) benzoate
7FBT	4'-heptyl-3-fluoro-4 isothiocyantotolane
6OFBT	4'-hexyloxy-3-fluoro-4 isothiocyantotolane
CBOOA	4- <i>n</i> -cyanobenzylidene-4-octyloxyaniline
BBOA	4- <i>n</i> -butyloxybenzylidene-4'- <i>n</i> -octylaniline
SAN-Mix1	mixture defined in Ref. [31]
SAN-Mix2	mixture defined in Ref. [31]

TABLE II. Phase-transition temperatures and references for the data shown in Figs. 1 and 3.

NLC	T_{KN} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
MBBA	19	45	[32]
PAA	118.2	135.3	[32,33]
PAP	136.8	168.4	[34,35]
4AB	22	31.9	[34,36]
5AB	24	67.5	[34,36]
5CB	24	35.3	[29,37]
7CB	28.5	42	[37,38]
7CE	44	56.5	[37,39]
7CT	58.5	67.5	[37,40]
PCH5	30	55	[37,41]
PCH7	30	59	[37,42]
CCH7	71	83	[37,43]
ME105	29.0	42.7	[44,45]
ME605	50.0	62.1	[44,46]
ZLI 1052	15.0	48.9	[44,47]
ROCM7037	45	51	[37,48]
LC-KN1	66.0	102.0	[44]
LC-KN2	75.5	99	[44]
LC-KN3	40.9	62.5	[44,49]
LC-KN4	82	92.4	[37,50]
N4	17.9	74.9	[34,37]
OHMBBA	44	64.6	[51]

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the Brazilian Agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Fundação Araucária (Paraná), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Ministério da Ciência e Tecnologia), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos for financial support.

TABLE III. Phase-transition temperatures and references for the data shown in Fig. 1.

NLC	T_{KN} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
5CB	22.5	35	[52]
6CB	13.5	29	[52]
7CB	28.5	42	[52]
PCH3	36	46.2	[53,54]
PCH5	30	54.4	[41,53]
PCH7	30	58	[42,55]
ZLI 1083	-3	51.9	[53,56]
CCH7	71	84.1	[43,55]
ROCM1850	47	79	[55,57]
ROCM1870	55.1 ^a	81	[55]
ROCM7037	45	51.3	[48,55]
PEBAB	105.5	128.9	[28]
BBAB	62.9	110.5	[28]
HBAB	54.5	100.9	[28]
6OCB	57	75.8	[58,59]
7OCB	53.5	73.5	[58,59]
LC-KN5	53.7	97.6	[28]
KN-Mix1	18	96.8	[28]

^aLowest temperature in the nematic phase at which the data have been measured.

TABLE IV. Phase-transition temperatures and references for the data shown in Figs. 2 and 4.

NLC	T_{KN} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
MBBA	21	46.25	[60,61]
PAA	110	135	[32,62]
CCH 2,4	34	64	[29]
M597	65	114.4	[29]
PCH5	30	55.2	[29]
PTTP-33	107.5	131.9	[63]
PTTP-44	75.1	101.0	[64]
PTTP-55	86.0	111.3	[63]
PTTP-2244	55.0	98.5	[64]
PTTP-2345	40.0	105.0	[64]
9CN	27.8	59.3	[65]
ROCM1850	47.0	77.7	[66]
ROCM1951	40.7	71.1	[66]
ROCM1953	43.3	71.1	[66]
4AB	15	31.9	[40,62]
5AB	25.8	67.5	[40,62]
5CB	22.4	34.5	[38]
7CB	28.5	41.9	[38]
TPEB	94.0	134.0	[67]
TPPB	92.0	158.0	[67]
TPPEB	67.0	154.0	[67]
7FBT	26.6	43.6	[68]
6OFBT	32.5 ^a	70.7	[68]
ME105	29.0	42.7	[45,69]
ME605	50.0	62.1	[46,69]
ZLI 1052	15.0	48.9	[47,69]
LC-KN1	66.0	102.0	[69]
LC-KN2	75.5	99	[69]
LC-KN3	40.9	62.5	[49,69]

^aLowest temperature in the nematic phase at which the data have been measured.

APPENDIX

In this appendix Tables I–VII give information about the experimental data: the scientific names and abbreviations of the compounds studied and the references from which the data were collected.

TABLE V. Phase-transition temperatures and references for the data shown in Fig. 2.

NLC	T_{KN} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
7CB	29.7	42.6	[40,55]
PCH3	36	46.2	[43,70]
PCH5	30	54.4	[41,53]
PCH7	30	58	[42,55]
ZLI 1083	-3	51.9	[53,56]
CCH7	71	83.3	[43,53]
ROCM1850	47	79	[55,57]
ROCM1870	55.1 ^a	81	[55]
ROCM7037	45	51.3	[48,55]

^aLowest temperature in the nematic phase at which the data have been measured.

TABLE VI. Phase-transition temperatures and references for the data shown in Fig. 3.

NLC	T_{NSA} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
6AB	17	54.2	[34]
7AB	53.9	70.6	[34]
8AB	64.5	66.7	[34]
CBOOA	82.5	108.5	[71]
BBOA	62.7	77.8	[71]
NLC	T_{NSC} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
PAA6	81	129	[34,72]
PAA7	95	124	[34,72]
PAA8	108	126	[34,72]

TABLE VII. Phase-transition temperatures and references for the data shown in Fig. 4.

NLC	T_{NSA} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
8CB	33.5	40.5	[38,73]
8OCB	66.9	79.7	[31]
6AB	17	54.2	[34,62]
7AB	53.9	70.6	[34,62]
8AB	64.5	66.7	[34,62]
SAN-Mix1	45.7	65.3	[31]
SAN-Mix2	29.2	56.5	[31]
NLC	T_{NSC} (°C)	T_{NI} (°C)	Reference
PAA6	81	129	[62,72]
PAA7	95	124	[62,72]
PAA8	108	126	[62,72]

- [1] D. K. Yang and S.-T. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices* (Wiley, New York, 2006).
- [2] G. T. Stewart, *Liq. Cryst.* **30**, 541 (2003); **31**, 443 (2004).
- [3] C. J. Pethick and A. Y. Potekhin, *Phys. Lett. B* **427**, 7 (1998).
- [4] M. Simões and M. Pazetti, *Europhys. Lett.* **92**, 14001 (2010).
- [5] T. Kibble, *Phys. Today* **60** (9), 47 (2007).
- [6] P. Palffy-Muhoray, *Phys. Today* **60** (9), 54 (2007).
- [7] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1993).
- [8] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch. Teil A* **13**, 564 (1958); **14**, 882 (1959); **15**, 287 (1960).
- [9] M. Simões, K. E. Yamaguti, and D. S. Simeão (unpublished).
- [10] M. Simões, D. S. Simeão, and K. E. Yamaguti, *Liq. Cryst.* **38**, 935 (2011).
- [11] I. Chirtoc, M. Chirtoc, C. Glorieux, and J. Thoen, *Liq. Cryst.* **31**, 229 (2004).
- [12] P. K. Mukherjee, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9191 (1998).
- [13] P. E. Cladis, in *Handbook of Liquid Crystals*, edited by D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill (Wiley-VCH, New York, 1998), Vol. 1.
- [14] Z. H. Wang and P. H. Keyes, *Phys. Rev. E* **54**, 5249 (1996).
- [15] C. Rosenblatt, *Phys. Rev. A* **27**, 1234 (1983).
- [16] P. H. Keyes and J. R. Shane, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 722 (1979).
- [17] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68**, 011705 (2003).
- [18] M. Simões and S. M. Domiciano, *Phys. Rev. E* **66**, 061703 (2002).
- [19] M. Simões and S. M. Domiciano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **367**, 1 (2001).
- [20] M. Simões and D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **73**, 062702 (2006).
- [21] M. Simões, D. S. Simeão, S. M. Domiciano, and A. de Campos, *Phys. Lett. A* **372**, 5346 (2008).
- [22] M. Simões, D. S. Simeão, A. de Campos A, and A. J. Palangana, *Philos. Mag.* **87**, 5237 (2007).
- [23] M. Simões and D. S. Simeão, *Phys. Rev. E* **74**, 051701 (2006).
- [24] I. Zgura, R. Moldovan, T. Beica, and S. Frunza, *Cryst. Res. Technol.* **44**, 883 (2009).
- [25] S. B. Ranavare, V. G. K. M. Pisipati, and J. H. Freed, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 255 (1987).
- [26] J. H. Freed, A. Nayeem, and S. B. Ranavare, in *The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*, edited by G. R. Luckhurst and C. A. Veracini (Kluwer, Dordrecht, 1989), Chap. 13.
- [27] D. M. Potukuchi, N. V. S. Rao, and V. G. K. M. Pisipati, *J. Mol. Liq.* **50**, 1 (1991).
- [28] M. Schadt, *J. Chem. Phys.* **56**, 1494 (1972).
- [29] S.-T. Wu and C.-S. Wu, *Phys. Rev. A* **42**, 2219 (1990).
- [30] S.-T. Wu, H.-H. B. Meng, and L. R. Dalto, *J. Appl. Phys.* **70**, 3013 (1991).
- [31] P. P. Karat and N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **47**, 21 (1978).
- [32] W. H. de Jeu, W. A. P. Claassen, and A. M. J. Spruijt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 269 (1976).
- [33] H. Arnold, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **226**, 146 (1964).
- [34] W. H. de Jeu and A. P. Claassen, *J. Chem. Phys.* **68**, 102 (1978).
- [35] M. E. Neubert, P. Norton, and D. L. Fisher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **31**, 253 (1975).
- [36] J. van der Veen, W. H. de Jeu, M. W. M. Wanninkhof, and C. A. M. Tienhoven, *J. Chem. Phys.* **77**, 2153 (1973).
- [37] A. Buka and W. H. de Jeu, *J. Phys. France* **43**, 361 (1982).
- [38] P. P. Karat and N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36**, 51 (1976).
- [39] L. A. Karamysheva, E. I. Kovshev, and M. I. Barnik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 29 (1976).
- [40] W. W. Beens and W. H. de Jeu, *J. Chem. Phys.* **82**, 3841 (1985).
- [41] T. Szczucinski and R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **88**, 55 (1982).
- [42] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, and D. Erdmann, *Phys. Lett.* **60A**, 421 (1977).
- [43] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl, *Angew. Chem.* **90**, 133 (1978).
- [44] I. H. Ibrahim and W. Haase, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C3-164 (1979).
- [45] J. R. Lalanne, B. Martin, B. Pouligny, and S. Kielich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 153 (1977).
- [46] Merck GmbH (R. Steinstraße), German Patent No. 2,139,628 (22 February 1973).
- [47] J. M. G. Cowie and D. M. Duncan, *Polym. Adv. Technol.* **12**, 506 (2001).

- [48] A. Boller, M. Cereghetti, M. Schadt, and H. Scherrer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 215 (1977).
- [49] J. D. Margerum, J. E. Jensen, and A. M. Lackner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **68**, 137 (1981).
- [50] J. Krause and L. Pohl, German Patent No. 2,603,293 (11 August 1977).
- [51] F. Leenhouts, W. H. de Jeu, and A. J. Dekker, *J. Phys. (Paris)* **40**, 989 (1979).
- [52] B. R. Ratna and R. Shashidhar, *Pramana* **6**, 278 (1976).
- [53] Hp. Schad, G. Baur, and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **71**, 3174 (1979).
- [54] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl, *Angew. Chem.* **89**, 103 (1977).
- [55] Hp. Schad and M. A. Osman, *J. Chem. Phys.* **75**, 880 (1981).
- [56] P. Diot, J. K. Foitzik, and W. Haase, *Rev. Phys. Appl.* **20**, 121 (1985).
- [57] Hoffmann-La Roche, Product Information, 1988 (unpublished).
- [58] S. J. Rzoska, J. Ziolo, W. Sułkowski, J. Jadżyn, and G. Czechowski, *Phys. Rev. E* **64**, 052701 (2001).
- [59] G. W. Gray, K. J. Harrison, and J. A. Nash, *Pramana Suppl.* **1**, 381 (1975).
- [60] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, and E. B. Priestley, *J. Chem. Phys.* **66**, 4635 (1977).
- [61] R. E. Rondeau, M. A. Berwick, R. N. Steppel, and M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1096 (1972).
- [62] W. H. de Jeu and P. Bordewijk, *J. Chem. Phys.* **68**, 109 (1978).
- [63] S.-T. Wu, U. Finkenzeller, and V. Reiffenrath, *J. Appl. Phys.* **65**, 4372 (1989).
- [64] S.-T. Wu, H.-H. B. Meng, and L. R. Dalton, *J. Appl. Phys.* **70**, 3013 (1991).
- [65] A. Prasad and M. K. Das, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 195106 (2010).
- [66] M. Mitra, S. Paul, and R. Paul, *Pramana J. Phys.* **29**, 409 (1987).
- [67] Srinivasa, M. M. M. Abdoh, N. C. Shivaprakash, and J. S. Prasad, *Pramana* **19**, 349 (1982).
- [68] M. S. Zakerhamidi, Z. Ebrahimi, H. Tajalli, A. Ghanadzadeh, M. Moghadam, and A. Ranjkesh, *J. Mol. Liq.* **157**, 119 (2010).
- [69] I. H. Ibrahim and W. Haase, *J. Phys. France* **40**, 191 (1979).
- [70] Hp. Schad, G. Baur, and G. Meier, *J. Chem. Phys.* **70**, 2770 (1979).
- [71] F. Hardouin, H. Gasparoux, and P. Delhaes, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **36**, C1-127 (1975).
- [72] W. Urbach, H. Helvet, and F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* **78**, 5113 (1983).
- [73] BDH, Product Information, 1986 (unpublished).

Global behaviour of the order parameter in nematic phase

M. Simões*, D.S. Simeão and K.E. Yamaguti

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

(Received 20 February 2011; final version received 7 May 2011)

In this paper we study the behaviour of the order parameter of the nematic phase for all temperatures of the phase: from the neighbourhoods of the nematic crystalline phase transition region to the neighbourhoods of the nematic isotropic phase transition region. To do this, we use experimental birefringence data and thermal anisotropy conductivity data in a recursive process that makes an independent and local calculation of the order parameter exponent $\beta(T)$ for each temperature value T . With these data, and with this procedure, we construct the profile of $\beta(T)$ and reveal that it remains constant along the entire range of the phase.

Keywords: nematic phase; order parameter; order parameter exponent

1. Introduction

Liquid crystals were discovered in 1888, when Friedrich Reinitzer [1] observed that the cholesteryl benzoate presents two melting points, one at 145.5 °C, where it melts into a cloudy liquid, and another at 178.5 °C, where it melts again, becoming clear. During this time, an enormous amount of information about these phenomena has been accumulated and yet the nature of the nematic phase and its phase transitions are still stimulating fascinating discoveries [2–20]. The nematic–isotropic (NI) phase transition is a first-order phase transition but, as it presents a very small latent heat, it is accomplished by fluctuation phenomena typical of a second-order phase transition. The presence in a unique phase transition of characteristics of different kinds of phase transitions, discontinuous and continuous, gives a special place to the NI phase transition. For example, the characterisation of these fluctuations and determination of their equivalent class is an old and outstanding problem that has never been fully accomplished [5]; the experimental results about this subject are frequently contradictory and replete of back and forth developments. Namely, in 1958 Maier–Saupe [17] proposed a mean field approach to the interaction between the nematic molecules and obtained a discontinuous description of the NI phase transition. In the meantime, de Gennes and Prost [2] proposed the Landau–de Gennes free energy of this phase transition, which confirmed the Maier–Saupe result. In 1975, Haller [18] gave a strong experimental argument to the existence of critical exponents on this first-order

phase transition: he showed that when a reduced temperature procedure is used, the order parameter acquires a universal power law behaviour around the NI critical temperature T^{**} , defined in Equation (1), a behaviour typical of a continuous phase transition, but observed in a first-order phase transition. Furthermore, in 1978, Keyes and Shane [7, 8] also found indications that the NI phase transition may not be a mean field phase transition, as announced by Maier–Saupe and de Gennes; he has found tricritical exponents in its critical behaviour. However, in 1983, Rosenblatt [19] used birefringence data to contradict this result, concluding that the experimental data are also consistent with a Landau mean field approach and, consequently, at that moment, the experimental data were not enough to unambiguously distinguish between mean field and tricritical exponents. In 1998, Mukherjee [5] presented a broad review about this subject that consolidated the view that NI transition is still an unsolved problem. Notwithstanding these conflicting announcements, in 2004 Chirtoc *et al.* [6] reported careful measurements on a set of birefringence experimental data of a nCB ($n = 5–8$) homologous series. They found the average value $\beta = 0.241 \pm 0.012$ for the critical exponent of the order parameter. This result confirms with accuracy the anterior Keyes claim that the transition has exponents with tricritical values.

More recently, Simões *et al.* [21–23] showed that the order parameter of the nematic phase presents a new unexpected behaviour. By submitting a large set of known experimental data to a linear rescaling procedure, they have shown that the nematic order

*Corresponding author. Email: simoes@uel.br

parameter presents a singular universal behaviour that is not restricted to the neighbourhoods of the NI phase transition, as observed by Haller, but encompasses the entire range of the nematic phase. A synthesis of these results is shown in Figures 1 and 2 (see also Table 1). The linear scaling procedure used

to arrive at these results is composed of two steps. In the first, the temperatures delimiting the nematic phase are taken as fixed points, in such a way that a new nematic scale temperature (t_N) is constructed; the nematic–crystalline phase transition temperature (T_{NC}) corresponds to the temperature $t_N = 0$, and the

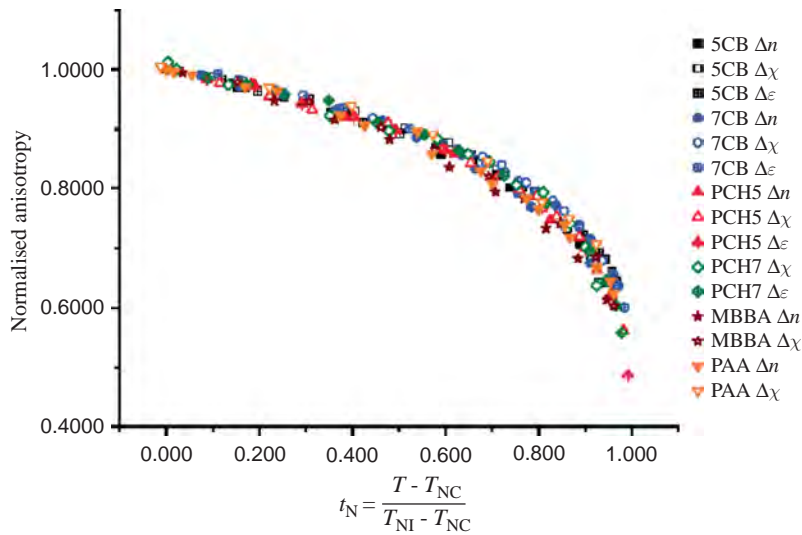


Figure 1. Universal behaviour of the order parameter (S) of the nematic phase. To obtain this result the experimental data of magnetic susceptibility anisotropy ($\Delta\chi$), electric permittivity anisotropy ($\Delta\epsilon$) and birefringence (Δn), measured by different researchers (see Table 1), have been linearly rescaled and put together to show that S has a universal behaviour that encompasses the entire range of the phase. The nematic temperature scale t_N was defined in the text: it makes use of the temperatures and delimits the nematic phase by taking the nematic–crystalline (T_{NC}) and nematic–isotropic (T_{NI}) transition temperatures as fixed points. Scientific names of the compounds and references from where the data have been taken are given in Table 1.

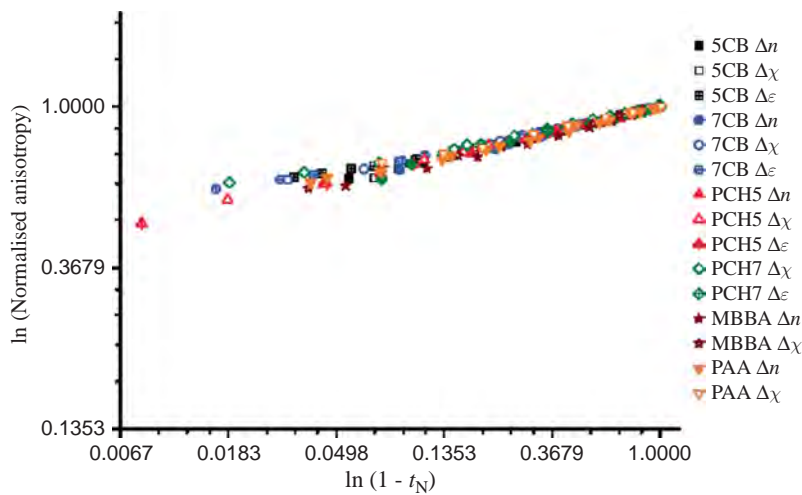


Figure 2. Log–log display of the same data shown as Figure 1 showing the power law behaviour of the order parameter (S) of the nematic phase as predicted by Haller’s approach, $S \propto (1 - t_N)^\beta$ (see [18]), but plotted with the use of the nematic temperature scale, defined in the text and in the above figure. The angular coefficient of this curve would give the value of β , this figure strongly suggests that the value of $\beta(T)$ is constant along the entire range of the phase, but, nevertheless, strong fluctuations in the experimental data are observed as the origin of the axis is approached and, due to the log–log character of this figure, it is difficult to clearly discern their origin. The aim of this work is to compute $\beta(T)$ for all temperatures of the nematic phase.

Table 1. Compounds scientific names and references of the data shown in Figures 1, 2 and 7.

Abbreviation	Scientific Name	References
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	[26–28]
7CB	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	[27–29]
PCH5	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanophenyl	[26, 27, 30, 31]
PCH7	4-cyano-4'-n-heptyl-cyclohexanophenyl	[27, 31, 32]
MBBA	4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline	[33–35]
PAA	4,4'-azoxydianisole	[35–37]

NI phase transition temperature (T_{NI}) corresponds to temperature $t_N = 1$. The second step consists of a normalisation of the experimental data at the nematic–crystalline temperature.

The aim of this paper is to quantify and prove the result suggested by the profile acquired by the points in Figure 2: the coefficient $\beta(T)$ attains the same constant value along the entire range of the nematic phase, without any distinction of any of its regions. Notice that this is not a straightforward result. Figure 2 is displayed in a log–log scale, its inferior left side approaches small values causing an exponential growth in the errors. In this region the errors in the parameter S_0 , c_0 and T^{**} of Equation (1) become entangled making it difficult to draw a definitive conclusion about the β value at this region. In essence, it is not enough to use a ruler, draw a straight line, and compute its coefficient angular to get β . Such a procedure only would be valid if it is previously assumed that the value of β at the critical region, the region where the fluctuations are large, is the same value attained by β outside of the critical region, but such an assumption would lead to inconsistencies because this is just what we want to prove. The approach that we present in this paper can be envisaged as a way to measure the coefficient angular of the straight line observed in Figure 2, point by point, without making any initial hypotheses about the global behaviour of $\beta(T)$. Our calculations will include the entire region outside the NI phase transition; our results about the order parameter at this region is only a byproduct of our study: it will be shown by a direct calculation that the unique way to reproduce the known result, which states that the exponent of the order parameter approaches a constant critical value at the neighbourhoods of the NI phase transition, is to assume that the nematic phase has a single power law behaviour, with a constant exponent, that encompasses its entire range. To pursue this result, we assume that the profile of the order parameter of the nematic liquid crystals (NLCs), S , can be described by an expression of the form

$$S(T) = S_0 + c_0(T^{**} - T)^{\beta(T)}, \quad (1)$$

where T is the temperature, T^{**} is a virtual phase transition temperature, greater than the NI phase transition temperature (T_{NI}) that will be defined ahead, S_0 is the value of the order parameter at T^{**} , c_0 is a constant and $\beta(T)$ is a function of the temperature. Note that we are not assuming from the beginning a power law behaviour in the order parameter: as $\beta(T)$ can be any function, the resulting $S(T)$ is completely free. We have used this form to $S(T)$ only because we know that as T approaches T_{NI} , $\beta(T)$ would approach the constant value that characterizes the region of the critical behaviour of the nematic phase, where, only in this region, a power law behaviour is expected for $S(T)$. We return to this point and use Landau–Ginzburg criterion [2] to evaluate the temperature range in which it is hoped that $\beta(T)$ would assume a constant value around the NI critical region. The existence of this critical region is the main argument that will be used to arrive at the conclusions of this paper after we recall the fundamentals of these ideas.

2. Fundamentals

We introduce here the parameters and concepts that will lead us to the determination of $\beta(T_i)$ at each temperature T_i in which the order parameter has been measured. Let us begin by stating the definitions of the temperatures appearing in the NI phase transition, as defined, for example, by Chaikin and Lubensky [24]:

1. T^* is the lowest temperature to which one could supercool the isotropic phase; it is the temperature where the absolute minimum configuration is nematic, but a local minimum with isotropic configuration already exists;
2. T^{**} is the highest temperature where the absolute minimum is isotropic, but a non-global minimum with aligned configuration already survives;

- T_{NI} is the temperature of the NI phase transition, it is in the interval $T^* \leq T_{\text{NI}} \leq T^{**}$ and is the point where the energy of the aligned configuration becomes equal to the energy of the non-aligned configurations.

Therefore, in the whole interval $T^* \leq T \leq T^{**}$ the system affords the coexistence of two minima. Nevertheless, depending on the value of the temperature, one of these structures is dominant. For temperatures in the interval corresponding to the nematic phase $T^* \leq T \leq T_{\text{NI}}$ the system appears macroscopically aligned, for temperatures in the interval corresponding to the isotropic phase $T_{\text{NI}} \leq T \leq T^{**}$ the system appears macroscopically isotropic.

As the value of $\beta(T)$ at the critical temperature T^{**} is a fixed constant, we must enquire about the range of temperature interval below T^{**} in which it will remain approximately constant, characterizing a critical behaviour. This matter has been the subject of study in the liquid crystals literature [2, 5], using the Landau–Ginzburg criterion, which gives the lowest temperature, the Ginzburg temperature T_G , in which the normal fluctuations dominate the thermodynamics. For temperatures higher than T_G , we would find large-scale fluctuations, and the critical region. As the equation determining T_G has parameters that are not easily obtained, de Gennes and Prost suggested another way to estimate the critical domain. On their approach T_G is changed by T^* ([2], Chapter 2, p. 87), which was defined above. Consequently, in the interval $T^* \leq T \leq T^{**}$ it was found that $\beta(T)$ would assume the constant value characterizing the equivalent class of the NI phase transition. As we have explained above, T_{NI} is inside this interval and there is a large controversy [5] about the value of the quantity, $T_{\text{NI}} - T^*$ (see the Mukherjee review [5] and references quoted there). As T_{NI} is the highest temperature in which an ordered state in equilibrium can be found, the determination of the range of this interval is essential to understand the physics of the NI phase transition, because it would give the temperature range in which we could directly measure the critical value of β . According to Mukherjee [5], for all known models it is always found that

$$T_{\text{NI}} - T^* > 1 \text{ K.} \tag{2}$$

3. The transcendental equation

As we intend to find a temperature dependent solution for $\beta(T)$, we will need an algorithm that uses experimental data to solve Equation (1) for each T_i . When we fix T_i , Equation (1) has four parameters to

be determined: S_0 , c_0 , T^{**} and $\beta(T_i)$. Consequently, to obtain the value of these parameters we must use four data points. Nevertheless, three of these parameters, S_0 , c_0 and T^{**} , are not temperature dependent, their physical meaning guarantees a fixed value to each of them and we need not determine all of them at each temperature; it is enough determine them at some fixed experimental data, diminishing the number of points to be used to obtain a single $\beta(T_i)$. Below, we will leave two parameters to be determined, one is $\beta(T)$ and the other will be defined later. Consequently, our algorithm will use two fixed points.

As we deal with experimental data and, due to the fluctuations, the exact temperature T_{NI} is never directly achieved, in the experiment there is a maximum temperature, T_M , which is the highest temperature below T_{NI} where S has been effectively measured, $S(T_M) = S_M$. Of course, T_M is numerically very close to T_{NI} , and is frequently taken as this. Here we distinguish these concepts although their numerical values are as close as allowed by the experimental accuracy. As a consequence of these definitions we have the following ordered set of temperatures

$$T^* < T_M \leq T_{\text{NI}} < T^{**}. \tag{3}$$

Here T_M is our first fixed point and its definition allows us to introduce the distance Δ from which the experimental data become closer to the virtual temperature T^{**}

$$\Delta = T^{**} - T_M. \tag{4}$$

The value of this parameter can be used in association with Equations (2) and (3), to measure the amount that the experimental data entered in the critical region, where, by hypotheses, $\beta(T)$ achieves a constant value.

The second fixed point is the measured point closest to the nematic–crystalline phase transition point, that we name as T_1 . The value of S measured at T_1 is S_1 . Using these two fixed points and the definition of Δ we can rewrite Equation (1) in terms of two free parameters, $\beta(T)$ and Δ

$$S(T) = \frac{S_M - S_1 \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1} \right)^{\beta(T)} + (S_1 - S_M) \left(1 - \frac{T - T_1}{\Delta + T_M - T_1} \right)^{\beta(T)}}{1 - \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1} \right)^{\beta(T)}}. \tag{5}$$

As the set of points corresponding to $S(T)$ has been experimentally measured, we can use these data to write, for each temperature,

$$\beta(T) = \frac{\ln \left[\frac{S(T) - S_M + (S_1 - S(T)) \left(\frac{\Delta}{\Delta + T_M - T_1} \right)^{\beta(T)}}{S_1 - S_M} \right]}{\ln \left(1 - \frac{T - T_1}{\Delta + T_M - T_1} \right)} \quad (6)$$

This is a transcendental equation on the function $\beta(T)$, which also depends on the unknown parameter Δ . Furthermore, as two values of $S(T)$ have been fixed at T_1 and T_M , Equation (6) will only be useful in calculating $\beta(T)$ within the interval $T_1 < T < T_M$.

4. The behaviour of β as a function of Δ

In the previous section, we have developed a recurrence relation from which we can obtain the value of β as a function of T and Δ , $\beta = \beta(T, \Delta)$. The aim of this section is to construct an algorithm to solve it. To do this, we have ordered the experimental data $S[i]$ and $T[i]$, $i = 1, 2, \dots, M$, in such way that $T[1] = T_1$ and $T[M] = T_M$, where M is the total number of measured points. Next, we fix an arbitrary value for Δ and, for each i , we arbitrarily choose an initial value for β and put all of these data on the right-hand side of Equation (6) to obtain a new value of β on its left-hand side, that we call β_1 . Next, we repeat the procedure, by putting β_1 on the right-hand side of Equation (6) to generate a new β , that we now call $\beta_2(i)$ and so on, obtaining a sequence $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$, which, as we have observed, converges rapidly and the final result does not depend on the initial value of β . The value to which this sequence converges is taken as the value of β for the chosen i and Δ . As these convergent values of β are determined independently point by point, when we finish the application of this procedure to all values of i we have a set of the sequence $\beta(T, \Delta)$, for the fixed Δ . According to (4), Δ depends only on the temperature distance between T_M and T^{***} . To have a parameter for limiting the possible values of Δ , we considered the temperature interval where the analysed data were measured, and take the interval $0.102 \text{ K} \leq \Delta \leq 1.100 \text{ K}$. Then, we start with $\Delta[1] = 0.102 \text{ K}$ and using steps of 0.002 K we covered all of this interval reaching to $\Delta[500] = 1.100 \text{ K}$. From this procedure we can obtain the surface $\beta(T, \Delta)$ on the above defined temperature interval, our next aim is to choose the proper Δ to have the profile of $\beta(T)$.

To do it, let us consider Figure 3, where we have drawn a sequence of curves $\beta(T, \Delta)$, for different Δ along the entire range of T . In this figure we show the results obtained with data points of 7CB anisotropy on the thermal conductivity ($\Delta\kappa$)

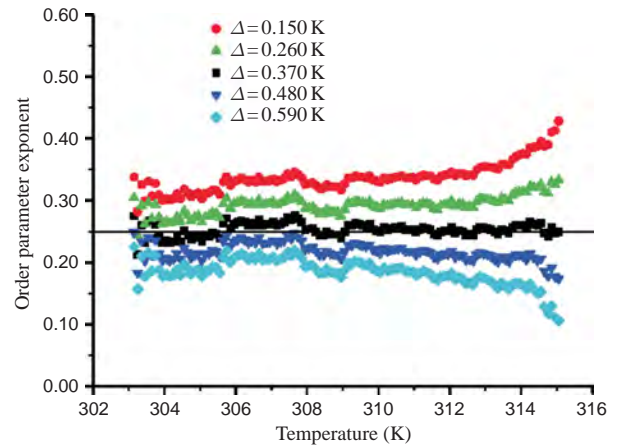


Figure 3. The behaviour of the $\beta(T)$ curve as the value of Δ is changed, as given by Equation (1) of this work. To determine each of these sequences of $\beta(T)$ points we have used the data measured by Marinelli and Mercuri [25] for the thermal conductivity of the 7CB. This curve shows that for $\Delta < 0.370 \text{ K}$, the sequence of β points is always concave, while for $\Delta > 0.370 \text{ K}$ it is convex. For $\Delta = 0.370 \text{ K}$ the profile of the sequence of points assume a constant behaviour, with the value $\beta = 0.25$. As this is the unique curve that exhibits a flat behaviour at the NI phase transition region, it is the curve that describes the behaviour of $\beta(T)$ along the entire range of the nematic phase (colour version online).

measured by Marinelli and Mercuri [25]. Observe that, as the values of Δ changes, the concavity of the curves $\beta(T)$ also changes, this behaviour is particularly accentuated as T_M is approached. In this figure, for $\Delta < 0.370 \text{ K}$, the general shape of the curves $\beta(T)$ shows a profile of a concave curve, while, for $\Delta > 0.370 \text{ K}$, their profile becomes convex. Around the value $\Delta \approx 0.370 \text{ K}$, the profile of $\beta(T)$ exhibits a transition between these two behaviours, and does not exhibit a definitive concavity.

The curves that present the concave/convex behaviour contradict our above assumption that in the neighbourhood of the NI phase transition $\beta(T)$ would present a constant profile, their accentuated increasing/decreasing behaviour at NI region indicates that they must be taken as physically unacceptable. Furthermore, if we assume that the result given in Equation (2) is true, we would have that $\beta(T)$ would be approximately constant in the interval of at least 1 K below the T_M , a result that would be easily detectable in the experimental data. None of the concave/convex curves present this behaviour, only the curve that makes the transition from the concave to the convex behaviour presents the correct behaviour at the critical region.

As a byproduct of this criterion we find the value of $\beta(T)$, as at the critical region we have that $\beta \approx 0.25$, this would be the value of $\beta(T)$ for all T .

Nowhere in our calculations have we used this value, it arises here naturally and agrees with one of the values that disputes the location of the critical value of β . The constancy of $\beta(T)$ is especially welcome because it explains the global corresponding states profile that have been found in the order parameter of the nematic phase.

The above result is valid for the compound 7CB. Of course, we can always ask, is it valid for another

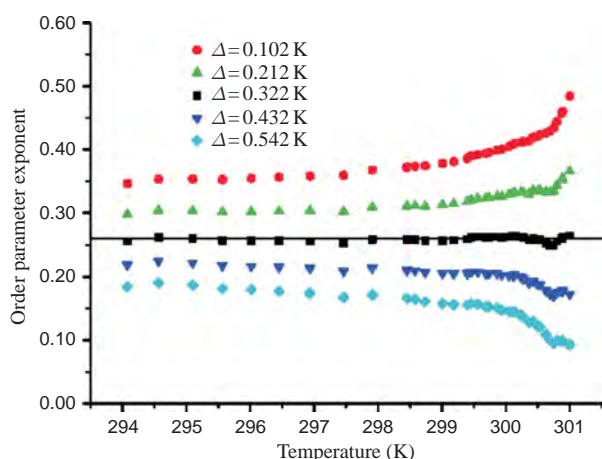


Figure 4. The same kind of curve as in Figure 3, but here we have used the data measured by Chirtoc *et al.* [6] for the birefringence of the 6CB (colour version online).

compound? Figure 4 shows the results for the 6CB, the similarity is complete, reinforcing our previous reasoning. For 6CB we have found that the parameters of the β curve are given by $\Delta = 0.322$ K and $\beta = 0.26$.

Let us assume that all $\beta(T_i)$ are independent measurements of a unique β , so that we can take the mean value of the $\beta(T_i)$ points obtaining the $\bar{\beta}$. From the statistical fundamentals, if the $\beta(T_i)$ values fluctuate randomly around this mean value $\bar{\beta}$, then their distribution must satisfy: (a) the sum of the residuals has to be identically zero; and (b) 99.7% of the $\beta(T_i)$ values must be in the interval defined by $\bar{\beta} \pm 3\sigma$, where σ is the standard deviation of the $\beta(T_i)$ values. We had calculated σ values obtaining $\sigma = 0.0098$ for the 7CB data and $\sigma = 0.0040$ for the 6CB data. In Figure 5 we show the final result for the $\beta(T_i)$ points for 6CB and 7CB and their corresponding $\bar{\beta} \pm 3\sigma$ lines. As these values have been obtained taking into account all data points, in the entire range of the nematic phase, we conclude that the small values of σ are a decisive signal of the consistence of our proposition: $\beta(T)$ is the same constant along the entire range of the phase. Furthermore, using these standard deviations we can see that, in fact, all measured $\beta(T_i)$ are in the interval defined by $\bar{\beta} \pm 3\sigma$, evidencing the good agreement between the $\beta(T_i)$ values. Of course, even more important is the complete agreement between the values obtained with the data of both compounds.

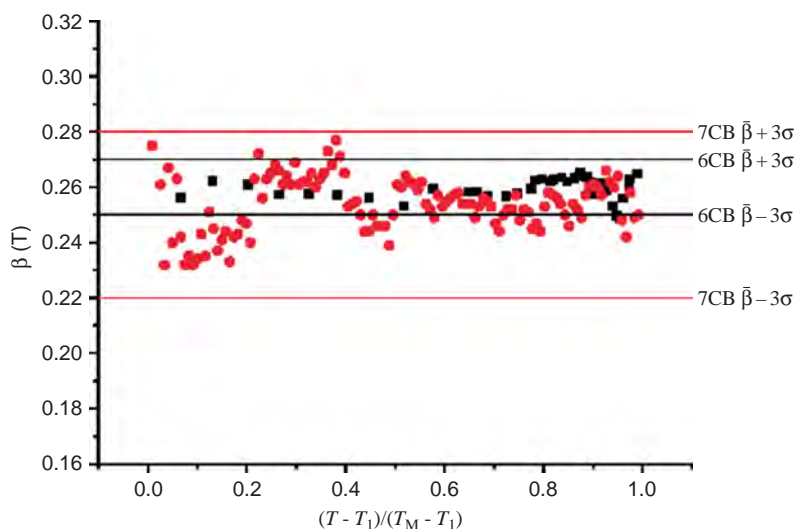


Figure 5. We have shown here the set of points corresponding to the calculated $\beta(T_i)$ for 7CB and 6CB and their corresponding $\bar{\beta} \pm 3\sigma$ lines. The values of $\bar{\beta}$ are, respectively, $\bar{\beta} = 0.25$ and $\bar{\beta} = 0.26$, the corresponding standard deviations are $\sigma = 0.0098$ and $\sigma = 0.0040$. All measured $\beta(T_i)$ points are in the interval defined by $\bar{\beta} \pm 3\sigma$, evidencing the good agreement between the $\beta(T_i)$ values. As these values have been obtained taking into account all data points, in the entire range of the nematic phase, we conclude that the small values of σ are a decisive signal of the consistence of our proposition: $\beta(T)$ is the same constant along the entire range of the phase. Of course, equally important is the complete agreement between the values obtained with the data of both compounds (colour version online).

5. Final remarks and conclusion

In this work, we have studied the application of Equation (1) to the description of the order parameter of the nematic liquid crystal phase; our aim was the determination of the behaviour of $\beta(T)$ along the entire range of the phase. We developed an algorithm to calculate $\beta(T)$ outside the region of the NI phase transition and constructed a set of curves that depends on the value of Δ , defined in Equation (4). We have chosen the parameter Δ in such a way that the corresponding curve $\beta(T)$ matches with the constancy of the critical exponent at the NI phase transition region. The importance of this study relies in its conclusion; the nematic phase has the same and constant exponent along its entire range, $\beta(T) = 0.25$ for all T . This result points to a new fundamental question, why is $\beta(T)$ constant along the entire range of the nematic phase? Why is it the same for all compounds, revealing a pattern that seems to be an intrinsic characteristic of this phase? We do not know these answers yet, these questions will be added to the endless puzzle of the nematic phase.

Acknowledgements

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

References

- [1] Reinitzer, F. *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421–441.
- [2] de Gennes, P.G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed.; Clarendon Press: Oxford, 1993.
- [3] Singh, R.C.; Singh, B.M.; Ram, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 115101.
- [4] Singh, R.C. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, 19, 376101.
- [5] Mukherjee, P.K. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, 10, 9191–9205.
- [6] Chirtoc, I.; Chirtoc, M.; Glorieux, C.; Thoen, J. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 229–240.
- [7] Keyes, P.H. *Phys. Lett. A* **1978**, 67, 132–134.
- [8] Keyes, P.H.; Shane, J.R. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 722–725.
- [9] Stinson, T.W.; Litster, J.D. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 25, 503–506.
- [10] Litster, J.D.; Stinson, T.W. *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 996–997.
- [11] Zink, H.; de Jeu, W.H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 124, 287–304.
- [12] Van Roie, B.; Leys, J.; Denolf, K.; Glorieux, C.; Pitsi, G.; Thoen, J. *Phys. Rev. E* **2005**, 72, 041702.
- [13] Anisimov, M.A.; Garber, S.R.; Esipov, V.S.; Mammitskii, V.M.; Ovodov, G.I.; Smolenko, L.A.; Sorkin, E.L. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1977**, 72, 1983–1993. (*Sov. Phys. JETP* **1977**, 45, 1042–1047.)
- [14] Luijten, E.; Blöte, H.W.J.; Binder, K. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 561–564.
- [15] Chen, Z.Y.; Abbaci, A.; Tang, S.; Sengers, J.V. *Phys. Rev. A* **1990**, 42, 4470–4484.
- [16] Anisimov, M.A.; Povodyrev, A.A.; Kulikov, V.D.; Sengers, J.V. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 3146–3149.
- [17] Maier, W.; Saupe, A. *Z. Naturforsch. A* **1958**, 13, 564–570; **1959**, 14, 882–900; **1960**, 15, 287–292.
- [18] Haller, I. *Prog. Solid State Chem.* **1975**, 10, 103–118.
- [19] Rosenblatt, C. *Phys. Rev. A* **1983**, 27, 1234–1236.
- [20] Thoen, J. In *Phase Transitions in Liquid Crystals*; Martellucci, S., Chester, A.N., Eds.; Plenum Press: New York, 1992; pp 155–174.
- [21] Simões, M.; Simeão, D.S.; Domiciano, S.M.; de Campos, A. *Phys. Lett. A* **2008**, 372, 5346–5351.
- [22] Simões, M.; Simeão, D.S.; de Campos, A.; Palangana, A.J. *Phil. Mag.* **2007**, 87, 5237–5247.
- [23] Simões, M.; Simeão, D.S. *Phys. Rev. E* **2006**, 74, 051701.
- [24] Chaikin, P.M.; Lubensky, T.C. *Principles of Condensed Matter Physics*; Cambridge University Press: Cambridge, 1995.
- [25] Marinelli, M.; Mercuri, F. *Phys. Rev. E* **2000**, 61, 1616–1621.
- [26] Wu, S.-T.; Wu, C.-S. *Phys. Rev. A* **1990**, 42, 2219–2227.
- [27] Buka, A.; de Jeu, W.H. *J. Physique* **1982**, 43, 361–367.
- [28] Ratna, B.R.; Shashidhar, R. *Pramana* **1976**, 6, 278–283.
- [29] Karat, P.P.; Madhusudana, N.V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 36, 51–64.
- [30] Szczucinski, T.; Dabrowski, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 88, 55–64.
- [31] Schad, Hp.; Baur, G.; Meier, G. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 3174–3181.
- [32] Pohl, L.; Eidenschink, R.; Krause, G.; Erdmann, D. *Phys. Lett. A* **1977**, 60, 421–423.
- [33] Jen, S.; Clark, N.A.; Pershan, P.S.; Priestley, E.B. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4635–4661.
- [34] Rondeau, R.E.; Berwick, M.A.; Steppell, R.N.; Serve, M.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 294, 1096–1102.
- [35] de Jeu, W.H.; Claassen, W.A.P.; Spruijt, A.M.J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 37, 269–280.
- [36] de Jeu, W.H.; Bordewijk, P. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 109–115.
- [37] Arnold, H. *Z. Phys. Chem.* **1964**, 226, 146–156.



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-cyclohexanephenyl	[17,18,22,23]
ROCM7037	4-(5-heptyl-pyrimidin-2-yl)-benzotrile	[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 S-(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-cyclohexanephenyl	[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	Lytotropic 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 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

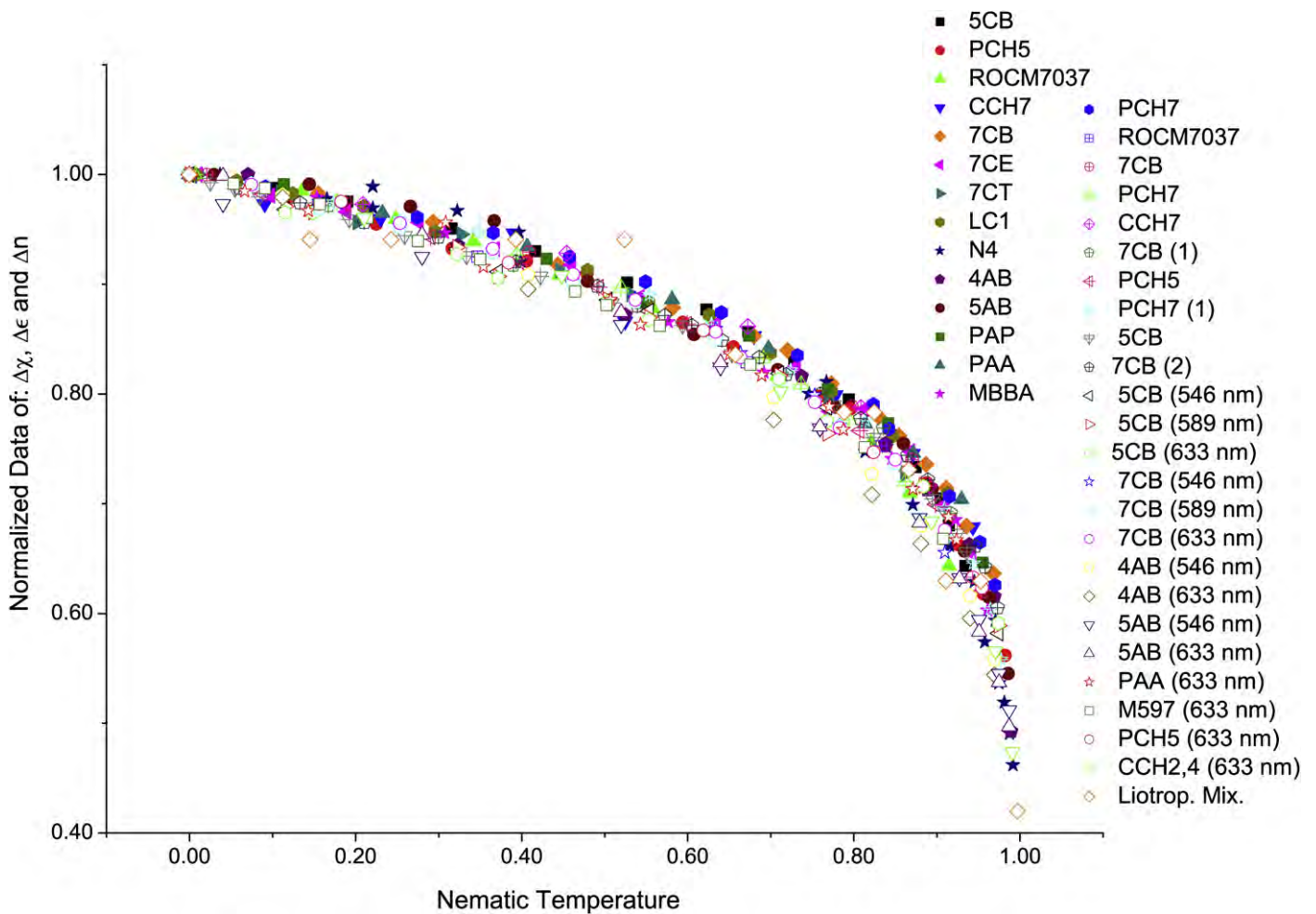


Fig. 1. Superposition of the experimental data of magnetic susceptibility anisotropy ($\Delta\chi$), electric permittivity anisotropy ($\Delta\epsilon$) and birefringence (Δn). At this figure one can see that, among the precision afforded by the experimental data, all these physical quantities present 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,

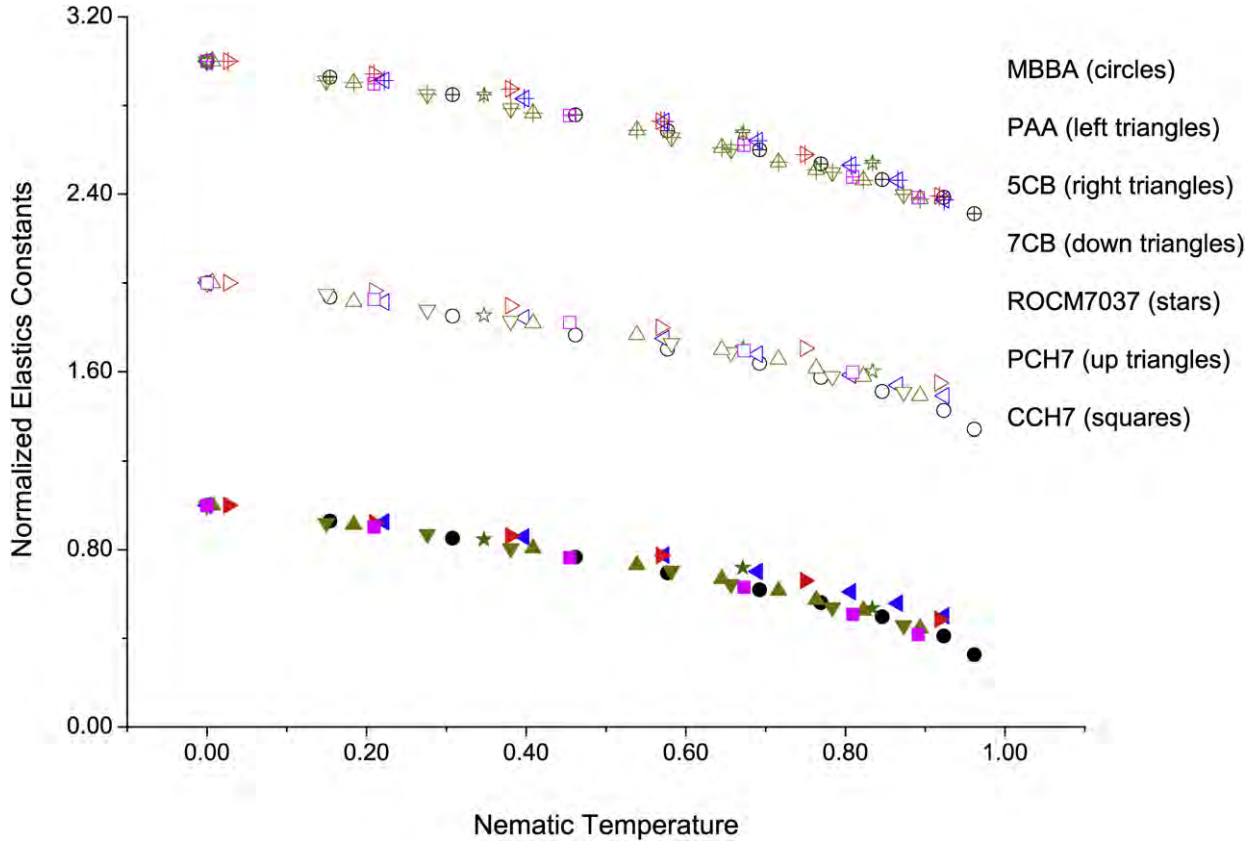


Fig. 2. This figure shows the coalescence of the experimental data of the elastic constants along characteristics and universal curves. As happened with the data of the scalar order parameter, Fig. 1, the universal behavior covers the entire nematic phase. Solid, open and symbols with a cross inside 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.

$$\langle Q_{ij}(\vec{n}) \rangle = S Q_{ij}(\vec{n}), \quad (8)$$

where

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

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;

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

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],

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

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

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

where

$$e = 1 - \frac{b^2}{a^2} \quad (13)$$

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:

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

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].

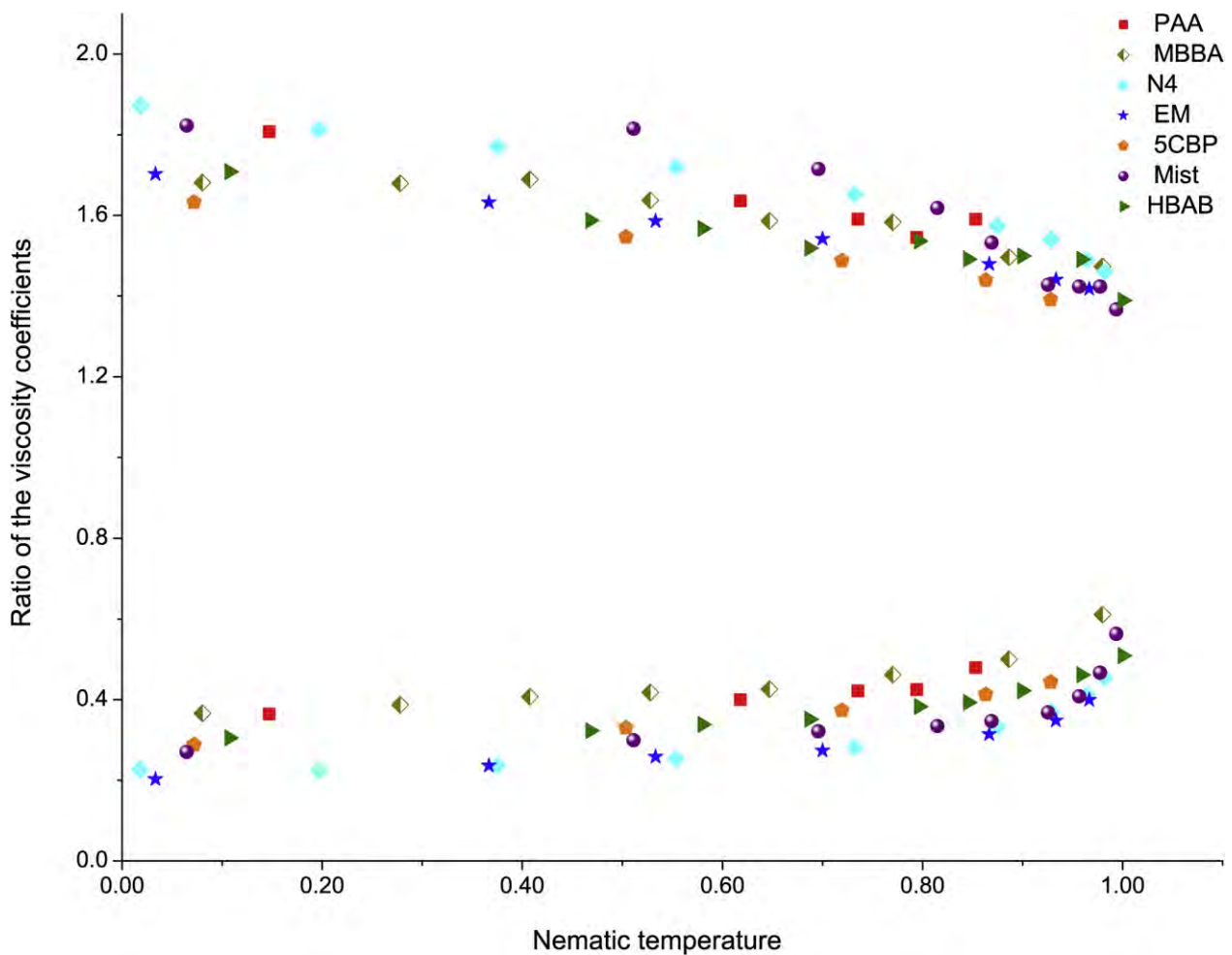


Fig. 3. Ratios between the Miesowicz's coefficients, η_3/η_1 and η_3/η_2 . In the upper half of the picture appears the data corresponding to the ratio η_3/η_2 and at the lower half appears the data of η_3/η_1 . The experimental data corresponding to each one of these ratios stay distributed along very 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. Knepppe, 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. Gähwiller, *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.