



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RICARDO ALEXANDRE AMARAL

UNIVERSALIDADE DA FASE ESMÉTICA

RICARDO ALEXANDRE AMARAL

UNIVERSALIDADE DA FASE ESMÉTICA

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

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho.

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Amaral, Ricardo Alexandre.

Estudo da Universalidade Esmética / Ricardo Alexandre Amaral. - Londrina, 2016.
129 f. : il.

Orientador: Manuel Simões.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Cristais Líquidos - Tese. 2. Universalidade Esmética - Tese. 3. Campo Médio - Tese. 4. Mecânica Estatística - Tese. I. Simões, Manuel . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

RICARDO ALEXANDRE AMARAL

UNIVERSALIDADE DA FASE ESMÉTICA

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Kleber Eiti Yamaguti
Universidade Federal Tecnológica do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Newller M. Kimura
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Marcio Pazetti
Universidade Federal do Vale do São Francisco –
UNIVASF

Prof. Dr. Wladimir Sérgio Braga
Universidade Federal Tecnológica do Paraná -
UTFPR

Londrina, 12 de dezembro de 2016.

AMARAL, R. A. **Universalidade da Fase Esmética**. 2016. Tese (Doutorado em Física) – Univesidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

Resumo

Ao longo dos últimos anos uma grande quantidade dados experimentais de diferentes fontes vem sendo reunidos e analisados para mostrar que as curvas de parâmetro de ordem dos nemáticos podem ser essencialmente reduzidas a uma única e universal curva de estados correspondentes. Dados experimentais relacionados a um grande conjunto de compostos nemáticos tem sido linearmente reescalados e apontam que todas elas coalescem em uma curva única. O fato inovador acerca dos cristais líquidos nemáticos é que o comportamento universal não é restrito na vizinhança de um ponto crítico, como tipicamente esperado para um fenômeno crítico, mas abrange todo o domínio da fase nemática, isto é da temperatura da transição nemático cristalino até a nemático isotrópico. O objetivo desta tese é estudar os fundamentos da mecânica estatística relacionados a este comportamento universal e mostrar que esta propriedade é uma consequência da parte angular do potencial de interação entre duas partículas que integram um material líquido cristalino. Iremos demonstrar que o comportamento apresentado exhibe evidências que também podem ser encontradas na fase esmética-A.

Palavras-chave: Univesalidade. Cristais líquidos. Anisotropia. Simetria. Mecânica estatística. Campo médio.

AMARAL, R. A. **Universality of the smectic phase**. 2016. Thesis (doctorate in physics)
– Univesidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

Abstract

Along the last years, experimental data of many different sources has been gathered to show that order parameter curves of essentially all nematic liquid crystals compounds can be reduced to a single and universal curve of corresponding states; experimental data of an impressive number of different nematic compounds has been linearly rescaled in such a way that all them coalesced in a single curve. The surprising novelty observed on nematic liquid crystals is that this universal behavior is not restricted to the neighborhoods of a critical region, as it is usually expected from critical phenomena, but it covers the entire domain of the nematic phase, from the nematic isotropic temperature to the nematic crystalline temperature. The aim of this thesis is to study the statistical mechanics fundamentals of this behavior and shown that it is consequence of the universality of the angular part of the potential of the interaction between the particles composing the liquid crystal. We will illustrate this behavior presenting evidences that it can be found on the smectic-A phase.

Key words: University. Liquid Crystals. Liquid Crystals. Anisotropy. Symmetry. Statistical Mechanics. Mean Field Theory. Invariance.

*Este trabalho é dedicado à memória dos meus pais...
Lúcia e Reduzino
Muita, muita saudade!*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof. Manuel pelo aceite, liberdade na escolha dos temas de investigação, paciência e imensa ajuda ao longo destes anos. É imensamente gratificante tê-lo como pai intelectual.

A banca examinadora pelo cuidado na análise do trabalho e principalmente pelas considerações à este propostas.

Ao Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

A meus tios Aparecida, Benedita e Benedito, por incontáveis fatores que se estendem do teto ao cuidado com a preparação da comida, que conta com lasanha de beringela e strognoff de palmito no cardápio.

A minhas sobrinhas: Taynan, Lara, Nicole, Amanda e Fernanda, por toda esperança e felicidade que irradia delas.

Aos Professores Jair Scarmínio e Sérgio Carias de Oliveira pelas cartas de recomendação.

Aos colegas do grupo de pesquisa em Cristais Líquidos da Uel: David, Kleber, Rafael, Sandra, Fernando, Wyllian, Ricardo Gobato e Andrezza.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina pela infraestrutura, organização e constante crescimento, representado pelo Prof. Di Mauro.

A Secretaria de Pós-Graduação do CCE, de modo distinto: Regina, Anderson e Lúcia, devido a atenção, orientação e empenho diante de todas as pendências acadêmico burocráticas.

Aos amigos da pós notadamente: Maurício, Luna, Nagata, Patrocínio, Luis Gustavo, Luiz Tiritan e Renatão.

A minha turma de graduação do Bacharelado, fundamentalmente: Daniel, Fernando, Jú, Lucas, Rafael Cidão e Gustavo Sabará.

Aos meus eternos chapas da Licenciatura, sinuca e Rock Ball: Samuel e Bruno.

Aos companheiros da Ufpr de Cornélio Procópio, pela experiência na docência no ensino superior: Cássio, Fernando, Carla, Vagner, Tiago, Ronaldo, Ricardo Mello, Ricardo Gotardo, Ivo e Poderoso.

Aos amigos irmãos da Serra do Mirador: Thiago, Faguinho, Paulinho, Thiaguinho e Fernando por estarem de algum modo sempre comigo.

Aos kenshi do Shorinji Kempo Londrina, onde aprendi a definição de técnica, em suma Sensei Salvador(in memorian) e Sensei Antônio.

Aos Aikidokas do Aikido Shihan Kawai de Londrina, que me trouxeram a definição de ordem, rotina e repetição, simbolizados pelo Sensei: Tobias.

Aos *brothers* do Jiu: Sensei Alêh, Jão, Kaio, Cezinha, Thiago e Everton, por me mostrarem um mundo novo relacionado a técnica.

Os caras da Ong E-lixo, por inconstáveis helps de hardware a baixo custo, nos mais estranhos bugs físicos: Flávio, Carlos e Rafa.

Ao Zé Roberto e ao Carlos da Brasil Linux, meus gurus de Linux, pessoas as quais eu recorro todas as vezes que suicido meu sistema por ficar fuçando demais `sources.list` .

A Rose, minha teacher, pessoa que me ensinou não reclamar de nada e recomeçar sempre que preciso.

Aos demais brothers sem rotulação adequada e que vivem a me ajudar, cobrar, aconselhar, dar bronca, ensinar fazer conta, indicar trabalho, artigos, avisar de concursos e processos seletivos, avisar da rematricula, ampliar minhas habilidades em L^AT_EX e por ai vai: Wagner, Daniele, Sandûrá , Ana Maria, Luis Ricardo, Henrique Brieba e Mitio.

A todos programadores e demais desenvolvedores de Linux e Software Livre. Destacadamente das equipes Debian e Gnu.

Aos criadores do T_EX, L^AT_EX, BiB_tex que tornam o trabalho de escrever mais dinâmico, ágil, lógico e focado no texto em si .

As minhas motocas: *Tati* em função de sua dureza e companheirismo nestes mais de 100.000 km que rodamos juntos; *Thereezaa* devido sua força e estilo.

A meus instrumentos musicais, em especial meu violão, que e é definitivamente meu bom vício, minha calma e meu amigo de todas as horas.

A música: sempre fonte de inspiração, método e linguagem.

Aos músicos que gosto! letristas, cantores e instrumentistas, em função da arte e inspiração que nos proporcionam. De Milton e Lô em *Clube da Esquina* ao Pink Floyd em seu fantástico *The Dark Side of the Moom*. Afinal: "sonhos não envelhecem"!

Aos que me provocaram o hábito da leitura: Ziraldo, Quino e Stan Lee. Particularmente pelo agradável prazer de ler *O menino maluquinho*; o de-

safio de na infância entender as tiras altamente políticas e críticas da *Mafalda e Libertad*; e o deslumbramento de imaginar todo universo Marvel o *Homem Aranha*.

Ao Rogério e a Juliana do Corujão Bebidas pela mais gelada do universo.

Ao Gilbertão e o Vladimir do Copo Sujo pela melhor ambiente da cidade e o melhor repolho chinês que conheço.

Ao Leandro, pela correção final, rapidez, cuidado e eficiência.

Ao Google por suas diversas ferramentas multiplataformas, exemplo: Google Calendar, que me deixou menos desorganizado e perdido no tempo; Google Keep: que permitiu fazer notas: em um incrível patamar de qualidade; Google Academico, serviço que mais me apetece, por: genialmente gerar Bibtex, excelente mecanismo de busca de artigos e por fim fornecer vasta gama de pappers no formato pre-print.

As pessoas que compartilham templates de trabalhos acadêmicos, ou pequenas rotinas em \LaTeX . Do orange-book a modelos de tese atuais e metamórficas normas abnt.

Aos meus alunos! Do Olavo Garcia à UTFPR.

De forma mais que especial a minha namorada *Lena* pela compreensão, carinho, cuidado e apoio ao longo de todos anos.

A todos meu agradecimento em razão do meu desmedido aprendizado junto de vocês, que resulta ao longo da vida no que eu sou ou faço, estão todos no meu coração preto, peludo e gosmento. Bem *domo arigato gozaimashita* .

Universalidade da Fase Esmética

1	Introdução	1
2	Cristais Líquidos	4
3	Cristais Líquidos	9
3.1	Breve Histórico	9
3.2	Classes de Cristais Líquidos	12
3.3	Cristais Líquidos Termotrópicos	15
3.4	Cristais Líquidos Liotrópicos	17
3.5	Principais Mesofases	17
3.5.1	Mesofase Nemática	17
3.5.2	Mesofase Esmética	21
3.5.3	Mesofase Quirais	23
4	Cristais Líquidos Nemáticos e A Universalidade Nemática	25
4.1	Características Básicas das Fases Nemáticas	25
4.1.1	Polimorfismo	25
4.1.2	Mesofases Nemáticas Liotrópicas	26
4.2	Mesofases Termotrópicas	26
4.3	Universalidade Nemática	27
4.4	Fundamentos Teóricos da Universalidade Nemática	30
5	Parâmetro de Ordem	33
5.1	Definição de Parâmetro de Ordem Microscópico	34
5.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	37
5.3	Conexão Entre os Parâmetros de Ordem Microscópico e Macroscópico	39

6	Cristais Líquidos Esméticos	41
6.1	Fases Esméticas	42
7	Modelos Teóricos e o Trabalho de McMillan	45
7.1	Tipos de Transição de Fase	46
7.2	Teoria de Campo Médio e Parâmetro de Ordem da Fase Esmética-A	48
7.3	Teoria de McMillan	50
7.4	Descrição de McMillan e a Teoria de Landau	57
7.5	Teoria de Landau	60
7.6	Aplicação do Parâmetro de Ordem Microscópico a Transição Nemático-Esmético-A	62
8	Universalidade Esmética	68
8.1	Extensão da Universalidade em Cristais Líquidos	69
8.2	Reescala de Temperatura de uma Mesofase	73
8.3	Análise de Dados Experimentais	74
9	Conclusões e Considerações Finais	78
	Referências	81
	APÊNDICES	89
	A Tabelas	89
	B Trabalho Publicado	92

Lista de Figuras

2.1	Representação das Mesofases Líquido Cristalinas em função da temperatura. Note as mesofases (b) estão fortemente condicionadas a ação da temperatura e compreendidas entre os estados sólido (a) cristalino e líquido isotrópico (c).	5
3.1	Representação da Estrutura Molecular do Benzoato de Colesterina em duas dimensões (Jmol).	10
3.2	Representação da Estrutura Molecular do Benzoato de Colesterina em três dimensões (Jmol).	11
3.3	Representação microscópica de uma amostra de água (Jmol).	12
3.4	Representação esquemática do gelo à nível molecular. O esquema foi girado até uma posição onde a estruturação do sistema pudesse ser facilmente perceptível (Jmol).	13
3.5	Esquema do arranjo molecular da camada fosfolipídica da membrana plasmática em meio aquoso. Note estão esquematizadas a estrutura formada pelos grãos das moléculas fosfolipídicas, as moléculas de água do meio externo, e a estrutura de transporte através da membrana; nas cores fictícias de cinza, vermelho e azul, respectivamente (Jmol).	14
3.6	Esquema simplificado do arranjo molecular da camada fosfolipídica da membrana plasmática. Em (A) é mostrado que não há transporte através da membrana, pois as estruturas de transporte não estão alinhadas. Já em (B) a membrana está permeável pois suas estruturas de transporte organizaram-se formando um duto.	15
3.7	Representação planar A e tridimensional B para a molécula de mcb, respectivamente. No esquema espacial foi utilizando uma caixa limitante para melhor expor a tridimensionalidade da molécula (Jmol).	16

3.8	Esquema da organização planar e espacial da molécula de Hemt, partes A e B, respectivamente (Jmol).	17
3.9	Diagrama que representa em destaque um pequena porção de uma tela de cristal líquido , exemplo um pixel, e evidência seu modo de funcionamento básico. Perceba que a amostra de material líquido cristalino apresenta uma torção como resposta a ação de um campo eletromagnético entre dois polarizadores, os quais funcionam em baixa tensão.	18
3.10	Aproximações geométricas para os grãos calamíticos e discóticos. .	19
3.11	Representação de macroestruturas formadas de moléculas líquido cristalinas liotrópicas. Na figura estão esquematizados a) Molécula liotrópica genérica, sendo que a parte rachurada desta representação está associada a parte de domínio polar, logo a outra extremidade em formato de linha tem caráter apolar; b) Estruturação micelar em água (polar); c) Micela reversa em meio apolar; d) Arranjo lamelar em bicamada, como observado em membranas celulares.	19
3.12	Representação de moléculas nemáticas termotrópicas uniaxiais e biaxiais. A molécula A é calamítica, enquanto B tem o formato de uma caixa retangular. Note que o número de direções não simétricas do diretor implica na alteração na geometria da grão. Em A é esquematizado a geometria do nemático uniaxial. Por sua vez em B é mostrado a forma grão nemático biaxial. Por fim C e D assinalam a quantidade de eixos ópticos de cada representação. .	20
3.13	Representação das mesofases nemáticas uniaxiais. Note que os grãos apresentam apenas a ordem orientacional, sem formação de camadas ou quiralidade. Em a) o diagrama mostra a mesofase nemática calamítica, na qual os grãos nemáticos que tem formato de esferoide prolato; a figura b) é ilustrada a mesofase discótica onde os grãos moleculares tem a geometria de esferoide oblato.	21
3.14	Esquema das mesofases esmélicas. A imagem-3.14-A mostra mostra esmélica-A, de outro modo a figura-3.14-B mostra a fase esmélica-C.	22

3.15	Representação comumente associada a mesofases que apresentam quiralidade. A figura mostra: a) um mesoestado calamítico colestérico b) ilustra a mesofase esmética C quiral, denotada por S_C^*	23
4.1	Representação do caráter universal da birrefringência associada a um grande conjunto de materiais líquido cristalinos, medidas por diferentes autores, e que foram re-escalados segundo utilizando o conceito de temperatura nemática.	28
5.1	Representação de um sistema nemático microscópico e do sistema de coordenadas adotado para o cálculo do parâmetro de ordem microscópico. Também são mostradas a direção do diretor (\hat{n}), e as simetrias de rotação do grão com relação ao diretor ($-\hat{n} = \hat{n}$) e em torno desta direção.	35
5.2	Plote dos Polinômios de Legendre, também conhecidos como Funções de Legendre, Coeficientes de Legendre , ou ainda Harmônicos Esféricos para $l = 1, 2, \dots, 5$. Note que para l par temos funções pares, enquanto para l ímpar temos funções ímpares.	36
6.1	Esquema relacionado aos esméticos do tipo A e C. A figuras-a e b representam as fases esmética A e C, respectivamente.	42
6.2	Representação estrutural das principais mesofases esméticas. Em a) mesofase emética-A ; b) mesofase esmética-B e c) mesofase esmética-C	44
8.1	Curva do comportamento global do parâmetro de ordem nemático, mostrado pela anisotropia da susceptibilidade magnética em função escala de temperatura normalizada, para um conjunto de compostos nemáticos, organizados na tabelaA.1. Note que $\tau = 0$ representa a transição nemático-cristalino.	75
8.2	Curva do comportamento global do parâmetro de ordem nemático, mostrado em função da birrefringência versus a escala de temperatura normalizada, para um conjunto de compostos, organizados na tabelaA.1. Note que $\tau = 0$ representa a temperatura de transição nemático-cristalino.	76

8.3 Comportamento global do parâmetro de ordem escalar ao longo da fases esmética-A e nemática, mostrados em função τ . Note que a $-1 \leq \tau_A \leq 0$ e $0 \leq \tau_N \leq 1$ são os intervalos de temperatura esmética e nemática respectivamente. 77

A ciência é uma irmã caçula (talvez bastarda) da arte.

Cesar Lattes

Capítulo 1

Introdução

Trabalhos recentes^[1-3] analisam um grande conjunto de dados experimentais relacionados a cristais líquidos nemáticos obtidos de diferentes autores na literatura e apontam que as curvas do parâmetro de ordem dos cristais líquidos nemáticos podem ser, em suma, ajustadas por uma única e universal curva de estados correspondentes^[4].

Especificamente, dados experimentais relacionados a uma vasta classe de compostos nemáticos têm sido examinados e rearranjados em uma escala nemática de temperatura, que a princípio permite a comparação direta entre fases nemáticas distintas que na maioria das vezes não coexistem em um mesmo intervalo de temperatura.

O fato é que quando as curvas experimentais as quais descrevem as propriedades dos cristais líquidos nemáticos são ajustados em uma nova parametrização chamada *escala nemática de temperatura* todas elas se tornam única curva, indiscernível dentro do erro experimental^[5-7].

De forma interessante o comportamento universal das fases nemáticas não é restrito a vizinhança de um ponto crítico, analogamente abordagem dos modelos de *fenômenos críticos*, mas abrange todo o domínio da fase nemática, assim desde a temperatura da transição nemático cristalino até a nemático isotrópico^[8].

Imediatamente o objetivo desta tese é investigar o comportamento universal dos cristais líquidos nemáticos via fundamentos da mecânica estatística clássica^[9-11] e mostrar que a universalidade pode ser entendida como uma consequência da parte angular do potencial de interação entre duas partículas

que constituem um material líquido cristalino e por fim testar esta proposta para um campo novo: conjecturar se o comportamento universal associado a cristais líquidos nemáticos também pode ser encontradas na fase esmética-A.

Segue que a presente tese se organiza em capítulos que se estruturam do seguinte modo:

- Capítulo-II faz uma apresentação do conceito de cristal líquido, importância, principais tipos, simetrias associadas, fenomenologia básica, influência de variáveis de controle: como pressão, concentração e temperatura e o parâmetro de ordem.
- Capítulo-III comenta o histórico associado aos materiais líquido cristalinos, assim como detalha os principais tipos de mesofases líquido cristalinas, por sua vez estratificadas em função das anisotropias e a parametrização.
- Capítulo-IV põe em pauta influência da geometria e simetrias de um sistema nemático para embasar a investigação quanto à universalidade apresentada por esta classe de materiais líquido cristalinos.
- Capítulo-V expõe o conceito de parâmetro de ordem, sua multiplicidade quanto a forma matemática, e sua importância na quantificação do grau de organização de um sistema microscópico, que por sua vez auxilia na caracterização da fenomenologia das mesofases e transições de fases.
- Capítulo-VI discute os cristais líquidos esméticos, suas simetrias básicas e a representação de um sistema esmético microscópico baseado justamente no modo de empacotamento das moléculas líquido cristalinas, ou no parâmetro de ordem do mesoestado esmético.
- Capítulo-VII o conceito de campo médio é aplicado para a descrição de mesoestados líquido cristalinos e suas transições. Fundamentado nos trabalhos de McMillan^[12-16] detalha o desenvolvimento estatístico e uma rica modelagem que conduz um conjunto de parâmetros que descrevem e conectam os sistemas líquido cristalino microscópicos com suas propriedades macroscópicas.
- Capítulo-VIII utiliza de todo o subsídio teórico apresentado ao longo dos demais capítulos e propõe argumentos teóricos que justificam a universalidade esmética, adotando um potencial que caracterize a simetria do sistema,

que pode ser separado em variáveis e que por fim, se torne universal quando for imposto uma reescala da parametrização e que ao todo resulta no artigo diretamente relacionado a tese^[17].

- Capítulo-IX faz uma análise do objetivo inicialmente lançado, da metodologia e resultados, como também passos para trabalhos subsequentemente relacionados ao tema da presente tese.

Capítulo 2

Cristais Líquidos

Caracterizados por exibirem ordem molecular e fluidez em uma única fase, os sistemas líquido cristalinos apresentam propriedades físicas muito especiais dentro do domínio da matéria condensada, que é o estudo das propriedades físicas associadas aos estados da matéria basicamente limitados entre as formas sólida e líquida. De forma mais técnica, o material em uma fase líquido cristalina se apresenta como um líquido o qual mostra estruturação a nível microscópico o que resulta em propriedades especiais, como a birrefringência que é uma qualidade inerente a amostras de sólidos cristalinos^[18–21].

Por todos estes aspectos, um material líquido cristalino é definido como um líquido que apresenta ordem à nível microscópico. Desta forma, alguns líquidos podem exibir distintos mesoestados de agregação compreendidos entre o líquido isotrópico e o sólido cristalino, classificados pela estrutura microscópica e imediatamente as propriedades macroscópicas intrinsecamente relacionadas^[18].

Logo as simetrias microscópicas associadas aos sistemas líquido cristalinos é que dão origem aos inúmeros tipos de estados intermediários de agregação compreendidos entre o líquido isotrópico e o sólido cristalino. Com isso estes materiais mesoformes¹ apresentam mesofases bastante variadas, pois cada composto líquido cristalino exibe diferentes simetrias no modo de empacotamento dos seus constituintes microscópicos, de onde emerge conseqüentemente as diferentes fases intermediárias e as propriedades destes materiais, fortemente definidas em função da temperatura, figura-2.1.

¹do grego *mesos morphe* : respectivamente relacionada a médio ou intermediário, e forma; que por fim remete um forma que permeia entre dois estados, analogamente segue significação similar para mesoestado e mesofase

Dentre estas propriedades físicas e químicas exóticas destaca-se a birrefringência que remete a diferentes índices de refração para diferentes direções de polarização. Portanto, para um material birrefringente o índice de refração depende da direção analisada, ou seja, há uma anisotropia com relação a refração.

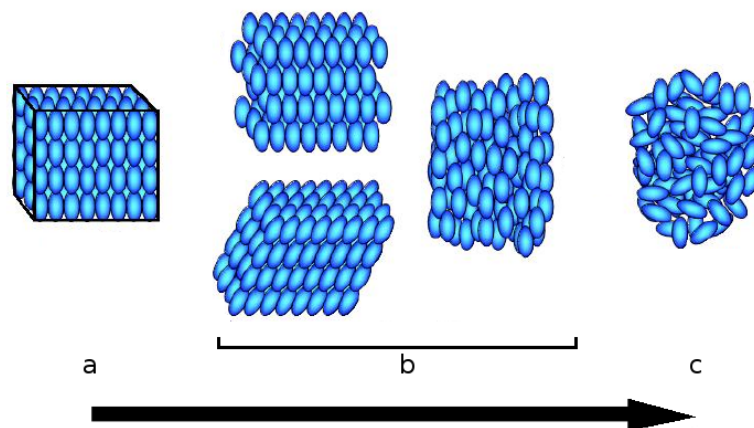


Fig. 2.1 – Representação das Mesofases Líquido Cristalinas em função da temperatura. Note as mesofases (b) estão fortemente condicionadas a ação da temperatura e compreendidas entre os estados sólido (a) cristalino e líquido isotrópico (c).

Desta forma o interesse no estudo de materiais líquido cristalinos é bastante vasto e aborda desde aspectos de física básica como transições de fase, forma de agregação microscópica, natureza dos potenciais interação moleculares, influência da geometria das moléculas líquido cristalinas para natureza dos compostos, empacotamento dos grãos moleculares, topologia, defeitos, etc.

De forma paralela a investigação das propriedades destes fluidos não convencionais é altamente multidisciplinar, pois associa conjuntamente ferramentas de caráter teórico, computacional, experimental. Com isso o estudo dos cristais líquidos auxilia desde a constituição de novos materiais a como também a compreensão do comportamento físico de sistemas de vários corpos, que se abrangem, por exemplo, desde a formação de tecido biológico até aglutinação de matéria em cosmologia.

No ramo de aplicações tecnológicas, os compostos cristais líquidos são imediatamente ligados a construção de *displays*² de componentes eletrônicos, cujo o princípio básico remete a grande sensibilidade dos materiais líquido cristalinos à estímulos externos, exemplo campos eletromagnéticos, pressão, con-

²telas ou mostrados de cristal líquido

centração e temperatura.

Há uma vasta gama de variáveis externas capazes de induzir alterações nas propriedades de um cristal líquido, como temperatura, concentração, pressão e campos eletromagnéticos^{[21], [22]}. Contudo, neste trabalho o foco é descrever materiais líquido cristalinos nos quais a temperatura é quem determina a fase, devido a frequência e importância deste tipo de fases e materiais.

Dado o exposto, é possível identificar uma resposta entre uma amostra de material líquido cristalino em função da modificação de suas propriedades devido à alterações dos parâmetros que está condicionada, exemplo: alteração de textura, frente a variação de temperatura.

É fato que a modificação de variáveis externas sobretudo a temperatura altere as propriedades dos materiais, contudo o aspecto peculiar das substâncias líquido cristalinas é sua rápida sensibilidade a tais fatores, comumente percebida nos leitores digitais a base de material líquido cristalino.

Segue que a discussão relacionada a fenomenologia dos materiais líquido cristalinos recai sobre a conexão macroscópica ou microscópica dos monômeros que formam estes materiais. Isto porque a simetria global exibida pelo sistema líquido cristalino em sua análise microscópica infere nas propriedades físicas macroscópicas deste sistema^[23].

Portanto a rica gama de propriedades associadas as substância líquido cristalinas estão de modo irreduzível condicionadas a natureza anisotrópica dos grãos de material líquido cristalino, caráter que, por sua vez, é comumente destruído através do aumento da temperatura, logo o cristal líquido tende a perder suas características de fluido complexo via aquecimento.

Embarcado pelo raciocínio de descrever os materiais líquido cristalinos e suas propriedades por meio de uma simetria molecular o presente trabalho busca explorar o conceito de universalidade através da contundente conexão entre as propriedades micro e macroscópicas de um cristal líquido, via a representação estatística deste sistema na escala microscópica sua inter-relação para o entendimento macroscópico da amostra estudada.

Consequentemente a presente tese busca analisar o conceito de universalidade para os cristais líquidos, explorando justamente a ligação entre os diferentes estados intermediários de agregação exibidos por estes materiais, suas simetrias, transições de fase e dependência de parâmetros de controle externo^[7,5,6].

Sob o respaldo de um grande número de trabalhos publicados o grupo de Simões, acumulou e analisou um emaranhado de dados experimentais ligados à compostos líquido cristalinos nemáticos, e que apontam para um comportamento fortemente regular das propriedades relacionadas à estes compostos frente a uma adequada escolha da parametrização, definida como escala nemática de temperatura.

Desta forma fundamentados por um número impressionante dados experimentais relacionados a diferentes compostos nemáticos, cuja as propriedades se mostram indistinguíveis quando reparametrizados pela adoção da nova escala de temperatura, Simões e seus colaboradores identificaram um comportamento único, dito universal, via a enorme semelhança das características destes compostos, e indubitavelmente evidenciada pelo plote de curvas experimentais relacionadas as qualidades físicas e químicas destes materiais, que por sua vez se acabam por aglutinar-se em uma curva única ou universal.

Em outras palavras as propriedades relacionadas a um grande grupo de compostos nemáticos gozam de uma enorme reciprocidade quando escritas em uma escala nemática de temperatura, uma vez que conseqüentemente dão origem a curvas experimentais as quais não se pode analisar de modo distinto o comportamento de um dos diferentes tipos de compostos nemáticos analisados, uma vez que aglutinam-se fortemente. Exemplo: a elasticidade de um conjunto de materiais nemáticos, tem um mesmo comportamento quanto examinada em uma escala de temperatura nemática, por sua vez caracterizada por uma curva universal.

A universalidade identificada em tais curvas representa de forma compacta e elegante um comportamento único acerca das qualidades de vários compostos nemáticos analisados ao longo de toda fase, como também permite diretamente comparar estes diferentes compostos, que na maioria das vezes exibem fases nemáticas em intervalos de temperaturas arbitrários.

É demasiadamente importante atentar que a regularidade da parametrização acusa uma correspondência entre as fases nemáticas, assim identificadas como universais. Portanto as diferentes qualidades físico-químicas destas substâncias nemáticas tidas como indistinguíveis, refletem uma mesma fenologia física para estes estados, dentro do erro experimental.

O significado de universalidade, tem um sentido específico ao longo

do presente trabalho o qual converge para a mesma ideia do *princípio dos estados correspondentes* de Guggenheim, que essencialmente trata diferentes gases sob uma mesma fenomenologia, via uma sagaz troca de escala das variáveis independentes.

Em meio a esse contexto o objetivo deste trabalho é estudar a extensão do conceito de universalidade para o um outro mesoestado líquido cristalino: o esmétrico. Logo é estruturar conjecturas ou provas que embasem a ampliação do caráter universal já sedimentado para os cristais líquidos nemáticos. A ideia de extensão da universalidade para outros sistemas líquido cristalino é bastante natural, haja visto que é comum o pensar se somente os nemáticos são universais, investigação que ao todo busca respostas sobre se a regularidade universal não é na verdade um adjetivo comum à todos cristais líquidos.

Dentre a vasta quantidade de mesoestados líquido cristalinos, há três grandes classes que são substancialmente importantes para construção de modelos que permitam o entendimento dos cristais líquidos, em ordem crescente de complexidade são elas: nemáticos, esmétricos e colestéricos. Conseqüentemente a escolha dos esmétricos é com base na simplicidade, pois constituem o mesoestado mais simples seguido depois dos nemáticos.

O critério chave que diferencia tais estados é o nível de simetria posicional e orientacional apresentado pelos grãos líquido cristalinos em cada fase. Obviamente diferentes geometrias dos grãos conduzem a uma descrição mais fidedigna, contudo a um custo matemático bastante alto e deste modo não será considerado neste texto. Desta forma, podemos destacar as principais classes e seus aspectos primários com relação a simetria:

- nemáticos: ordenamento apenas orientacional;
- esmétricos: exibem a formação de camadas;
- colestéricos além da constituição de camadas, tais camadas estão sucessivamente torcidas ao longo de uma dada direção.

É importante notar que na descrição de uma dada fase líquido cristalina o conceito de anisotropia é sempre central. A investigação feita na presente tese tem a simetria do sistema líquido cristalino representado por um potencial intermolecular que caracteriza as simetrias relacionadas a fase esmétrica, e via uma abordagem estatística.

Capítulo 3

Cristais Líquidos

O foco presente do trabalho é investigar o caráter universal associado aos cristais líquidos esméticos. E sob esta perspectiva são mostrados pré-requisitos que fundamentem tal debate. Segue que o presente capítulo disserta sobre as propriedades gerais dos cristais líquidos, em especial associados aos conceitos de simetria com as propriedades destes materiais.

Logo é feito um detalhamento dos conceitos ligados ao tema cristais líquidos e, que conseqüentemente ajudam na definição dos conceitos de: mesofase, tipos e classificação das mesofases, características microscópicas e macroscópicas associadas aos mesoestados e os parâmetros externos que condicionam tais estados.

3.1 Breve Histórico

É atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer a descoberta dos cristais líquidos na data de 1888. Reinitzer estudava derivados do colesterol em plantas, e especificamente, ao estudar um composto denominado *benzoato de colesterila* percebeu que esse material tinha pontos distintos de fusão, particularmente apresentava duas formas diferentes ainda dentro da fase líquida^[24]. Por completeza as figuras-3.1 e 3.2 esquematizam a forma molecular do benzoato de colesterila, em duas e três dimensões, feitas utilizando o programa Jmol^[25].

Reinitzer observou que ao longo do aquecimento de um amostra sólida do benzoato de colesterila, ocorria uma transição de sólido para um líquido turvo (de aparência leitosa) em $145,5^{\circ}C$, e posteriormente o material, ainda lí-

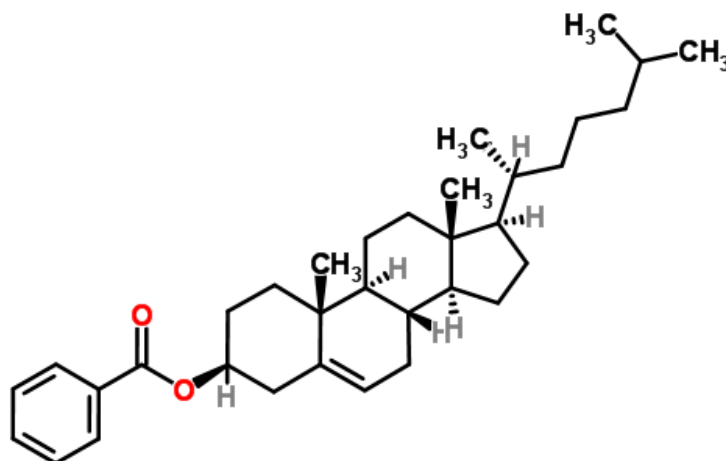


Fig. 3.1 – Representação da Estrutura Molecular do Benzoato de Colesterina em duas dimensões (Jmol).

quido, se distingue novamente tornando-se um líquido transparente em $178,5^{\circ}\text{C}$.

Otto Lehmann, colaborador de Reinitzer, utilizando um microscópio de luz polarizada, notou que o benzoato de colesterila quando líquido turvo apresenta propriedades ópticas anisotrópicas comuns a sólidos cristalinos, enquanto que este composto em sua forma de líquido transparente, se tornava do ponto de vista óptico um líquido comum, assim isotrópico ¹.

Lehmann também observou que outras substâncias como oleato de amônio e *p-azoxi-fenetol* se fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente.

Deste modo, Lehmann deu o nome de cristal líquido aos compostos que tinham essa fase intermediária em seu diagrama de fase. Nomenclatura que foi motivada por acreditar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos era puramente o grau de fluidez.

Modernamente a definição de Cristais Líquidos remete a materiais que apresentam um grau de ordem molecular intermediário, entre as fases sólido cristalino e a líquido isotrópico, o que tecnicamente resume em dizer que um composto líquido cristalino é o que detém um comportamento entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos fluidos isotrópicos^{[26], [27], [21]}.

¹ oposto a anisotrópico; deriva grego, *iso* e *tropos*, que significam igual e maneira, respectivamente; assim denota a qualidade relacionada de alguns meios ou materiais de apresentar propriedades físicas idênticas em todas as direções.

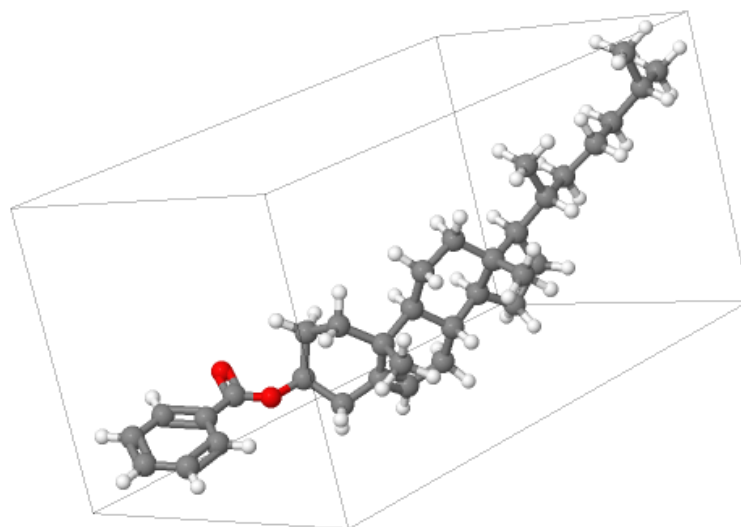


Fig. 3.2 – Representação da Estrutura Molecular do Benzoato de Colesterina em três dimensões (Jmol).

Do ponto de vista microscópico o arranjo das moléculas que formam um líquido comum é homogêneo e isotrópico, o que significa que não se observa nenhum padrão anisotrópico. Conseqüentemente tal distribuição remete a uma configuração que tende a anular as contribuições individuais de cada grão molecular para o sistema da amostra (macroscópico), figura-3.3. Todavia, para uma amostra de gelo as posições dos grãos moleculares são majoritariamente bem definidas, assumindo organização microscópica típica de um material sólido cristalino figura-3.4.

Deste modo os fluidos simples tem isotropia na distribuição de suas moléculas base, o que significa direções e propriedades físicas idênticas para qualquer direção ao longo de uma amostra de fluido comum. Conseqüentemente o aspecto de isotropia de um sistema dita que as equações fenomenológicas associadas devem reproduzir as condições de invariância por rotação e translação, visto que operar desta maneira ao longo de uma amostra isotrópica, resulta no câmbio entre posições e direções por outras idênticas, ou fisicamente indistinguíveis.

Em suma, materiais isotrópicos como líquidos e gases, devem ter em seu formalismo matemático a invariância com relação a operações de translação, rotação e translação mais rotação. Da intersecção entre simetria, vínculos, operações e invariância surge o conceito de grupos^{[28], [29]}.

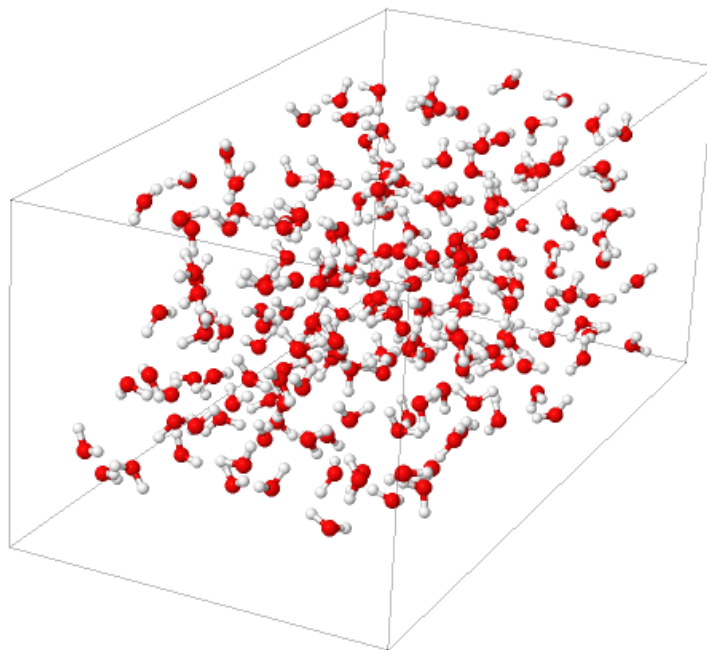


Fig. 3.3 – Representação microscópica de uma amostra de água (Jmol).

3.2 Classes de Cristais Líquidos

Devido a vasta quantidade de compostos que se enquadram na definição de cristais líquidos é importante classificá-los para um melhor entendimento de suas propriedades. Os principais critérios que norteiam a classificação dos compostos líquido cristalinos são o tipo de dependência funcional da fase, exemplo temperatura e concentração; o empacotamento dos monômeros moleculares, caso análogo a formação de camadas moleculares; e por fim a forma geométrica dos grãos moleculares. A partir destes indexadores básicos podemos esquematizar uma conjunto de classes como:

- variável que majoritariamente descreve a fase
 - termotrópicos: a temperatura é o principal fator determinante dos me-soestados
 - liotrópicos: a concentração é a variável que demarca as fases essencial-mente
- empacotamento das moléculas líquido cristalinas
 - nemáticos: apresentam uma regularidade na orientação dos monômeros líquido cristalinos, ordem que não ocorre no âmbito posicional

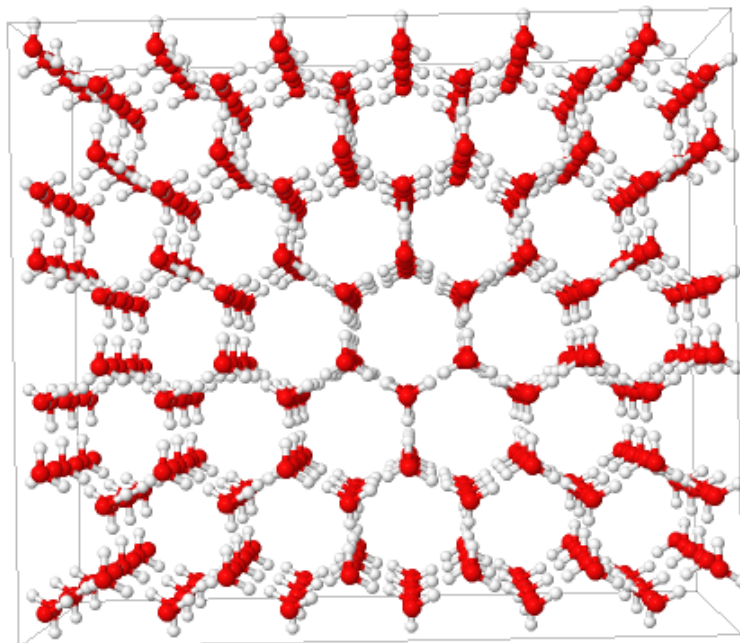


Fig. 3.4 – Representação esquemática do gelo à nível molecular. O esquema foi girado até uma posição onde a estruturação do sistema pudesse ser facilmente perceptível (Jmol).

- esméticos: exibem a formação de camadas de moléculas líquido cristalinas
- colestéricos: mostram conjunto de camadas, gradativamente rotacionadas uma as outras
- geometria dos grãos moleculares
 - calamíticos: esferoides alongados
 - discóticos: esferoides achatados

A classificação apresentada não esgota a quantidade de mesoestados líquido cristalinos típicos^[30]. De outro modo apenas situa os principais tipos de materiais líquido cristalinos frente a grande classe que participam^[18]. Há assim diversas outras ramificações, por exemplo, os compostos cristalinos líquidos discóticos subdividem-se em estruturas hexagonais, retangulares e oblíquos^[31].

Por completeza convém dizer que as classificações básicas apresentadas para as substâncias líquido cristalinas não são em geral mutuamente excludentes, logo significa dizer que é possível ter uma fase líquido cristalina que

associe características como: termotrópica, nemática e calamítica de modo concomitante^[32]. Assim, a incompatibilidade na escolha dos tipos ocorre somente quando temos duas classes altamente distintas, por exemplo: nemáticos e esméuticos, que respectivamente são qualidades conflitantes e assim não acumulativas, pois significam respectivamente a sistemas líquido cristalinos com e sem estrutura laminar.

Muitas das funcionalidades da membrana plasmática, como por exemplo: separação entre o meio intra e extracelular e a seletividade no transporte de proteínas através da membrana são especializações da bicamada fosfolipídica que a tece, que constitui na verdade um cristal líquido liotrópico, pois tais efeitos ocorrem para temperatura praticamente constante, sobretudo nos seres *homeotérmicos*²^[27]. Compare a proximidade das estruturas lamelares mostradas nos diagramas das figuras-3.10-C e 3.6. A figura-3.5 representa o esquema para a bicamada de fosfolipídeos que forma as membranas celulares.

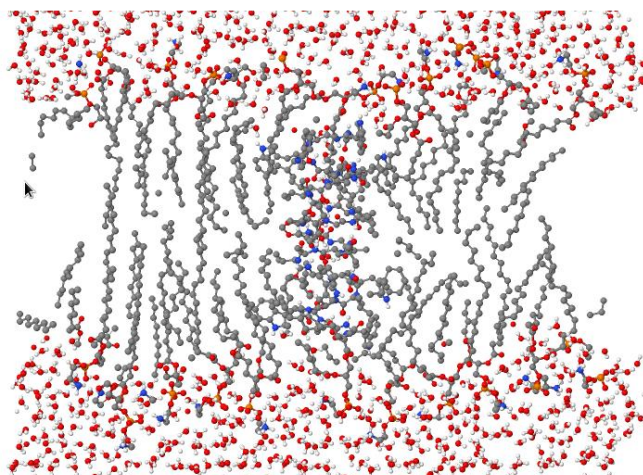


Fig. 3.5 – Esquema do arranjo molecular da camada fosfolipídica da membrana plasmática em meio aquoso. Note estão esquematizadas a estrutura formada pelos grãos das moléculas fosfolipídicas, as moléculas de água do meio externo, e a estrutura de transporte através da membrana; nas cores fictícias de cinza, vermelho e azul, respectivamente (Jmol).

A figura-3.6, fonte: <https://www.researchgate.net/figure/777...-1-Gramicidin-c-as-molecular-force-transduce>, rearranja de forma mais simplificada o esquema da membrana celular, e destaca as propriedades de sepa-

²também denominada de endotermia, é a faculdade de alguns animais de manter sua temperatura corpórea relativamente constante

ração e transporte desta estrutura. Note que nesta figura foram representadas somente as moléculas fosfolipídicas, para aumentar a clareza do principal processo de transporte ao longo da membrana.

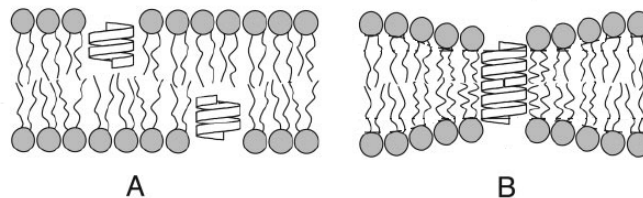


Fig. 3.6 – Esquema simplificado do arranjo molecular da camada fosfolipídica da membrana plasmática. Em (A) é mostrado que não há transporte através da membrana, pois as estruturas de transporte não estão alinhadas. Já em (B) a membrana está permeável pois suas estruturas de transporte organizaram-se formando um duto.

3.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos tem o ordenamento microscópico diretamente ligado à temperatura, que emerge como o principal parâmetro de definição da fase. Ao longo do presente texto, iremos analisar um potencial efetivo, sobretudo no capítulo-7, o qual trata as simetrias das fases estudadas via uma dependência modelada apenas da temperatura, que por sua vez será importante na parametrização e modelagem das equações.

É importante perceber que o fato da temperatura majoritariamente contribuir para determinação das fases termotrópicas, não exclui a ligação de outras variáveis para constituição das mesofases termotrópicas, a exemplo: pressão. Apenas é comumente esperado que os termotrópicos tenham um bom ajuste de sua fenomenologia via uma parametrização onde as mesofases sejam primordialmente em função da temperatura. Em outras palavras, a anisotropia relacionada as fases termotrópicas, isto é o ordenamento posicional e orientacional deve ser principalmente modificada pela ação da temperatura e em segundo plano por variáveis a ligadas a temperatura, como pressão.

De forma geral, os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por moléculas orgânicas, que exibem que diversas formas moleculares e, consequentemente são interpretadas segundo uma geometria simplificada, a qual aproxima o formato desses grãos elipsoides ou discos basicamente. Tais compostos podem

ainda ser substâncias puras ou misturas, com uma geometria molecular esférica, que por sua vez podem ser alongadas ou achatadas, como no caso da estrutura molecular básica dos materiais mCB e HETm, respectivamente .

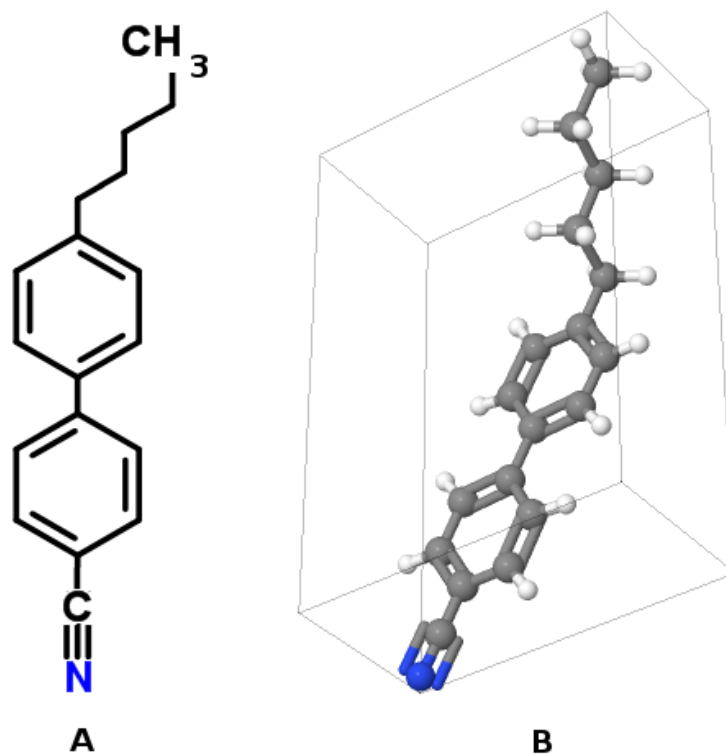


Fig. 3.7 – Representação planar A e tridimensional B para a molécula de mcb, respectivamente. No esquema espacial foi utilizando uma caixa limitante para melhor expor a tridimensionalidade da molécula (Jmol).

O efeito esquematizado na figura-3.9 é denominado *twisted nematic*³, e é caracterizado basicamente por uma rápida uma torção do diretor, de acordo com o campo externo experimentado pelas moléculas líquido cristalinas e condicionado pelo dispositivo, o que parametriza o percentual de transmissão de luz ao longo do dispositivo, pontos P1 e P2, e resulta em uma gradual qualidade entre claro e escuro.

Logo a série de compostos líquido cristalinos denominada *mCB*, figura-3.7 é calamítico uma vez que tem uma geometrização próxima a um esferoide alongado, 3.10-a De outro lado os compostos líquido cristalinos que constituem a série *HETm* são achatadas e interpretadas portanto como discóticas, devido a similaridade entre suas formas, esquematizadas nas figuras-3.8 e 3.10-b.

³Twisted, deriva de twist e que quer dizer torcido

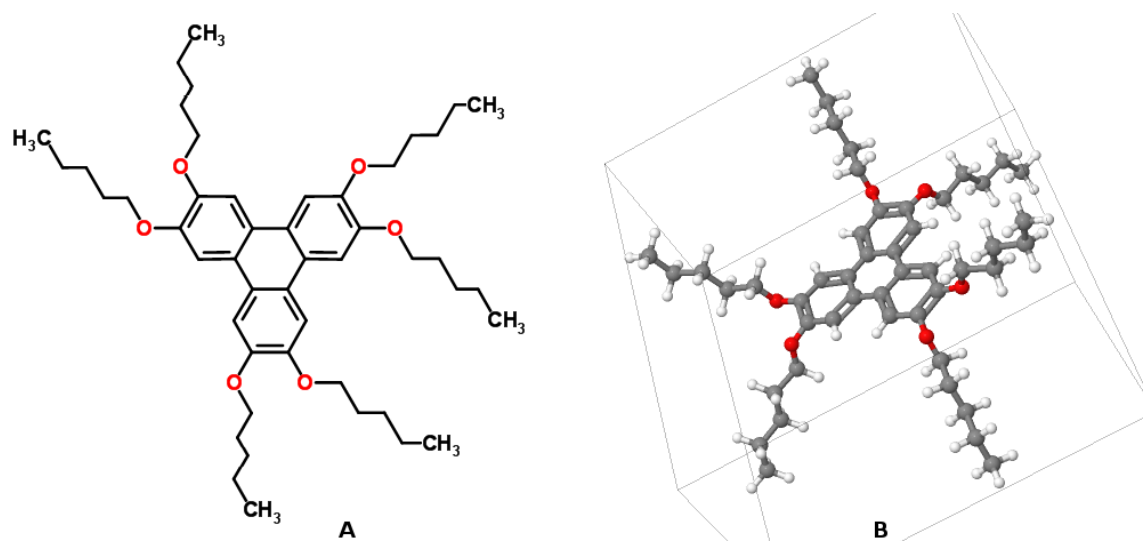


Fig. 3.8 – Esquema da organização planar e espacial da molécula de Hemt, partes A e B, respectivamente (Jmol).

3.4 Cristais Líquidos Liotrópicos

A figura-3.11, mostra esquematicamente algumas das superestruturas formadas por moléculas anfifílicas diluídas em meios polar e apolar. Os cristais líquidos liotrópicos são sistemas coloidais⁴ e assim comumente sua constituição imputa a associação de uma molécula anfifílica, isto é que tem parte hidrofílica e hidrofóbica, e um solvente polar ou mesmo apolar.

Deste modo os liotrópicos podem ser entendidos como misturas heterogêneas formadas de duas quantidades básicas, que quando dispersas em um solvente, e sobre adequadas condições de concentração e temperatura, tendem a formar grandes estruturas como: micelas, lamelas e tubos. É seminal atentar que o formato das superestruturas liotrópicas impacta as características globais do composto líquido cristalino analisado^[21].

3.5 Principais Mesofases

3.5.1 Mesofase Nemática

Os compostos nemáticos são identificados pelo fato de seus constituintes moleculares apresentarem apenas ordem orientacional ao longo da amos-

⁴deriva do grego: e quer dizer em formato de cola

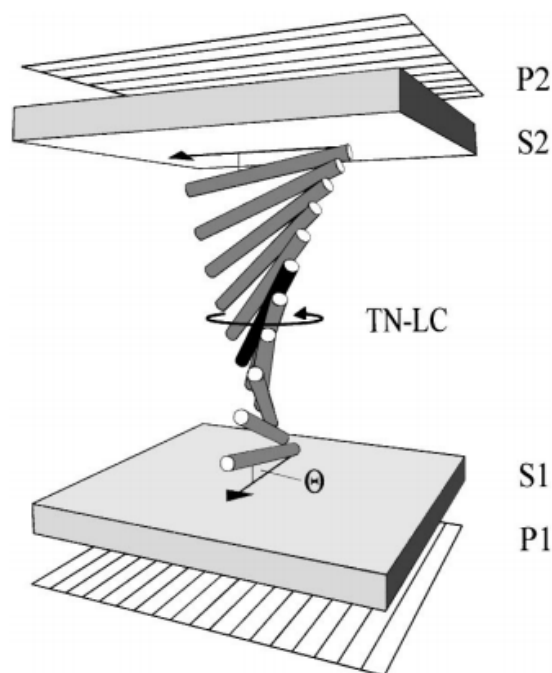


Fig. 3.9 – Diagrama que representa em destaque um pequena porção de uma tela de cristal líquido , exemplo um pixel, e evidência seu modo de funcionamento básico. Perceba que a amostra de material líquido cristalino apresenta uma torção como resposta a ação de um campo eletromagnético entre dois polarizadores, os quais funcionam em baixa tensão.

tra, ou em outras palavras, há simplesmente uma orientação média dos centros de massa das moléculas em toda amostra.

Decorre com isso que as fases nemáticas são os tipos mais simples de sistemas líquido cristalinos, uma vez que só apresentam uma única simetria: a ordem orientacional de longo alcance, exemplo: uma inclinação média das moléculas nemáticas em uma dada direção, ao contrário de outras mesofases líquido cristalinas que acumulam um número maior de simetrias, como por exemplo as associadas a posição, orientação, quiralidade⁵, etc.

Portanto na mesofase nemática os grãos não se distribuem em camadas, ou redes tridimensionais, apenas apresentam uma orientação preferencial média em uma dada direção. Dentre o vasto número de mesofases nemáticas conhecidas é possível identificar dois grandes grupos sob o critério das diferentes propriedades macroscópicas apresentadas, exemplo a natureza óptica linear ou

⁵ quiralidade é uma qualificação geométrica é aplicada um objeto não se sobrepõe a sua imagem especular (espelho), formando assim um quiral.

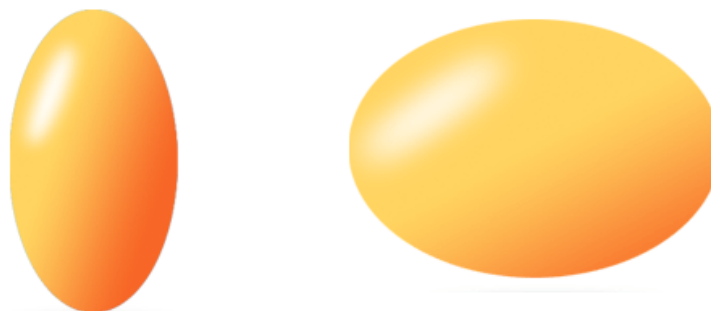


Fig. 3.10 – Aproximações geométricas para os grãos calamíticos e discóticos.

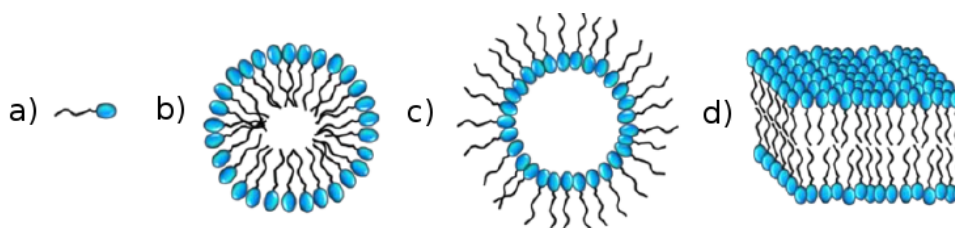


Fig. 3.11 – Representação de macroestruturas formadas de moléculas líquido cristalinas liotrópicas. Na figura estão esquematizados a) Molécula liotrópica genérica, sendo que a parte rachurada desta representação está associada a parte de domínio polar, logo a outra extremidade em formato de linha tem caráter apolar; b) Estruturação micelar em água (polar); c) Micela reversa em meio apolar; d) Arranjo lamelar em bicamada, como observado em membranas celulares.

não-linear, definidas respectivamente como nemáticos uniaxiais e biaxiais.

Tais mesoestados podem ser entendidos via o número de distintos parâmetros para descrição do diretor. Nas fases uniaxiais a orientação do diretor \hat{n} é completamente descrita por apenas uma direção, denominada eixo principal, logo os demais eixos que compõem o diretor são equivalentes^[31].

De outro modo, a mesofase nemática biaxial constitui um caso mais geral no qual diretor associado é não pode ser modelado por apenas um eixo, assim o diretor é definido usando um eixo principal e eixos secundários, figura-3.12.

É importante constatar que o aspecto uniaxial ou biaxial da fase nemática implica também em alterações na geometria do grão líquido cristalino. Exemplo a uniaxialidade nemática é associada a um vetor diretor espacialmente simétrico em duas direções, de outro modo a biaxialidade implica em uma distribuição espacial assimétrica do grão.

Conseqüentemente a dimensionalidade do diretor está atrelada a uma

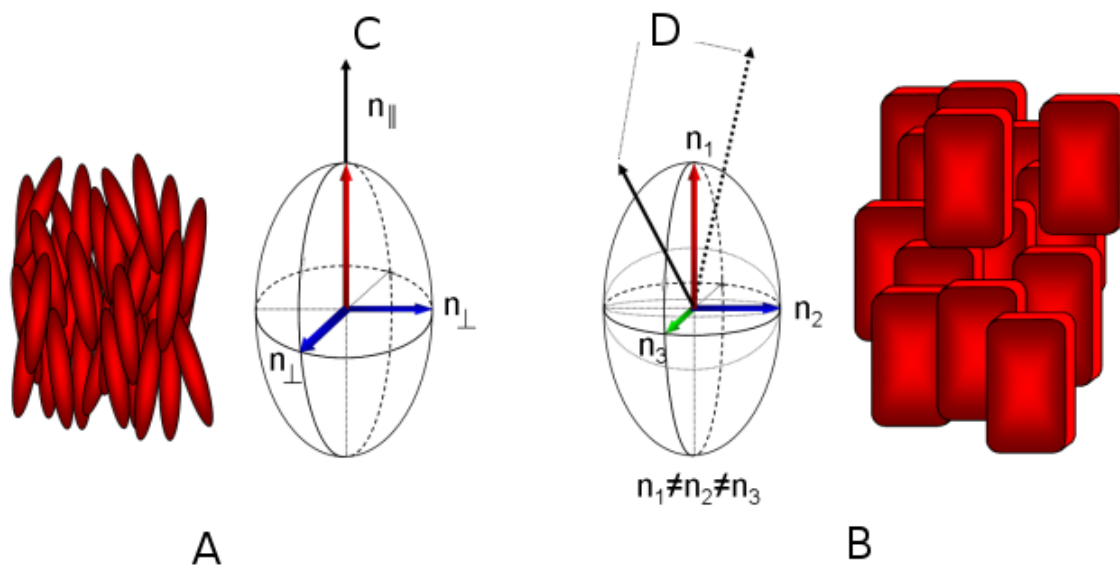


Fig. 3.12 – Representação de moléculas nemáticas termotrópicas uniaxiais e biaxiais. A molécula A é calamítica, enquanto B tem o formato de uma caixa retangular. Note que o número de direções não simétricas do diretor implica na alteração na geometria da grão. Em A é esquematizado a geometria do nemático uniaxial. Por sua vez em B é mostrado a forma grão nemático biaxial. Por fim C e D assinalam a quantidade de eixos ópticos de cada representação. .

regularidade geométrica do grão líquido cristalino. Implica que no caso uniaxial o diretor e a molécula líquido cristalina devem ambos gozarem de duas direções espaciais equivalentes. Por outro lado, sistemas nemáticos biaxiais tanto o vetor diretor como a molécula líquido cristalina devem ter sua distribuição espacial diferente para cada eixo, figura-3.12, fonte-^[33].

Dado o exposto, sobre estreita ligação entre a qualidade axial do composto líquido cristalino, a dimensão do diretor e a geometria do grão líquido cristalino, é interessante comparar a extensão destas anisotropias para a qualidade macroscópicas destes materiais. Com isso é oportuno citar que os compostos biaxiais exibem birrefringência, caracterizadas por índices de refração.

O fato é que há uma grande correlação entre a anisotropia microscópica das mesofases com as propriedades termodinâmicas da fase. Em vista disso a construção de modelos fenomenológicos relacionados aos materiais líquido cristalinos parte fundamentalmente da descrição da assimetria microscópica destes materiais. A figura-3.13, fonte https://www.researchgate.net/figure/300407845_fig1_Fig-1.. , apresenta um diagrama para duas mesofa-

ses nemáticas uniaxiais, formadas por grãos líquido cristalinos diferentes, portanto espera que estes sistemas estejam associados a propriedades distintas, devido as suas particularidades microscópicas. .

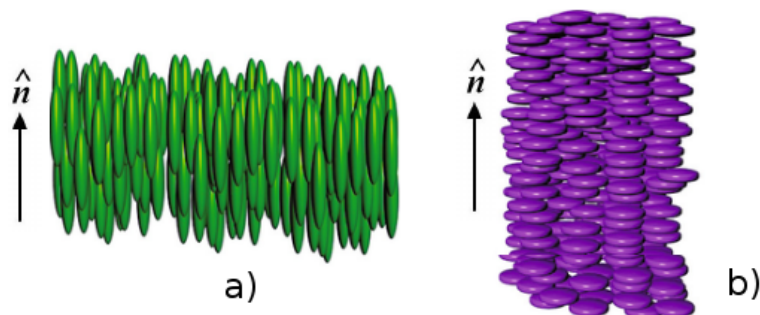


Fig. 3.13 – Representação das mesofases nemáticas uniaxiais. Note que os grãos apresentam apenas a ordem orientacional, sem formação de camadas ou quiralidade. Em a) o diagrama mostra a mesofase nemática calamítica, na qual os grãos nemáticos que tem formato de esferoide prolato; a figura b) é ilustrada a mesofase discótica onde os grãos moleculares tem a geometria de esferoide oblato.

3.5.2 Mesofase Esmética

Do ponto vista microscópico uma fase esmética tem os grãos líquido cristalinos organizados em camadas, que é justamente a característica que identifica as fases do tipo esmético⁶. Logo, neste mesoestado as moléculas líquido cristalinas, formam camadas bidimensionais, equidistantes de uma distância d , como se fossem objetos iguais e regularmente empilhados, sendo que dentro de cada uma destas camadas as moléculas podem se mover com grande facilidade, ao contrário da transição entre camadas que é um evento raro denominado permeação, figura-3.14. A permeação refere-se a um processo bastante lento e raro, o qual consiste no tráfego de moléculas entre camadas distintas. Particularmente para esméticos a permeação consome um tempo muito alto frente aos demais processos típicos da fase e ocorre que este efeito é dificilmente contemplado nos modelos fenomenológicos, justamente devido à esta inadequação com a escala de de tempo habitual dos esméticos.

É oportuno estabelecer ligação entre as características microscópicas e termodinâmicas da fase líquido cristalina. Os esméticos tem um empacotamento

⁶deriva do em grego e significa sabão

microscópico dos grãos moleculares mais próximo de um sólido cristalino que resulta em uma grande viscosidade quando comparada as demais fases líquido cristalinas, figura-3.14.

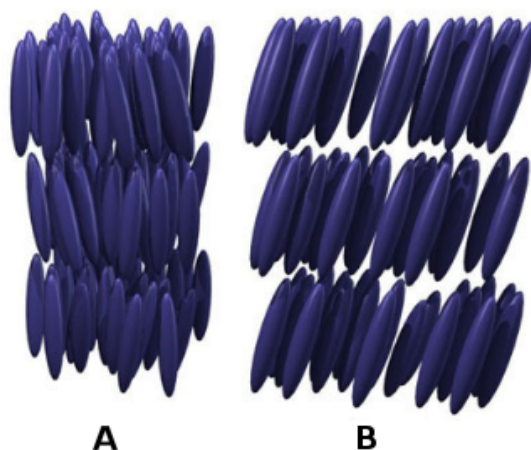


Fig. 3.14 – Esquema das mesofases esmétricas. A imagem-3.14-A mostra mostra esmética-A, de outro modo a figura-3.14-B mostra a fase esmética-C.

O esquema da figura-3.14, representa mesofases esmétricas, devido a estruturação em camadas, particularmente o diagrama da imagem-3.14-A mostra o mesoestado esmética-A, onde as moléculas ocupam posições em média homogeneamente distribuídas. De outro modo a figura-3.14-B mostra além do empacotamento em lâminas uma inclinação comum aos grãos.

Das distintas configurações dos grãos na fase esmética resultam propriedades particulares a cada tipo esmético. Uma vez que materiais com diferentes propriedades microscópicas, conduzem a qualidades macroscópicas também diversificadas, como por exemplo propriedades uni ou biaxiais.

O tipo esmético-A, caracterizado por exibir uma distribuição em média homogênea, em camadas, e com espaçamento regular, tem em virtude desta configuração uma ordem posicional de longo alcance que é normal ao plano das camadas.

De outro modo na mesofase esmética-C, a qual além da configuração comumente laminar da fase esmética, apresentam também uma orientação média, ao longo do comprimento dos grãos, que em suma gera um diretor fletido com a direção normal de cada camada. Resulta desta distinção que a classe esmético-A pode apresentar uma descrição uniaxial, enquanto a classe esmetico-C é biaxial^[34].

3.5.3 Mesofase Quirais

Analogamente as mesofases nemáticas, os esméticos também podem apresentar quiralidade, que remete a uma gradativa torção do sistema líquido cristalino microscópico ao longo de uma dada direção. Desta forma uma mesofase esmética e quiral exibe camadas sucessivamente rotacionadas entre si. A noção de quiralidade, secção-3.3, representa o grau de torção do sistema líquido cristalino, ou ainda o padrão de rotação ao longo da amostra, que por sua vez implica em uma rotação do vetor diretor.

Dentro do contexto dos cristais líquidos as fases quirais são tipicamente rotuladas através de um asterisco. Assim uma fase nemática N que apresenta quiralidade pode ser notada como N^* , e analogamente uma fase esmética-C escrita como S_C^* tem indica o mesmo teor^[30,18].

É instrutivo perceber que a quiralidade não ocorre somente para esméticos. Isto porque mesmo para nemáticos, uma rotação no diretor classifica a fase como quiral, não havendo a necessidade de apresentar camadas figura-3.15. O fato é que a quiralidade nos esméticos é bastante perceptível devido a uma maior organização global da fase. Assim para os esméticos quirais o vetor diretor associado a cada camada é gradativamente girado ao longo uma direção p , tecendo um padrão helicoidal figura-3.15, fonte:^[35].

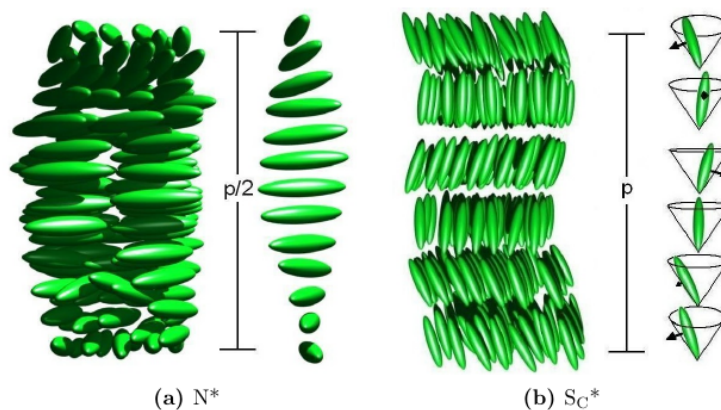


Fig. 3.15 – Representação comumente associada a mesofases que apresentam quiralidade. A figura mostra: a) um mesoestado calamítico colestérico b) ilustra a mesofase esmética C quiral, denotada por S_C^* .

Desta forma a variável p denominada *pitch*, ⁷ quantifica a quiralidade de um mesoestado líquido cristalino. De um modo mais formal o pitch é

⁷ do inglês, significa passo é utilizado dentro do contexto de cristais líquidos para representar

definido como o faixa de comprimento paralela a direção de giro do diretor, para qual se tem a completa rotação deste vetor, figura-3.15. Resulta desta definição que o pitch pode ser $p > 0$ ou $p < 0$, ou analogamente dextorso ou sinistrorso, respectivamente.

Tendo em vista os aspectos apresentados é possível inferir que a circunstância que categoriza uma fase como quiral, justamente, é o diretor espiralar ao longo de um dado eixo. Tal aspecto pode ser visto em vários mesoestados líquidos cristalinos, exemplo: nemáticos, esméticos e principalmente colestéricas, cuja quiralidade é intrínseca, e a fenomenologia é peça chave na tecnologia dos monitores de cristal líquido.

Outrossim, embora a quiralidade seja observada em diversos mesoestados líquido cristalinos, no caso dos colestéricos o grau de quiralidade é notório. Visto que para um colestérico, o *pitch* interfere sensivelmente sobre as qualidades macroscópicas do sistema líquido cristalino.

Considere por exemplo que caso o sistema líquido cristalino trate de um fármaco e assim alterações na quiralidade, podem alterar a função química da composto levando-o de uma droga útil a outra altamente tóxica. Do mesmo modo, as qualidades ópticas dos colestéricos são altamente dependentes da natureza quiral da mesofase estudada, o que resulta em macroestruturas com propriedades não compatíveis tais como: polarização espontânea ou reflexão seletiva da luz.

Logo o foco do presente capítulo não é esgotar a discussão sobre o vasto número de fases líquido cristalinas conhecidas, visto que uma grande quantidade de classes líquidos cristalinas não foi citada, exemplo: fases colunares, *blue-phases* e *bent-core*,^{[31],[36]}. A principal intenção é conectar mesoestados e suas características, afim de destacar a influência das simetrias ou assimetrias para os modelos que descrevem os sistemas líquido cristalinos, sobretudo lançar justificativa para a utilização de um modelo estatístico que represente nemáticos e esméticos pautado na representação simetria na distribuição angular destas fases.

o conceito de rotação longitudinal

Capítulo 4

Cristais Líquidos Nemáticos e A Universalidade Nemática

O presente capítulo sobretudo caracteriza os aspectos da fase nemática, os quais serão posteriormente confrontados na seção-4.3 onde em especial são analisados o caráter universal desta mesofase. Consequentemente a ideia inicial é identificar as diferentes peculiaridades que identificam um mesoestado nemático, definir universalidade e mostrar o caráter universal da fase nemática, através de transformação pela qual é possível agrupar toda a grande classe de mesofases nemáticas sob uma única fenomenologia.

4.1 Características Básicas das Fases Nemáticas

4.1.1 Polimorfismo

Atualmente é enorme a quantidade de compostos líquido cristalinos catalogados e com aplicações direta em vários setores que se estendem desde os *displays*¹, a organização de tecidos celular em biologia, e até mesmo na simulação de modelos cosmológicos.

Curiosamente há diversas substâncias que podem apresentar mais de um mesoestado líquido cristalino, propriedade que recebe o nome de *poliformismo* e em outras palavras remete a habilidade do composto de especializar-se sob múltiplas formas líquido cristalinas ao longo de seu diagrama de fase, exemplo: esmético, nemático^[37].

¹do inglês, mostradores de eletrônicos em geral

4.1.2 Mesofases Nemáticas Liotrópicas

De um modo geral, os sistemas líquido cristalinos são fortemente condicionados pela temperatura, que praticamente determina a fenomenologia da fase, analogamente a uma função de uma única variável. Curiosamente para os liotrópicos a temperatura, compete diretamente com a concentração, logo o diagrama de fase de amostras liotrópicos deve depender no mínimo de temperatura e concentração. Dependência que explica, o porquê, para intervalos de temperatura praticamente constantes, alterações de concentração em misturas liotrópicas conduz a diferentes estruturas moleculares, como ocorre em diversos sistemas biológicos.

Dado o exposto, os liotrópicos são constituídos por misturas de moléculas anfífilas e um solvente, sendo a água o solvente mais frequente, de modo que sob determinadas condições, principalmente correlacionadas a concentração, apresentam se sob a forma de estruturas organizadas. Em meio a uma solução ou sistema liotrópico as moléculas anfífilas são aquelas que para uma mesma estrutura, exibem regiões com propriedades distintas em relação a afinidade com o solvente, que por sua vez está ligada a diferença de polaridade natural dos grãos liotrópicos.

Outra marca dos sistemas liotrópicos é a complexidade que pode ser vista, por exemplo, via a grande correlação dos liotrópicos quanto a efeitos de superfície, evidenciados pela considerável alteração das propriedades físicas destes sistemas na proximidade dos limites físicos do sistema liotrópico e, que com isso não podem ser desprezados, como em outros sistemas líquido cristalinos.

Somado ao aspecto complexidade os liotrópicos também se destacam com relação ao grande número de mesoestados em comparação aos termotrópicos, abundância que pode ser justificada em função da habilidade dos grãos liotrópicos em modificar sua geometria e assim formarem variadas estruturas.

4.2 Mesofases Termotrópicas

É possível entender um termotrópico como aquele sistema líquido cristalino que é majoritariamente parametrizado em função da temperatura, dentro de um dado intervalo de temperatura. Igualmente aos liotrópicos, os termotrópicos também podem apresentar poliformia.

Todavia os termotrópicos são comumente mais simples, quando comparados aos liotrópicos, uma vez que apresentam uma variabilidade concisa de fases, as quais possuem uma complexidade menor, dado que para a maioria dos casos a forma do grão é aproximadamente fixa, os efeitos de borda podem ser desconsiderados em primeira aproximação, e a simetria global de estruturação dos sistemas termotrópicos pode ser basicamente representada por três grandes classes de organização líquido cristalinas: nemáticos, esméticos e colestéricos.

Portanto há um conjunto de fatores favoráveis a construção de modelos para sistemas termotrópicos, o que corrobora com a maior frequência de modelos líquido cristalinos parametrizados principalmente em função da temperatura. Sob a mesma perspectiva os modelos que utilizaremos na presente tese exibem uma dependência funcional essencialmente relacionada a temperatura.

4.3 Universalidade Nemática

O termo universal é bastante geral e em geral remete em observar a equivalência entre modelos fenomenológicos distintos, os quais deste modo podem abranger desde teoria de campo à física estatística clássica, colocando-os sob uma única descrição. Particularmente na área da matéria condensada, especialmente no estudo de transições de fase, o conceito de universalidade possibilita entender a semelhança dos valores dos expoentes críticos que descrevem a transição de fase de sistemas antagônicos, como por exemplo os valores dos expoentes críticos associados a diversos sistemas magnéticos com simetria Ising^[38].

De modo especial, o conceito de universalidade associado a cristais líquidos nemáticos é entendido como a verificação de uma fenomenologia única para descrever as propriedades de uma grande gama de materiais nemáticos ao longo de toda fase nemática, que assim é dita universal. Consequentemente caracterizar como universal uma propriedade de um cristal líquido nemático, equivale dizer que compostos líquido cristalinos arbitrários detém o mesmo comportamento ao longo da fase nemática.

O histórico da ideia da universalidade associado aos cristais líquidos nemáticos surge no trabalho de Simões e Domiciano^[2] quando estudavam a ligação da geometria do grão nemático com a viscosidade de uma amostra líquido cristalina a qual tem caráter anisotrópico.

A viscosidade em um composto líquido cristalino é caracterizada por coeficientes, denominados coeficientes de Miesowicz η_1 , η_2 e η_3 . Simões e Domiciano^[39] percebem na busca da redução do número de coeficientes de viscosidade, que esta se tornava idêntica quando os dados dos compostos nemáticos tinham sua escala de temperatura redefinida (equação-4.1), que denominaram *escala nemática de temperatura*. Logo, a universalidade nemática foi gradativamente se afirmando devido ao crescente número de mesofases nemáticas cuja as propriedades eram enquadradas sob o mesmo padrão de regularidade que gerava curvas de ajuste coalescentes, exemplo: viscosidade e birrefringência^[40,41,39]. Deste modo, o gráfico das propriedades destes materiais ao longo da fase se mostrava indistinguível, exemplo figura-4.1, fonte^[6].

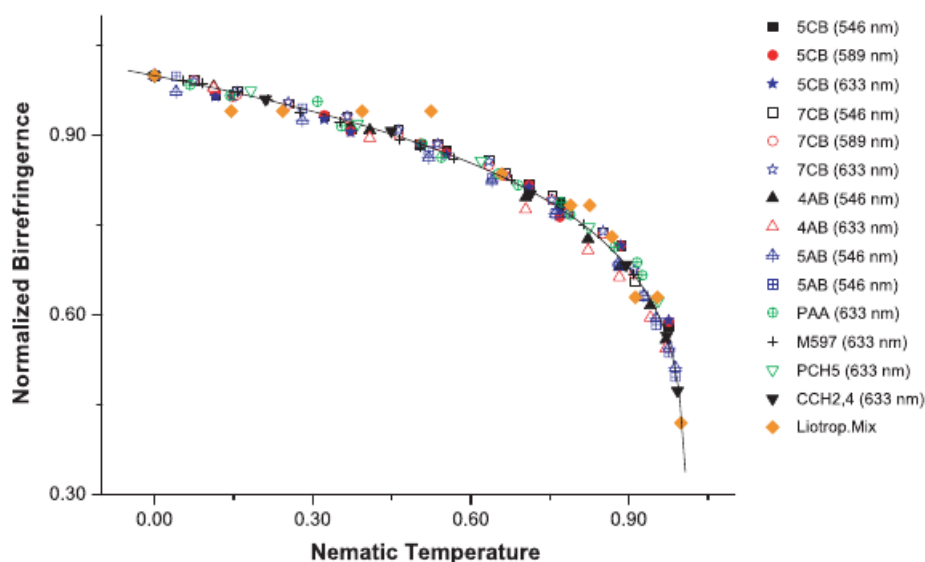


Fig. 4.1 – Representação do caráter universal da birrefringência associada a um grande conjunto de materiais líquido cristalinos, medidas por diferentes autores, e que foram re-escalados segundo utilizando o conceito de temperatura nemática.

Assim, é possível visualmente entender que a universalidade de uma mesofase líquido cristalina é uma transformação de escala que torna as peculiaridades intrínsecas de cada tipo de mesoestado, tão pequenas ao ponto de dificultar a distinção entre outra mesofase do mesmo tipo, exemplo duas fases nemáticas arbitrárias.

O ganho da universalidade é estabelecer fenomenologias análogas, a um grande número de compostos, o que implica uma descrição unificada, e com isto uma economia de cálculo, afinal estamos trabalhando com uma única descrição, em analogia ao *princípio dos estados correspondentes* de Guggenheim^[4].

Deste modo, o histórico de trabalhos do grupo de Simões relacionados a universalidade dos cristais líquidos nemáticos, examina e propõe argumentos que sustentem o aspecto fortemente regular das propriedades dos compostos nemáticos, frente a uma cuidadosa análise de um extenso conjunto de dados experimentais presentes na literatura sobre a mesofase nemática. É importante perceber que os dados discutidos são arbitrários, uma vez que correspondem a fase nemática de diferentes materiais, medidos por vários experimentadores e em distintos equipamentos^[42-45], no entanto, quando submetidos a uma escala nemática de temperatura, se mostram praticamente todos universais.

Em relação a universalidade nemática o principal trabalho é expresso no atual artigo de Simeão e Simões^[1] no qual é diretamente associada a universalidade nemática como função do *parâmetro de ordem*, que é uma quantidade definida para mensurar o grau de organização das moléculas líquido cristalino. Em outras palavras, esse importante resultado diretamente liga a regularidade das propriedades dos cristais líquidos nemáticos à anisotropia da fase.

Logo o trabalho de Simeão e Simões^[1], fornece um resultado teórico bastante geral e que fundamentalmente explica todo o quadro de resultados e propriedades universais dos cristais líquidos nemáticos anteriormente obtidos, uma vez que explicita a universalidade desta mesofase diretamente correlacionada com a medida da anisotropia da amostra.

Frente aos irrefutáveis evidências da universalidade nemática^[1,46,8,47,48] é natural conjecturar sobre a extensão desta ideia para outros estados líquido cristalinos, em particular a mesofase esméctica-A, que é mais complexa que uma amostra nemática, no entanto é relativamente simples frente a outros mesoestados líquido cristalinos, sendo desta maneira o mesoestado que sucede os nemáticos em uma ordem crescente de complexidade.

O procedimento adotado para caracterizar a universalidade de uma dada propriedade física associada a uma fase líquido cristalina, por exemplo viscosidade da fase nemática, é feito por um conjunto de passos listados como:

- aplicar a escala nemática de temperatura com relação a propriedade líquido

cristalina que se quer investigar

- plotar conjuntamente os resultados para os compostos analisados e verificar a proximidade das curvas experimentais.

A nova escala de temperatura permite diretamente comparar diferentes compostos líquidos cristalinos, cuja a mesofase estudada se encontra compreendida em faixas de temperatura distintas, isto pois, toma como base uma temperatura relativa escrita em função dos extremos da mesofase.

$$\tau = \frac{T - T_F}{T_I - T_F}, \quad (4.1)$$

onde τ , T , T_I e T_F , representam a escala nemática de temperatura, temperatura, temperatura inicial e temperatura final da fase.

Assim por exemplo, a análise do aspecto universal da viscosidade da fase nemática é feito observando que diferentes materiais líquido cristalinos, quando tem sua viscosidade dependente da temperatura reescrita por meio de uma escala de temperatura nemática, resultam em valores numéricos de viscosidade que independem do tipo de composto nemático analisado, ao longo de toda fase e dentro do experimental.

4.4 Fundamentos Teóricos da Universalidade Nemática

O caráter universal das propriedades físicas dos compostos nemáticos é relacionado ao grau de ordenamento do sistema nemático em nível microscópico. Por sua vez, uma abordagem que estude o conceito de universalidade a partir da simetria apresentada pelos grãos nemáticos têm consigo associado a necessidade de utilização da mecânica estatística clássica, uma vez que uma amostra nemática em nível granular é sistema de muitos corpos.

Conseqüentemente, o método utilizado se resume em tratar estatisticamente a interação entre um número pequeno de partículas simetricamente organizadas e que dão suporte a investigação acerca de algumas das propriedades de uma amostra nemática, notadamente da universalidade. Nesta abordagem a simetria é caracterizada pela natureza da interação entre cada grão que compõe o sistema nemático, a qual é particularmente tratada via o conceito de campo

médio, que significa trocar o campo devido a um conjunto de partículas por uma única interação efetiva devido a amostra^[49].

Com intenção de correlacionar propriedades físicas macroscópicas e a organização molecular de um sistema nemático primeiro escreve-se uma dada propriedade macroscópica arbitrária ξ por:

$$\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \quad (4.2)$$

onde $r_{\alpha\beta}$ e $\nu_{\alpha\beta}$ remetem respectivamente a dependência posicional e orientacional, exibida pelos grãos rotulados como α e β . Seguindo a mesma linha de raciocínio um potencial macroscópico, depende fundamentalmente da distribuição e da orientação dos grãos e assim pode ser escrito como:

$$U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}). \quad (4.3)$$

É propício aplicar as equações-4.2 e 4.3 uma separação de variáveis, que consiste em substituir a dependência apresentada por estas equações por um produto de funções individualmente mais simples. Na verdade, a técnica de separação de variáveis é entendida como a troca de uma função de várias variáveis por um produto equivalente de funções $f(x, y, \dots) \equiv g(x)h(y)\dots$, de modo a explicitar individualmente à dependência de cada variável.

Na presente discussão a separação de variáveis promove uma simplificação do problema, além de um desmembramento que tem como objetivo identificar a parte que explicitamente é responsável pelo caráter universal da descrição. Sob esse intuito as equações-4.2 e 4.3 podem ser reescritas por:

$$\xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_{\xi}\phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \quad (4.4)$$

$$U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_U\Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \quad (4.5)$$

sendo que os termos notados como I_{ξ} e I_U são intensidades que podem ser normalizadas em função das propriedades do composto nemático estudado. Por sua vez, ϕ_N e Φ_N são termos relacionados intrinsecamente ao mapeamento das propriedades da fase nemática, e com isso um fator comum a todos os compostos nemáticos.

Em especial os termos $\phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ e $\Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$; respectivamente caracterizam uma determinada propriedade nemática e de um campo molecular associado a mesma propriedade.

As propriedades de um cristal líquido nemático decorrem da sua anisotropia, que relaciona-se com a configuração microscópica deste sistema que finalmente pode ser entendida como um conjunto de *estados* associados sistema, que basicamente representam os possíveis modos de organização.

Sob esta perspectiva o possível estado de uma amostra nemática é descrito estatisticamente tomando a média das prováveis configurações deste sistema em nível microscópico, o que resulta do ponto de vista estatístico em obter o *ensamble canônico* e o *valor esperado* da propriedade arbitrária ξ , respectivamente definidos como uma representação estatística de um sistema físico e a expectativa de encontrar o sistema sob uma dada configuração ξ ^[11].

$$\langle \xi \rangle = I_\xi \frac{\int D[r]D[\nu] \phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{I_U \sum_{\alpha \neq \beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]}{\int D[r]D[\nu] \exp \left[-\frac{I_U \sum_{\alpha \neq \beta} \Phi_N(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]}, \quad (4.6)$$

as quantidades $D[r]$, $D[\nu]$ e k_B denotam o somatório das posições e orientações dos grãos; e a constante de Boltzmann, respectivamente.

Portanto, o respaldo teórico da universalidade provém da equação 4.6 que evidência uma dependência entre a natureza macroscópica acerca de fase nemática escrita por $\langle \xi \rangle$ como um fator microscópico I_ξ .

O processo de reescala proporcionado pela substituição do parâmetro temperatura pela temperatura nemática equivale a uma troca do potencial molecular por um novo potencial efetivo no qual as diferenças de casa subclasse nemáticas sejam minimizadas até que possam ser tomadas como imperceptíveis, logo reescreve-se:

$$T = t_N I_U \quad (4.7)$$

$$\bar{\xi}(t_N) \propto \frac{\langle \xi \rangle}{I_\xi} \quad (4.8)$$

Capítulo 5

Parâmetro de Ordem

O propósito deste capítulo é aprofundar a fenomenologia dos cristais líquidos via a introdução de uma função que quantifique o conceito de ordem para um sistema líquido cristalino, denominada parâmetro de ordem Q , tomando como base os trabalhos^[48] e^[50].

A distinção entre mesofases líquido cristalinas é feita com respeito as simetrias que esta apresenta, logo neste contexto, uma transição de fase corresponde a uma mudança na simetria entre os mesoestados, cujo ordenamento é mapeado por Q , o qual deve fornecer informações sobre o sistema ao longo da transição.

A definição básica de um parâmetro de ordem (Q) remete a uma estrutura ou variável que encabece o mapeamento da organização das moléculas que compõe um sistema líquido cristalino. Desta forma o parâmetro de ordem é definido para ser nulo quando a amostra líquido cristalina se apresentar isotrópica e não nulo quando a mesma manifestar sua anisotropia, em resumo:

$$Q = \begin{cases} 0, & \text{na fase de maior simétrica e;} \\ 1, & \text{na fase com menor simétrica .} \end{cases} \quad (5.1)$$

Conseqüentemente a definição de um parâmetro de ordem é bastante geral, e depende do tipo de sistema físico investigado. Resulta que a construção de um parâmetro de ordem não é unívoca, pois para um mesmo sistema é natural que haja mais de uma variável que quantifique o grau de simetria da fase analisada, e assim possa servir como parâmetro de ordem, exemplo: a susceptibilidade magnética ou o índice de refração para mesoestados nemáticos.

Deste modo, há casos onde a escolha do parâmetro de ordem é na-

tural, e em contrapartida ocorrem casos onde a construção de um parâmetro de ordem é bastante árdua e abstrata. Como ilustração é interessante citar os casos:

- transição líquido-vapor: parâmetro de ordem é a diferença de densidades ao longo dos estados de agregação, assim o parâmetro de ordem é um escalar;
- transições ferromagnéticas, para sistemas sem forças anisotrópicas, o parâmetro de ordem é entendido como magnetização, logo é o parâmetro de ordem natureza vetorial.

Em suma, a definição do parâmetro de ordem não é unívoca, na verdade Q é particularmente definido para cada sistema, via a escolha de uma variável arbitrária que quantifique a anisotropia do sistema, sendo que a complexidade do sistema estudado é comumente reproduzida por uma forma matematicamente mais sofisticada do parâmetro de ordem associado, que pode ter natureza, escalar, vetorial ou tensorial.

5.1 Definição de Parâmetro de Ordem Microscópico

A discussão sobre a forma do parâmetro de ordem propõe que Q absorva as características de cada sistema físico estudado. Parâmetros de ordem construídos à partir de um modelo microscópico carregam uma descrição dos grãos líquido cristalinos que constituem o sistema a que estão relacionados e assim são denominados parâmetros de ordem microscópicos. De outro modo, um parâmetro de ordem microscópico está ligado a variáveis macroscópicas, exemplo a birrefringência.

Microscopicamente o parâmetro de ordem representa uma medida média do alinhamento dos grãos e assim para um cristal líquido nemático, pode ser entendido como uma função de distribuição da orientação espacial, $f(\theta, \phi)$, para uma porção da amostra $d\Omega$. Assim a equação que estatisticamente exprime a probabilidade de encontrar um grão líquido cristalino em uma dada orientação é:

$$f(\theta, \phi)d\Omega \tag{5.2}$$

E seguindo o mesmo raciocínio a probabilidade de encontrar um grão líquido cristalino para uma específica configuração orientacional e posicional em coordenadas esféricas é:

$$f(r, \theta, \phi) d\Omega \quad (5.3)$$

Conseqüentemente o sistema nemático idealizado, figura-5.1, fonte^[35], deve atender aos seguintes contornos físicos dados por:

- invariante por rotação de um ângulo π na direção do diretor, ou $-\hat{n} = \hat{n}$;
- invariante por rotação em torno da direção do diretor .

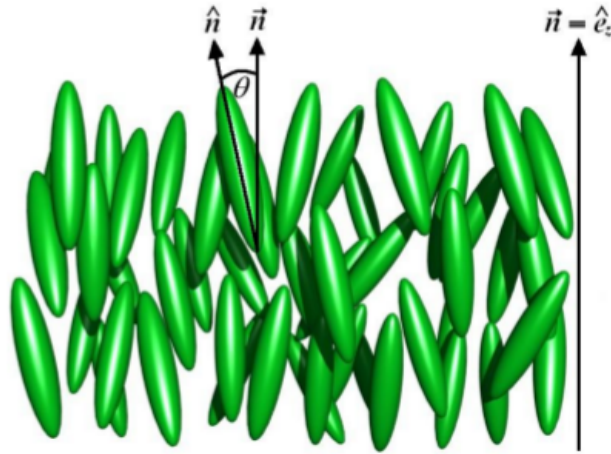


Fig. 5.1 – Representação de um sistema nemático microscópico e do sistema de coordenadas adotado para o cálculo do parâmetro de ordem microscópico. Também são mostradas a direção do diretor (\hat{n}), e as simetrias de rotação do grão com relação ao diretor ($-\hat{n} = \hat{n}$) e em torno desta direção.

Uma distribuição que atenda as condições acima descritas nos parâmetros de ordem:

$$Q = \langle P_l(\cos \theta) \rangle = \int f(\theta) \langle P_l(\cos \theta) \rangle d\Omega \quad (5.4)$$

$$Q = \int f(\theta) d\Omega = 1 \quad (5.5)$$

os resultados expressos nas equações-5.5 e 5.6 são conhecidos como os parâmetros de ordem orientacionais dos polinômios de Legendre $P_l(\cos \theta)$ ^[51], e que assim

quantificam o alinhamento médio dos grãos ao longo da direção azimutal \hat{z} , que por simplicidade foi definida como a do diretor.

Decorre da condição de invariância para uma rotação de π que somente $P_l(\cos \theta)$ com l par devem ser considerados, pois para l os polinômios de Legendre tem comportamento de função ímpar, figura-5.2, fonte <http://mathworld.wolfram.com/LegendrePolynomial.html>.

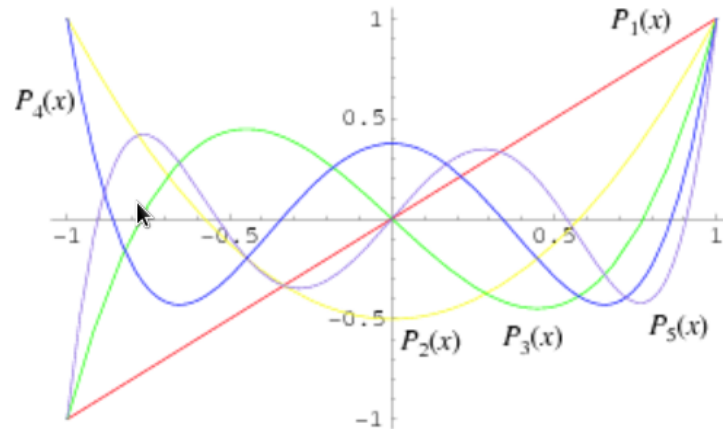


Fig. 5.2 – Plote dos Polinômios de Legendre, também conhecidos como Funções de Legendre, Coeficientes de Legendre, ou ainda Harmônicos Esféricos para $l = 1, 2, \dots, 5$. Note que para l par temos funções pares, enquanto para l ímpar temos funções ímpares.

Tsvetkov em 1942,^[52],^[21] sugeriu um importante parâmetro de ordem associado nemáticos e que corresponde a $l = 2$ na equação-5.4 escrito como:

$$Q = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) d\Omega \quad (5.6)$$

Analisando a equação-5.6 é imediato perceber que o parâmetro de ordem proposto por Tsvetkov atende as condições matemáticas que definem o parâmetro de ordem pois:

- resulta em $Q = 1$ quando o sistema está completamente orientado, isto é, se $f(\theta) \rightarrow \infty$ quando $\theta \rightarrow 0$ ou π ;
- resulta em $Q = 0$ para uma distribuição completamente aleatória, desta forma isotrópica de modo que todas as direções da amostra são equivalentes, logo f e θ são independentes.

5.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Em uma escala macroscópica definir um parâmetro de ordem é observar quais variáveis termodinâmicas podem ser convenientemente utilizadas para representar a ordem do sistema estudado. Ao longo da transição nemático-isotrópico há varias quantidades que quantificam o grau de ordenamento do sistema físico, e assim poderiam ser utilizadas na construção do parâmetro de ordem macroscópico, exemplo, a susceptibilidade magnética χ ou índice de refração.

Por conveniência, utiliza-se a susceptibilidade magnética que é uma correspondência direta entre um material e um campo magnético a esse aplicado, e que por sua vez pode ser quantificada analisando a magnetização da amostra \vec{M} diante da exposição a um campo magnético \vec{H} .

O motivo da escolha da susceptibilidade magnética se deve ao desprezível momento de dipolo magnético intrínseco do grão nemático, cuja natureza é devida ao anel benzênico molécula nemática^[53]. Decorre desta forma, que quando o sistema nemático é exposto a um campo magnético externo a reorganização imposta ao material é uma estimulação magnética que é praticamente toda devida ao campo externo.

Logo, a relação entre o momento de magnético por unidade de volume mediante a um campo magnético pode ser escrita como:

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta \quad (5.7)$$

onde os índices α e β representam as coordenadas espaciais x , y e z para uma descrição paralela a \hat{z} ; logo $\chi_{\alpha\beta}$ é relacionado as componentes do tensor susceptibilidade magnética volumétrica. Quando o campo magnético é simétrico ou estático, o tensor susceptibilidade magnética também tem uma forma mais simples, isto é, simétrica $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$. Todo esse montante culmina em uma representação onde o diretor é paralelo a direção azimutal, e o campo magnético externo é estático, logo a forma do tensor susceptibilidade simétrica χ é diagonal e dada por:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

onde χ_{\parallel} e χ_{\perp} são respectivamente as componentes da susceptibilidade magnética volumétrica paralela e perpendicular ao diretor. Segue que, na fase líquida isotrópica, a forma diagonal é

$$\chi_i = \bar{\chi} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

onde $\bar{\chi}$ resulta da simetria do problema, e ocasiona a uma construção de uma variável mais simples, a qual reabsorve as demais quantidades do tensor simétrico da equação-5.9 utilizando:

$$\bar{\chi} \equiv \frac{1}{3} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \quad (5.10)$$

Tomando como base a exposição o parâmetro de ordem macroscópico pode ser entendido tomando como base o termo anisotrópico do tensor susceptibilidade magnética, deste modo:

$$\mathbf{Q} = \bar{Q}(\chi - \chi_i) \quad (5.11)$$

sob a notação utilizada \bar{Q} é uma escalar utilizado como constante de normalização e que deste modo aplica o contorno $Q = 1$ para o caso de uma distribuição perfeitamente orientada na direção paralela ao diretor.

Via substituição das equações 5.8 e 5.9 em 5.11 é possível escrever:

$$\mathbf{Q} = \bar{Q}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})\chi_i \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

Observando a equação-5.12 nota-se que há uma termo bastante frequente nas equações, desta maneira é então comumente reabsorvido em uma nova quantidade definida como a *anisotropia da susceptibilidade magnética* $\Delta\chi$ dada por:

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (5.13)$$

Também das equações-5.12 e 5.13 é possível definir o *o parâmetro de ordem escalar* S :

$$S = \bar{Q}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \equiv \frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{max}} \quad (5.14)$$

onde foi notado $\bar{Q} \equiv \frac{1}{\Delta\chi_{max}}$, sendo $\Delta\chi_{max}$ o valor máximo da anisotropia da susceptibilidade magnética, associada a um perfeito estado de organização sistema. Inclusive, a anisotropia da susceptibilidade magnética $\Delta\chi_{max}$ é uma quantidade

bastante conhecida e comumente medida em processos de caracterização das propriedades magnéticas de um material em resposta a um estímulo externo^[52,53].

Por fim, através das equações 5.11 , 5.12 e 5.14 o parâmetro de ordem pode ser representado por:

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{\Delta\chi_{max}} (\chi - \chi_i) = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

5.3 Conexão Entre os Parâmetros de Ordem Microscópico e Macroscópico

O propósito nesta etapa é reproduzir uma relação que conecte os parâmetros de ordem nemáticos nas escalas micro e macroscópica e que consequentemente permita uma extensão que contemple a mesofase esmética.

Considerando que o sistema nemático estudado é formado por moléculas rígidas, isto é, que tem sua geometria suficientemente inalterada ao longo da mesofase Simões e Simeão demonstraram uma conexão direta entre o tensor macroscópico \mathbf{Q} e as quantidades microscópicas que determinam os parâmetros de ordem microscópicos \mathbf{Q}^M ^[54,48]. A ideia é explorar a simetria dos tensores \mathbf{Q} e \mathbf{Q}^M , em especial o traço e a propriedade de traço nulo para o eixo principal.

Deste modo, um sistema de grãos indeformáveis a relação entre o parâmetro de ordem macroscópico e microscópico, notados respectivamente como \mathbf{Q} e \mathbf{Q}^M , pode ser entendida como uma proporcionalidade que depende da anisotropia do tensor susceptibilidade magnética, do tamanho da amostra:

$$\chi - \chi_i = N\Delta\chi_0^M \mathbf{Q}^M \quad (5.16)$$

sendo N é uma quantidade que dimensiona o tamanho da amostra, definida como a densidade do número de partículas; $\Delta\chi_0^M$ é anisotropia da susceptibilidade magnética da molécula líquido cristalina.

Segue que o termo $\Delta\chi_{max} = N\Delta\chi_0^M$ presente na equação-5.16 é o caso limite para o qual a anisotropia da susceptibilidade magnética tem seu valor máximo, entendido como a maior densidade de moléculas alinhadas em resposta ao campo externo. Logo é possível escrever que:

$$\mathbf{Q}^M = \frac{1}{\Delta\chi_{max}} (\chi - \chi_i) \quad (5.17)$$

Observando a analogia entre as equações (5.15) e (5.17) e utilizando a equação (5.6) :

$$\mathbf{Q}^M = \mathbf{Q}_i \quad (5.18)$$

$$S = \frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{max}} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (5.19)$$

O resultado expresso nas equações 5.18 e 5.19 mostra a conexão entre os parâmetros de ordem micro e macroscópicos, como também a relação destes com a susceptibilidade magnética, para sistemas líquido cristalinos formados por grãos rígidos.

Capítulo 6

Cristais Líquidos Esméticos

As fases esméticas são mais complexas que as fases nemáticas, uma vez que apresentam um grau de organização estratificado em camadas, que por sua vez é fator marcante na distinção entre os principais tipos de mesoestados líquido cristalinos: nemáticos, esméticos e colestéricos os quais respectivamente não apresentam a formação de camadas, exibem formação laminar e por fim mostram uma organização em camadas somada a uma rotação das mesmas em relação as outras, figuras-3.14 e 3.15.

Portanto é importante perceber que as mesofases esméticas sempre trazem como fator comum uma organização laminar, que ocorre para distâncias regulares, e em cada patamar os grãos moleculares se distribuem de modo específico.

De modo similar aos cristais líquido nemáticos o poliformismo é uma característica também verificada nos esméticos, e deste modo é natural o diagrama de fase de uma substância esmética apresentar diferentes tipos de mesofases esméticas, exemplo: esmética-A, esmética-C e esmética-B^[55]. Por completeza a figura-6.1, fonte: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/365/1855/1553>, apresenta um esquema da organização microscópica das fases esméticas mais frequentes, isto é, as mesofases esmética-A e esmética-C.

Em especial o interesse do presente trabalho é evidenciar o caráter universal dentre o mais simples dos mesoestados esméticos, a fase esmética-A que inclusive foi a primeira a ser observada por G. Friedel, tendo como principal característica a disposição molecular aleatória dos grãos líquido cristalinos em cada camada que constitui o material^[56]. Os esméticos-A formam camadas, onde

os centros de massa dos grãos se distribuem espacialmente de forma isotrópica, contudo é notada uma direção preferencial de alinhamento dos grãos aproximadamente ortogonal ao plano de cada camada, figura-6.1.

Conseqüentemente, o empacotamento típico das fases esmélicas é relativamente próximo a de um sólido cristalino e, em função disto os esmélicos são acentuadamente mais viscosos que os nemáticos. Também a forma do grão é outro importante fator, pois está ligada a anisotropia do sistema líquido cristalino, e com isto um grão esmélico assimétrico com relação a direção do diretor resulta em um mesoestado com características biaxiais, analogamente ao caso nemático. Por fim note que ao longo do eixo azimutal as orientações \hat{z} e $-\hat{z}$ são equivalentes devido a geometria do grão, ou a equivalência das funções químicas nos extremos da cadeia molecular.

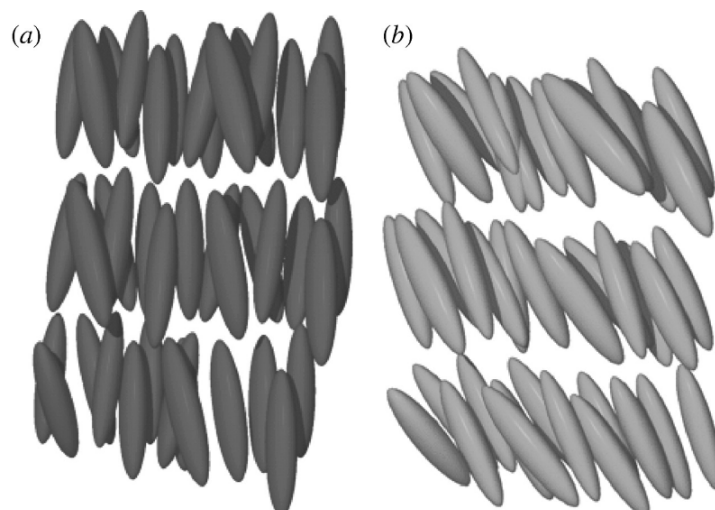


Fig. 6.1 – Esquema relacionado aos esmélicos do tipo A e C. A figuras-a e b representam as fases esmélica A e C, respectivamente.

6.1 Fases Esméticas

Os principais aspectos que permitem caracterizar as diferentes fases esmélicas foram desenvolvidas por Sackmann e Demus^[57] e estão baseadas na miscibilidade de sistemas binários, que consiste em identificar a tendência do material analisado em formar uma mistura homogênea, sob determinadas condições

de temperatura e pressão. E que microscopicamente tais mesoestados estão ligados ao grau de liberdade dentro de um sistema de vários corpos que podem se diferenciar por múltiplos aspectos como: ordenamento, correlação entre os grãos, correlação entre camadas esméticas, simetria de inversão, quiralidade, etc.

A distância d entre cada camada é comumente regular para cada tipo de mesofase esmética, pois depende basicamente do tamanho dos grãos esméticos, a interação entre estas moléculas e a ação de parâmetros externos como a temperatura. O espaçamento d é frequentemente medido via técnicas ópticas, como a difração de raios-X. O comprimento de um grão esmético varia tipicamente de 20 a 40 angstroms e a largura está na faixa de 5 angstroms devido aos anéis benzênicos das cadeias. Diferente dos nemáticos, os esméticos nem sempre apresentam a simetria de inversão, isto é, $\hat{n} = -\hat{n}$. Tal assimetria é porque os extremos do grão líquido cristalino não são mais equivalentes, devido que os radicais localizados na parte mais externa da molécula esmética nem sempre são iguais.

De forma análoga o quesito de identificação das distintas fases esméticas é novamente relacionado a simetria do arrançamento molecular que embora sempre em camadas, ainda pode se especializar de outras maneiras. Assim há vários tipos de mesofases esméticas uma vez que é possível observar diferentes simetrias dentro da definição de fase esmética. Por exemplo o mesoestado esmético-B onde as moléculas base estão colocadas com seu eixo maior perpendicular ao plano da camada, analogamente a esmética-A, contudo mostram uma organização posicional praticamente hexagonal ao longo de cada camadas. A figura 6.2 mostra uma esquematiza que permite identificar as diferentes simetrias das fases: esmética-A, esmética-B e esmética-C.

Diversos autores na literatura de cristais líquidos apontam o mesoestado esmético-B como uma fase cristalina, devido à sua grande proximidade estrutural com os modelos de sólidos cristalinos, além da sua altíssima viscosidade quando comparada aos demais materiais líquido cristalinos^[58]. Potukuchi et al produziram no trabalho^[58] uma minuciosa caracterização dos propriedades de alguns materiais líquido cristalinos poliformes utilizando técnicas experimentais ópticas e térmicas, como por exemplo, a microscopia térmica, pela qual investigaram as características de três compostos líquido cristalinos da série $4 - N - phenylbenzylidene$ e $4 - N - alkylaniline$ que exibem as fases nemática e esmética-B (monotrópico).

Neste mesmo trabalho é também discutida a dependência do tipo de radical presente no final da cadeia molecular do grão líquido cristalino, frente as fases exibidas por cada composto examinado e principalmente aborda a conexão de tal radical com o aparecimento das fases exibidas pelos compostos, sobretudo a pouco frequente esmética-B que os principais aspectos podem ser listados:

- diferenciação em camadas com os centros de massa dos grãos ordenados em formas praticamente hexagonais, figura-6.2, fonte: <http://loosa.paginas.ufsc.br/files/2014/03/Juliana-Eccher.pdf>
- pequena fluidez, devido a estrutura muito similar de um sólido cristalino
- tem características que podem variar materiais uniaxiais até biaxiais, dependendo da correlação global específica da fase inspecionada

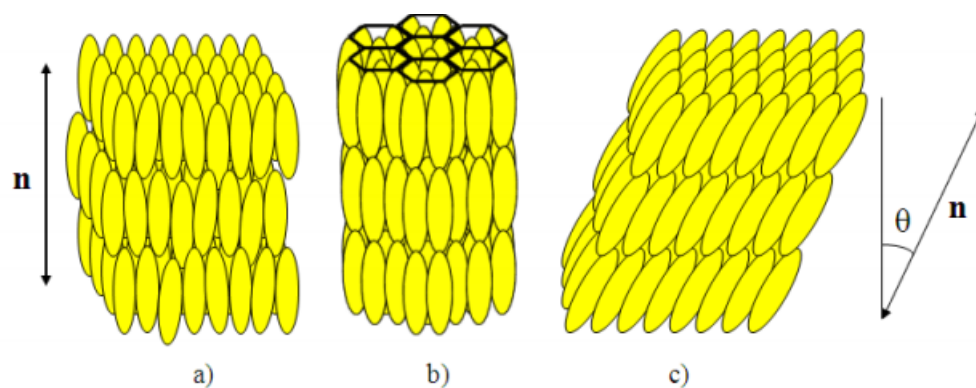


Fig. 6.2 – Representação estrutural das principais mesofases esméticas. Em a) mesofase esmética-A ; b) mesofase esmética-B e c) mesofase esmética-C .

O presente trabalho averigua a extensão da universalidade nemática para outros tipos de sistemas líquido cristalinos, por meio da caracterização da fase esmética-A como universal. Consequentemente a universalidade da fase esmética é colocada em discussão, lembrando que o termo esmético será utilizado indistintamente ao longo do texto como sinônimo do caso esmético mais simples, portanto o esmético-A.

Desta forma objeto do presente capítulo foi apresentar uma definição mais precisa sobre a mesofase esmética, seus principais subtipos e simetrias, assim como oferecer uma delimitação do tema objeto de estudo sobre a universalidade associada aos cristais líquidos.

Capítulo 7

Modelos Teóricos e o Trabalho de McMillan

O presente capítulo apresenta dois modelos teóricos que estabelecem relações entre a simetria de um sistema líquido cristalino microscópico e o campo de interação molecular que o caracterize, logo possa justificar tal simetria. Sobretudo serão abordados os modelos de McMillan e de Landau, sendo que este último é basicamente uma sofisticação das ideias lançadas pelo trabalho de McMillan, uma vez que ambas derivações fundamentalmente constroem uma teoria microscópica para amostra líquida cristalina conectando a simetria observada em uma amostra de grãos líquido cristalinos via o potencial médio diretamente relacionado à amostra^[14,59].

De um modo mais específico o interesse neste ponto é reproduzir um modelo fenomenológico que represente a anisotropia de um sistema líquido cristalino através do campo associado a amostra, que por sua vez é um dos conceitos chaves que iremos utilizar para justificar a universalidade do ponto de vista teórico, visto que o ponto central da tese é justamente demonstrar mediante argumentos estatísticos que um sistema esmétrico fica indistinguível quando os potenciais que o descrevem são submetidos à uma reescala na parametrização, portanto universal.

Obviamente utilizar o campo real devido as contribuições de todos os grânulos líquido cristalinos seria inviável. Desta forma utiliza-se o conceito de *campo médio*, que consiste em uma simplificação muito utilizada para sistemas com um grande número de corpos, e prevê a substituição da interação sobre a i -ésima partícula em uma amostra por um campo efetivo, que diminui em muito o

volume de cálculo do problema, tornando-o muitas vezes analítico. Portanto um sistema líquido cristalino microscópico pode ter sua fenomenologia descrita, via um campo médio, o qual assume a representação da simetria da fase.

7.1 Tipos de Transição de Fase

No presente contexto as transições termodinâmicas são importantes para obter formas de contorno matemático, em analogia ao termo equações de contorno e que remetem as condições minimamente necessárias que um modelo ou sua solução devem atender.

Assim da intersecção entre transições de fase e dos modelos microscópicos surge inúmeras conexões e ajustes dos modelos estatísticos mediante as condições de contorno geradas pelo tipo de transição. Em outras palavras é examinar um modelo estatístico microscópico atento as condições termodinâmicas que este deve satisfazer, em função dos fundamentos diretamente relacionados entre a mecânica estatística e a termodinâmica.

Do ponto de vista termodinâmico fase remete a qualquer porção homogênea de um sistema que preserva as suas propriedades físico-químicas. Logo, uma transição de fase é uma transformação que leva o sistema de uma configuração para outra, a exemplo: fusão da água. As transições de fase estão frequentemente relacionadas a abruptas mudanças nas propriedades físicas macroscópicas, em especial a capacidade térmica, devido a modificações microscópicas no sistema estudado.

Resulta que do ponto de vista termodinâmico, uma transição de fase é escrita por meio das funções de estado termodinâmicas e em especial a Energia Livre de Helmholtz definida como:

$$F = U - TS \quad (7.1)$$

onde U é a energia interna do sistema, T a temperatura e S a entropia. Na temperatura de transição, também denominada temperatura crítica ou ainda temperatura de transição T_C , tanto a energia livre, como suas derivadas podem ser não analíticas em função da temperatura o que sugere uma nomenclatura segundo a ordem transição de fase, chamada classificação de Ehrenfest, como segue:

- ordem zero: F é descontínua quando $\lim_{T \rightarrow T_C} F(T)$;

- primeira ordem: é não analítica para $\lim_{T \rightarrow T_C} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$;
- segunda ordem: é descontínua quando $\lim_{T \rightarrow T_C} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$.

Em especial merecem destaque as transições de primeira e segunda ordem de Ehrenfest respectivamente definidas pela ordem na qual se observa a descontinuidade de um potencial termodinâmico adequadamente escolhido para descrição do sistema.

Os fenômenos que ocorrem nas proximidade de um ponto crítico são denominados fenômenos críticos, ponto que em geral, é o final de uma curva que separa duas fases distintas de um sistema, exemplo a curva de vaporização da água. Contornando um ponto crítico, é possível passar suavemente de um estado a outro da matéria, ou seja, sem que haja abrupta alterações nas variáveis termodinâmicas, que por sua vez também é utilizado como critério para classificar uma transição de fase.

Paralelamente a utilização da energia livre o comportamento de um sistema também pode ser descrito via o parâmetro de ordem do sistema S , sendo possível relacionar a ordem das transições de fase e o comportamento do parâmetro de ordem do sistema. Conseqüentemente com relação ao parâmetro de ordem é proposta uma classificação dada por:

- primeira ordem: S descontínua;
- segunda ordem: se S for contínua ao longo da transição.

É primordial atentar que a classificação acima é diferente da inserida por Ehrenfest e no presente texto ambas as classificações são interessantes e serão utilizadas. Sobretudo quando apresentarmos a Teoria de Landau para transições de fase de segunda ordem onde a energia livre do sistema é descrita em termos do parâmetro de ordem nas proximidades do ponto crítico.

Por completeza, convém dizer que importância da transição de fase está em perceber que sistemas distintos apresentam diferentes fenômenos, e têm na região próxima crítica um comportamento similar, regido por leis de escala e expoentes críticos muito semelhantes .

7.2 Teoria de Campo Médio e Parâmetro de Ordem da Fase Esmética-A

Como aponta a literatura acerca dos cristais líquidos a fase esmética-A tem simetria uniaxial, o que implica em uma direção preferencial para a distribuição espacial de suas moléculas, e desta forma o diretor \hat{n} se alinha paralelamente ao eixo das moléculas, consideradas rígidas^[13,15,12,14].

Os cristais líquidos esméticos-A possuem conjuntamente ordem orientacional e translacional. Conseqüentemente a função de distribuição molecular deve descrever ambas as tendências das moléculas se alinharem ao longo de \vec{n} e formar camadas perpendiculares a esta direção. Logo a função distribuição é uma função $f(\cos \theta, z)$, e em relação a direção \vec{z} e pode ser expandida em uma dupla serie par^[60]:

$$f(\cos \theta, z) = \sum_{L=0} \sum_{n=0} A_{Ln} P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \quad (7.2)$$

onde d é a distância entre as camadas esméticas, z mede a tendência dos centros de massa das moléculas estarem dispostas em camadas perpendiculares ao eixo \hat{z} . Pela condição de normalização temos:

$$\int_{-1}^1 \int_0^d f(\cos \theta, z) dz [d(\cos \theta)] = 1 \quad (7.3)$$

e os coeficientes A_{Ln} são determinados através de:

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \int_{-1}^1 \int_0^d P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) f(\cos \theta, z) dz [d(\cos \theta)] \quad (7.4)$$

percebe-se que o lado direito da equação-7.4 remete a definição do valor médio de uma função obtido considerando sua distribuição estatística. Logo reescreve-se:

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \left\langle P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \right\rangle \quad (7.5)$$

onde temos a condição $L, n \neq 0$. Por completeza, alguns dos coeficientes são:

$$\begin{aligned}
A_{oo} &= \frac{1}{2d}, & L = 0, n = 0 \\
A_{on} &= \frac{1}{d} \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \right\rangle, & n \neq 0 \\
A_{L0} &= \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos \theta) \rangle, & L \neq 0 \\
A_{Ln} &= \frac{2L+1}{2d} \left\langle P_L(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \right\rangle, & L, n \neq 0
\end{aligned} \tag{7.6}$$

os resultados apresentados acima tem expressam características importantes na descrição analíticas dos cristais líquidos, pois:

- $\langle P_L(\cos \theta) \rangle$ absorve a orientação dos grãos;
- o termo $\langle \cos(\frac{2\pi n z}{d}) \rangle$ representa a ordem translacional das moléculas, as quais já estão orientadas em uma direção preferencial, no caso \hat{z} ;
- conseqüentemente o produto $\langle P_L(\cos \theta) \cos(\frac{2\pi n z}{d}) \rangle$ promove um acoplamento entre ambos as simetrias orientacional e translacional.

Em função dos resultados mostrados na equação-7.6, pode-se definir uma função ao longo de \hat{z} que caracterize a simetria da fase esmética. Portanto a equação-7.6 pode ser entendida por meio de um conjunto de parâmetros, notados como:

$$\begin{aligned}
\eta &= \langle P_2(\cos \theta) \rangle \\
\tau &= \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \right\rangle \\
\sigma &= \left\langle P_2(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{7.7}$$

É importante perceber que a equação acima descreve uma parametrização a qual descreve as simetrias microscópicas dos sistemas líquido cristalinos nemático e esmético, via as quantidades η, τ e σ , que por fim tem valores $\in [0, 1]$ respectivamente ajustados entre os casos limites: isotrópico e perfeitamente organizado. Logo é possível entender o ordenamento das fases nemática e esmética através do correto ajuste destes parâmetros, exemplo:

- fase isotrópica $\eta = \tau = \sigma = 0$

- mesofase nemática $\eta \neq 0$; $\tau = \sigma = 0$
- mesoestado esmétrico $\eta \neq 0$; $\tau \neq 0$, $\sigma \neq 0$.

Devido a temperatura ser uma variável primária na determinação da fase, assim como propriedades dos sistemas líquidos cristalinos serem fruto de sua organização microscópica, portanto a simetria descrita pelo modelos microscópicos tem como intenção caracterizar esta dependência entre os parâmetros de simetria e a temperatura.

Veremos este mapeamento entre simetria e temperatura é condicionada pelo número de termos utilizados no potencial efetivo V , logo quanto maior a ordem deste potencial mais realístico ele será o que obviamente caracteriza uma gradativa tendência de perda da analiticidade e a utilização de recursos computacionais.

7.3 Teoria de McMillan

A anisotropia é fundamental na descrição microscópica de um sistema líquido cristalino, descrita em função de uma variável que quantifique a organização dos grãos esmétricos. Conseqüentemente o norte da descrição de McMillan^[13] é justamente descrever a simetria microscópica da fase esmétrica utilizando um potencial médio. Em outras palavras McMillan utilizou um potencial efetivo genérico que pudesse a moldar fenomenologia das moléculas de um cristal líquido^[14,12].

Logo é possível impor a descrição geral condições básicas que um modelo deve atender, restringindo-o na procura de uma solução particular, exemplo: problemas de contorno os quais um modelo fenomenológico de um sistema líquido cristalino deve respeitar. Na fase esmétrica-A, é sabido que deve existir uma dependência da orientação e da distância, e desta forma o potencial de interação microscópico deve do mesmo modo contemplar ambas contribuições para uma correta modelagem da interação entre as moléculas ao longo da fase.

Kobayashi^[61] sugeriu uma equação simples para o potencial de interação entre duas moléculas dado por:

$$V_{12} = U(r_{12}) + W(r_{12})P_2(\cos \theta) \quad (7.8)$$

onde r_{12} é distância de separação entre os centros de massas das moléculas; θ_{12} é o ângulo entre as direções longitudinais das moléculas; $U(r_{12})$ o potencial devido a uma força central; $W(r_{12})$ potencial associado a orientação entre as moléculas.

A construção do potencial efetivo sentido por uma molécula é feito considerando a interação das demais moléculas da amostra, logo é necessário tomar a média de V_{12} sobre todas as orientações e posições da outra molécula, que por sua vez são dadas pela função de distribuição da fase esmética, no caso $f(\cos \theta, z)$, equação-7.8.

Adotando como referência uma simetria azimutal, tomada como direção de orientação das moléculas, assim organizadas em planos formados pelas direções- xy , deste modo a direção \hat{z} intercepta os planos em posições fixas dadas por: $0, d, 2d, 3d...$ etc. Aplicando estas características da fase esmética ao potencial descrito pela equação-7.8, Wojtowicz-^[62], obteve:

$$V_1(z, \cos \theta) = V_{12} = \langle U(r_{12}) \rangle + \langle W(r_{12}) P_2(\cos \theta) \rangle P_2(\cos \theta) \quad (7.9)$$

onde $\langle U(r_{12}) \rangle$ e $\langle W(r_{12}) P_2(\cos \theta) \rangle$ são funções dependentes de z e da orientação de cada molécula θ em relação a \hat{n} . O caminho para o resultado apresentado na equação-7.9 é feito utilizando uma separação de variáveis:

$$P_2(\cos \theta_{12}) = P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2) + \widehat{0}^2(\phi_1 - \phi_2) \quad (7.10)$$

onde $\widehat{0}(\phi_1 - \phi_2)$ surgem para parametrizar a dependência em relação de f em relação a z da equação-7.8, entretanto tal contribuição é nula quando toma-se a média, uma vez que a mesofase esmética tem simetria cilíndrica.

Efetuada a média de $\langle U(r_{12}) \rangle$ mostrada na equação

$$\langle U(r_{12}) \rangle = \int_0^\infty f(z_2) U(r_{12}) + \overbrace{\widehat{0}(\phi_1 - \phi_2) dz_2} \quad (7.11)$$

sendo que o termo em destaque na equação acima $\overbrace{\widehat{0}(\phi_1 - \phi_2) dz_2}$.

Analisando a equação uma transformação integral, notadamente uma Série de Fourier obtém-se:

$$U(r_{12}) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mathfrak{L}_c(x_{12}, y_{12}; s) \cos(s z_{12}) ds \quad (7.12)$$

logo na equação acima \mathfrak{U}_c é a transformada de Fourier de U . Com substituição deste resultado reescreve-se:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mathfrak{U}_c(s) \langle \sin(sz_{12}) \rangle \sin(sz_1) ds \langle U(r_{12}) \rangle = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^\infty ds \int_0^\infty \mathfrak{U}_c(s) \cos(sz_{12}) f(z_2) dz_2 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mathfrak{U}_c(s) \langle \sin(sz_{12}) \rangle \sin(sz_1) ds \quad (7.13)$$

Resta agora determinar $\langle \cos(sz_{12}) \rangle$ e $\langle \sin(sz_{12}) \rangle$, segue desta forma:

$$\langle \cos(sz_{12}) \rangle = \int_0^\infty \cos(sz_{12}) f(z_2) dz_2 =$$

$$\int_0^\infty \cos(sz_2) f(z_2) dz_2 = \left\{ \sum_{n=0}^\infty \frac{2}{d} \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \right\rangle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \right\}$$

e utilizando a função delta de Dirac δ :

$$\sum_{n=0}^\infty \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \right\rangle \delta\left(s - \frac{2\pi n}{d}\right) \quad (7.14)$$

e que $\langle \sin(sz_2) \rangle = 0$:

$$\begin{aligned} \langle U(r_{12}) \rangle &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mathfrak{U}_c(s) \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \sum_{n=0}^\infty \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \right\rangle \delta\left(s - \frac{2\pi n}{d}\right) \cos(sz_1) ds \\ &= \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^\infty \mathfrak{U}_c \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \right\rangle \cos\left(\frac{2\pi n z_1}{d}\right) \end{aligned}$$

e finalmente utilizando que $U_n = \frac{2}{\pi} \mathfrak{U}_c\left(\frac{2\pi n}{d}\right)$:

$$\langle U(r_{12}) \rangle = \sum_{n=0}^\infty U_n \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \right\rangle \cos\left(\frac{2\pi n z_1}{d}\right) \quad (7.15)$$

Via um método de cálculo análogo obtém-se a partir de $W(r_{12})$ deriva-se o termo $\langle W(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}) \rangle$:

$$\langle W(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}) \rangle = \sum_{n=0}^\infty W_n \left\langle P_2(\cos \theta_2) \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \right\rangle \cos\left(\frac{2\pi n z_1}{d}\right) \quad (7.16)$$

onde adotou-se $W_n = \frac{2}{\pi} \mathfrak{W}_c \left(\frac{2\pi n}{d} \right)$ com a substituição destes resultados 7.16 7.15 em 7.9 :

$$V_1(\cos \theta, z) = \left\{ U_0 + U_1 \tau \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) + \dots \right\} + \left\{ W_0 \eta + W_1 \sigma \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) + \dots \right\} P_2(\cos \theta) \quad (7.17)$$

na qual a notação utilizada associa os termos U_0, U_1, W_0 e W_1 a transformadas de Fourier das funções U e W , segue que η, τ e σ são os parâmetros de ordem microscópicos, definidos na equação-7.7 e que assumem as simetrias orientacional, translacional, e ambas conjuntamente, isto é: translacional mais rotacional. Analisando tais parâmetros percebe-se :

- o termo U_0 é uma constante e assim deve ser desprezado;
- já U_1 é afetado por τ que remete a ordem de translação e cabe guardar a informação da organização das moléculas em camadas;
- W_0 exibe a influência do parâmetro de ordem orientacional η ancorando as moléculas a um alinhamento na direção de \hat{n} ;
- e completando a descrição W_1 ajusta a competição concomitante entre os parâmetros de ordem orientacional e translacional e por meio de um parâmetro apresenta estes ambos aspectos.

Em suma os modelos de campo médio como na Teoria de Maier-Saupe e McMillan, acreditam que a anisotropia dos esméticos-A emerge do tipo de interação atrativa entre as moléculas e sob este raciocínio da investigação do potencial molecular deve emergir indícios fundamentais quanto a fenomenologia da fase.

No trabalho original de McMillan em 1971^[13] é apresentado de apenas a parte anisotrópica $W(r)$ da expressão de Kobayashi, escrevendo-o para a distância entre dois grãos esméticos arbitrários como: uma gaussiana^[11]:

$$W(r_{12}) = -\frac{V_0}{N r_0^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{r_{12}}{r_0}} \quad (7.18)$$

na qual r_{12} e a distância entre as moléculas indexadas como 1 e 2, e r_0 é o alcance do potencial de interação. Calculando W_0 e W_1 a expansão mostrada na equação-7.17 :

$$V_M(\cos \theta, z) = -V_0 \left[\eta + \sigma \alpha \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] P_2(\cos \theta) \quad (7.19)$$

onde algumas quantidades foram reabsorvidas como definido na equação-7.20 de modo que equação-7.19 pudesse ser escrita em uma forma mais compacta:

$$\alpha = 2e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2}. \quad (7.20)$$

Resulta que a fenomenologia da equação-7.21 representa matematicamente um potencial aproximativo, e uma molécula na posição z e que está sobre a influência de seus vizinhos, dada por $f(z_2, \cos \theta_2)$ computados via aproximação de campo médio, também é notório destacar com relação à equação-7.19 que os dois parâmetros de ordem descrevem uma amplitude na direção z . É interessante testar a proposta de McMillan por meio do cálculo das qualidades termodinâmicas de um composto esmétrico genérico. Segue-se utilizando conceitos de mecânica estatística

$$f_M(\cos \theta, z) = Z^{-1} e^{-\beta V_M(\cos \theta, z)} \quad (7.21)$$

$$Z = \int_0^1 \int_0^d e^{-\beta V_M(\cos \theta, z)} dz d(\cos \theta) \quad (7.22)$$

onde Z é a função de partição microscópica e $\beta = \frac{1}{\kappa_B T}$ e deste modo uma quantidade que agrega a Constante de Boltzmann κ_B e a temperatura T , termos que se repetem frequência e logo comumente reabsorvidos em um única quantidade visando uma notação mais compacta das equações.

Resta determinar os parâmetros de ordem η e σ , indeterminados e que combinando as equações-7.7 e 7.21 :

$$\eta = \langle P_2(\cos \theta)_{f_M} \rangle = \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos \theta) f_M(\cos \theta, z) dz d(\cos \theta) \quad (7.23)$$

$$\begin{aligned}\sigma &= \left\langle P_2(\cos \theta) \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right\rangle_{f_M} \\ &= \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos \theta) \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) f_M(\cos \theta, z) dz d(\cos \theta)\end{aligned}\quad (7.24)$$

As equações obtidas contém parâmetros de ordem em ambos os lados da equação, na verdade um parâmetro em seu lado esquerdo e dois nas integrais da direita. Tal resultado sugere soluções simultâneas, exemplo:

- fase isotrópica: $\eta = \sigma = 0$, logo sem parâmetros que caracterizam os tipos de ordenamento;
- fase nemática: $\eta \neq 0$, $\sigma = 0$, apenas ordem orientacional;
- fase esméctica-A: $\eta \neq 0$, $\sigma \neq 0$, goza de ambos aspectos orientacional e translacional, com a formação de planos normais a \hat{n} .

As soluções das equações-7.23 e 7.24 são obtidas analisando a energia Livre de Helmholtz F associada a cada fase, que por sua vez é uma soma de potenciais termodinâmicos e que em suma contém o conjunto de informações do sistema em estudo, e como uma mesofase é um estado de agregação estável tais estados intermediários de agregação devem estar relacionados aos mínimos de F , mesmo que estes sejam mínimos locais.

$$F = U_{int} - TS \quad (7.25)$$

onde U_{int}, T, S são a energia interna, temperatura e entropia associada ao sistema:

$$U_{int} = \frac{1}{2}N \langle V_M \rangle = -\frac{1}{2}Nv_0 (\eta^2 + \alpha\sigma^2) + N\kappa \ln(Z) \quad (7.26)$$

$$S = -N\kappa \langle \ln(f_M) \rangle = -\frac{Nv_0}{T} (\eta^2 + \alpha\sigma^2) + N\kappa \ln(Z) \quad (7.27)$$

onde N é o número das moléculas do *ensamble*. Através da substituição das equações-7.26 e 7.26 na equação-7.25 escreve-se:

$$F = \frac{1}{2} N v_0 (\eta^2 + \alpha \sigma^2) - N \kappa T \ln \left(\frac{1}{d} \int_0^d dz \int_0^1 d(\cos \theta) \left\{ e^{\frac{v_0}{\kappa T} (\eta + \alpha \sigma \cos(\frac{2\pi z}{d})) (\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2})} \right\} \right) \quad (7.28)$$

Através da equação 7.27 podemos também calcular o calor específico a volume constante c_v

$$c_v = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (7.29)$$

Em resumo o modelo de McMillan, descrito pelo montante das equações apresentadas na presente seção, possibilita descrever as anisotropias mais comuns das classes isotrópica, nemática e esmética-A, assim como prever a temperatura de transição esmético-A para nemático comumente notada como T_{SN} .

Observa-se na equação-7.28 que a função energia livre F contém um termo que possui informações específicas das mesofase que ela descreve. Tal termo é devido à aproximação feita de um par de moléculas V_{12} para um potencial médio V_M . Pode-se inspecionar equação-7.28 pois ao desenvolver as equações:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta} \right)_T = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma} \right)_T = 0 \quad (7.30)$$

obtermos as equações-7.23 e 7.24. No modelo teórico de McMillan há dois parâmetros de interpretação física e que necessitam ser analisados, são eles: v_0 e α .

O primeiro parâmetro v_0 se relaciona com a forma da força de interação intermolecular, que para o caso dos cristais líquidos nemáticos é admitido constante, e possibilita a determinação da transição nemático-isotrópico T_{NI} além de que é um parâmetro tomado como base no referido modelo, pois uma dada temperatura é sempre tomada em relação as temperaturas de transição via um processo de reescala. No trabalho de original de McMillan é utilizado um valor de $T_{NI} = 0,2202v_0/\kappa$ determinado numericamente por Wojtowicz^[62]. Segue que o parâmetro α , definido na equação-7.20 tem seu valor no intervalo $[0, 2]$ e é o responsável por determinar a temperatura da transição Esmético-A-Nemático T_{SN} .

A descrição de McMillan admite que o espaçamento das camadas exibe dependência do comprimentos dos grãos líquido cristalinos, já o alcance

das forças intermoleculares r_0 é computado pela distância centro a centro das moléculas, ou equivalentemente pela seção central dos grãos moleculares. Supõe com modelo em discussão que o parâmetro α , equações-7.23 e 7.24, é uma função crescente de d , e nas séries homólogas de compostos líquido cristalinos, o comprimento da seção central das moléculas é constante para toda a amostra e assim o comprimento da molécula pode ser encontrado via uma análise da cadeia alquil que está sendo estudada.

Consequentemente o trabalho de McMillan contribui de forma a subsidiar à construção de modelos fenomenológicos pautados na anisotropia de um sistema líquido cristalino, via construção de um potencial que mapeie a simetria do sistema por meio de parâmetros específicos e dependentes da temperatura. O sucesso dos resultados obtidos pelo trabalho de McMillan e suas posteriores sofisticacões dão fé a derivações que utilizam potenciais para a representação da anisotropia do sistema líquido cristalino, especificamente como no caso do presente trabalho.

Por completeza, é possível listar alguns resultados diretamente oriundos da descrição de McMillan:

- equações que permitem o cálculo dos parâmetros de ordem microscópico dos cristais líquidos η , σ e α
- determinação numérica dos parâmetros η e σ
- computou o valor do calor específico em função da temperatura associado a inúmeros valores de α
- comportamento da temperatura de transição esmétrico-nemático T_{SN} e nemático isotrópico.

7.4 Descrição de McMillan e a Teoria de Landau

Embora o modelo de campo médio proposto por McMillan tenha inúmeros pontos de sucesso na descrição fenomenológica das principais simetrias e transições líquido cristalina, ele não reproduz corretamente os resultados experimentais principalmente na proximidade da transição de fase para a grande maioria de compostos líquido cristalinos. Deste modo, o grande destaque do trabalho de McMillan é inaugurar uma série de trabalhos que utilizam basicamente a ideia de

campo médio e um tratamento estatístico para uma caracterização matemática aproximada das fases, suas simetrias e transições dos cristais líquidos analisados.

Surge com isto implementações afim de diminuir a discrepância entre os aspectos teóricos experimentais associados à teoria microscópica dos materiais líquido cristalinos, principalmente na proximidade das transições de fase. Naturalmente a primeira implementação é na forma do potencial, e o presente texto descreve algumas destas melhorias as quais buscam um melhor polimento da teoria de McMillan via uma melhoria da caracterização transição ente esmétrico-A e nemático.

O trabalhos de McMillan em 1972,^[16] e Lee em 1973^[63], modificaram a forma matemática do potencial molecular originalmente utilizado, incluindo um termos quadráticos, antes truncados. Logo nesta nova reformulação o potencial intermoleculomolecular apresentado pela equação-7.8, é escrito :

$$V_{12}(r_{12}, \cos \theta_{12}) = -\frac{v_0}{Nr_0^3\pi^{3/2}} e^{\left(\frac{r_{12}^2}{r_0^2}\right)^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{12} - \frac{1}{2} + \delta \right) \quad (7.31)$$

δ é uma constante introduzida para modelar um potencial de curto alcance, o qual tem a função relacionar ou não, os parâmetros de ordem η e τ , conhecida como termo de acoplamento. Segue que o potencial para um par de molecular inclui agora também o termo do tipo:

$$U(r_{12}) = \delta W(r_{12}) \quad (7.32)$$

Utilizando um tratamento análogo ao efetuado sobre a equação-7.17 isto é calculando os coeficientes de Fourier U_0, U_1, W_0 e W_1 e utilizando somente para os primeiros termos, obtém um potencial de uma única molécula frente ao campo médio das demais dado por:

$$V_{12}(z, \cos \theta) = -v_0 \left\{ \delta \alpha \tau \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) + \left[\eta + \alpha \sigma \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] P_2(\cos \theta) \right\} \quad (7.33)$$

utilizando a notação $\alpha = 2e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2}$, como definida na equação-7.20.

Em função do potencial médio para uma molécula obtém-se , analogamente a função distribuição:

$$f_M(z, \cos \theta) = e^{-(1/KT)V_M(z, \cos \theta)} \quad (7.34)$$

A esta etapa o passo seguinte é calcular a função de partição Z , os parâmetros de ordem η , τ e σ , como também a energia livre via $F = U - TS$ em método idêntico ao computado anteriormente, utilizando equações- 7.21 7.23 7.24 7.28.

Os resultados obtidos numericamente, e apresentados no trabalho de McMillan^[16] apontam para uma melhoria da fenomenologia das fases líquido cristalinas. Especificamente a nova descrição numérica de McMillan, permite a verificação de duas consecutivas transições de primeira ordem: Esmético-A-Colestérico e Colestérico-Isotrópico em reforço as observações experimentais, para os compostos analisados por McMillan e seus colaboradores. Contudo as modificações do modelo de McMillan ainda resultavam em discordâncias na fenomenologia, e sobretudo na temperatura das transições.

Também interessando na utilização dos recursos da técnica de campo médio para estudo de cristais líquidos, sobretudo em conectar de modo satisfatório as transições de fase para as amostras líquido cristalinas estudadas, o grupo de Lee e seus colaboradores construíram uma implementação paralela ao trabalho de McMillan. Assim o artigo^[63] mostra uma importante contribuição a qual ainda associa métodos variacionais na busca de uma melhor conexão entre resultados teóricos e experimentais da teoria microscópica acerca dos compostos líquido cristalinos.

A abordagem devida a Lee et al, inaugura um novo tempo pois consegue uma concordância tal entre os resultados teóricos e experimentais que sedimenta todo o trabalho iniciado por McMillan, abrindo caminho para novas digressões com o mesmo norte. As modificações utilizadas por Lee resultam também em equações que predizem valores experimentalmente condizentes, para as transformações nemático-isotrópico, esmético-nemático e esmético-isotrópico.

De um modo simplificado pode-se dizer que o modelo de Lee agrega sofisticacões a ideia inicial de McMillan dadas basicamente por:

- a teoria foi baseada em princípios variacionais, de modo que a energia interna do sistema é obtida do potencial entre duas moléculas
- a expressão completa do potencial de Kobayashi, equação-7.8 foi usada com um termo de acoplamento o qual separa o potencial em uma parte dependente somente da posição;

- por fim para o potencial molecular devido a duas moléculas arbitrárias foi utilizado uma expansão em séries de Fourier sendo a energia interna uma aproximação obtida através do potencial médio, que por sua vez compreendia na média dos termos utilizados na referida expansão

7.5 Teoria de Landau

Analisando a natureza de uma transição, percebe-se que a entropia e o volume do sistema permanecem matematicamente bem comportados, de outro modo o calor específico e o coeficiente de expansão térmico exibem descontinuidade. A partir deste aspecto padrão das transições de segunda ordem, Landau propôs uma descrição que leva em conta a simetria ao longo da transição e deste modo a fase ordenada, caracterizada por temperatura menor, o material apresenta menor simetria e é possível identificar um parâmetro de ordem de longo alcance, o qual decresce continuamente em função da temperatura, e torna-se nulo na temperatura de transição. Logo a fase desordenada ocorre com temperatura maior e tem simetria maior que na fase ordenada.

Absorvendo tais características a densidade de energia livre $F(P, T)$ pode ser colocada como dependente matematicamente do parâmetro de ordem ρ , e em torno da temperatura de transição sendo escrita como:

$$F(P, T, \rho) = F_0(P, T, \rho) + \frac{1}{2}A\rho^2 + \frac{1}{4}B\rho^4 + \dots \quad (7.35)$$

onde P , A e B são respectivamente a pressão e coeficientes genéricos que podem depender da temperatura. Note que termos ρ^n , com $n \geq 5$ foram desprezados, sob a alegação de que $\rho \rightarrow 0$ quando a temperatura tende a temperatura de transição, por fim as contribuições destes termos nesta faixa de temperatura podem ser não computados em boa aproximação.

A condição de equilíbrio deve deste modo estar relacionadas aos pontos extremos da energia livre em função do parâmetro de ordem, caracterizados pelas equações que seguem:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_{P,T} = A\rho^1 + B\rho^3 = \rho(A\rho^1 + B\rho^2) = 0 \quad (7.36)$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial^2 \rho}\right)_{P,T} = A + 3B\rho^2 > 0 \quad (7.37)$$

a equação-7.35 permite as soluções: $\rho^2 = 0$ e $\rho^2 = -\frac{A}{B}$. que correspondem ao estado desordenado e ordenado respectivamente. Com isso o mesoestado de menor ordem que o ocorre para $T > T_0$, notando T_0 a temperatura de transição, impõe a equação-7.37 que $A > 0$ associado ao intervalo $T > T_0$. De outro modo, se usamos a solução $\rho^2 = -A/B$ na equação-7.37, deve resultar $A < 0$ para $T < T_0$.

Portanto associa-se a condição Física de uma energia mínima a ideia de estabilidade que conduz a minimização da energia quando na mesofase ordenada. Sob esta interpretação o termo $A \rightarrow -A$, isto é, tem seu sinal alterado depois de sofrer um transição de 2-ordem. Estudando o sinal de B , nota-se que este deve ter positivo já que A é negativo para a fase ordenada na vizinhança da temperatura de transição, em concordância a outra solução da equação-30, dada por $\rho^2 = -\frac{A}{B}$.

Utilizando a ideia que $A = A(T)$ é uma função da temperatura, contudo com restrição de que tal relação é linear é possível expandir em séries $A(T)$ na faixa circunvizinha da temperatura de transição e truncado a expansão para que o resultado permaneça linear:

$$A(T, P) = a(T - T_0) \quad (7.38)$$

e isolando ρ^2 :

$$\rho^2 = -\frac{a}{B}(T - T_0) \quad \rightarrow \quad \rho = \left(\frac{a}{B}\right)^{1/2} (T_0 - T) \quad (7.39)$$

Logo obtém um método gráfico que permite estudar o comportamento global da energia livre em função da temperatura, para todos os casos estudados, isto é: $T < T_0$, $T = T_0$ e $T > T_0$.

Como um estado pode ser descrito via um potencial termodinâmico, então considere a energia livre F escrita da temperatura pressão e o parâmetro de ordem:

$$F(P, T, \rho) = F_0(P, T) + \frac{1}{2}a(T - T_0)\rho^2 + \frac{1}{4}\rho^4 + \frac{1}{6}\rho^6 \quad (7.40)$$

e para assegurar uma transição de primeira ordem na expansão da equação 7.40, é necessário que $B < 0$, C uma constante positiva e finita, impedindo assim divergências. O resultado contido na expansão-7.40 deve carregar as condições de contorno de uma transição de fase de primeira ordem, que no caso significam que

esta equação seja de primeira ordem, conseqüentemente um mínimo da energia livre:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_{P,T} = a(T - T_0)\rho + |B|\rho^3 + C\rho^5 = 0 \quad (7.41)$$

que leva a duas soluções dadas por:

$$\rho = 0 \quad (7.42)$$

e

$$a(T - T_0)\rho + |B|\rho^3 + C\rho^5 = 0 \quad (7.43)$$

Devido a continuidade da energia livre necessário que na temperatura de transição, a energia livre associada a cada mesoestado seja igual, isto é, $F(T_0) = F(T_C)$. Tal condição implica que a energia livre seja idêntica para ambas soluções da equação 7.41, descritas por meio das relações-7.42 e 7.43, ou ainda os valores de F para $\rho = 0$ e que minimizam o polinômio-7.42 devem concordar.

7.6 Aplicação do Parâmetro de Ordem Microscópico a Transição Nemático-Esmético-A

Esperava-se que a transição nemático-esmético-A resultasse em uma transição de segunda ordem, logo usualmente descontínua, e com um calor latente finito. Infelizmente tais aspectos não são totalmente notados no modelo fenomenológico de McMillan em particular ao longo da transição nemático-esmético-A. Portanto via uma escolha adequada de parâmetros V_0 , α e δ McMillan propôs um modelo que melhor ajustava essa incompatibilidade, e assim resultava em equações que modelassem de modo compatível a fenomenologia geral da transição fisicamente requerida.

Paralelamente a implementação proposta por McMillan, Gennes^[64] propõe revestir o trabalho de McMillan utilizando um formalismo mais geral apoiado em postulados básicos:

- na fase nemática o alinhamento das moléculas em torno da direção azimutal é descrito via um parâmetro de ordem simples dado por:

$$\eta = \eta_0(T) = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \quad (7.44)$$

na qual a temperatura de equilíbrio $\eta_0(T)$ é computada pelo método de Maier-Saupe.

- na mesofase Esmética-A, os centros de massa dos grãos moleculares tendem a se organizarem em planos ortogonais a direção azimutal, onde a distância interplanar é d , e justamente devido a tal periodicidade dos centros de massa dos grãos ρ suporta uma expansão em Séries de Fourier com período d . Em suma pode-se escrever :

$$\rho(r) = \rho_0 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (\rho_n e^{i(\vec{q}_0 \cdot \vec{r} + \phi)} + \overline{C}) \quad (7.45)$$

onde \overline{C} indica complexo conjugado; ρ_0 a densidade média do grão; e o termo é conhecido como o vetor de onda $\rho_0 = \frac{2\pi}{d}$, é um fator comum nas equações e que absorve algumas constantes e deixa a equação resultante mais limpa, note ainda que este termo é ortogonal as camadas esméticas; por fim ϕ é uma fase que arbitrariamente ajusta a equação, ou a origem do sistema de coordenadas utilizado.

Portanto os parâmetros de ordem associado aos esméticos-A são entendidos como valores dos coeficientes de Fourier da expansão dada pela equação 7.46, isto é:

$$\overline{\rho}_n = 2\rho_0 \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \cos(n\vec{q}_0 \cdot \vec{r}_j) \right\rangle e^{i\phi} \quad (7.46)$$

na qual está assinalada como: $\overline{\rho}_n$ a densidade média da n -ésima componente da série de Fourier; \vec{r}_j a posição da j -ésima partícula .

Resulta que a fase esmética-A é pode ser representada por uma série infinita de parâmetros de ordem:

$$\overline{\rho}_n = \rho_n e^{i\phi} \quad (7.47)$$

De Gennes^[64] propôs a utilização do termo $\overline{\rho}_1$ para representar a densidade dos centros de massa moleculares dado por:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(z) = \rho_0 \left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Psi| \cos(q_0 z + \phi) \right] \quad (7.48)$$

na qual está notada como $|\Psi| = |\bar{\rho}_1|$ para tornar mais simples a forma geral da equação.

Caso o parâmetro de alinhamento dos nemáticos possa ser tido como fixo, assim $\eta \approx \eta_0(T)$, a função de densidade de energia livre dos esméticos pode ser escrita pela expansão:

$$F_S = A|\Psi|^2 + B|\Psi|^4 + \dots \quad (7.49)$$

Analisando a descrição contida na equação-7.49 nota-se que para a temperatura de transição, definida por T_{AN}^* temos faixas de temperatura que conferem diferentes implicações para o coeficientes A e B :

- $T = T_{AN}^*$ o coeficiente A é nulo ;
- $T > T_{AN}^*$ o coeficiente A é positivo ;
- para $B > 0$ as equações estão associadas a uma transição típica de segunda ordem para $T = T_{AN}^*$.

Surge com isso a necessidade de um modelo que conectar as equações, tendo características entre os parâmetros $|\Psi|$ e η , o que feito matematicamente pela introdução de um termo de acoplamento o qual modifica a equação-7.49.

Se o alinhamento do sistema cresce, logo η que representa este ordenamento também sofre um acréscimo, resultando também uma maior atração entre os grãos do sistema esmético. Via a ideia de acoplamento o valor inicial de $\eta < \eta_0(T)$, pois é o valor que minimiza a função densidade de energia livre do tipo nemático. Logo é esperado flutuações relacionadas a $\eta_0(T)$ que pode ser modeladas por meio de uma um fator de correção $\delta\eta$:

$$\delta\eta = \eta - \eta_0(T) \quad (7.50)$$

Sob esta perspectiva o termo de acoplamento de ordem mais baixa é, isto é com menores potências para os parâmetros Ψ e η é :

$$F_{ac} = -C\Psi^2\delta\eta \quad (7.51)$$

onde C é um constante positiva. Resulta que a energia livre associada aos nemáticos tem a forma pode ser aproximada utilizando somente os termos de menor ordem como:

$$F_N = F_N(\eta_0) + \frac{1}{2\chi}(\delta\eta)^2 \quad (7.52)$$

onde χ é uma quantidade diretamente impactada pela ação de campos externos, também conhecida como função de resposta, coincidindo por exemplo com a susceptibilidade magnética no caso dos ferromagnéticos. A função de resposta merece um detalhamento pois é

- χ é grande em torno da temperatura de transição nemático-isotrópico, $T \approx T_{NI}$;
- χ é desprezível para faixas $T \ll T_{NI}$, uma vez que o fator que representa a simetria nemática está próximo de seu valor máximo, $\eta_0 \approx 1$.

Logo o desenvolvimento apresentado para F_S , F_N e F_{ac} permite deste modo reescreve a densidade de energia livre F dos esméticos como:

$$F = F(\eta_0) + A|\Psi|^2 + B|\Psi|^4 + \frac{1}{2\chi}(\delta\eta)^2 - C|\Psi|^2\delta\eta \quad (7.53)$$

e para um determinado valor do polinômio $p = p(|\Psi|)^n$, para $|\Psi|^2$

$$\delta\eta = \chi C|\Psi|^2 \quad (7.54)$$

E deste modo é interessante escrever os primeiros termos como:

$$F = F(\eta_0) + A|\Psi|^2 + \left(B - \frac{1}{2}C^2\chi\right)|\Psi|^4 \quad (7.55)$$

o segundo termo da equação-7.55 exibe o resultado da técnica de acoplamento, pois explicita a contribuição de fatores nemáticos e esméticos que por sua vez competem entre si dentro da faixa de temperatura estudada. Ainda sobre a equação-7.55

referido acoplamento permite normalizar o coeficiente efetivo B' para $|\Psi|^4$ dado por:

$$B' = B - \frac{1}{2}C^2\chi \quad (7.56)$$

É muito importante perceber que o tipo de transição no modelo de De Gennes tem o tipo da transição fortemente dependente do sinal do coeficiente efetivo B' , o qual admite os casos:

- $B' < 0$ que resulta em uma transição de primeira ordem;
- $B' > 0$ que remete a uma transição de segunda ordem;
- $B' = 0$ ponto tri-crítico;

Discutindo detalhadamente os casos $B' < 0$, $B' > 0$ e $B' = 0$:

- $T_{AN}^* \approx T_{NI}$ reflete em uma função de resposta χT_{AN}^* grande uma vez que é proporcional a um termo que diverge:

$$\chi \sim (T_{NI} - T)^{-1} \quad (7.57)$$

Com isso é necessário anexar um termo a equação-7.55 que assegure o comportamento esperado, no caso estabilidade e uma transição de primeira ordem.

- $T_{AN}^* \ll T_{NI}$ resulta em χT_{AN}^* pequena e $B' \approx B > 0$ que corrobora com uma transição de segunda ordem com a temperatura de transição notada por T_{AN}^* . Nessa configuração o modelo tende para os aspectos de um esmético-A, frente à uma ordem nemática caracterizada por $\eta \approx 1$.

É deste modo definido no modelo de De Gennes a alteração da ordem da transição por meio da inter-relação dos termos que caracterizam as fases estudadas, no caso Ψ e η , que contribuem ao longo da faixa de parametrização estuda, contudo tal contribuição de um desses fatores ocorre de ser desprezível frente ao outro de e vice-versa. Exemplo: a transição é de segunda ordem na qual $\chi \approx 0$ para $T_{AN}^* \ll T_{NI}$.

A temperatura associada à transição esmético-A-nemático é dependente da distância d que por sua vez depende do comprimento longitudinal da molécula, isto é: $T_{AN}^* = f(d)$. Tal comportamento se dá de modo que um aumento de d associa-se a um decréscimo de T_{NI} que porém não é significativo ao ponto de reescrever as equações considerando essa dependência que caso fosse suficientemente apreciável iria reconfigurar os limites de temperatura da fase esmética.

O fato é que a transição de ordem-2 está em boa aproximação associada a um d pequeno, como mostra os resultados pelos trabalhos^[65,66] que caracterizam η através de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear MNR.

A caracterização verificada nos artigos^[65,66] permite perceber que substâncias com menor d , ou mais curta cadeia alquílica, que por sua vez constituem a parte flexível da molécula, tendem a transição ordem-2 em conformidade com de Landau De Gennes.

Deste modo é correto ajuizar a concordância da Teoria de Landau, sobre a ordem da transição esmético-A nemático, sendo que esta terá maior probabilidade de caracterizar-se como de ordem-2 para valores pequenos de d , ou equivalentemente condicionados a valores menores de $\frac{T_{AN}}{T_{NI}}$.

Capítulo 8

Universalidade Esmética

O capítulo anterior preocupou-se em reproduzir um modelo para um sistema líquido cristalino através da análise da anisotropia de seus grãos, via um potencial efetivo e um tratamento estatístico. O resultado dessa representação permitiu correlacionar quantidades micro e macroscópicas, caracterizar aproximadamente as transições entre mesoestados, como também e o comportamento crítico via uma lei de escala.

Logo a análise das teorias fenomenológicas derivadas dos trabalhos de McMillan, e essencialmente construídas sob a aproximação de campo médio acabam por reforçar com a descrição utilizada na seção-4.4 que aborda a fenomenologia de um sistema nemático através de uma análise similar, uma vez que basicamente as simetrias do sistema são analogamente associadas por um potencial efetivo e métodos estatísticos, e que ao todo justificavam a universalidade dos cristais líquidos nemáticos, quando escritos em uma escala de temperatura nemática.

É importante perceber que o método utilizado para mostrar a universalidade nemática é bastante geral, e assim permite que outras fases líquido cristalinas possam ser analisadas sob mesmo processo, por meio da substituição do parâmetro de ordem por outro específico do mesoestado analisado.

Portanto o foco do presente capítulo converge diretamente para o objetivo principal da presente tese: investigar se o caráter universal da fase nemática também pode ser observado em outros mesoestados líquidos cristalinos, onde particularmente é tal conjectura é analisada para sistemas esméticos. Consequentemente o propósito de examinar a universalidade da fase esmética é estruturado

mediante duas tarefas básicas:

- modelar microscopicamente um sistema esmético por meio de um potencial que mapeie suas simetrias, como também seja capaz de evidenciar a universalidade da mesofase frente a uma reescala de temperatura;
- analisar se uma dada propriedade macroscópica dos esméticos gera curvas universais quando escrita em função de uma nova escala de temperatura, por meio da análise de dados experimentais presentes na literatura.

8.1 Extensão da Universalidade em Cristais Líquidos

Uma vez sedimentada a ideia da universalidade nemática é natural conjecturar se este aspecto não se estende a demais mesoestados líquido cristalinos, o que imediatamente coloca em discussão a universalidade da fase esmética-A, haja visto que é o mesoestado que sucede aos nemáticos em uma linha de complexidade.

A verificação do caráter universal da fase esmética é então estudada pela possibilidade de minimizar as diferenças naturais de cada mesoestado esmético, e desta forma é perceber se o sistema esmético-A tem sua descrição altamente similar diante de uma adequada troca de parametrização, em analogia aos trabalhos levantados por Simões e seus colaboradores sobre a universalidade da mesofase nemática^[2,7,6,46,1].

Analogamente ao caso nemático o fundamento teórico para o estudo da universalidade esmética está essencialmente ligado a simetria, no caso representada por um parâmetro de ordem microscópico, o qual depende de um potencial efetivo e acaba por representar microscopicamente o mesoestado. Deste modo a fase esmética é fundamentalmente escrita via o parâmetro de ordem esmético, escrito por McMillan^[13] como:

$$\sigma = \left\langle \left[\cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] \left[\frac{3}{2} \cos^2(\theta) - \frac{1}{2} \right] \right\rangle \quad (8.1)$$

onde há a dependência de z , d e θ respectivamente relacionadas a organização em camadas na direção azimutal, a distância entre cada camada e a distribuição dos grãos em cada lâmina. A estrutura matemática do parâmetro de

ordem esmético, equação-8.1, é composta pelo conjunto de dois termos os quais carregam funções específicas para a descrição do sistema esmético:

- $\left[\cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right)\right]$ é um função periódica, que no caso descreve a distribuição dos esméticos em camadas ao longo do eixo- z , com um período T .
- $\left[\frac{3}{2}\cos^2(\theta) - \frac{1}{2}\right]$ descreve a orientação das moléculas dentro de cada lâmina, em analogia a distribuição nemática.

Em linhas gerais o tipo de organização dos monômeros de um sistema microscópico decorre do tipo de potencial de interação intermolecular aos quais esses são expostos. Portanto se pressupõe que seja possível descrever o sistema líquido cristalino em função do potencial microscópico. Indubitavelmente há um grande conjunto de motivos que sustentam a utilização de uma descrição via potencial, a exemplo: é em geral escalar, apresenta forma matemática constituída por um conjunto de estruturas matemáticas extensamente discutidos na literatura, alia-se com grande facilidade a métodos computacionais.

Logo a construção de um potencial exige intuição e inspeção, em virtude de que consiste em procurar entre as funções matemáticas conhecidas uma forma que ao todo atenda a descrição fenomenológica do sistema estudado. Resulta que um potencial que descreve sistemas de muitos corpos é em geral aproximativo, e sua validade está condicionada a fidelidade com que concorda com dados experimentais, assim como as previsões sugere.

Dado o exposto, é fato que o parâmetro de ordem microscópico e o potencial intermolecular estão entrelaçados com as propriedades da fase. Portanto uma quantidade anisotrópica macroscópica arbitrária $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ também está ligada ao parâmetro de ordem esmético, compreendido por meio de um potencial intermolecular $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$. Logo é possível relacionar $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ e $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ como:

$$\langle \Xi \rangle = \frac{\int D[r]D[\nu] \Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) \exp\left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}{\int D[r]D[\nu] \exp\left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta} U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]} \quad (8.2)$$

onde $D[r]$ e $D[\nu]$ representam a soma sobre todas as posições e orientações dos monômeros líquido cristalinos.

É oportuno reescrever potencial esmético microscópico U e a quantidade anisotrópica macroscópica Ξ contidas na equação-8.2 utilizando a técnica de separação de variáveis^[67]. Logo U e Ξ são escritos como:

$$U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_1 U_1(r_{\alpha\beta}) + I_2 U_2(\nu_{\alpha\beta}) + I_3 U_3(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}), \quad (8.3)$$

$$\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_{\Xi} \xi_1(r_{\alpha\beta}) \xi_2(\nu_{\alpha\beta}), \quad (8.4)$$

a equação-8.3 desmembra o potencial $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ em três termos dados por:

- $U_1(r_{\alpha\beta})$ é o termo do potencial que depende unicamente da distância $r_{\alpha\beta}$;
- $U_2(\nu_{\alpha\beta})$ é a parte do potencial que é função somente da parte angular $\nu_{\alpha\beta}$;
- $U_3(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ é o termo que acopla a interação devido aos graus de liberdade posicionais e angulares do sistema $r_{\alpha\beta}$ e $\nu_{\alpha\beta}$;
- as quantidades I_1 , I_2 e I_3 são fatores de escala os quais regem a intensidade de U_1 , U_2 e U_3 , respectivamente.

por sua vez os termos que constituem a equação-8.4 são :

- as quantidades $\xi_1(r_{\alpha\beta})$ e $\xi_2(\nu_{\alpha\beta})$ caracterizam a decomposição de $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ em dois termos cada um dependente apenas de $r_{\alpha\beta}$ e $\nu_{\alpha\beta}$ respectivamente, em um procedimento inspirado no trabalho de McMillan;
- I_{Ξ} é um termo importante, pois depende do tipo de composto esmético analisado, logo é fundamental que este seja suficientemente minimizado a medida que universalidade os sistema esmético seja verificada;

O desenvolvimento utilizado resultou em uma representação que associa o sistema esmético nas escalas macro e microscópica, como mostra a equação-8.2. Segue que a separação de variáveis contida nas equações-8.3 e 8.4 permite estudar de modo particular de cada termo que compõem U e Ξ .

É notório que o desenvolvimento apresentado é bastante geral e caso seja fixado o tipo de mesoestado estudado, exemplo o esmético-A, então os termos $U_1(r_{\alpha\beta})$, $U_2(\nu_{\alpha\beta})$ e $\xi_1(r_{\alpha\beta})\xi_2(\nu_{\alpha\beta})$ se tornam iguais, uma vez que gozam de mesma simetria. De outro modo, os termos I_1 , I_2 e I_{Ξ} dependem intrinsecamente de características específicas dos sistemas investigados, por exemplo, duas

fases esmética-A que ocorrem em faixas de temperaturas diferentes, sendo consequentemente interpretados como a intensidade das quantidades $U_1(r_{\alpha\beta})$, $U_2(\nu_{\alpha\beta})$ e $\xi_1(r_{\alpha\beta})\xi_2(\nu_{\alpha\beta})$, como mostra as equações-8.3 e 8.4.

Além disso é interessante para o presente trabalho que a dependência angular e espacial sejam sempre independentes, o que implica em $I_3U_3 \ll U_1$ e U_2 , assim I_3U_3 é entendido como uma perturbação e o sistema é determinado majoritariamente pelos termos I_1U_1 e I_2U_2 .

Portanto para um termo de acoplamento desprezível a equação-8.2 assume a forma:

$$\langle \Xi \rangle = \frac{\int D[r]D[\nu]I_{\Xi}\xi_1(r_{\alpha\beta})\xi_2(\nu_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta}(I_1U_1(r_{\alpha\beta})+I_2U_2(\nu_{\alpha\beta}))}{2k_B T} \right]}{\int D[r]D[\nu] \exp \left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta}(I_1U_1(r_{\alpha\beta})+I_2U_2(\nu_{\alpha\beta}))}{2k_B T} \right]}, \quad (8.5)$$

que pode ser colocada em um modo mais compacto, dado por:

$$\frac{\langle \Xi \rangle}{I_{\Xi}} = \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_2 \rangle, \quad (8.6)$$

onde

$$\langle \xi_1 \rangle = \frac{\int D[r]\xi_1(r_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{I_1 \sum_{\alpha\neq\beta} U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]}{\int D[r] \exp \left[-\frac{I_1 \sum_{\alpha\neq\beta} U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]},$$

e

$$\langle \xi_2 \rangle = \frac{\int D[\nu]\xi_2(\nu_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{I_2 \sum_{\alpha\neq\beta} U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]}{\int D[\nu] \exp \left[-\frac{I_2 \sum_{\alpha\neq\beta} U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B T} \right]}.$$

Agora para uma transformação $T \rightarrow \tau I_2$, onde τ é uma nova escala de temperatura, obtém-se:

$$\langle \xi_2 \rangle = \frac{\int \int D[\nu]\xi_2(\nu_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta} U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}{\int D[\nu] \exp \left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta} U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}, \quad (8.7)$$

e

$$\langle \xi_1 \rangle = \frac{\int D[r]\xi_1(r_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{\frac{I_1}{I_2} \sum_{\alpha\neq\beta} U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}{\int D[r] \exp \left[-\frac{\frac{I_1}{I_2} \sum_{\alpha\neq\beta} U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}. \quad (8.8)$$

As equações 8.7 e 8.8 revelam essencialmente que é possível encontrar uma reescala temperatura de temperatura τ sob a qual todas as diferenças características de um mesmo tipo de mesofase líquidos cristalina sejam minimizadas tornando-se indistinguíveis. Isto ocorre devido a $\langle \xi_2 \rangle$ se tornar igual quando a temperatura é redefinida, pois o termo exponencial da equação-8.7 pode ser removido das equações. Todavia o $\frac{I_1}{I_2}$ é dependente do tipo de sistema estudado, uma vez que $\langle \xi_1 \rangle$ não é necessariamente universal.

Conseqüentemente para que a universalidade esméctica-A seja verificada é necessário que o termo principal em I_3 , que remete a parte angular do parâmetro de ordem seja o mesmo para todos os compostos em uma mesma fase, resultado já confirmado como verdadeiro quando debatido a universalidade nemática, e que por completeza é a parte que dita a universalidade da fase nemática.

8.2 Reescala de Temperatura de uma Mesofase

A seção anterior apresenta uma descrição por meio de uma análise estatística do parâmetro de ordem microscópico e que permite desmembrar as dependências de um sistema líquido cristalino, além relacioná-lo com uma qualidade macroscópica $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ e que caracteriza a amostra líquido cristalina. Em suma tal procedimento resulta na conexão entre duas formas de investigação micro e macroscópica do caráter universal do sistema.

Devido à importância deste resultado frente ao objetivo central da presente tese, é válido destacar algumas conjecturas e o fundamento físico a elas diretamente associado:

- a se as partículas que interagem potencial via um potencial $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ o qual pode ter sua dependência funcional dividida em parte posicional e angular distintas, como na equação-8.3;
- b um dos termos resultantes , no caso I_3 , pode ser tomado como uma perturbação;
- c se para o potencial U_2 componente angular $\nu_{\alpha\beta}$ é o mesmo para todos os compostos de uma determinada Estágio;
- d se é possível aplicar um mudança da escala de temperatura na qual o intervalo de temperatura das mesofases estudas seja o mesmo, e deve ser passível

de comparação direta os diferentes compostos ao longo de um intervalo dado pela equação ;

e como resultado do passos acima destacados, obter uma normalização que adeque o termo principal I_3 , de modo que a parte angular do parâmetro de ordem se torne única dentre os compostos estudados.

A ordem orientacional é uma importante característica dos compostos e fases líquido cristalinas, comumente representada por um parâmetro de ordem e um potencial médio. Uma descrição fundamentada na ordem é bastante geral de modo que parece ser passível de extensão a universalidade de praticamente qualquer mesofase líquido cristalina enquadrada no procedimento acima.

Por completeza os as hipóteses a), b) e c) acima listadas como verdadeiras, são conjecturas que não foram rigorosamente testadas matematicamente, contudo relacionadas há fortes evidências que estas ideias sejam corretas, principalmente a analogia entre os resultados teórico e experimental para a fase esméctica.

Segue que o conjunto de conjecturas acima delineado para verificação da universalidade de uma dada fase está ligado a escolha de uma reescala da parametrização. Em especial para o caso em que há sequencialmente uma fase esméctica limitada por uma mesofase nemática podemos ainda analisar a transição entre mesoestados. A equações 8.9 e 8.10 normalizam as temperaturas nemática e esméctica e são utilizadas conjuntamente com as tabelas-A.1 e A.2 para dar origem aos gráficos-8.1,8.2 e 8.3.

$$\tau_A = \frac{T - T_{AN}}{T_{AN} - T_{BA}}, \quad (8.9)$$

$$\tau_N = \frac{T - T_{AN}}{T_{NI} - T_{AN}}, \quad (8.10)$$

8.3 Análise de Dados Experimentais

A seção anterior propôs uma representação estatística que serviu para gerar argumentos que mostram do ponto de vista teórico uma extensão da universalidade associada aos cristais líquidos nemáticos. Deste modo é natural reforçar

o resultando obtido comparando-o com resultados experimentais acerca da fase esmética-A.

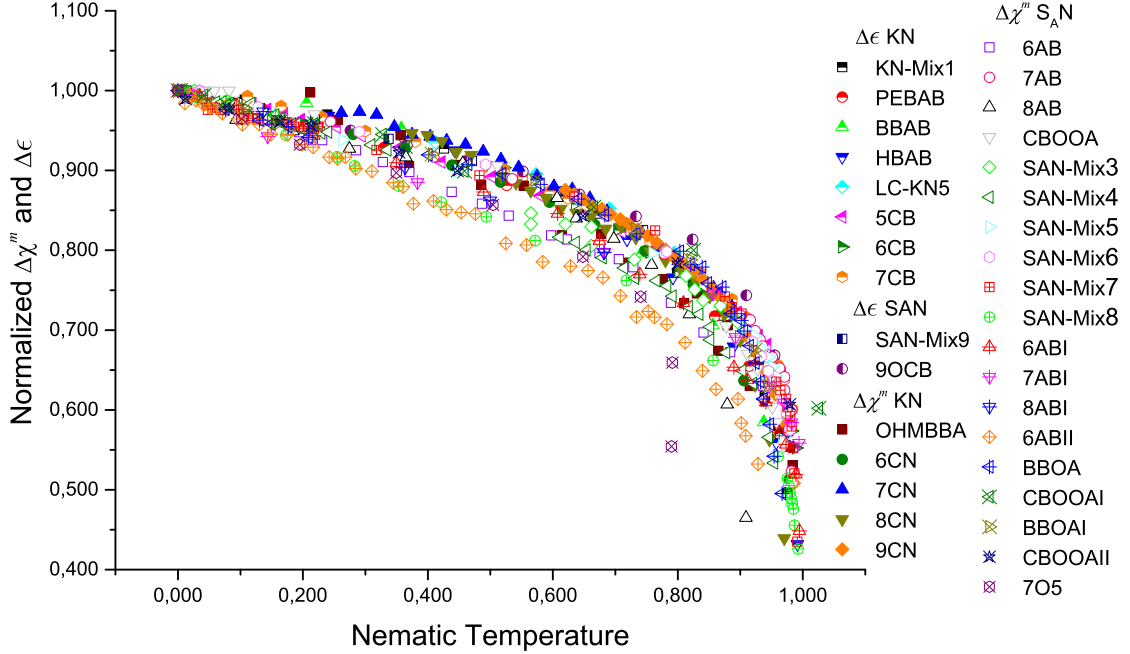


Fig. 8.1 – Curva do comportamento global do parâmetro de ordem nemático, mostrado pela anisotropia da susceptibilidade magnética em função escala de temperatura normalizada, para um conjunto de compostos nemáticos, organizados na tabela A.1. Note que $\tau = 0$ representa a transição nemático-cristalino.

Portanto as conjecturas sobre a universalidade da mesofase esmética são confrontadas com a análise dos dados experimentais mostrados nas tabelas A.1 e A.2 , apêndice-A, medidos por Rananavares et al^[42] e submetidos a uma nova escala de temperatura e que resulta em uma eliminação das características individuais de cada fase esmética-A analisada, uma vez que as figuras-8.1,8.2 e 8.3 que apresentam um comportamento idêntico do parâmetro de ordem relacionado a um grande número de compostos analisados^[48].

A construção os gráficos mostrados nas figuras 8.1, 8.2 e 8.3 que foi tecida pela análise de dados experimentais coletados na literatura os quais foram

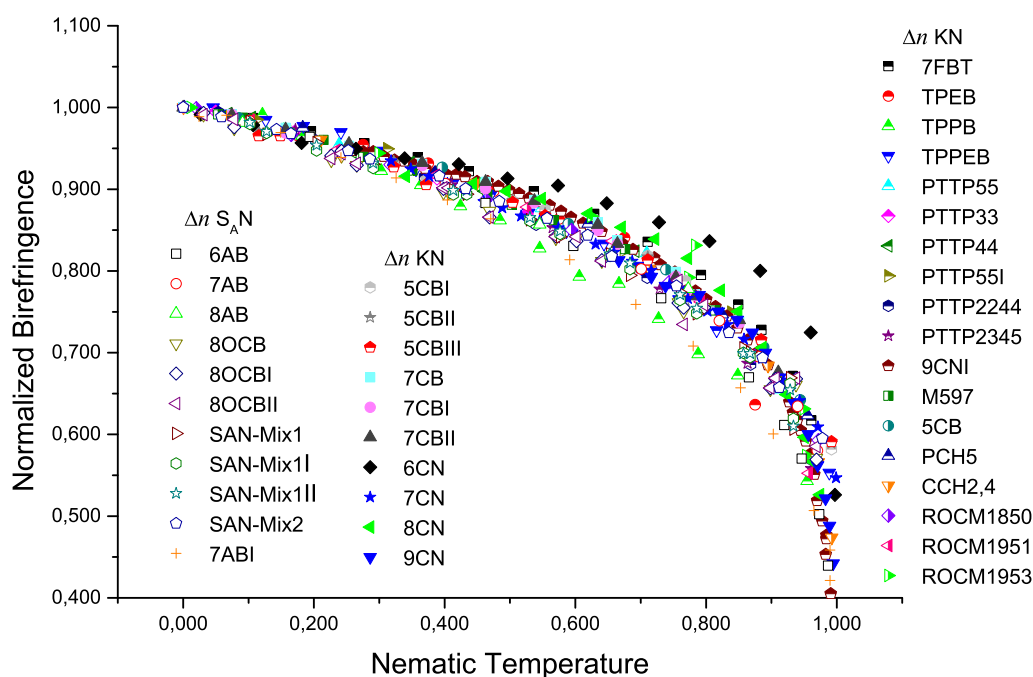


Fig. 8.2 – Curva do comportamento global do parâmetro de ordem nemático, mostrado em função da birrefringência versus a escala de temperatura normalizada, para um conjunto de compostos, organizados na tabela A.1. Note que $\tau = 0$ representa a temperatura de transição nemático-cristalino.

normalizados gerando curvas indistinguíveis quanto a diferentes propriedades destes compostos. Em particular é interessante examinar cuidadosamente cada figura e seu resultado imediatamente correlacionado:

- figura-8.1: mostra o comportamento global do parâmetro de ordem nemático, para um vasto conjunto de compostos nemáticos organizados na tabela A.1; através da análise da anisotropia da susceptibilidade magnética em função escala de temperatura normalizada mostrando inclusive a transição nemático-cristalino para $\tau = 0$;
- figura-8.2: apresenta o comportamento coalescente do parâmetro de ordem nemático de um grande conjunto de compostos, organizados na tabela A.1 e medidos por Ranavare et al^[42] através da análise da birrefringência por sua vez escrita em uma escala de temperatura normalizada;
- figura-8.3: identifica uma fenomenologia universal do parâmetro de ordem escalar relacionado aos dados experimentalmente determinados por Rana-

navare et al^[42] ao longo das fases esmética-A e nemática, analogamente estudados em função escala de temperatura normalizada; mostra ainda que há uma continuidade da fenomenologia do parâmetro de ordem escalar ao longo da transição esmética-A e nemática o que por sua vez reforça a investigação e as fortes conjecturas sobre a universalidade da fase esmética; resultado que consequentemente dá subsídios para colocar a mesofase esmética-A no mesmo patamar dos nemáticos com relação ao comportamento universal.

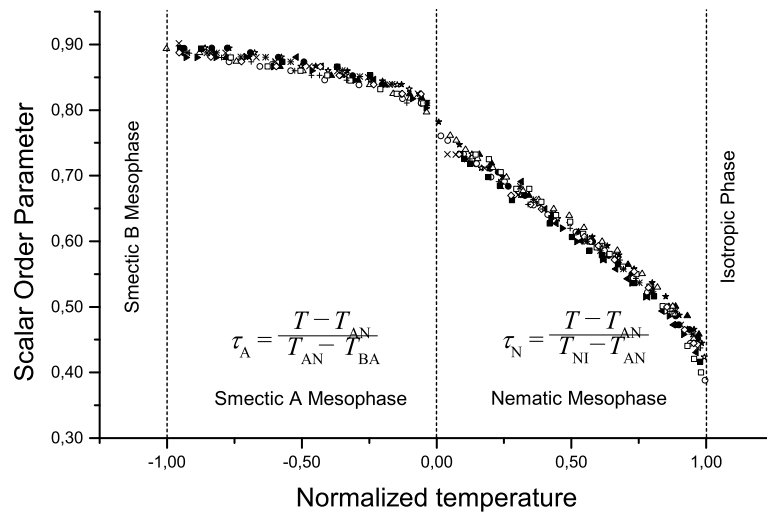


Fig. 8.3 – Comportamento global do parâmetro de ordem escalar ao longo das fases esmética-A e nemática, mostrados em função τ . Note que a $-1 \leq \tau_A \leq 0$ e $0 \leq \tau_N \leq 1$ são os intervalos de temperatura esmética e nemática respectivamente.

Capítulo 9

Conclusões e Considerações

Finais

Os principal resultado da presente tese foi fundamentar fortes conjecturas que apontam para caracterizar a fase esmética-A como universal, em analogia a mesofase nemática, fato cuja a importância é de contribuir para compreensão acerca das propriedades de alguns materiais líquido cristalinos em escala micro e macroscópica.

Desta maneira ao longo trabalho foi apresentado o conceito de universalidade, sua forma de caracterização para sistemas macro e microscópicos, como também modelos que possibilitem entender os princípios físicos diretamente relacionados universalidade de sistemas líquido cristalinos como: temperatura, propriedades anisotrópicas, geometria do grão, simetria, anisotropias, parâmetro de ordem e campo médio.

O problema discutido na presente tese de analisar a extensão da universalidade nemática, surge do amadurecimento da ideia de universalidade associada aos cristais líquidos nemáticos, corroborada com a publicação de inúmeros trabalhos^[1,35,48,46] de Simões e seu grupo de colaboradores.

Portanto, a concordância entre a descrição estatística e microscópica de um sistema esmético em função de sua simetria, frente ao caráter universal mostrado pela análise das curvas experimentais imediatamente nos faz acreditar na universalidade dos cristais líquidos esmético-A o que assim valida das conjecturas postuladas acerca do modelo microscópico por nós utilizado.

Portanto é natural pensar a universalidade como uma qualidade tam-

bém passível de observação em outras classes de materiais líquido cristalinos, que recai na discussão da verificação da universalidade para os cristais líquidos esméticos, uma vez que esta classe de materiais mesofórmicos sucede os nemáticos em uma escala de complexidade.

A universalidade ou o termo universal é um conceito comumente ligado ao estudo de transições de fase, e que caracteriza analogias em sistemas físicos distintos que se comportam de modo similar na proximidade de um ponto crítico^[31]. De outro modo, a universalidade associada aos cristais líquidos, como por exemplo a universalidade nemática (sedimentada por extensa gama de trabalhos de Simões e grupo^[7,5,6,48,50,1]) remete a um comportamento altamente similar ao longo de toda a fase e não somente da proximidade da transição.

O quadro delineado neste trabalho para analisar a extensão do caráter universal dos cristais líquidos nemáticos para outras classes de materiais líquido cristalinos, abordou especificamente a mesofase esmética-A, devido a sua baixa simplicidade quando comparada com outros mesoestados líquido cristalinos.

Macroscopicamente a universalidade de uma fase líquido cristalina é verificada a partir da introdução de uma escala de temperatura baseada nos limites da fase e que atenua as características intrínsecas de cada fase de mesma classe. Logo a universalidade esmética significa dizer que vários compostos esméticos-A quando sujeitos a escala esmética de temperatura se tornam indistinguíveis e também geram curvas coalescentes, como as obtidas no capítulo anterior em analogamente as curvas de estados correspondentes^[41], [2] e^[5].

Do ponto de vista microscópico um mesoestado líquido cristalino é um sistema de muitos corpos, uma vez que são formados por um número elevado de grãos moleculares e cuja organização está ligada as propriedades macroscópicas do sistema. Portanto a linha de estudo microscópica foi construída utilizando ferramentas da mecânica estatística, que relacionou a fenomenologia da mesofase com o ordenamento do sistema, via a construção de um parâmetro de ordem microscópico, dependendo campo de um campo intermolecular, cuja a parte angular se torna universal frente a reescalada de temperatura.

Os resultados obtidos a respeito da universalidade esmética apontam em uma primeira análise que a fase esmética-A também pode ser apresentada entendida como universal, pois:

- é possível construir curvas universais em analogia as que evidenciam a uni-

versalidade nemática;

- uma análise microscópica do sistema esmético-A, resulta que este se mostra universal quando reescrita a escala de temperatura.

O fato é que utilizando uma metodologia idêntica a utilizada para exame da universalidade nemática, a universalidade da fase esmética-A foi analisada e resultou em fortes indícios acerca de sua veracidade, pois tanto a descrição macroscópica como a microscópica ambas mostram justificativas quanto a obtenção das curvas esméticas universais.

A descrição molecular em especial mostrou que o ordenamento do sistema esmético-A pode basicamente ser descrita por meio de um potencial efetivo que exhibe dependências posicionais, angulares e um termo de acoplamento. Logo o potencial efetivo acabou por absorver as características do sistema estudado e, quando separado em variáveis observamos que:

- o termo radial do potencial se mostrou isotrópico;
- a parte angular do potencial é anisotrópica, contudo exibiu tendência universal, diante de uma reescala de temperatura;
- o termo de acoplamento é fraco, logo os termos radiais e angulares apresentam sim uma independência.

Sob este raciocínio é o termo angular é o que diretamente associa-se a anisotropia e a universalidade dos sistemas líquido cristalinos analisados. A parte posicional do potencial é isotrópica, logo gera uma contribuição que se cancela ao longo do sistema. Por fim o termo de acoplamento remete a ideia de uma descrição geral, onde teríamos o recurso de ajustar o grau de independência entre os termos espaciais e angulares.

É notório perceber que há muito trabalho a ser feito e examinado sobre o tema universalidade esmética. Grande parte destas indagações surgiram ao longo do desenvolvimento da própria tese, e ainda necessitam de investigação em um trabalho posterior, exemplo: análise mais cuidadosa das conjecturas postuladas na confecção do modelo microscópico de um sistema esmético; a utilização de potenciais efetivos mais reais; métodos de computação numérica, simulações e teoria de grupos para estudar a universalidade nos mais diversos sistemas líquido cristalino.

Referências

- [1] M Simões, DS Simeão, and SM Domiciano. Universal nature of the nematic phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 576(1):76–87, 2013.
- [2] M Simões and SM Domiciano. A universal behavior for the ratio between the miesowicz's coefficients for rigid calamitic molecules of nematic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 367(1):1–10, 2001.
- [3] Kleber Eiti Yamaguti. *A natureza Tricrítica da Fase Nemática*. PhD thesis, Universidade Estadual de Londrina - Programa de Pós Graduação em Física (Dissertação de Doutorado em Física), 2010.
- [4] E Ao Guggenheim. The principle of corresponding states. *The Journal of Chemical Physics*, 13(7):253–261, 1945.
- [5] M Simões and DS Simeão. Corresponding states in nematic elasticity. *Physical Review E*, 73(6):062702, 2006.
- [6] M Simões, DS Simeão, A de Campos, and AJ Palangana. Corresponding states of nematic birefringence: an order parameter universality. *Philos. Mag.*, 87(33):5237–5247, 2007.
- [7] M Simões and DS Simeão. Corresponding states of order parameter in nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 74(5):051701, 2006.
- [8] M Simões, DS Simeão, and KE Yamaguti. Global behaviour of the order parameter in nematic phase. *Liq. Cryst.*, 38(8):935–941, 2011.
- [9] Wilhelm Maier and Alfred Saupe. A simple molecular statistical theory of the nematic crystalline-liquid phase. *IZ Naturforsch.*, 14:882–889, 1959.
- [10] W Maier and A Saupe. A simple molecular-statistics theory of the liquid-crystalline phase. part ii. *Z. Naturforsch.*, 15a, pages 287–292, 1960.

- [11] Lev Davidovich Landau and EM Lifshitz. Statistical physics, part i, 1980.
- [12] WL McMillan. Simple molecular theory of the smectic c phase. *Physical Review A*, 8(4):1921, 1973.
- [13] W Lo McMillan. Simple molecular model for the smectic a phase of liquid crystals. *Physical Review A*, 4(3):1238, 1971.
- [14] WL McMillan. Measurement of smectic-a-phase order-parameter fluctuations near a second-order smectic-a–nematic-phase transition. *Physical Review A*, 7(4):1419, 1973.
- [15] KC Chu and WL McMillan. Unified landau theory for the nematic, smectic a, and smectic c phases of liquid crystals. *Physical Review A*, 15(3):1181, 1977.
- [16] WL McMillan. X-ray scattering from liquid crystals. i. cholesteryl nonanoate and myristate. *Physical Review A*, 6(3):936, 1972.
- [17] Manuel Simões, RA Amaral, David S Simeão, Kleber E Yamaguti, Newller M Kimura, and Fernando Alves. Corresponding states in the smectic-a phase. *Liquid Crystals*, pages 1–8, 2017.
- [18] Pierre-Gilles De Gennes. *Simple views on condensed matter*, volume 8. World Scientific, 1998.
- [19] Paolo Biscari, Maria Carme Calderer, and Eugene M Terentjev. Landau–de gennes theory of isotropic-nematic-smectic liquid crystal transitions. *Physical Review E*, 75(5):051707, 2007.
- [20] Pierre-Gilles De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [21] P Gr de Gennes and J Prost. *The physics of liquid crystals*. Number 83. Oxford University Press, 1993.
- [22] Dietrich Demus and Lothar Richter. *Textures of liquid crystals*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1980.
- [23] Alexei R Khokhlov. *Statistical physics of macromolecules*. Amer Inst of Physics, 1994.

- [24] David Dunmur and Tim Sluckin. *Soap, science, and flat-screen TVs: a history of liquid crystals*. Oxford University Press, 2011.
- [25] Angel Herraéz. Biomolecules in the computer: Jmol to the rescue. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 34(4):255–261, 2006.
- [26] Alberto Ciferri. *Polymer liquid crystals*. Elsevier, 2012.
- [27] Birendra Bahadur and Mary Tilton. *Liquid crystals: applications and uses*, volume 3. World Scientific, 1992.
- [28] Ricardo Alexandre Amaral. *Estudo da Rotação via Teoria de Grupos*. PhD thesis, Universidade Estadual de Londrina - Programa de Pós Graduação em Física (Dissertação de Mestrado em Física), 2011.
- [29] Wu-Ki Tung. *Group theory in physics*. World Scientific, 1985.
- [30] Peter J Wojtowicz, Ping Sheng, and EB Priestley. *Introduction to liquid crystals*. Springer, 1975.
- [31] Antônio M Figueiredo Neto and Silvio RA Salinas. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties*, volume 62. OUP Oxford, 2005.
- [32] WH De Jeu, Th W Lathouwers, and P Bordewijk. Dielectric properties of di-n-heptyl azoxybenzene in the nematic and in the smectic-a phases. *Phys. Rev. Lett.*, 32(2):40, 1974.
- [33] Matthias Lehmann and Jens Seltmann. Low temperature enantiotropic nematic phases from v-shaped, shape-persistent molecules. *Beilstein journal of organic chemistry*, 5(1):73, 2009.
- [34] MJ Freiser. Ordered states of a nematic liquid. *Physical Review Letters*, 24(19):1041, 1970.
- [35] David da Silva Simeão. *Comportamento Universal e Leis de Escala para o Parâmetro de Ordem da Mesofase Nemática*. PhD thesis, Universidade Estadual de Londrina - Programa de Pós Graduação em Física (Dissertação de Doutorado em Física), 2013.

- [36] Satyen Kumar. *Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*. Cambridge University Press, 2001.
- [37] H Sackmann and D Demus. The polymorphism of liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2(1-2):81–102, 1966.
- [38] Youjin Deng and Henk WJ Blöte. Simultaneous analysis of several models in the three-dimensional ising universality class. *Physical Review E*, 68(3):036125, 2003.
- [39] M Simões and SM Domiciano. Agreements and disagreements between theories and experiments in nematoviscosity. *Physical Review E*, 68(1):011705, 2003.
- [40] M Simões, SM Domiciano, and FS Alves. Scaling properties of the miesowicz coefficients. *Liq. Cryst.*, 33(7):849–854, 2006.
- [41] M Simões and SM Domiciano. Geometric approach to the miesowicz coefficients at the region of the crystalline-nematic transition and a universal relation for their ratio. *Physical Review E*, 66(6):061703, 2002.
- [42] SB Ranavare, VGKM Pisipati, and Jack H Freed. Nematic order near a tricritical nematic-smectic a phase transition. *Chem. Phys. Lett.*, 140(3):255–262, 1987.
- [43] Shin-Tson Wu, Ulrich Finkelzeller, and Volker Reiffenrath. Physical properties of diphenyldiacetylenic liquid crystals. *J. Appl. Phys.*, 65(11):4372–4376, 1989.
- [44] DM Potukuchi, NVS Rao, and VGKM Pisipati. Orientational-translational coupling for nematic-smectic-a tricritical point: A birefringence study. *J. Mol. Liq.*, 50:1–12, 1991.
- [45] Akbar Nayeem and Jack H Freed. ESR study of the dynamic molecular structure of a reentrant nematic liquid crystal. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(17):6539–6550, 1989.
- [46] DS Simeão and M Simões. Universality of the nematic mesophase. *Physical Review E*, 86(4):042701, 2012.

- [47] M Simões, AJ Palangana, A Steudel, NM Kimura, and SL Gomez. Thermal diffusivity and the conformal transformation on nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 77(4):041709, 2008.
- [48] M Simões, DS Simeão, SM Domiciano, and A De Campos. Nematic universality. *Phys. Lett. A*, 372(32):5346–5351, 2008.
- [49] Henrik Bruus and Karsten Flensberg. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. Oxford University Press, 2004.
- [50] David da Silva Simeão. Sobre o comportamento universal da fase nemática. *Universidade Estadual de Londrina - Programa de Pós Graduação em Física (Dissertação de Mestrado em Física)*, 2009.
- [51] Eric W Weisstein. Legendre polynomial. 2002.
- [52] A Buka and WH De Jeu. Diamagnetism and orientational order of nematic liquid crystals. *Journal de Physique*, 43(2):361–367, 1982.
- [53] C Noel, L Monnerie, MF Achard, F Hardouin, G Sigaud, and H Gasparoux. Orientation of nematic liquid crystalline polymer in a magnetic field. evaluation of magnetic susceptibility. *Polymer*, 22(5):578–580, 1981.
- [54] M Simões, A de Campos, and D Barbato. Local affine-connection approach to the elastic constants of nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 75(6):061710, 2007.
- [55] Dietrich Demus, John W Goodby, George W Gray, Hans W Spiess, and Volkmar Vill. *Handbook of Liquid Crystals, Low Molecular Weight Liquid Crystals I: Calamitic Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, 2011.
- [56] Hans Kelker. History of liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 21(1-2):1–48, 1973.
- [57] H Sackmann and D Demus. The problems of polymorphism in liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 21(3-4):239–273, 1973.
- [58] DM Potukuchi, S Lakshminarayana, CR Prabhu, and VGKM Pisipati. Growth of smectic b (crystal) and phase transitions in liquid-crystalline pbna (n= 4, 5, and 6) compounds. *Crystal Research and Technology*, 31(5):685–690, 1996.

- [59] Robert B Meyer and TC Lubensky. Mean-field theory of the nematic-smectic-a phase change in liquid crystals. *Physical Review A*, 14(6):2307, 1976.
- [60] PJ Wojtowicz and P Sheng. Critical point in the magnetic field-temperature phase diagram of nematic liquid crystals. *Physics Letters A*, 48(3):235–236, 1974.
- [61] Kenji K Kobayashi. Theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 13(2):137–148, 1971.
- [62] Peter J Wojtowicz. Introduction to the molecular theory of nematic liquid crystals. In *Introduction to Liquid Crystals*, pages 31–43. Springer, 1975.
- [63] FT Lee, HT Tan, Yu Ming Shih, and Chia-Wei Woo. Phase diagram for liquid crystals. *Physical Review Letters*, 31(18):1117, 1973.
- [64] PG De Gennes. Some remarks on the polymorphism of smectics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 21(1-2):49–76, 1973.
- [65] JW Doane, RS Parker, B Cvikl, DL Johnson, and DL Fishel. Possible second-order nematic–smectic-a phase transition. *Physical Review Letters*, 28(26):1694, 1972.
- [66] Terrence J McKee and James R McColl. Orientational order measurements near a possible nematic–smectic-a tricritical point. *Physical Review Letters*, 34(17):1076, 1975.
- [67] George B Arfken and Hans J Weber. *Mathematical methods for physicists international student edition*. Academic press, 2005.
- [68] M Schadt. Dielectric properties of some nematic liquid crystals with strong positive dielectric anisotropy. *The Journal of Chemical Physics*, 56(4):1494–1497, 1972.
- [69] BR Ratna and R Shashidhar. Dielectric properties of 4²-n-alkyl-4-cyanobiphenyls in their nematic phases. *Pramana*, 6(5):278–283, 1976.
- [70] S Chandrasekhar. Relation between molecular structure and liquid crystalline properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 124(1):1–20, 1985.

- [71] P Cusmin, MR de La Fuente, J Salud, MA Pérez-Jubindo, S Diez-Berart, and DO López. Critical behavior and scaling relationships at the smad-n and ni transitions in nonyloxycyanobiphenyl (9ocb). *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(30):8974–8984, 2007.
- [72] F Leenhouts, WH De Jeu, and AJ Dekker. Physical properties of nematic schiff’s bases. *Journal de Physique*, 40(10):989–995, 1979.
- [73] Malay Kumar Das, Gautam Sarkar, Banani Das, Ratan Rai, and Neeraj Sinha. Determination of the orientational order parameter of the homologous series of 4-cyanophenyl 4-alkylbenzoate (n. cn) by different methods. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(11):115101, 2012.
- [74] MF Achard, F Hardouin, G Sigaud, and H Gasparoux. Orientational order and enthalpic measurements on binary mixtures at the n–sa transition: Comparison with mcmillan’s models. *The Journal of Chemical Physics*, 65(4):1387–1392, 1976.
- [75] WH De Jeu and WAP Claassen. Physical studies of nematic azoxybenzenes. i. magnetic susceptibilities and the order parameter. *The Journal of Chemical Physics*, 68(1):102–108, 1978.
- [76] H Gasparoux, F Hardouin, MF Achard, and G Sigaud. Compared action of a rotating magnetic field on smectic a and nematic phases—application to the study of the sa†’ nematic transition. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C1):C1–107, 1975.
- [77] F Hardouin, H Gasparoux, and P Delhaes. Study by calorimetric and magnetic measurements of phase transitions in liquid crystals. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C1):C1–127, 1975.
- [78] WH De Jeu and P Bordewijk. Physical studies of nematic azoxybenzenes. ii. refractive indices and the internal field. *The Journal of Chemical Physics*, 68(1):109–115, 1978.
- [79] PP Karat and NV Madhusudana. Elastic and optical properties of some $4^2 - n - alkyl - 4 - cyanobiphenyls$. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 36(1-2):51–64, 1976.

- [80] MS Zakerhamidi, Z Ebrahimi, H Tajalli, A Ghanadzadeh, M Moghadam, and A Ranjkesh. Refractive indices and order parameters of some tolane-based nematic liquid crystals. *J. Mol. Liq.*, 157(2):119–124, 2010.
- [81] MMM Abdoh, NC Shivaprakash, J Shashidhara Prasad, et al. Orientational order in the nematogenic homologous series trans-4-alkyl (4-cyanophenyl)-cyclohexane. *The Journal of Chemical Physics*, 77(5):2570–2576, 1982.
- [82] Shin-Tson Wu, Hsiang-Hui B Meng, and Larry R Dalton. Diphenyl-diacetylene liquid crystals for electro-optic application. *J. Appl. Phys.*, 70(6):3013–3017, 1991.
- [83] Akhileshwar Prasad and Malay Kumar Das. Optical birefringence studies of a binary mixture with the nematic–smectic ad-re-entrant nematic phase sequence. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22(19):195106, 2010.
- [84] Shin-Tson Wu and Chiung-Sheng Wu. Experimental confirmation of the osipov-terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 42(4):2219, 1990.

Apêndice A

Dados Experimentais

Tab. A.1 – Relação de compostos analisados por^[42] e relacionados a figura-8.1

Abbrev.	Scientific Name	Ref.
KN-MIX1	Mixture defined by the author	[68]
PEBAB	4-n-ethoxybenzylidene-4'-aminobenzonitrile	[68]
BBAB	4-n-butoxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile	[68]
HBAB	4-n-hexyloxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile	[68]
LC-CrN5	4-octanoic acid benzylidene-4'-aminobenzonitrile	[68]
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	[69]
6CB	4-n-hexyl-4'-cyanobiphenyl	[69]
7CB	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	[69]
SAN-MIX9	Mixture defined by the author	[70]
90CB	4-n-nonyloxy-4'-cyanobiphenyl	[71]
OHMBBA	2-hydroxy-4-methoxybenzylidene-4'-butylaniline	[72]
6CN	4-n-hexyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[73]
7CN	4-n-heptyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[73]
8CN	4-n-octyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[73]
9CN	4-n-nonyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[73]
6AB	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	[74]
7AB	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	[74]
8AB	4,4'-di-n-(octyl) azoxybenzene	[74]
CBOOA	4-n-cyanobenzylidene-4'-octyloxyaniline	[74]
SAN-Mix3	Mixture defined by the authors	[74]
SAN-Mix4	Mixture defined by the authors	[74]
SAN-Mix5	Mixture defined by the authors	[74]
SAN-Mix6	Mixture defined by the authors	[74]
SAN-Mix7	Mixture defined by the authors	[74]
SAN-Mix8	Mixture defined by the authors	[74]
6ABI	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	[75]
7ABI	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	[75]
8ABI	4,4'-di-n-(octyl) azoxybenzene	[75]
6ABII	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	[76]
BBOA	4-n-butyloxybenzylidene-4'-n-octylaniline	[76]
CBOOAI	4-n-cyanobenzylidene-4'-octyloxyaniline	[76]
BBOAI	4-n-butyloxybenzylidene-4'-n-octylaniline	[77]
CBOOAI	4-n-cyanobenzylidene-4'-octyloxyaniline	[77]
7O5	4-n-heptyloxybenzylidene-4'-n-pentylaniline	[77]

Tab. A.2 – Relação de compostos esméticos analisados por^[42] e relacionados a figura-8.2

Abbrev.	Scientific Name	$\lambda(nm)$	Ref.
6AB	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	633	[75], [78]
7AB	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	633	[75], [78]
8AB	4,4'-di-n-(octyl) azoxybenzene	633	[75], [78]
80CB	4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl	546	[79]
80CBI	4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl	589	[79]
80CBII	4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl	633	[79]
SAN-Mix1	Mixture defined by the authors	546	[79]
SAN-Mix1I	Mixture defined by the authors	589	[79]
SAN-Mix1II	Mixture defined by the authors	633	[79]
SAN-Mix2	Mixture defined by the authors	633	[79]
7ABI	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	633	[32]
5CBI	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	546	[79]
5CBII	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	589	[79]
5CBIII	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	633	[79]
7CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	546	[79]
7CBI	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	589	[79]
7CBII	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	633	[79]
6CN	4-n-hexyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[73]
7CN	4-n-heptyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[73]
8CN	4-n-octyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[73]
9CN	4-n-nonyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[73]
7FBT	4'-heptyl-3-fluoro-4 isothiocyanatotolane	589	[80]
TPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-ethyl cyclohexyl) benzoate	589	[81]
TPPB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-propyl cyclohexyl) benzoate	589	[81]
TPPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-pentyl cyclohexyl) benzoate	589	[81]
PTTP55	4-4'-di-n-pentyl-diphenyldiacetylene	633	[43]
PTTP33	4-4'-di-n-propyl-diphenyldiacetylene	633	[43]
PTTP44	4-4'-di-n-butyl-diphenyldiacetylene	633	[82]
PTTP55I	4-4'-di-n-pentyl-diphenyldiacetylene	633	[82]
PTTP2244	Mixture defined by the authors	633	[82]
PTTP2244	Mixture defined by the authors	633	[82]
PTTP2345	Mixture defined by the authors	633	[82]
9CNI	4-n-nonyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[83]
M597	Mixture defined by the authors	633	[84]
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	633	[84]
PCH5	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanephenyl	633	[84]
CCH 2,4	Mixture defined by the authors	633	[84]

Apêndice B

Trabalho Publicado

Corresponding States in the Smectic-A Phase

Manuel Simões, R. A. Amaral

*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina,
Campus Universitário, 86051-990 - Londrina, PR, Brazil.*

David S. Simeão, Kleber E. Yamaguti

*Departamento Acadêmico de Física,
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Av. dos Pioneiros 3131 CEP 86036-370, Londrina, PR Brazil.*

Newller M. Kimura

*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,
Av. Colombo, 5790, 87020-900 - Maringá, PR, Brazil.*

Abstract

Along the last years, experimental data of many different sources has been gathered to show that order parameter curves of essentially all nematic liquid crystals compounds can be reduced to a single and universal curve of corresponding states; experimental data of an impressive number of different nematic compounds has been linearly rescaled in such a way that all them coalesced in a single curve. The surprising novelty observed on nematic liquid crystals is that this universal behavior is not restricted to the neighborhoods of a critical region, as it is usually expected from critical phenomena, but it covers the entire domain of the nematic phase, from the nematic isotropic temperature to the nematic crystalline temperature. The aim of this paper is to study the statistical mechanics fundamentals of this behavior and shown that it is consequence of the universality of the angular part of the potential of the interaction between the particles composing the liquid crystal. We will illustrate this behavior showing that it is also observable on the smectic-A phase.

*simoes@uel.br

PACS numbers: 61.30.-v, 64.70.Md, 42.65.Jx

I. INTRODUCTION

The universal behavior presented by some thermodynamical quantities at the neighborhoods of a critical region is a classical result of the statistical mechanics [1]. Not surprisingly, nematic liquid crystals (NLCs) also present a similar behavior; their order parameter curve coalesces to a single universal curve for all compounds [2–13]. Nevertheless, differing from the usual behavior, the universality observed on nematics is not restricted to the neighborhoods of a fixed critical point (such as the neighborhoods of the nematic isotropic phase transition), but extends throughout the entire domain of the phase [7–9, 14, 15]. Namely, it was found that when a vast amount of different compounds data of nematic order parameters was linearly rescaled, they agglutinate along a unique and universal curve that covers the entire domain of the nematic phase. It was also observed that the resulting universal curve seems to be an intrinsic property of the nematic phase; it does not depend, for example, on the phases bordering the nematic phase [3, 14, 15].

The aim of this paper is to argue that such universality in the order parameter behavior may be also found in other Liquid Crystals (LCs) materials. As an application, we will study the order parameter of the smectic-A phase and show that it also presents the same kind of behavior. To arrive at it, we will use the same rescalings that we have used previously [7–9, 14, 15]; they consist in the definition of a new and common temperature scale, followed by a experimental data normalization at one point of this temperature scale [5]. As we will show ahead, it is exactly this procedure that eliminates the dependence on constants characterizing a given material, revealing a universal behavior. The experimental data used here was measured by Rananavare's et al [15].

The plan of this paper is to present, at its first part, a statistical mechanics approach justifying the existence of an universal behavior of the LCs order parameter that surpass the already established universality of the nematic phase. That is, as long as the hypotheses assumed at Eq.(3) and Eq.(4) below are valid, the universality of the orientational order parameter would be found at other nematic phases. This is the main thesis of this paper. To corroborate it we will search, along the second part of the paper, at previously published experimental data and use them to show that the universal behavior of the orientational order parameter is also present in the entire domain of the smectic-A phase.

II. CORRESPONDING STATES IN LIQUID CRYSTALS

The idea of corresponding states encounters its uppermost realization at the neighborhoods of continuous phase transition, at a scale invariant critical point. At these regions, it is possible to define a set of reduced variables that cancel the compound dependent properties, leading to a universal behavior characterizing the critical region. A good example of these ideas can be found at Guggenheim[1] that, using the van der Walls' equation of state, showed the existence of a curve of corresponding states for gas-liquid phase transition. Along the last years it has been shown that a similar universality exist in the LCs nematic phase. Nevertheless, it was found that the nematic universality is not restricted to the neighborhoods of a critical point. Here, we will study the origin of such behavior and, as an application, propose that this universality would be found at another LCs phases. As an example, we will apply the resulting rules to the smectic-A phase.

To construct a mechanical statistical argument showing that universality would be characteristic of the orientational order parameter and, therefore, not specific of the nematic phase, we begin by noticing that the smectic order parameter [16]

$$\sigma = \left\langle \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \left(\frac{3}{2} \cos^2(\theta) - \frac{1}{2}\right) \right\rangle \quad (1)$$

is given as a product of two terms. The first describes the periodic distribution of the smectic layers along the z axis with periodicity d . The second term quantifies the orientation of the molecules at each of these layers. This kind of separation can be easily understood if we assume that the intermolecular potential $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ and the microscopic form of a generic anisotropic macroscopic property $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$, appearing at the average of $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$

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

can be separated in the following form

$$U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_1 U_1(r_{\alpha\beta}) + I_2 U_2(\nu_{\alpha\beta}) + I_3 u_3(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}), \quad (3)$$

$$\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta}) = I_\Xi \xi_1(r_{\alpha\beta}) \xi_2(\nu_{\alpha\beta}), \quad (4)$$

where $r_{\alpha\beta}$ and $\nu_{\alpha\beta}$ express, respectively, the relative distances and orientation between the molecules α and β . The form assumed for $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$, at Eq.(4), has inspiration in the form

of the order parameter assumed by McMillan, Eq.(1), where $\xi_1(r_{\alpha\beta})$ and $\xi_2(\nu_{\alpha\beta})$ characterize the decomposition of $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ in two terms, one that depends on $r_{\alpha\beta}$ and another that depends on $\nu_{\alpha\beta}$ and I_Ξ is a compound dependent term. Furthermore, we will assume here that $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ can be decomposed in three terms: $U_1(r_{\alpha\beta})$ is a potential component that depends only on $r_{\alpha\beta}$, $U_2(\nu_{\alpha\beta})$ that depends only on $\nu_{\alpha\beta}$ and $u_3(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ that describes the interaction between the degrees of freedom described by $r_{\alpha\beta}$ and $\nu_{\alpha\beta}$, I_1 , I_2 and I_3 describes the intensities of U_1 , U_2 and u_3 , respectively, and $D[r]$ and $D[v]$ represent the sums over all molecules positions and orientations.

The form assumed by $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ and $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ at Eq.(3) and Eq.(4) seems to be general, here we will assume that, once fixed a Liquid Crystalline phase, the functions $U_1(r_{\alpha\beta})$, $U_2(\nu_{\alpha\beta})$ and $\xi_1(r_{\alpha\beta})\xi_2(\nu_{\alpha\beta})$ are universal and do not depend on the compound under consideration, being characteristic of a given LCs phase. Otherwise, I_1 , I_2 and I_Ξ are the compound dependent terms of $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ and $\Xi(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$, they express the respective intensity of $U_1(r_{\alpha\beta})$, $U_2(\nu_{\alpha\beta})$ and $\xi_1(r_{\alpha\beta})\xi_2(\nu_{\alpha\beta})$ exhibited by a given compound, characterizing it. Furthermore, we will also assume that $I_3u_3(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ is small when compared with $I_1U(r_{\alpha\beta})$ and $I_2U_2(\nu_{\alpha\beta})$. It will be treated as is a small perturbative term, in such a way that, at a first approximation, the potential is dominated by the terms $I_1U(r_{\alpha\beta})$ and $I_2U_2(\nu_{\alpha\beta})$.

So, in relation to I_3 , the zero order term of Eq.(2) is given by,

$$\langle \Xi \rangle = \frac{\int D[r]D[\nu]I_\Xi\xi_1(r_{\alpha\beta})\xi_2(\nu_{\alpha\beta})\exp\left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta}(I_1U_1(r_{\alpha\beta})+I_2U_2(\nu_{\alpha\beta}))}{2k_B T}\right]}{\int D[r]D[\nu]\exp\left[-\frac{\sum_{\alpha\neq\beta}(I_1U_1(r_{\alpha\beta})+I_2U_2(\nu_{\alpha\beta}))}{2k_B T}\right]}, \quad (5)$$

which can be rewritten as

$$\frac{\langle \Xi \rangle}{I_\Xi} = \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_2 \rangle, \quad (6)$$

where

$$\langle \xi_1 \rangle = \frac{\int D[r]\xi_1(r_{\alpha\beta})\exp\left[-\frac{I_1\sum_{\alpha\neq\beta}U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}{\int D[r]\exp\left[-\frac{I_1\sum_{\alpha\neq\beta}U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]},$$

and

$$\langle \xi_2 \rangle = \frac{\int D[\nu]\xi_2(\nu_{\alpha\beta})\exp\left[-\frac{I_2\sum_{\alpha\neq\beta}U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}{\int D[\nu]\exp\left[-\frac{I_2\sum_{\alpha\neq\beta}U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B T}\right]}.$$

Now, we make a transformation $T \rightarrow \tau I_2$, where τ is the new temperature scale, and get

$$\langle \xi_2 \rangle = \frac{\int \int D[\nu] \xi_2(\nu_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{\sum_{\alpha \neq \beta} U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}{\int D[\nu] \exp \left[-\frac{\sum_{\alpha \neq \beta} U_2(\nu_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}, \quad (7)$$

and

$$\langle \xi_1 \rangle = \frac{\int D[r] \xi_1(r_{\alpha\beta}) \exp \left[-\frac{I_1 \sum_{\alpha \neq \beta} U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}{\int D[r] \exp \left[-\frac{I_1 \sum_{\alpha \neq \beta} U_1(r_{\alpha\beta})}{2k_B \tau} \right]}. \quad (8)$$

An essentially aspect to be noticed on these expressions is that if we can find a temperature scale, τ , which is the same for all compounds presenting a given phase, all terms appearing at $\langle \xi_2 \rangle$ become identical for all these compounds and, therefore, if the hypotheses above assumed are true, $\langle \xi_2 \rangle$ would be compound independent, or universal. Otherwise, as I_1/I_2 is compound dependent, $\langle \xi_1 \rangle$ need not present this universality. Consequently, the leading term (in I_3) of the angular part of the order parameter would be the same for all compounds at a given phase. We have already found that this is true for the nematic phase. As, at the nematic phase, the order parameter is completely determined by the angular part of the order parameter, it would be universal. This is the result that we had found previously and we reproduce below for completeness.

III. MESOFASIC TEMPERATURE SCALE

At the previous section we have found that,

- a) if *the particles interacting potential $U(r_{\alpha\beta}, \nu_{\alpha\beta})$ can be split in positional and angular parts, as in Eq.(3),*
- b) *if the term containing I_3 can be taken as a perturbation,*
- c) *if the angular potential component $U_2(\nu_{\alpha\beta})$ is the same for all compounds of a given phase,*
- d) *if we can find a change of temperature scale in which the temperature interval at which the phase is found becomes the same of all compounds,*
- e) *them, after a proper normalization, the leading term in I_3 of the angular part of the order parameter will be the same for all compounds.*

As orientational order is the LCs essence, we conclude that the above sequence of procedures can be virtually applied to any LCs phase. That is, if we submit to a change of

temperature scale, and normalization, a set of orientational order parameter data points measured from samples of different LCs compounds and we obtain a universal curve, we will have strong evidences to believe that the hypotheses a), b) and c) stated above can be true.

A. Nematic Universality

An essentially aspect of the procedure outlined above consist in the finding of a temperature scale that is the same for all different compounds presenting that same phase. As each compound exists in its own temperature interval, this step can cause some apprehension. We will briefly review how this was done for the nematic phase, the resulting nematic temperature scale will inspire our search for scales of temperatures for others LCs phases. Consider, the case in which the nematic phase is bordered by a nematic-crystalline phase transition at a low temperature, T_{NC} , and by a nematic isotropic transition at a high temperature, T_{NI} . Throughout the formula,

$$\tau = \frac{T - T_{NC}}{T_{NI} - T_{NC}}, \quad (9)$$

we can, arbitrarily, attribute the temperature $\tau = 0$ to the nematic-crystalline phase transition and $\tau = 1$ to the temperature of the nematic isotropic phase transition. As τ is built using two fixed points, it has the role of an authentic temperature scale that reduces the entire nematic phase to the interval $0 \leq \tau \leq 1$. This is the nematic temperature scale. It can affords, for example, a straightforward comparison of experimental data of different nematic liquid crystals materials that are usually found at different temperature intervals.

We have performed this change of temperature scale on a big number of different experimental data collected from the Liquid Crystals literature, see tables a) and b). With it we have obtained for each of these compounds a point by point mapping of its entire nematic temperature range in a unique temperature scale, defined at Eq.(9). The resulting data have been normalized at the temperature of the nematic-crystalline transition, T_{NC} . The results are shown at Fig. (1) and Fig. (2).

We have included in these figures all data that we have found in the LCs literature, totalizing 97 different sets of measurements. We have also included those data point that apparently do not perfectly match with the profile of a universal curve. Notwithstanding the fact that, when put in a figure, these dissonant data appears conspicuous, we must bear in mind that the data shown at these figures are not result of a single experiment having

as objective the demonstration the existence of this universality, they have been measured by different techniques and for different purposes. In the research for them we have found measurements on the same compound that do not match perfectly. Many of them was captured electronically, directly from the graphs presented in the paper.

As we see in the figures, for absolute majority of nematic compounds the corresponding data points have collapsed along the same curve, showing that, when nematic phase of a given compound is bordered by a nematic-crystalline at a low temperature and by a nematic isotropic phase transition at a high temperature, the hypotheses a), b) and c) seen to be true.

TABLE I: Compounds names and references of data set shown at the FIGURA1-CITAR

Abbrev.	Scientific Name	Ref.
KN-MIX1	Mixture defined by the author	[17]
PEBAB	4-n-ethoxybenzylidene-4'-aminobenzonitrile	[17]
BBAB	4-n-butoxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile	[17]
HBAB	4-n-hexyloxybenzylidene 4'-aminobenzonitrile	[17]
LC-CrN5	4-octanoic acid benzylidene-4'-aminobenzonitrile	[17]
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	[18]
6CB	4-n-hexyl-4'-cyanobiphenyl	[18]
7CB	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	[18]
SAN-MIX9	Mixture defined by the author	[19]
90CB	4-n-nonyloxy-4'-cyanobiphenyl	[20]
OHMBBA	2-hydroxy-4-methoxybenzylidene-4'-butylaniline	[21]
6CN	4-n-hexyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[22]
7CN	4-n-heptyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[22]
8CN	4-n-octyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[22]
9CN	4-n-nonyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	[22]
6AB	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	[23]
7AB	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	[23]
8AB	4,4'-di-n-(octyl) azoxybenzene	[23]
CBOOA	4-n-cyanobenzylidene-4'-octyloxyaniline	[23]
SAN-Mix3	Mixture defined by the authors	[23]
SAN-Mix4	Mixture defined by the authors	[23]
SAN-Mix5	Mixture defined by the authors	[23]
SAN-Mix6	Mixture defined by the authors	[23]
SAN-Mix7	Mixture defined by the authors	[23]
SAN-Mix8	Mixture defined by the authors	[23]
6ABI	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	[24]
7ABI	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	[24]
8ABI	4,4'-di-n-(octyl) azoxybenzene	[24]
6ABII	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	[25]
BBOA	4-n-butyloxybenzylidene-4'-n-octylaniline	[25]
CBOOAI	4-n-cyanobenzylidene-4'-octyloxyaniline	[25]
BBOAI	4-n-butyloxybenzylidene-4'-n-octylaniline	[26]
CBOOAI	4-n-cyanobenzylidene-4'-octyloxyaniline	[26]
7O5	4-n-heptyloxybenzylidene-4'-n-pentylaniline	[26]

TABLE II: Compounds names and references of the data set shown at the FIGURA2-CITAR

Abbrev.	Scientific Name	$\lambda(nm)$	Ref.
6AB	4,4'-di-n-(hexyl) azoxybenzene	633	[24], [27]
7AB	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	633	[24], [27]
8AB	4,4'-di-n-(octyl) azoxybenzene	633	[24], [27]
80CB	4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl	546	[28]
80CBI	4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl	589	[28]
80CBII	4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl	633	[28]
SAN-Mix1	Mixture defined by the authors	546	[28]
SAN-Mix1I	Mixture defined by the authors	589	[28]
SAN-Mix1II	Mixture defined by the authors	633	[28]
SAN-Mix2	Mixture defined by the authors	633	[28]
7ABI	4,4'-di-n-(heptyl) azoxybenzene	633	[29]
5CBI	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	546	[28]
5CBII	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	589	[28]
5CBIII	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	633	[28]
7CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	546	[28]
7CBI	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	589	[28]
7CBII	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	633	[28]
6CN	4-n-hexyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[22]
7CN	4-n-heptyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[22]
8CN	4-n-octyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[22]
9CN	4-n-nonyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[22]
7FBT	4'-heptyl-3-fluoro-4 isothiocyanatotolane	589	[30]
TPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-ethyl cyclohexyl) benzoate	589	[31]
TPPB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-propyl cyclohexyl) benzoate	589	[31]
TPPEB	trans-4-propyl cyclohexy-4 (trans-4-pentyl cyclohexyl) benzoate	589	[31]
PTTP55	4-4'-di-n-pentyl-diphenyldiacetylene	633	[32]
PTTP33	4-4'-di-n-propyl-diphenyldiacetylene	633	[32]
PTTP44	4-4'-di-n-butyl-diphenyldiacetylene	633	[33]
PTTP55I	4-4'-di-n-pentyl-diphenyldiacetylene	633	[33]
PTTP2244	Mixture defined by the authors	633	[33]
PTTP2244	Mixture defined by the authors	633	[33]
PTTP2345	Mixture defined by the authors	633	[33]
9CNI	4-n-nonyl-benzoic acid 4'-cyanophenyl	633	[34]
M597	Mixture defined by the authors	633	[35]
5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl	633	[35]
PCH5	4-cyano-4'-n-pentyl-cyclohexanephenyl	633	[35]
CCH 2,4	Mixture defined by the authors	633	[35]

B. Smectic A-Nematic Universality

Here, our aim is to use known experimental data to show that the same kind of universality observed in the nematic phase is also found in the smectic-A phase. To perform this study we had made a literature review, searching for compounds data that could be submitted to the study described above. To do that we will use the data points measured by Rananavare et al. [15]. They have studied the order parameter of 14 mixtures of nO.m [4-n-(nalkoxy) benzylidene-4'-n-(m alkyl) aniline] homologous series. The results obtained by them indicate that there is some kind of universal behavior at the Smectic A mesophase. Here, we will study their data using the ideas discussed above to conclude that the universality observed by them at the smectic-A phase has the same origin of that observed at the nematic phase: the separation of the interparticles potential interaction in a positional and angular parts, as stated at Eq.(3) and Eq.(3).

To do it, we will consider the two metaphases, smectic-A and nematic, in sequence. And, for each of them, a different temperature scale that join together at the smectic-A nematic phase transition temperature. For the smectic-A phase we consider the temperature change of scale,

$$\tau_A = \frac{T - T_{A_N}}{T_{A_N} - T_{BA}} \quad (10)$$

where T_{A_N} is taken as the temperature at which the second order phase-transition would have occurred if a first order phase-transition had not[15]. This value has been obtained empirical for each mixture. It is important to notice that T_{A_N} is an adjustable parameter that has the same function of the normalization used in our approach – it makes the S curve to have the same value at the mesophase limit, at the transformation from the nematic phase to the smectic. T_{BA} is the lowest temperature attained at the smectic-A phase. Furthermore, as $T_{BA} < T < T_{A_N}$, we have that $-1 \leq \tau_A \leq 0$.

Otherwise, for the nematic phase the temperature scale is given by,

$$\tau_N = \frac{T - T_{A_N}}{T_{N_I} - T_{A_N}} \quad (11)$$

where T_{N_I} is the temperature of the nematic to isotropic phase transition. At this case, as $T_{A_N} < T < T_{N_I}$, we have that $0 \leq \tau_N \leq 1$. Therefore, when consider the two phases together we have a new temperature scale τ that ranges in the interval $-1 \leq \tau \leq 1$.

Defining the temperature scale in this way we have obtained the curve show at the Fig.

(3). It is clear from this curve that all data points coalesced along a unique curve, which encompass the entire range of the nematic and smectic-A phase. Therefore, from what we deduced above, the universality observed on the profile of this curve allow us to believe that the angular part of the interparticle interaction is the same for the compounds here studied.

IV. FINAL REMARKS AND CONCLUSION

At this work we have discussed the nature of the corresponding states curves observed in the NLCs. As a result of this discussion we have found the conditions for the observation of this universality on another LCs phases. As an application we have looked for such order parameter universality on the smectic-A phase and have found that, as expected, a curve of coalescence of the data point of the order parameter exist for this phase.

Usually, curves of corresponding states are associated with critical regions of continuous phase transitions. In both cases studied here, we have found that the universal curves are not restricted to a region, encompassing the entire range of the phases. The model presented here attributes the existence of these global coalescence curves to the nature of to the inter-particles interacting potential. Mainly to the universality of the angular interaction between the particles and the weak interaction between angular and radial coordinates.

Acknowledgments

We are grateful to the Brazilian Agencies Coordenacao de Aper-feicoamento de Pessoal de Nivel Superior (CAPES), Fundacao Araucaria (Parana), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Universidade Tecnológica Federal do Paraná for financial support.

V. REFERENCES

-
- [1] E. A. Guggenheim. The principle of corresponding states. *The Journal of Chemical Physics*, 13(7):253–261, 1945.

- [2] M. Simões, D. Simeão, and S. Domiciano. Universal nature of the nematic phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 576(1):76–87, 2013.
- [3] D. Simeão and M. Simões. Universality of the nematic mesophase. *Physical Review E*, 86(4):042701, 2012.
- [4] M. Simões, D. Simeão, and K. Yamaguti. Global behaviour of the order parameter in nematic phase. *Liq. Cryst.*, 38(8):935–941, 2011.
- [5] M. Simões, D. Simeão, S. Domiciano, and A. De Campos. Nematic universality. *Phys. Lett. A*, 372(32):5346–5351, 2008. Corresponding states of nematic birefringence: an order parameter universality. *Philos. Mag.*, 87(33):5237–5247, 2007.
- [6] M. Simões, D. Simeão, A. d. Campos, and A. Palangana. Corresponding states of nematic birefringence: an order parameter universality. *Philos. Mag.*, 87(33):5237–5247, 2007.
- [7] M. Simões and D. Simeão. Corresponding states of order parameter in nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 74(5):051701, 2006.
- [8] M. Simões and D. Simeão. Corresponding states in nematic elasticity. *Physical Review E*, 73(6):062702, 2006.
- [9] M. Simões, S. Domiciano, and F. Alves. Scaling properties of the miesowicz coefficients. *Liq. Cryst.*, 33(7):849–854, 2006.
- [10] M. Simões and S. Domiciano. Agreements and disagreements between theories and experiments in nematoviscosity. *Physical Review E*, 68(1):011705, 2003.
- [11] M. Simões and S. Domiciano. Geometric approach to the miesowicz coefficients at the region of the crystalline-nematic transition and a universal relation for their ratio. *Physical Review E*, 66(6):061703, 2002.
- [12] M. Simões and S. Domiciano. A universal behavior for the ratio between the miesowicz’s coefficients for rigid calamitic molecules of nematic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 367(1):1–10, 2001.
- [13] I. Zgura, R. Moldovan, T. Beica, and S. Frunza. Temperature dependence of the density of some liquid crystals in the alkyl cyanobiphenyl series. *Cryst. Res. Technol.*, 44(8):883–888, 2009.
- [14] D. Potukuchi, N. Rao, and V. Pisipati. Orientational-translational coupling for nematic-smectic-a tricritical point: A birefringence study. *J. Mol. Liq.*, 50:1–12, 1991.
- [15] S. Rananvare, V. Pisipati, and J. H. Freed. Nematic order near a tricritical nematic-smectic

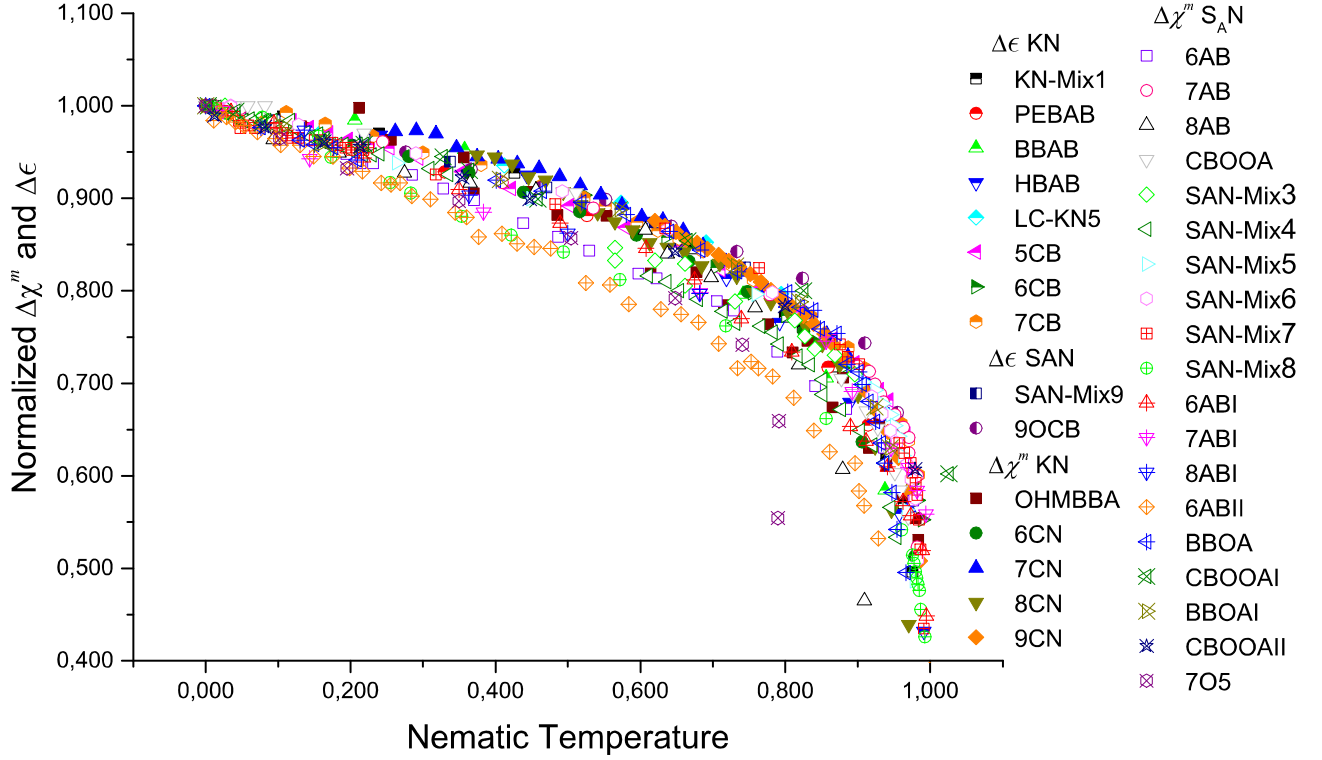
- a phase transition. *Chem. Phys. Lett.*, 140(3):255–262, 1987.
- [16] W. L. McMillan. Simple molecular model for the smectic a phase of liquid crystals. *Physical Review A*, 4(3):1238, 1971.
- [17] M. Schadt. Dielectric properties of some nematic liquid crystals with strong positive dielectric anisotropy. *The Journal of Chemical Physics*, 56(4):1494–1497, 1972.
- [18] B. Ratna and R. Shashidhar. Dielectric properties of 4- ϵ^2 -n-alkyl-4-cyanobiphenyls in their nematic phases. *Pramana*, 6(5):278–283, 1976.
- [19] S. Chandrasekhar. Relation between molecular structure and liquid crystalline properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 124(1):1–20, 1985.
- [20] P. Cusmin, M. de La Fuente, J. Salud, M. Pérez-Jubindo, S. Diez-Berart, and D. López. Critical behavior and scaling relationships at the smad-n and ni transitions in nonyloxy-cyanobiphenyl (9ocb). *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(30):8974–8984, 2007.
- [21] F. Leenhouts, W. De Jeu, and A. Dekker. Physical properties of nematic schiff’s bases. *Journal de Physique*, 40(10):989–995, 1979.
- [22] M. K. Das, G. Sarkar, B. Das, R. Rai, and N. Sinha. Determination of the orientational order parameter of the homologous series of 4-cyanophenyl 4-alkylbenzoate (n. cn) by different methods. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(11):115101, 2012.
- [23] M. Achard, F. Hardouin, G. Sigaud, and H. Gasparoux. Orientational order and enthalpic measurements on binary mixtures at the n–sa transition: Comparison with mcmillan’s models. *The Journal of Chemical Physics*, 65(4):1387–1392, 1976.
- [24] W. De Jeu and W. Claassen. Physical studies of nematic azoxybenzenes. i. magnetic susceptibilities and the order parameter. *The Journal of Chemical Physics*, 68(1):102–108, 1978.
- [25] H. Gasparoux, F. Hardouin, M. Achard, and G. Sigaud. Compared action of a rotating magnetic field on smectic a and nematic phases—application to the study of the sa–n’ nematic transition. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C1):C1–107, 1975.
- [26] F. Hardouin, H. Gasparoux, and P. Delhaes. Study by calorimetric and magnetic measurements of phase transitions in liquid crystals. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C1):C1–127, 1975.
- [27] W. De Jeu and P. Bordewijk. Physical studies of nematic azoxybenzenes. ii. refractive indices and the internal field. *The Journal of Chemical Physics*, 68(1):109–115, 1978.
- [28] P. Karat and N. Madhusudana. Elastic and optical properties of some 4- ϵ^2 -n-alkyl-4-

- cyanobiphenyls. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 36(1-2):51–64, 1976.
- [29] W. De Jeu, T. W. Lathouwers, and P. Bordewijk. Dielectric properties of di-n-heptyl azoxybenzene in the nematic and in the smectic-a phases. *Phys. Rev. Lett.*, 32(2):40, 1974.
- [30] M. Zakerhamidi, Z. Ebrahimi, H. Tajalli, A. Ghanadzadeh, M. Moghadam, and A. Ranjkesh. Refractive indices and order parameters of some tolane-based nematic liquid crystals. *J. Mol. Liq.*, 157(2):119–124, 2010.
- [31] M. Abdoh, N. Shivaprakash, J. S. Prasad, et al. Orientational order in the nematogenic homologous series trans-4-alkyl (4-cyanophenyl)-cyclohexane. *The Journal of Chemical Physics*, 77(5):2570–2576, 1982.
- [32] S.-T. Wu, U. Finkenzeller, and V. Reiffenrath. Physical properties of diphenyldiacetylenic liquid crystals. *J. Appl. Phys.*, 65(11):4372–4376, 1989.
- [33] S.-T. Wu, H.-H. B. Meng, and L. R. Dalton. Diphenyl-diacetylene liquid crystals for electro-optic application. *J. Appl. Phys.*, 70(6):3013–3017, 1991.*****
- [34] A. Prasad and M. K. Das. Optical birefringence studies of a binary mixture with the nematic–smectic ad-re-entrant nematic phase sequence. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22(19):195106, 2010.
- [35] S.-T. Wu and C.-S. Wu. Experimental confirmation of the osipov-terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 42(4):2219, 1990.

VI. FIGURES CAPTION

Fig. (1) – Global behavior of the nematic order parameter data when displayed with the use of nematic temperature scale and normalized at $\tau = 0$, the nematic-crystalline phase transition point. Here are shown 44 data sets of anisotropy on the mass magnetic susceptibility $\Delta\chi^m$ and 10 data sets of anisotropy in the permittivity $\Delta\epsilon$. We have included all data that we have found in LCs literature, including those that seem do not perfectly match to an overall coalescence curve. Despite these fluctuations, when we consider the amount of data displayed and the few apparent exceptions, the existence of this agglutinating curve is evident from these data. Compounds name and references from where the data have been taken are put at table-1.

Fig. (2) – Global behavior of the nematic order parameter data when displayed with



the use of nematic temperature scale and normalized at $\tau = 0$, the nematic-crystalline phase transition point. Here are shown 39 data sets of birefringence Δn . In this case, the fluctuations around a coalescence curve is less than that one observed at Fig. (1). Compounds names and references from where the data have been taken are put at table-2.

Fig. (3) – Global behavior assumed by order parameter when smectic-A phase and nematic phases are displayed together according to the ideas discussed on this paper. The smectic-A phase comprehend the temperature interval $-1 \leq \tau_A \leq 0$ and the nematic phase comprehend the temperature interval $0 \leq \tau_A \leq 1$. The data have been normalized at the position of the nematic to smectic-A phase transition. We have used data points measured by Renanavare et al [15].

