SBI-IFUSP

305M810T3075

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

UM MODELO PARA O ESTUDO DO EFEITO DA
POLIDISPERSIVIDADE SOBRE AS FASES NEMÁTICAS
EM SISTEMAS MICELARES

Eduardo Fontes Henriques

Orientadora:

Vera Bohomoletz Henriques (IFUSP)

Banca Examinadora:

Vera Bohomoletz Henriques (IFUSP) *Vera B. Henriques*

Lia Queirós do Amaral (IFUSP)

Jorge Lacerda de Lyra (IFUSP)

Luiz Roberto Evangelista (UEM)

Márcia Cristina Bernardes Barbosa (IFUFRGS)

Silvia Camargo
Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo

para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Paulo, 1999 *Edson Wido*

Silvia Camargo
Prof. Sylvio Roberto Accioly Camargo
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

530.429

H 519 m

D
ex. 2

UM MODELO PARA O ESTUDO

SBI/IFUSP 805M8103075

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Henriques, Eduardo Fontes

Um Modelo para o Estudo do Efeito da Polidispersividade
Sobre as Fases Nemáticas em Sistemas Micelares.
São Paulo, 1999.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Geral.

Orientador: Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Cristais Líquidos; 2. Micelas;
3. Sistemas Ternários.

USP/IF/SBI-036/99

Agradecimentos

A meus pais.

*Aos responsáveis pela minha formação, principalmente a
Vera Bohomoletz Henriques, que me confiou este trabalho.*

*Aos colegas da Pós-Graduação do IFUSP, principalmente a
Nestor Oiwa, Mário Noboru Tamashiro e Cláudio Shida.*

À Universidade Federal de Pelotas.

*Ao CESUP/RS, o Centro Nacional de Supercomputação da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
e ao Laboratório de Informática da Universidade Católica de Pelotas,
pelo apoio técnico.*

Ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aos meus alunos.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Para Carmen e Beatriz

Resumo

Consideramos um modelo de interações quadrupolares entre micelas capaz de explicar a ocorrência de fases nemáticas biaxiais. Micelas uniaxiais de formatos variáveis, representando a polidispersividade do sistema, são incluídas. O modelo apresenta uma fase nemática calamítica separada de uma fase discótica por uma fase biaxial, segundo resultados de campo médio e de simulações de Monte Carlo.

Abstract

We consider a model of quadrupole interactions between micelles which is able to explain the occurrence of biaxial phases. Uniaxial micelles of variable shape, representing system polydispersity, are included. The model displays a calamitic nematic phase separated from a discotic phase by a biaxial phase, according to mean-field and Monte Carlo simulation results.

Índice

1	Introdução	01
1.1	Notas sobre micelas, cristais líquidos e cristais líquidos micelares. Fases biaxiais.	01
1.1.1	Micelas	01
1.1.2	Cristais líquidos e fases nemáticas	03
1.1.3	Fases nemáticas biaxiais	10
1.1.4	Cristais líquidos em sistemas micelares. Fases biaxiais em sistemas micelares ternários	11
1.2	Descrição qualitativa das teorias estatísticas das fases nemáticas	14
1.3	Polidispersividade em sistemas micelares. A polidispersividade como mecanismo gerador de fases nemáticas biaxiais em sistemas ternários	17
2	Descrição matemática do modelo	25
2.1	Interações entre quadrupolos efetivos	25
2.2	Energia de interação quadrupolar para objetos uniaxiais	27
2.3	O tratamento estatístico do modelo	29
2.4	Definição dos parâmetros de ordem	32
2.5	A discretização direcional do modelo	36
3	Aproximação do modelo em campo médio	38
3.1	Definição do modelo na aproximação de campo médio para uma distribuição arbitrária de quadrupolos	38
3.2	Algumas características gerais das soluções de campo médio do modelo	42
3.2.1	Degenerescências das fases nemáticas	42
3.2.2	Soluções imediatas das equações de consistência e seu significado	44

3.3	Apresentação de resultados para uma distribuição gaussiana de quadrupolos	46
3.3.1	Estado fundamental ($T = 0$)	47
3.3.2	Equações para a linha de transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial	54
3.3.3	Linha de transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial para baixas temperaturas	55
3.3.4	O ponto de Landau	58
3.3.5	Linha de transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial nas proximidades do ponto de Landau	59
3.3.6	Linha de transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial: cálculos numéricos	63
3.3.7	Estudo das linhas de coexistência fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica. Diagrama de fases completo	63
3.4	Resultados para uma distribuição delta bimodal de quadrupolos	69
3.4.1	Apresentação da distribuição delta bimodal e motivação para seu uso	69
3.4.2	Expressões de campo médio	70
3.4.3	Curvas de nível da energia livre adimensional $\gamma(r, \nu)$	72
3.4.4	Análise do estado fundamental	77
3.4.5	Diagrama de fases	82
4	Ensaio de Monte Carlo do modelo	88
4.1	Motivação para a realização de simulações do modelo	88
4.2	Considerações preliminares para o entendimento das simulações.	89
4.2.1	Parâmetros do diagrama de fases. Simetrias do diagrama	89
4.2.2	Dimensão espacial mínima para os ensaios	91
4.2.3	Caracterização da ordem nemática	92
4.2.4	Significado das flutuações no parâmetro de ordem	93
4.3	Descrição do algoritmo utilizado	95
4.4	Resultados para $L=10$	99

4.5	Efeitos da variação do tamanho da rede sobre os resultados das simulações	108
5	Conclusões	112
	Apêndice 1: Comparação entre as teorias de Onsager e Maier e Saupe	114
	Apêndice 2: Momento de quadrupolo eletrostático de um cilindro neutro com uma distribuição de carga sobre a superfície	123
	Apêndice 3: Energia de interação eletrostática entre dois quadrupolos.	126
	Apêndice 4: Quadrupolos eletrostáticos de objetos uniaxiais num referencial fixo no espaço e energia de interação quadrupolar entre esses objetos	129
	Apêndice 5: Programas-fonte para cálculos numéricos dos diagramas de fase na aproximação de campo médio	132
	Apêndice 6: Programa-fonte típico utilizado nos ensaios de Monte Carlo do modelo	153
	Apêndice 7: Cálculos relativos a comparações entre o modelo e dados de experiências no sistema $D_2O + 1\text{-decanol} + KL$	159
	Apêndice 8: Relação entre o parâmetro de ordem microscópico e o tensor de susceptibilidade em sistemas nemáticos	166
	Referências	170
	Artigo publicado	174

1 Introdução

1.1 Notas sobre Micelas, cristais líquidos e cristais líquidos micelares. Fases biaxiais

1.1.1 Micelas

São chamadas de **anfifílicas** as moléculas orgânicas que têm uma parte polar ou ionizável, chamada “cabeça”, ligada a cadeias carbônicas apolares, que chamamos “cauda”. A cabeça de uma molécula anfifílica é chamada de sua parte hidrofílica, e sua cauda é chamada de hidrofóbica, pois enquanto as cabeças têm afinidade com as moléculas de água, as caudas não têm. Exemplos típicos dessas moléculas são as de surfactantes, como os alcenoatos de sódio (sabões), e os fosfolipídios, que entram na formação de membranas biológicas^(1,2,3) (fig. 1.1). As moléculas anfifílicas têm comportamento ambíguo quando dissolvidas em algum meio. Quando em solução aquosa, por exemplo, as cabeças têm tendência a “se dissolver” na água, enquanto as caudas tendem a se afastar das moléculas de água, aproximando-se entre si. Devido a esse comportamento, uma grande diversidade de estruturas ocorre em soluções dessas moléculas^(1,3). Entre essas estruturas estão as **micelas** que, em soluções aquosas, consistem em agregados fechados com as cabeças na superfície externa^(1,2), conforme mostrado na figura 1.2. Nessa figura os círculos escuros são as cabeças das anfifílicas interagindo com a água ao redor da micela, enquanto as caudas estão voltadas para seu interior.

Fig. 1.1 Esquemas de moléculas anfifílicas. Alcanoato (A) e fosfolípido (B).

Fig. 1.2. Corte numa micela. Na superfície externa estão as cabeças das anfifílicas

As micelas têm proporções coloidais⁽²⁾, possuindo um tamanho médio na ordem de 5nm, o que as torna invisíveis em microscópios ópticos, uma vez que o comprimento de onda típico da luz visível é cerca de 500nm. Sabe-se que as cadeias carbônicas em seu interior têm mobilidade, embora essa mobili-

dade seja mais restrita do que a das moléculas que ficam livres na solução⁽²⁾. Elas se formam em concentrações superiores a uma concentração micelar crítica (CMC) e acima de uma temperatura chamada de temperatura de Krafft^(1,2,3), características de cada tipo de molécula anfifílica. Suas formas e tamanhos podem ser variáveis, podendo ser esféricas ou não e tendo desde entre 10 e 100 moléculas (no caso de soluções de moléculas anfifílicas iônicas) até 1000 (com moléculas não- iônicas)⁽²⁾.

O interesse prático nas micelas tem residido principalmente na sua capacidade de solubilização de micropartículas, que podem se instalar em seu interior hidrofóbico e ser carregadas através de soluções. Essas propriedades de solubilização são de grande importância biológica e industrial^(2,3). Outra aplicação das micelas é no estudo de membranas biológicas, das quais elas podem ser consideradas modelos simplificados⁽¹⁾.

O conhecimento da existência das micelas não é muito recente. Sabe-se que as primeiras explicações em termos microscópicos apareceram nos primeiros anos do século XX (Mc Bain, em 1913 e Hartley, em 1936⁽¹⁾).

1.1.2 Cristais líquidos e fases nemáticas

Na segunda metade do século XIX foram descobertos fluidos, que dizemos estar em estado de **cristal líquido**, cujas propriedades elásticas e eletromagnéticas são fortemente dependentes de um eixo orientacional no fluido em relação ao qual essas propriedades são medidas^(3,4,5,6). Esse comportamento dependente de uma orientação, isto é, essa **anisotropia**, é característica de sólidos cristalinos, que são arranjos ordenados de átomos ou moléculas. A birrefringência dos cristais de calcita, por exemplo, é um exemplo clássico de propriedade óptica que depende fortemente da direção de incidência da luz em relação a uma

direção fixa num cristal, chamada de eixo óptico. Este fenômeno consiste no fato de que **dois** raios refratados, em estados distintos de polarização, surgem quando fazemos incidir luz no cristal. Observa-se que as direções de propagação dos raios refratados pelo cristal dependem da direção do raio incidente em relação ao eixo óptico ^(7,3).

A birrefringência não ocorre em geral em fluidos, mas ocorre nos cristais líquidos. Desse tipo de comportamento entre o sólido e o líquido vem o próprio nome cristal líquido para esse estado.

O tipo mais simples de cristal líquido é chamado de **nemático**. Dizemos nesse caso que a amostra está em fase nemática, e sabe-se que o fato fundamental que determina a fase nemática, do ponto de vista microscópico, é a orientação direcional média que as moléculas podem adquirir espontaneamente, isto é, sem a influência de campos elétricos ou magnéticos externos. A figura 1.3 ilustra esse fato.

Fig.1.3 Esquema de uma fase nemática. As moléculas, em forma de bastão, são representadas como pequenos traços. O diretor é o eixo de orientação média das moléculas.

Na figura 1.3, o **diretor** representa uma direção espacial média para o ordenamento orientacional das moléculas, sendo o eixo óptico do sistema. As

moléculas de uma substância que exhibe fases nemáticas devem ter um certo grau de assimetria. Por exemplo, elas podem ser aproximadamente em forma de bastões, como sugere a figura 1.3. Também existem fases nemáticas formadas a partir de moléculas na forma aproximada de discos: são as fases nemáticas chamadas de **discóticas** ^(3,4), reconhecidas por padrões diferentes de comportamento, na luz polarizada, daqueles que ocorrem nas fases nemáticas de moléculas em forma de bastão. Na literatura, as fases nemáticas geradas por objetos em forma de bastão são chamadas de **calamíticas** ⁽⁴⁾, para se fazer a diferenciação com as fases discóticas.

Observa-se que uma fase nemática pode ser destruída pela ação de agentes externos, como por exemplo ocorre num aquecimento ou numa variação da concentração de moléculas. Por isso é interessante tentar definir um **parâmetro de ordem** para a fase nemática. O parâmetro de ordem, seguindo as idéias gerais de Landau ⁽⁸⁾, deveria ser em nosso caso uma grandeza capaz de distinguir a fase com ordem orientacional da fase isotrópica, onde essa ordem desaparece. Consideraremos, como aproximação, que as moléculas são aproximadamente rígidas e que têm simetria cilíndrica. Escolheremos definir esse parâmetro, como é usualmente feito ^(3,4,5), de forma que na fase totalmente ordenada, com todas as moléculas orientadas numa direção única, essa quantidade seja igual a 1, enquanto que na fase isotrópica esse parâmetro seja igual a 0. Se em cada molécula da figura 1.3 colocamos o rótulo i para indicar a qual molécula nos referimos, podemos ser levados à sugestão de que $\langle \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n} \rangle = \langle \cos \theta_i \rangle$ é um candidato a parâmetro de ordem, sendo $\mathbf{n}_i$ um vetor unitário ligado à molécula i , ao longo de seu eixo de simetria, e $\mathbf{n}$ um vetor unitário na direção do eixo diretor. O símbolo $\langle \dots \rangle$ representa algum tipo de média sobre as diferentes configurações da molécula. Com alinhamento total ($\theta_i = 0$), temos, aparentemente $\langle \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n} \rangle = 1$, como desejávamos. Entretanto, podemos observar que essa grandeza não é útil para defi-

nir o parâmetro de ordem, pois é uma característica da fase nemática o fato de estar definida apenas pela **direção** de orientação média das moléculas. Em outras palavras, deve-se considerar que não há distinção entre a fase nemática na configuração mostrada na figura 1.3 e numa outra, onde os eixos de **algumas** moléculas fossem girados de 180° . Como $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_i = \cos \theta_i = -\cos(\theta_i + \pi)$, ou seja, como esse produto escalar **distingue**, por um sinal, estados realmente indistintos na fase nemática, $\cos \theta_i$ não serve como parâmetro de ordem. Na verdade, em uma fase nemática observa-se que $\langle \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n} \rangle = \langle \cos \theta_i \rangle = 0$. Essa discussão indica que $\langle \cos^2 \theta_i \rangle$ deve ser uma grandeza apta para definir a ordem nemática, pois a rotação de 180° , referida acima, em algumas moléculas em uma fase nemática, não altera essa quantidade. Mais precisamente definimos

$$S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_i - 1) \right\rangle = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle \quad (1.1.1)$$

como parâmetro de ordem para um cristal líquido^(3,4,5) nemático de moléculas de simetria cilíndrica. $P_2(\cos \theta_i)$ é o polinômio de Legendre, de ordem 2, na variável $\cos \theta_i$. Essa definição de S , dada em 1942, é devida a Tsvetkov⁽⁴⁾. A conveniência na escolha de S reside no fato de que $\langle \cos^2 \theta_i \rangle = 1$ se há orientação perfeita, dando-nos $S = 1$, enquanto que $\langle \cos^2 \theta_i \rangle = 1/3$ na fase isotrópica, o que nos dá $S = 0$ nesta fase, como queríamos por definição.

O fenômeno acima referido da destruição de uma fase nemática por uma mudança nas condições a que está submetida a amostra é reversível, no sentido em que a fase nemática reaparece com a reconstituição de condições a ela favoráveis. Isso significa que as transformações dos sistemas nemáticos são descritíveis por meio de diagramas de fase. Observa-se que a transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica é de primeira ordem, isto é, é semelhante às mudanças de fase que ocorrem quando a matéria muda de estado de agregação, mudanças essas que são acompanhadas por variações bruscas de densidade e pela absorção

ou emissão de um calor latente⁽⁸⁾. No caso dos cristais líquidos nemáticos, S sofre variação brusca na transição, como está indicado pela figura 1.4.

Fig. 1.4 Variação típica de S com a temperatura. T^* é a temperatura da transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica.

O fato de T^* , na fig. 1.4, ser a temperatura de uma mudança brusca em S , analogamente ao caso das mudanças de estado de agregação, significa que nessa temperatura existirá uma **coexistência** entre a fase nemática ($S \neq 0$) e a isotrópica ($S = 0$).

É importante ressaltar que o parâmetro de ordem pode ser expresso em termos de quantidades experimentalmente determináveis, como susceptibilidades diamagnéticas^(4,5,9), por exemplo. Esse fato é que permite medir S e levantar curvas como a da figura 1.4. No apêndice 8 deste trabalho aprofundamos essa questão.

As fases de cristal líquido ocorrem tipicamente em moléculas orgânicas, muitas das quais de papel biológico relevante. O colesterol, responsável

pelo endurecimento de artérias (miristato de colesterol), é um exemplo típico. A transição sólido-cristal líquido ocorre a 71°C , acompanhada da absorção de um calor latente de 65 cal/g. A transição cristal líquido-líquido isotrópico acontece a 85°C , com um calor latente de 7 cal/g. Essas 7 calorias/g para a transição fase nemática-fase isotrópica são poucas em relação às 65 cal/g da fusão, revelando o fato geral de que a fase cristal líquido é mais parecida, do ponto de vista do estado de agregação, com a fase fluida (isotrópica) do que com a sólida⁽³⁾. Notemos que nesse exemplo o calor latente de transição sólido-cristal líquido é comparável à da transição gelo-água (80 cal/g). Para as substâncias cujos fluidos apresentam fases nemáticas, a temperatura de transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica pode variar de aproximadamente 50°C até algo na ordem de 200°C ^(3,9).

Sabe-se que uma amostra de cristal líquido está sempre fracionada em diferentes regiões divididas por variações contínuas na orientação molecular. Diz-se então que a estrutura do cristal líquido possui o que se chama na literatura de defeitos^(4,5) do ordenamento. As teorias que explicam a existência de fases cristal líquido, como a que faremos nesse trabalho, consideram uma região livre desses defeitos.

Além das fases nemáticas, formas mais complexas de cristal líquido são possíveis, segundo a complexidade maior ou menor do ordenamento das moléculas. Os outros dois tipos gerais de cristais líquidos são os **esméticos** e os **colestéricos** ou quirais^(3,4,5). A figura 1.5 mostra exemplos esquemáticos dos tipos esmético e colestérico. Observa-se que numa fase esmética há um ordenamento por camadas, enquanto que numa fase colestérica ocorre ordenamento helicoidal das moléculas. O miristato de colesterol, acima citado, apresenta em sua fase cristal líquido, em diferentes faixas de temperatura, as fases de tipo esmético e colestérico ⁽³⁾. Pela figura 1.5 observamos que na realidade os cristais líqui-

dos nemáticos e colestéricos podem ser classificados num mesmo grupo, pois os cristais líquidos nemáticos formam estruturas helicoidais de passo infinito.

Neste trabalho, como veremos adiante, estaremos interessados em um certo tipo de ordenamento nemático, mais complexo do que o que vimos até agora, chamado de fase nemática biaxial.

O estudo dos cristais líquidos tem várias aplicações práticas, que vão desde seu uso nos LCD's (telas de cristal líquido) até o entendimento de certas estruturas orientacionais em sistemas biológicos e em polímeros^(3,4).

Fig. 1.5. Outros tipos de cristais líquidos. Nas fases esmécticas há ordenamento em camadas das moléculas, sendo que elas podem ter inclinação em relação aos planos de interface entre as camadas na fase esméctica C. Nas fases colestéricas há ordenamento helicoidal das moléculas.

1.1.3 Fases nemáticas biaxiais

Adotaremos aqui a restrição de só permitirmos às nossas moléculas cilíndricas, na figura 1.3, que seus eixos de simetria se coloquem ao longo de um dos eixos cartesianos espaciais. Embora essa simplificação não seja realista, ela nos permitirá obter uma noção sobre como classificar as fases nemáticas em nosso sistema. Podemos interpretar a média de $\cos^2 \theta_i$, sobre as moléculas em um cristal líquido nemático, como sendo a fração do número total de moléculas alinhadas com o diretor na fig. 1.3. Estabelecendo convencionalmente como z o eixo do diretor, definimos $n_{zi}^2 = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_i)^2 = \cos^2 \theta_i$, de modo que a fração de moléculas no eixo z seja $\langle n_{zi}^2 \rangle$. Naturalmente, podemos considerar eixos x e y em duas direções perpendiculares à do diretor, definindo então n_{xi}^2 e n_{yi}^2 como os quadrados das projeções de $\mathbf{n}_i$ ao longo desses dois eixos. $\langle n_{xi}^2 \rangle$ e $\langle n_{yi}^2 \rangle$ seriam então as frações de moléculas apontando nessas direções.

Nessa interpretação, espera-se que em uma fase nemática haja um certo número de moléculas, ao longo do eixo z , que seja convencionalmente maior do que os números de moléculas ao longo dos outros eixos, e que os números de moléculas ao longo desses outros eixos sejam iguais. Em outras palavras, espera-se que $\langle n_{zi}^2 \rangle > \langle n_{xi}^2 \rangle = \langle n_{yi}^2 \rangle$ numa fase nemática. Caso possa ocorrer $\langle n_{zi}^2 \rangle \neq \langle n_{xi}^2 \rangle \neq \langle n_{yi}^2 \rangle$, com $\langle n_{zi}^2 \rangle$ sendo convencionalmente o maior dos três, teremos um exemplo de fase nemática **biaxial**^(4,5). Dentro dessa classificação, uma fase nemática usual, com $\langle n_{zi}^2 \rangle \neq \langle n_{xi}^2 \rangle = \langle n_{yi}^2 \rangle$ é chamada de **uniaxial**^(4,5). Observe-se que na fase biaxial, nessa interpretação simplificada, apenas **duas** frações de moléculas, em dois eixos perpendiculares, são realmente independentes, pois $\langle n_{xi}^2 + n_{yi}^2 + n_{zi}^2 \rangle = 1$. Esse fato explica a terminologia utilizada para classificar essa fase nemática especial.

De maneira geral, a fase biaxial se caracteriza pela definição de alguma propriedade direcional no fluido que esteja definida quando se conhecem as quantidades, que caracterizam essa propriedade, em duas direções convencionais. A quantidade relativa ao terceiro eixo deve ser dependente das outras duas devido à arbitrariedade na definição desses eixos.

As restrições, na discussão acima, em se considerar objetos de formato uniaxial em direções discretizadas, não são necessárias para a definição da fase nemática biaxial, pois as fases biaxiais são possíveis em sistemas de moléculas de formato arbitrário, incluindo os casos de formato uniaxial, bem como os casos de formato de menor simetria^(5,9), e com eixos num contínuo direcional. É possível estabelecer uma definição geral de parâmetro de ordem nemática, independente do formato das moléculas^(4,5) e de quaisquer outras aproximações, e discutimos no capítulo 2 como essa definição geral abrange a que está dada acima como caso especial. Como, entretanto, trabalharemos com um modelo de objetos uniaxiais com eixos de simetria sempre restritos a algum dos eixos cartesianos, a descrição que fizemos, nesta seção, da fase nemática biaxial, será suficiente para a compreensão deste trabalho.

1.1.4 Cristais líquidos em sistemas micelares. Fases biaxiais em sistemas micelares ternários.

Uma grande variedade de estruturas com ordem orientacional pode resultar de soluções de moléculas anfifílicas, dependendo de condições de temperatura e concentração destas. Na figura 1.6 temos dois exemplos dessas estruturas.

Fig. 1.6. Exemplos de estruturas em soluções de moléculas anfífilas. No alto temos um corte numa estrutura **lamelar**, em que há a formação de camadas de anfífilas. Em baixo, temos uma estrutura **hexagonal**, onde cada uma das 9 figuras é um cilindro de moléculas anfífilas.

Um dos possíveis tipos de estrutura orientacional surge quando são formadas micelas assimétricas e elas apresentam fases nemáticas. Nessas circunstâncias, as **micelas** fazem o papel das **moléculas** na figura 1.3. Fases nemáticas uniaxiais foram as primeiras a serem observadas experimentalmente^(1,10), e foram então descritas como geradas por micelas de forma cilíndrica alongada, em fases calamíticas, ou por micelas em forma de disco, em fases discóticas⁽¹¹⁾.

Observou-se posteriormente a existência de fases nemáticas **biaxiais** em sistemas **ternários**, isto é, em micelas formadas por **dois** tipos de anfifílicas em água.

Na figura 1.7 temos um diagrama de fases experimental típico de um sistema que apresenta essas fases⁽¹²⁾. Da dependência da **concentração** de anfifílicas na solução, vem o nome de fases nemáticas **liotrópicas**^(3,4,5) para as que acontecem nesses sistemas.

Fig. 1.7 Parte do diagrama de fases do sistema água pesada (D_2O) - 1-decanol-laureato de potássio (KL)⁽¹²⁾.

A figura 1.7 se refere ao sistema ternário $D_2O + \text{decanol} + \text{KL}$, que foi o primeiro sistema onde se verificou uma fase biaxial. O decanol é chamado de cosurfactante. Na figura, *Nb* é a fase nemática biaxial, *Nc* é uma fase com propriedades de uma fase uniaxial calamítica, e *Nd* uma fase com características de uma fase uniaxial discótica. *I* é a fase isotrópica. As linhas de separação fase ne-

mática-fase isotrópica são de coexistência, enquanto aceita-se que, nesse tipo de sistemas, as linhas que separam a fase biaxial das fases uniaxiais são linhas **críticas** ^(12,13,14). Isto significa que as transições fase uniaxial $\leftrightarrow$ fase biaxial são contínuas (ou de 2ª ordem ⁽⁸⁾), sem calor latente e sem coexistência de fases. Acredita-se também que existe um ponto onde se cruzam as linhas críticas (transição biaxial- uniaxial) e as linhas de coexistência (transição nemática - isotrópica), chamado de ponto de Landau, indicado na fig. 1.7 com a letra *L*, de acordo com a teoria de Landau das fases nemáticas ^(5,6,9). Na fase calamítica, o eixo óptico se alinha com um campo magnético externo aplicado, enquanto que na fase discótica o eixo óptico é perpendicular a esse campo ⁽¹²⁾. Note-se que a concentração de água pesada varia junto com a de KL no gráfico da fig. 1.7, mantendo-se constante a concentração de álcool.

O objetivo deste trabalho é estudar um modelo teórico que possa explicar alguns aspectos de um diagrama de fases como o da fig. 1.7.

1.2 Descrição qualitativa das teorias estatísticas das fases nemáticas

Uma vez tendo sido caracterizadas as fases do tipo cristal líquido, do ponto de vista microscópico, como estados de ordenamento orientacional espontâneo na ausência de ordenamento posicional, pode-se iniciar a pesquisa dos mecanismos de interação entre as moléculas (ou micelas, em nosso trabalho) que poderiam gerar esse comportamento. Vamos nos limitar a propostas de explicação das fases nemáticas (incluindo fases uniaxiais e biaxiais), uma vez que não estaremos interessados, neste trabalho, em fases esmélicas e colestéricas.

Dado que uma amostra possui um número muito grande de objetos (moléculas ou micelas), os mecanismos de interação entre esses objetos devem

se coordenar a uma análise baseada na Mecânica Estatística. Chamamos aqui de teoria estatística, ou simplesmente de teoria ou modelo, da fase nemática, uma forma particular dessa coordenação.

Pode-se dividir as teorias estatísticas da fase nemática em dois grandes grupos. Num primeiro grupo colocamos as teorias que explicam a fase nemática a partir da impenetrabilidade de objetos assimétricos. A idéia pode ser colocada em termos simples imaginando-se uma gaveta cheia de bastões de giz (troncos de cone rígidos) com orientações aleatórias, que aqui funcionam como os objetos a se ordenarem. Se movimentamos a gaveta, deixando-a depois em repouso, os bastões de giz tenderão a um alinhamento, efeito da impenetrabilidade mútua entre esses bastões. Que esse mecanismo é um candidato capaz de gerar a fase nemática pode ser constatado, em nosso exemplo, pelo fato de que os eixos dos bastões de giz adquirem uma orientação média apenas, ficando os sentidos de orientação, de cada bastão, livres. Esse tipo de teoria das fases nemáticas é chamado de teoria de **volume excluído** ou de “caroço duro” com objetos assimétricos. A primeira aplicação bem sucedida das teorias de volume excluído foi feita por Onsager, em 1949^(4,5,15). Essa teoria de Onsager, em que pese seu sucesso como modelo capaz de prever a existência de fases nemáticas, não foi capaz de explicar o efeito da temperatura sobre a ordem nemática⁽⁴⁾, o que é característico de teorias de volume excluído, pois nessas teorias há sempre uma densidade de transição, e não uma temperatura de transição.

No segundo grupo de teorias da fase nemática estão as teorias do tipo **Maier e Saupe**, cuja formulação original apareceu em 1958^(4,16). Considera-se aqui que as moléculas assimétricas estão sujeitas as forças de atração dependentes de suas orientações relativas, cujo alcance possa atingir moléculas a uma certa distância entre si. A diferença com as teorias de volume excluído está em que nestas as forças são de repulsão e só atingem moléculas **em contato**. Em outras

palavras, não há interação entre moléculas distanciadas entre si nas teorias de volume excluído, havendo apenas uma energia infinita associada ao contato entre essas moléculas.

Podemos fazer uma descrição simplificada do mecanismo de funcionamento das teorias de Maier e Saupe imaginando novamente vetores unitários n_i ao longo de nossas moléculas de simetria cilíndrica da figura 1.3. Se a energia de interação entre uma molécula i e uma molécula j é proporcional a $-(n_i \cdot n_j)^2$, vemos que o alinhamento ($n_j = n_i$) e o anti-alinhamento ($n_i = -n_j$), dos eixos das moléculas, são duas formas de tornar mínima a energia de interação entre essas moléculas. Se considerarmos que numa amostra as moléculas interagem, na forma descrita, aos pares, com um alcance limitado a uma certa distância, então vemos que esse tipo de interação garante um alinhamento médio entre os eixos das moléculas, ficando livres seus sentidos de orientação, como deve ser em uma fase nemática. Como as energias de interação entre moléculas nas teorias de Maier e Saupe são finitas, essas teorias estão aptas a descrever a influência da temperatura sobre as transições de fases em sistemas nemáticos.

Existe uma tendência, na literatura sobre cristais líquidos liotrópicos, pelo uso de teorias do tipo volume excluído⁽¹⁷⁾. Observando-se o diagrama de fases do sistema que temos em consideração neste trabalho (fig. 1.7), verificamos, por outro lado, que a temperatura é um fator importante na determinação das fases nemáticas nesse sistema, o que parece autorizar o uso de teorias do tipo Maier e Saupe nesse caso. Além disso, como está demonstrado no apêndice 1 deste trabalho, as teorias de Onsager e Maier e Saupe são profundamente análogas, sendo formalmente idênticas na situação em que as orientações moleculares estão discretizadas, ao menos na versão de campo médio da teoria de Maier e Saupe. De fato, pelo menos no contexto das simplificações consideradas, o apêndice 1 deste trabalho mostra que passamos da teoria de Onsager para a de Maier e Sa-

upe trocando basicamente a densidade pelo recíproco da temperatura. Essa analogia, a nosso ver, não é acidental, pois ambas abordagens, Maier e Saupe e volume excluído, para ser bem sucedidas, devem obedecer a certos requisitos fundamentais de simetria das fases nemáticas. Essas considerações nos dão a confiança de que a escolha, feita neste trabalho, por uma teoria de Maier e Saupe, se justifica.

1.3 Polidispersividade em sistemas micelares. A polidispersividade como mecanismo gerador de fases nemáticas biaxiais em sistemas ternários.

Antes de sua descoberta experimental, a possibilidade de fases nemáticas biaxiais já tinha sido considerada teoricamente em dois tipos de modelos. No primeiro, através de uma generalização dos modelos do tipo Maier e Saupe, Freiser, em 1970, sistematizou a hipótese de que objetos (moléculas) de simetria ortorrômbica (como tijolos) poderiam levar a existência de fases biaxiais^(18,19). Embora, como já dissemos, estejamos deixando para o capítulo 2 a definição geral de ordem nemática para objetos de forma arbitrária, podemos, por analogia, considerando um conjunto ordenado de tijolos, observar a biaxialidade desse ordenamento, no sentido em que a orientação de **dois** eixos num tijolo define totalmente a orientação do conjunto de tijolos. Podemos comparar esse arranjo com um outro semelhante onde substituímos os tijolos por **bastões**, que são objetos uniaxiais: nesse caso apenas a orientação de um eixo para cada bastão precisa estar definida no sistema ordenado, sendo esse então um exemplo de arranjo uniaxial. O trabalho de Freiser partiu de considerações gerais sobre a interação à distância entre objetos de simetria arbitrária, ou seja, objetos, em geral, biaxiais, eliminando a exigência existente na teoria original de Maier e Saupe de que os ob-

jetos fossem de simetria cilíndrica (uniaxiais). Em sua análise, Freiser reconheceu que uma interação entre os objetos capaz de realizar o ordenamento biaxial era do mesmo tipo, no que diz respeito às suas características dependentes da orientação relativa entre objetos, das que prevalecem entre quadrupolos eletrostáticos. Nesse ponto, devemos lembrar que o trabalho de Freiser é fenomenológico, no sentido de que não procura analisar como deve ser, a partir de alguma teoria microscópica, a interação entre os objetos.

Um segundo modelo onde as fases biaxiais apareciam foi proposto por Alben, no início da década de setenta^(20,22,23). Numa das versões desse modelo, de interesse especial para nós, foi considerada uma mistura de objetos uniaxiais de dois tipos interagindo, em uma rede, por interações do tipo volume excluído⁽²⁰⁾. Raciocinando por analogia, podemos imaginar uma mistura de discos e cilindros impenetráveis, em alta concentração. Desconsiderando-se a possibilidade de que nessa mistura ocorra uma separação espacial entre os objetos, vemos que um arranjo possível nesse sistema seria aquele em que os bastões se orientassem com seus eixos em uma dada direção e os cilindros se orientassem com seus eixos numa direção perpendicular à dos bastões. Isso seria então um ordenamento biaxial, com dois eixos perpendiculares definindo as propriedades orientacionais da amostra. As outras versões do modelo de Alben se baseiam em sistemas de partículas biaxiais, gerando também fases biaxiais^(22,23). Nosso interesse nessas versões é um pouco menor, pois, como mostraremos, será usado neste trabalho um modelo de objetos uniaxiais. O trabalho de Alben se baseou no modelo de Flory para soluções de polímeros⁽²¹⁾ e consiste em considerar uma rede tridimensional de células em que um objeto no espaço é representado aproximadamente por um grupo de células ocupadas^(22,23). É importante observar que esse modelo, como ocorre em geral em modelos de volume excluído, não é capaz de explicar a influência da temperatura sobre as fases nemáticas, o que o torna li-

jetos fossem de simetria cilíndrica (uniaxiais). Em sua análise, Freiser reconheceu que uma interação entre os objetos capaz de realizar o ordenamento biaxial era do mesmo tipo, no que diz respeito às suas características dependentes da orientação relativa entre objetos, das que prevalecem entre quadrupolos eletrostáticos. Nesse ponto, devemos lembrar que o trabalho de Freiser é fenomenológico, no sentido de que não procura analisar como deve ser, a partir de alguma teoria microscópica, a interação entre os objetos.

Um segundo modelo onde as fases biaxiais apareciam foi proposto por Alben, no início da década de setenta^(20,22,23). Numa das versões desse modelo, de interesse especial para nós, foi considerada uma mistura de objetos uniaxiais de dois tipos interagindo, em uma rede, por interações do tipo volume excluído⁽²⁰⁾. Raciocinando por analogia, podemos imaginar uma mistura de discos e cilindros impenetráveis, em alta concentração. Desconsiderando-se a possibilidade de que nessa mistura ocorra uma separação espacial entre os objetos, vemos que um arranjo possível nesse sistema seria aquele em que os bastões se orientassem com seus eixos em uma dada direção e os cilindros se orientassem com seus eixos numa direção perpendicular à dos bastões. Isso seria então um ordenamento biaxial, com dois eixos perpendiculares definindo as propriedades orientacionais da amostra. As outras versões do modelo de Alben se baseiam em sistemas de partículas biaxiais, gerando também fases biaxiais^(22,23). Nosso interesse nessas versões é um pouco menor, pois, como mostraremos, será usado neste trabalho um modelo de objetos uniaxiais. O trabalho de Alben se baseou no modelo de Flory para soluções de polímeros⁽²¹⁾ e consiste em considerar uma rede tridimensional de células em que um objeto no espaço é representado aproximadamente por um grupo de células ocupadas^(22,23). É importante observar que esse modelo, como ocorre em geral em modelos de volume excluído, não é capaz de explicar a influência da temperatura sobre as fases nemáticas, o que o torna li-

mitado para compreender o comportamento do diagrama de fases que temos em consideração neste trabalho (figura 1.7). De fato, Alben se utiliza de uma grandeza por ele denominada "temperatura efetiva"^(20,23), que não representa a temperatura física, e as transições em seu modelo não são afetadas por variações na temperatura.

O interesse por modelos de misturas de cilindros e discos com interações do tipo volume excluído ainda continua, conforme atestam trabalhos recentes na linha de teorias do tipo Onsager⁽²⁴⁾.

A descoberta experimental das fases biaxiais em sistemas micelares ternários levantou o problema das formas das micelas que geram o fenômeno. Imagina-se que as micelas mudam de uma forma uniaxial para uma biaxial atravessando a transição ordem uniaxial- ordem biaxial⁽²⁵⁾, ou então que elas se preservem como objetos biaxiais através do diagrama de fases^(26,27) (fig.1-7, pag. 13). No último caso, onde se aplicou o modelo de Freiser, as fases uniaxiais corresponderiam a pequenas flutuações em um dos eixos e rotações livres ao redor dos outros. A possibilidade de se explicar as fases biaxiais com objetos uniaxiais (misturas de discos e cilindros) foi abandonada depois de objeções a respeito da estabilidade termodinâmica em teorias do tipo de Maier e Saupe⁽²⁸⁾ e em simulações com discos e cilindros sujeitos a interações de longo alcance do mesmo tipo⁽²⁹⁾. O diagrama de fases, por seu lado, como mostrado na figura 1.7, apresenta duas fases isotrópicas: uma a altas temperaturas, outra a baixas temperaturas. A fase em alta temperatura resultaria de excitações térmicas de objetos assimétricos, quebrando a ordem orientacional. A fase isotrópica em baixas temperaturas resultaria de um mecanismo diferente: o estiramento médio das cadeias carbônicas (cadeias alifáticas) das moléculas anfifílicas, em baixa temperatura, aumenta⁽³⁰⁾, diminuindo a assimetria das micelas⁽³¹⁾, ou seja, tornando-as mais parecidas com esferas, e produzindo então uma fase isotrópica

Por outro lado, a **polidispersividade**, isto é, a variabilidade nos tamanhos dos agregados, pode ter influência no comportamento dos sistemas que nos interessam ⁽³²⁾. Acredita-se que o fenômeno tenha um papel em determinadas transições entre estados de ordenamento orientacional que ocorrem em sistemas ternários como o de nosso interesse ⁽³³⁾, embora haja dúvidas a respeito da própria ocorrência da polidispersividade nesses mesmos sistemas quando as condições favorecem o surgimento de micelas ⁽³⁴⁾.

A discussão a respeito da forma dos agregados continua. Argumentos a favor de uma forma biaxial única ⁽²⁶⁾ e de formatos variados ^(25,35) têm sido apresentados. Para nós, as formas das micelas dependerão basicamente de três fatores: das conformações das cadeias carbônicas, do tipo de curvatura superficial induzido pela presença de um ou outro tipo de anfifílica, e da largura de dispersão dos formatos (polidispersividade).

Primeiramente, as diferentes conformações possíveis das cadeias carbônicas das moléculas anfifílicas alterarão a forma da micela em função da temperatura, pois um maior ou menor alongamento dessas cadeias depende da temperatura, como dissemos. A curvatura da superfície de uma micela, por outro lado, deve depender do tipo de anfifílica que se concentra nessa superfície, e esse é um outro fator que altera a forma das micelas. Uma superfície de baixa curvatura deve ser o resultado de uma maior concentração relativa de moléculas de álcool, enquanto que uma curvatura maior está associada a uma menor concentração relativa dessas moléculas. Isso deve implicar a tendência à formação de discos no caso de soluções proporcionalmente mais ricas em álcool e de bastões, com superfícies de curvatura maior, no caso de soluções mais pobres em álcool. Aceita-se que no caso de discos o álcool se concentra nas "tampas", aproximadamente planas, enquanto que nos bastões o álcool fica nas laterais, pois as tampas dos bastões são de curvatura maior ⁽³⁶⁾. Por isso podemos dizer que o segundo fa-

tor a alterar a forma das micelas deve ser a concentração relativa de surfactantes na solução. Lembramos aqui que o argumento de uma forma única ao longo do diagrama aceita a forma invariável com a concentração de anfífilicas⁽³⁷⁾. Dentro do ponto de vista que aceitamos, a presença, a uma certa temperatura fixa, de ambos tipos de fases uniaxiais (discótica e calamítica), é interpretada como resultado da preferência⁽³⁸⁾ para baixas curvaturas quando há concentrações mais elevadas de álcool, resultando em fases discóticas, e da preferência para grandes curvaturas quando há concentrações relativamente menores de álcool, dando fases calamíticas. Continuando dentro dessa linha de raciocínio, e sendo D o diâmetro de um objeto de simetria cilíndrica de altura H , os discos ($H/D > 1$) podem se transformar em objetos de simetria aproximadamente esférica ($H/D \cong 1$) quando a temperatura é reduzida, pelo efeito alongamento das cadeias carbônicas, explicando a transição fase discótica-fase isotrópica para baixas temperaturas. Os discos podem também se transformar em bastões quando a concentração relativa é alterada, explicando a passagem de uma fase discótica em concentrações relativamente elevadas de cosurfactante (álcool) para uma fase calamítica, em concentrações relativamente mais baixas de cosurfactante.

As idéias acima expostas se encontram já discutidas na literatura. O que estamos propondo aqui é que uma combinação desses fatores com a polidispersividade pode ser capaz de explicar outras características do diagrama de fases. Considerar o efeito dos fatores aqui expostos sobre o comportamento desses sistemas é uma tarefa complexa, e nosso trabalho procura incorporar os efeitos da concentração relativa e da polidispersividade, desconsiderando nessa aproximação o efeito da temperatura sobre o formato das micelas. Para realizar essa tarefa, usamos um modelo de objetos uniaxiais com distribuição contínua de anisotropias, isto é, distribuição contínua de valores de $v=H/D$. O uso de objetos uniaxiais se justifica, além das considerações acima, pelo fato de sabermos que

fases biaxiais sempre podem ocorrer em modelos com objetos biaxiais^(18,19,39), o que significa que se partíssemos de objetos biaxiais, não poderíamos ter certeza de que uma eventual fase biaxial seria provocada pelo efeito da polidispersividade em si.

Neste trabalho é considerado então um modelo do tipo Maier e Saupe de objetos (micelas) uniaxiais que interagem por meio de quadrupolos efetivos. Definimos como sendo λ o momento de quadrupolo de um objeto, e aceitamos que ele está relacionado com a anisotropia v da seguinte forma: $\lambda > 0$ para bastões ($v > 1$) e $\lambda < 0$ para discos ($v < 1$). Embora não seja nossa preocupação tornar preciso o significado de λ , a relação entre λ e v é aproximadamente a que descrevemos se λ é o momento de quadrupolo eletrostático de um objeto cilíndrico neutro, como está discutido no apêndice 2 deste trabalho. A polidispersividade é introduzida por meio de uma distribuição contínua $p(\lambda)$ independente da temperatura. Se dois objetos i e j interagem por meio desse mecanismo, a energia de interação será algo do tipo $-\lambda^i \lambda^j (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)^2$, com λ^i e λ^j sendo os quadrupolos das micelas i e j , como esclareceremos no capítulo 2. Note-se que o uso dos índices i e j , alternativamente como superescritos e subscritos, artifício que utilizaremos outras vezes neste trabalho, foi feito apenas por conveniência, não tendo nenhum significado matemático especial. A possibilidade de fase biaxial nesse modelo é clara, pois quando a dispersão em $p(\lambda)$ permitir que hajam, na distribuição de micelas, quadrupolos de sinais distintos, poderá ser privilegiada a perpendicularização entre esses objetos, ao invés do alinhamento. Em outras palavras, se λ^i e λ^j tem sinais contrários, a energia de interação entre os quadrupolos será mínima se $\mathbf{n}_i$ for perpendicular a $\mathbf{n}_j$. Em nossa amostra, então, verificaremos nesse caso a existência de dois eixos definindo as propriedades orientacionais da amostra.

Em nosso modelo, o fato de se tomar uma distribuição contínua de anisometrias joga um papel fundamental, pois assumindo que todas as anisometrias estão presentes na amostra evitamos o problema de instabilidade termodinâmica de um modelo mais simples em que apenas duas anisometrias estejam presentes. O problema dessa instabilidade, já aludido mais acima^(28,29), pode ser explicado da seguinte forma: numa amostra onde a energia de interação entre os objetos é como a que descrevemos, e onde só há dois tipos de objetos, a energia total do sistema é menor na situação em que haja uma separação de fases espacial por tipo de objeto, com a conseqüente coexistência de uma fase discótica com uma calamítica, do que na situação em que os objetos estão espalhados aleatoriamente no espaço em uma fase biaxial. Situação diferente acontece se a distribuição de anisometrias é contínua, pois o sistema, nessa situação, para se fracionar em infinitas fases uniaxiais, estaria gerando realmente uma situação de instabilidade termodinâmica, devido a aparição de gradientes locais de densidade, não podendo ser descrito então pela Termodinâmica de Equilíbrio.

O tratamento que fazemos para analisar a influência da distribuição $p(\lambda)$ consiste em colocarmos um objeto numa posição i com $\lambda = \lambda^i$ repetindo esse processo para os outros $N - 1$ objetos da amostra. É tratado então o ensemble de Gibbs para essa configuração do N objetos. As grandezas observáveis são calculadas como médias para todas as possíveis configurações de quadrupolos desses N objetos, dadas pela distribuição $p(\lambda)$, das médias térmicas em cada um dos ensembles. Com isso, consideramos que os objetos são móveis, possuindo entretanto mobilidade mais lenta do que a tendência ao ordenamento nemático. Na terminologia da Mecânica Estatística, essa abordagem é chamada comumente de desordem congelada (ou “quenched disorder”^(40,41,42)). Dois tipos de distribuição $p(\lambda)$ são consideradas. Apresentaremos primeiramente resultados de campo médio para uma distribuição contínua, gaussiana, de quadrupolos, repre-

sentando um sistema realmente polidisperso. Posteriormente, mostraremos resultados, qualitativamente idênticos, de um modelo mais simplificado de polidispersividade, em que $p(\lambda)$ é do tipo delta bimodal, com dois tipos de quadrupolo. Essa equivalência entre as distribuições anima o uso da distribuição delta bimodal, mais simples, em ensaios de Monte Carlo, com os quais temos uma indicação de que a aparição de fases biaxiais no modelo não pode ser interpretada como mero resultado distorcido numa aproximação de campo médio.

O fato de um modelo de dois tipos, como descrito acima, gerar fases biaxiais estáveis deve ser esclarecido, pois isso está em aparente contradição com idéias correntes na literatura, conforme discutimos mais acima. Primeiramente, devemos esclarecer que não há, na literatura anterior a esse trabalho, um tratamento via teoria de Maier e Saupe onde apareça uma polidispersividade de fato, sendo que os trabalhos existentes se limitam a considerar misturas de dois tipos^(28,29). Por outro lado, ao usarmos uma distribuição com dois tipos **neste** trabalho, não estamos pretendendo que ele possa ser considerado realista, dada a aproximação de baixa mobilidade dos objetos na abordagem “quenched”, cuja origem está na Física de Sólidos⁽⁴⁰⁾. O que estamos afirmando é que nossa versão de modelo de dois tipos é formalmente idêntica, devido aos resultados, a um modelo com polidispersão de fato, onde a alta mobilidade dos objetos não poderia resolver o paradoxo acima aludido de entender um sistema dividido em infinitos estados uniaxiais e ao mesmo tempo em equilíbrio termodinâmico. Nesse espírito, encaramos nosso modelo com dois tipos como uma espécie de “toy model”, mais simples, em que uma não-fracionabilidade, que acreditamos ser um fato real, é colocada “com a mão”, artificialmente, mas de forma a fornecer uma alternativa mais simples e prática para explorar o modelo em níveis mais profundos de aproximação do que os dados em campo médio.

2 Descrição matemática do modelo

2.1 Interações entre quadrupolos efetivos

As fases nemáticas resultam da interação entre os objetos (moléculas, micelas, etc) constituintes de uma amostra onde ocorre esse tipo de fenômeno. O modelo que usamos para essas interações é devido a Freiser^(18,19), e faremos aqui uma apresentação resumida desse modelo, que é uma extensão das idéias originais de Maier e Saupe.

Uma vez que as fases nemáticas são fases de ordenamento orientacional, estaremos interessados basicamente no efeito da orientação relativa entre dois objetos, pois assumimos que a energia de interação é uma soma sobre pares de objetos. Consideraremos, além disso, que a interação entre objetos de rótulos i e j não depende da orientação do vetor $\mathbf{r}_{ij}$ ligando seus centros de massa. Em outras palavras, a interação entre os objetos, no que diz respeito às posições de seus centros, depende apenas de $|\mathbf{r}_{ij}| = r_{ij}$. Essa suposição não é válida em geral quando se consideram ordenamentos do tipo esmético, onde os objetos se arranjam em planos, mas está em concordância com os efeitos verificados em fases nemáticas e colestéricas.

Nada se assume sobre a origem física da energia de interação entre os objetos. Em sua formulação original, Maier e Saupe derivaram seu modelo a partir de uma teoria de forças de dispersão entre objetos assimétricos, mas isso não é realmente necessário para a aceitação do modelo^(43, cap. 4, 18, 19). A idéia aqui é considerar, de forma bastante geral, como uma interação de longo alcance, dependente da orientação entre objetos assimétricos, pode gerar fases nemáticas, e veremos como uma interação do tipo Maier e Saupe surge dessa análise quando se consideram objetos uniaxiais.

Se tomarmos dois objetos i e j no espaço podemos, para definir suas orientações em relação ao sistema de laboratório, usar, por exemplo, os ângulos de Euler $\theta_i, \phi_i, \psi_i, \theta_j, \phi_j, \psi_j$ (notação de Goldstein⁽⁴⁴⁾). Do que dissemos acima, a energia de interação entre os dois objetos, E_{ij} , depende de r_{ij} e do conjunto desses ângulos de Euler.

Pode-se proceder a uma expansão da energia de interação de um par de objetos, tal como estamos descrevendo, num conjunto completo de funções dos ângulos de Euler desses objetos. Essa expansão introduz coeficientes que são análogos, do ponto de vista de suas propriedades relativas à rotação no espaço, a produtos entre momentos de multipolo eletrostáticos de cada objeto. Esses momentos de multipolo são constantes, dentro de um sistema de referência fixo no objeto, caracterizando-o. Toma-se um alcance efetivo para a ação entre objetos, com o que se considera que um objeto interage em média com N_r objetos próximos, a uma certa distância, com a mesma energia. É dessa maneira que o modelo absorve a influência da distância entre os objetos.

O termo dominante na referida expansão de E_{ij} em multipolos, capaz de levar à geração de fases nemáticas, nos dará

$$E_{ij} = -T_r (\Omega^i \Omega^j) \quad (2.1.1),$$

onde Ω^i e Ω^j são os tensores cartesianos, de traço nulo, de quadrupolos efetivos dos objetos i e j no referencial de laboratório. Freiser, assumindo objetos biaxiais de formatos fixos, mostra-nos como esse modelo gera fases biaxiais.

É interessante observar que uma energia de interação semelhante à descrita pela equação (2.1.1) é a que prevalece entre quadrupolos eletrostáticos desconsiderando-se a dependência na direção de r_{ij} . Isso está mostrado no apêndice 3.

2.2 Energia de interação quadrupolar para objetos uniaxiais.

Desejamos agora fazer a aplicação das idéias descritas acima a uma amostra formada de objetos uniaxiais de formato cilíndrico. Cada cilindro de altura H_i e diâmetro D_i representa uma micela com uma certa anisometria v_i , definida por $v_i = H_i / D_i$. As anisometrias são variáveis, uma vez que há polidispersividade. Assumimos que cada objeto tem um tensor de quadrupolo efetivo, num referencial adequado fixo no objeto, na forma diagonal

$$\Lambda_{\mu\nu}^i = \Lambda_{\mu}^i \delta_{\mu\nu} \quad (2.2.1).$$

As letras gregas minúsculas na expressão acima são índices de valores 1,2 e 3 e indicam eixos cartesianos fixos no objeto (1 para x , 2 para y e 3 para z). Temos $\Lambda_3^i = \lambda^i$ = momento de quadrupolo em relação ao eixo de simetria radial do cilindro e $\Lambda_{\mu}^i = -\lambda^i / 2$ ($\mu = 1,2$) = momento de quadrupolo em relação a qualquer dos dois outros eixos. O tensor Λ^i tem traço nulo, como se exige de um tensor de quadrupolo eletrostático, e uma única componente independente, como deve ocorrer a um objeto uniaxial.

Como já havíamos apontado, a analogia entre λ^i e um quadrupolo eletrostático permite que se possam fazer considerações sobre a relação entre λ^i e a anisometria v^i da micela. Adotamos $\lambda^i > 0$ para bastões ($v^i > 1$) e $\lambda^i < 0$ para discos ($v^i < 1$), segundo o modelo do apêndice 2.

Para exprimir o tensor de quadrupolo Ω^i , no referencial de laboratório, em termos de Λ^i , podemos realizar o seguinte processo. Colocamos o eixo de simetria do cilindro ao longo do eixo z do laboratório. Realizamos então uma rotação no cilindro, de um ângulo θ em relação ao eixo y , seguida de uma rota-

ção de um ângulo ϕ em relação a z . Ao final desse processo o eixo de simetria

Fig.2.1. Rotação de uma micela quasicilíndrica no espaço.
Dois ângulos θ_i e ϕ_i bastam para definir a orientação da micela.

cilíndrica estará na direção do eixo n_i , descrito na figura 2.1

Sendo $R = R_z(\phi)R_y(\theta)$ a matriz de rotação ativa relativa à transformação, pode-se calcular Ω^i . De uma forma mais geral, pode-se provar a identidade

$$\Omega_{\mu\nu}^i = (R\Lambda^i R^{-1})_{\mu\nu} = \frac{\lambda^i}{2} (3n_\mu^i n_\nu^i - \delta_{\mu\nu}) \quad (2.2.2),$$

onde n_μ^i é a componente μ de n_i , sendo $\mu = 1, 2, 3$ índices correspondentes respectivamente a x, y, z , que são eixos fixos “no laboratório”.

Por meio de um trabalho algébrico usando (2.1.1) e (2.2.2) podemos mostrar que a energia total ou hamiltoniana de uma amostra de objetos será

$$\mathcal{H}(\{n_i\}, \{\lambda^i\}) = \sum_{(ij)} E_{ij}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{(ij)} -Tr(\Omega^i \Omega^j) \\
&= -3/4 \sum_{(ij)} \lambda^i \lambda^j [3(n_i \cdot n_j)^2 - 1] \quad (2.2.3),
\end{aligned}$$

onde a soma sobre (ij) representa a soma sobre pares de objetos dentro de um determinado alcance. $\{n_i\}$ e $\{\lambda^i\}$ representam os conjuntos de vetores n_i e de quadrupolos λ^i que temos em nossa amostra. As expressões (2.2.2) e (2.2.3) estão deduzidas no apêndice 4.

2.3 O tratamento estatístico do modelo

Podemos calcular, a partir de (2.2.3), a energia livre e os valores esperados de qualquer grandeza, isto é, as médias térmicas, para uma dada amostra caracterizada por um conjunto $\{\lambda^i\}$. Isso é feito conhecendo-se a função de Partição $Z(\{\lambda^i\})$, definida por

$$Z(\{\lambda^i\}) = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{n_i\}, \{\lambda^i\})},$$

em que a soma se estende para todos os conjuntos $\{n_i\}$ sem restrição. A energia livre de Gibbs por partícula para esse conjunto $\{\lambda^i\}$ será

$$g(\{\lambda^i\}) = -(1/\beta N) \ln Z(\{\lambda^i\}) \quad (2.3.1),$$

onde usamos a definição usual $\beta = 1/K_B T$, sendo K_B a constante de Boltzmann. Se temos uma grandeza O observável, função de $\{n_i\}$, seu valor esperado, ou média térmica para o conjunto $\{\lambda^i\}$ será

$$\bar{O}(\{\lambda^i\}) = \frac{\sum_{\{n_i\}} \bar{O}(\{\lambda^i\}) e^{-\beta \mathcal{H}(\{n_i\}, \{\lambda^i\})}}{Z(\{\lambda^i\})} \quad (2.3.2)$$

Os valores de $g(\{\lambda^i\})$ e $\bar{O}(\{\lambda^i\})$ não representam todas as possibilidades para as configurações de quadrupolos, isto é, não levam em conta a possibilidade de outros conjuntos $\{\lambda^i\}$. O método que seguiremos aqui para tratar esse problema será o da desordem congelada, ou “quenched”, conhecido na literatura da Física do Estado Sólido e da Mecânica Estatística há um certo tempo^(40,41,42). Lembramos que na terminologia da Mecânica Estatística a ocorrência de λ^i diferenciados na amostra é tecnicamente chamado de desordem.

Para aplicar o método da desordem congelada ao nosso problema, consideraremos um sistema onde muitas das possíveis configurações $\{\lambda^i\}$ estejam representadas. Esse sistema é formado por M subsistemas de N objetos cada um. Rotulamos cada um destes subsistemas com os números $\alpha = 1, 2, 3, \dots$, sendo que, $\{n_i\}_\alpha$ e $\{\lambda^i\}_\alpha$ representam os conjuntos de n_i e λ^i de cada subsistema. A função de partição será

$$Z = \sum_{\{n_i\}_1} e^{-\beta \mathcal{H}(\{n_i\}_1, \{\lambda^i\}_1)} \cdot \sum_{\{n_i\}_2} e^{-\beta \mathcal{H}(\{n_i\}_2, \{\lambda^i\}_2)} \dots$$

$$= \prod_{\alpha=1}^M Z(\{\lambda^i\}_\alpha)$$

A energia de interação entre os subsistemas foi desprezada, pois a superfície de separação entre os subsistemas é desprezível em relação ao volume de um subsistema. A energia livre de Gibbs do sistema total por partícula será, havendo $M.N$ objetos,

$$\begin{aligned}
g_M &= \frac{-1}{\beta MN} \ln Z = \frac{-1}{\beta MN} \sum_{\alpha=1}^M \ln Z(\{\lambda^i\}_{\alpha}) \\
&= \frac{-1}{\beta N} \left[\frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M \ln Z(\{\lambda^i\}_{\alpha}) \right] \\
&= \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M -\frac{1}{\beta N} \ln Z(\{\lambda^i\}_{\alpha}) \quad (2.3.3).
\end{aligned}$$

Na equação acima, g_M deve ser encarada como uma variável aleatória proporcional à média aritmética dos $g(\{\lambda^i\}_{\alpha})$, definidos pela equação 2.3.1, sobre os M subsistemas. Podemos agora supor que os λ^i são dados segundo uma distribuição com densidade de probabilidade $p(\lambda)$, de tal forma que λ^i e λ^j são estatisticamente independentes. Nesse caso, pelo teorema do limite central^(45,46), sob certas condições não muito restritivas sobre $p(\lambda)$,

$$g_M = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M g(\{\lambda^i\}_{\alpha})$$

é uma variável aleatória cuja distribuição, no limite assintótico $M \rightarrow \infty$, é gaussiana com média em

$$g = \int \prod_i p(\lambda^i) d\lambda^i g(\{\lambda^i\}_{\alpha}).$$

Essa média é a mesma para qualquer conjunto $\{\lambda^i\}$, o que permite eliminar o subscrito α . A dispersão em g_M é

$$\frac{g_2 - (g)^2}{\sqrt{M}},$$

com

$$g_2 = \int \prod_i d\lambda^i p(\lambda^i) [g(\{\lambda^i\})]^2.$$

A dispersão tende a zero com $M \rightarrow \infty$. Adotamos g como sendo a definição da energia livre de Gibbs por partícula para um sistema de N objetos representando toda a experiência sobre os conjuntos $\{\lambda^i\}$ possíveis.

A partir dessas idéias e da equação 2.3.2 é possível definir $\langle O \rangle$, a média térmica de um observável $O(\{n_i\})$ para N objetos, levando em conta a variabilidade dos $\{\lambda^i\}$. O resultado é

$$\langle O \rangle = \int \prod_i d\lambda^i p(\lambda^i) \bar{O}(\{\lambda^i\}) \quad (2.3.5).$$

Isso se demonstra na suposição de que a grandeza O_T , representante do sistema de $M.N$ objetos seja a soma dos $O(\{n_i\})$ para cada subsistema α . $\langle O \rangle$ representa o valor para onde converge, no limite $M \rightarrow \infty$, a variável $O_M = O_T / M$. Daqui para frente, em nosso trabalho, salvo quando indicado outro sentido, $\langle O \rangle$, que chamaremos por simplicidade de média térmica ou de valor esperado, sempre vai significar uma média onde já está incluída a média sobre os diferentes $\{\lambda^i\}$.

2.4 Definição dos parâmetros de ordem

Como tivemos oportunidade de apontar no capítulo introdutório a este trabalho, existe na literatura sobre cristais líquidos uma definição de parâmetro de ordem para o qual a forma dos objetos é indiferente^(4,5). Nossa intenção aqui é mostrar que essa definição concorda com a descrição simplificada das fases nemáticas que fizemos no capítulo 1, estabelecendo, além disso, as quantidades

que permitirão caracterizar as fases nemáticas previstas pelo nosso modelo. Vamos então analisar essa definição.

Sejam $\mathbf{n}_i$, $\mathbf{a}_i$ e $\mathbf{b}_i$ três vetores unitários e ortogonais fixos no objeto i . Usamos subscritos gregos com valores 1, 2 e 3 representando respectivamente os eixos x, y, z fixos “no laboratório”, e usamos letras latinas (a não ser as letras i e n) para representar os vetores $\mathbf{n}_i$, $\mathbf{a}_i$ e $\mathbf{b}_i$ também pelos valores respectivos 1, 2 e 3. Define-se o parâmetro de ordem geral para fases nemáticas pelas quantidades

$$(S_{ml})_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 m_\alpha l_\beta - \delta_{ml} \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (2.4.1),$$

onde m_α representa a projeção do vetor, de índice m , ligado ao objeto i , sobre o eixo cartesiano de laboratório indicado por α . l_β tem significado equivalente. O símbolo $\langle \dots \rangle$ representa algum tipo de média, como por exemplo a que foi definida para sistemas desordenados na seção anterior. Suprimimos, por comodidade, o rótulo indicativo do objeto no lado direito da equação.

O parâmetro de ordem definido por (2.4.1) tem algumas propriedades importantes. Pode-se observar que $(S_{ml})_{\alpha\beta}$ é simétrico em relação a α, β e a m, l . Fixando m e l ou α e β , temos um tensor de traço nulo em relação, respectivamente, a α e β ou m e l :

$$\sum_{\alpha=1,2,3} (S_{ml})_{\alpha\alpha} = \sum_{m=1,2,3} (S_{mm})_{\alpha\beta} = 0.$$

Observemos que dado um par m, l , a matriz $(S_{ml})_{\alpha\beta}$, devido ao fato de ser simétrica, sempre pode ser diagonalizada, isto é, sempre podemos adotar convenientemente um sistema $x y z$ no qual sobrevivem apenas os elementos diagonais.

Consideremos uma fase nemática uniaxial tal que seu eixo óptico seja o eixo z . Essa fase é simétrica em relação às rotações arbitrárias em torno desse eixo óptico e reflexão num plano perpendicular a esse eixo. Isso deve implicar que, para quaisquer m e l ,

$$(S_{ml})_{xx} = (S_{ml})_{yy} = (S_{ml})_{zz}, (S_{ml})_{xy} = 0,$$

pela simetria de rotação no eixo z e

$$(S_{ml})_{zx} = (S_{ml})_{zy} = 0,$$

pela de reflexão no plano xy . Dessa forma, poderemos caracterizar uma fase uniaxial quando a matriz $(S_{ml})_{\alpha\beta}$ tiver um único elemento independente. Podemos então tomar $(S_{ml})_{zz} = S$, com o que

$$(S_{ml})_{xx} = (S_{ml})_{yy} = -S/2.$$

Vamos analisar agora como a equação (2.4.1) nos leva a uma definição geral dos estados nemáticos, tanto uniaxiais como biaxiais. Em geral, num sistema de laboratório onde o parâmetro de ordem for diagonal, os três elementos $(S_{ml})_{\alpha\alpha}$, dados m e l , são diferentes, embora ligados pelo fato de sua soma sobre α se anular. A circunstância em que $(S_{ml})_{xx} \neq (S_{ml})_{yy} \neq (S_{ml})_{zz}$, onde duas dessas quantidades são independentes, define a fase biaxial.

Agora podemos observar que a definição de parâmetros de ordem dada pela equação 2.4.1 abrange a noção simplificada das fases nemáticas que apresentamos no capítulo 1. Para ver isso, vamos escolher $m = l = 1$ na equação 2.4.1. Isso significa tomarmos apenas $\mathbf{n}_i$ como vetor fixo no objeto para o cálculo dos elementos do parâmetro de ordem. Fazendo isso teremos

$$(S_{11})_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 n_{\alpha}^i n_{\beta}^i - \delta_{\alpha\beta} \rangle,$$

onde n_α^i é a componente, ou projeção, de $\mathbf{n}_i$ no eixo α do laboratório. Chamamos n_{xi}, n_{yi}, n_{zi} as componentes de $\mathbf{n}_i$ no sistema x, y, z em que $(S_{11})_{\alpha\beta}$ é diagonal. Definindo-se

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 (n_{zi}^2) - 1 \rangle \quad (2.4.2)$$

$$\text{e } q = \langle n_{xi}^2 \rangle - \langle n_{yi}^2 \rangle \quad (2.4.3)$$

vemos que os $(S_{11})_{\alpha\beta}$ serão os elementos da matriz

$$S_{11} = \begin{pmatrix} \frac{3q}{4} - \frac{S}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{3q}{4} - \frac{S}{2} & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix},$$

para o dado sistema x e y que diagonaliza essa matriz.

Olhando para a matriz S_{11} , vemos que a fase nemática será biaxial com $S \neq 0$ e $q \neq 0$, pois nessa situação $(S_{11})_{xx} \neq (S_{11})_{yy} \neq (S_{11})_{zz}$, em perfeita concordância com a caracterização geral de uma fase biaxial. Podemos verificar agora a identidade entre a definição das fases nemáticas por meio da matriz S_{11} e a que foi dada no capítulo 1. De fato, a equação 2.4.2 equivale à equação 1.1.1, pois sendo θ_i o ângulo entre $\mathbf{n}_i$ e o eixo z , $\cos \theta_i = n_{zi}$. Quando, por outro lado, q é diferente de zero, a fase será biaxial, em concordância com o que foi dito na seção 1.1.3, pois nessa circunstância $\langle n_{xi}^2 \rangle, \langle n_{yi}^2 \rangle$ e $\langle n_{zi}^2 \rangle$ são diferentes, com $\langle n_{zi}^2 \rangle$ tendo o maior valor. Observa-se também que há uma redundância na definição das quantidades $(S_{ml})_{\alpha\beta}$, pois é suficiente adotarmos um único eixo molecular para obtermos a descrição de todos os tipos de fases nemáticas. Essa afirmação não significa que seria desnecessário definir essas quantidades pois, como esclarecemos no apêndice 8, há necessidade de se considerar, quando a simetria das moléculas é ortorrômbica, dois eixos moleculares distintos para obtermos o tensor de susceptibilidade da amostra no sistema de eixos de laboratório.

É interessante enfatizar que, na discussão que fizemos aqui, a forma dos objetos é irrelevante. Só poderemos julgar se um sistema de moléculas possui um ou outro tipo de ordenamento nemático se soubermos descrever as interações que prevalecem entre elas.

2.5 A discretização direcional do modelo.

Tendo em vista a simplificação no tratamento de nosso modelo, procedemos a uma discretização das direções possíveis dos vetores $\mathbf{n}_i$. Vamos fazer, de fato, com que $\mathbf{n}_i$ esteja sempre limitado a ter sua direção coincidente com a dos eixos x, y , e z do referencial fixo. Essa discretização direcional, cujo sucesso já tem sido comprovado em aplicações ao estudo das fases nemáticas⁽³¹⁾, permite a redução do problema a modelos mais simples e conhecidos na literatura da Mecânica Estatística, como veremos.

Para realizar a discretização direcional, nós vamos fixar ao objeto cilíndrico i uma variável σ_i que pode ser 0 ou ± 1 . Diremos então que $\sigma_i = 0$ representa o cilindro com seu eixo de rotação paralelo ao eixo z , $\sigma_i = -1$ implica o eixo de rotação paralelo ao eixo y , e que $\sigma_i = +1$ se o eixo de rotação está paralelo ao eixo x . As projeções de $\mathbf{n}_i$ serão então

$$\begin{aligned} n_{zi} &= \pm (\sigma_i - 1)(\sigma_i + 1), \\ n_{yi} &= \pm \frac{1}{2} \sigma_i (\sigma_i - 1), \\ n_{xi} &= \pm \frac{1}{2} \sigma_i (\sigma_i + 1) \end{aligned} \quad (2.5.1).$$

Essas simplificações permitem reescrever a hamiltoniana de nosso modelo (equação 2.2.3) na forma

$$\mathcal{H}(\{\sigma_i\}, \{\lambda^i\}) = -\frac{3}{8} \sum_{(i,j)} \lambda^i \lambda^j \left[4 + 3 \sigma_i \sigma_j + 9 \sigma_i^2 \sigma_j^2 - 6(\sigma_i^2 + \sigma_j^2) \right] \quad (2.5.2),$$

que é um modelo do tipo BEG⁽⁴⁷⁾ da literatura da Mecânica Estatística, com o detalhe de que nosso modelo possui desordem.

As equações (2.5.1) podem ser aplicadas às definições dos parâmetros de ordem S e q (equações (2.4.2) e (2.4.3.)) dando-nos

$$S = \frac{1}{2} \langle 3n_{zi}^2 - 1 \rangle = 1 - \frac{3}{2} \langle \sigma_i^2 \rangle \quad (2.5.3)$$

$$e \quad q = \langle n_{xi}^2 - n_{yi}^2 \rangle = \langle \sigma_i \rangle \quad (2.5.4).$$

A discretização direcional permite que se interpretem $\langle n_{xi}^2 \rangle$, $\langle n_{yi}^2 \rangle$ e $\langle n_{zi}^2 \rangle$, como fizemos no capítulo 1, como se fossem frações de objetos na amostra que têm seus eixos nas direções x , y e z , sujeitas a uma normalização: $\langle n_{xi}^2 \rangle + \langle n_{yi}^2 \rangle + \langle n_{zi}^2 \rangle = 1$. Isso é verdade porque a média térmica de n_{xi}^2 e a de $(1/N) \sum_i n_{xi}^2$, calculadas pela equação (2.3.5) se confundem em nosso modelo, o que também ocorre com as médias de n_{yi}^2 e n_{zi}^2 . O subscrito i , portanto, que indica um determinado objeto no sistema, pode ser omitido nas médias que estamos aqui considerando.

A discretização de nosso modelo, que nos levou à equação (2.5.2), também permite escrever a hamiltoniana na forma de um outro modelo conhecido na literatura, que é um modelo do tipo Potts^(48,32) de três estados:

$$\mathcal{H}(\{\sigma_i\}, \{\lambda^i\}) = \sum_{ij} \left(-\frac{9}{2} \lambda^i \lambda^j \delta_{\sigma_i \sigma_j} + \frac{3}{2} \lambda^i \lambda^j \right).$$

Essa formulação do modelo não foi utilizada nesse trabalho a não ser como justificativa para o uso, nos ensaios de Monte Carlo do modelo, de sistemas tridimensionais, uma vez que sabe-se que um modelo de Potts de três estados não deve apresentar transições de fase de primeira ordem em dimensão inferior a três⁽⁴²⁾, o que inviabilizaria a explicação da transição nemática $\leftrightarrow$ isotrópica em nosso modelo.

3 Aproximação do modelo em campo médio.

3.1 Definição do modelo na aproximação de campo médio para uma distribuição arbitrária de quadrupolos.

Neste capítulo mostraremos resultados de campo médio para nosso modelo na versão popularizada na literatura pelo nome de versão de Curie-Weiss⁽⁴⁹⁾. A abordagem consiste em uma deformação na expressão da energia de interação através da qual fazemos com que cada objeto possa interagir com todos os outros $N-1$ objetos do sistema. Matematicamente falando, se consideramos em cada posição i , onde colocaremos um objeto, uma grandeza X_i , e em cada vizinho j da posição i uma grandeza Y_j , trocamos

$$\sum_{(ij)} X_i Y_j = \sum_{(i=1,N)} X_i \left[\sum_{j(i)} Y_{j(i)} \right] \quad (3.1.1),$$

onde $j(i)$ representa uma posição vizinha de i , por

$$\frac{N_v}{2N} \sum_{(i=1,N)} X_i \left[\sum_{j=1,N} Y_j \right] \quad (3.1.2).$$

Na soma acima as posições j são as posições de todos os objetos. N_v é o número efetivo de objetos vizinhos a um objeto selecionado. O fator $N_v/2N$ é inserido para que se mantenha em (3.1.2) a mesma ordem de grandeza em relação a N , para N grande, que prevalece em (3.1.1).

A equação 2.5.2 do capítulo anterior, que define nossa hamiltoniana, inclui somas do tipo da equação 3.1.1. Substituindo essas somas pela redefinição dada pela equação 3.1.2 obteremos, sendo $J = (9/8)N_v$, nossa hamiltoniana de campo médio na forma

$$\mathcal{H}_{CM}(\{\lambda^i\}\{\sigma_i\}) = -\frac{J}{2N} \left(\sum_{i=1,N} \lambda^i \sigma_i \right)^2 - \frac{3J}{2N} \left(\sum_{i=1,N} \lambda^i \sigma_i^2 - \frac{2}{3} \lambda^i \right)^2 \quad (3.1.3).$$

É importante observar que a equação 3.1.2 representa exatamente a noção convencional de campo médio, pois se X_i e os Y_j são variáveis cujos produtos são energias de interação, a equação 3.1.2 nos diz realmente que cada objeto i interage com todos os outros na amostra.

Podemos calcular, dada a expressão de $\mathcal{H}_{CM}$ na equação 3.1.3, a função de partição $Z(\{\lambda^i\})$ para um dado conjunto $\{\lambda^i\}$:

$$Z(\{\lambda^i\}) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[+\frac{\beta J}{2N} \left(\sum_i \lambda^i \sigma_i \right)^2 + \frac{3\beta J}{2N} \left(\sum_i \lambda^i \sigma_i^2 - \frac{2}{3} \lambda^i \right)^2 \right] \quad (3.1.4),$$

com $\beta = 1/K_B T$.

A análise da expressão 3.1.4 pode ser feita por meio de uma transformação do problema, onde substituem-se as somas nas variáveis discretas σ_i por integrais em variáveis contínuas. Isso é feito pelo uso da identidade

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-w^2 + 2aw} dw \quad (3.1.5).$$

A equação 3.1.5 nos permite escrever

$$e^{\frac{\beta J}{2N} \left(\sum_i \lambda^i \sigma_i \right)^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int e^{-w_1^2 + 2w_1 \left(\frac{\beta J}{2N} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_i \lambda^i \sigma_i \right)} dw_1 \quad (3.1.6),$$

$$e^{\frac{3\beta J}{2N} \left(\sum_i \lambda^i \left(\sigma_i^2 - \frac{2}{3} \right) \right)^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int e^{-w_2^2 + 2w_2 \left(\frac{3\beta J}{2N} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_i \lambda^i \left(\sigma_i^2 - \frac{2}{3} \right) \right)} dw_2 \quad (3.1.7),$$

subentendendo-se que as integrais se estendem de $-\infty$ a $+\infty$. É conveniente utilizar novas variáveis x e y :

$$2w_1 \left(\frac{\beta J}{2N} \right)^{\frac{1}{2}} = \beta x \quad (3.1.8)$$

$$2w_2 \left(\frac{3\beta J}{2N} \right)^{\frac{1}{2}} = \beta y \quad (3.1.9)$$

As definições de x e y das equações 3.1.8 e 3.1.9 são substituídas nas equações 3.1.6 e 3.1.7. A introdução das expressões resultantes na equação 3.1.4 para $Z(\{\lambda^i\})$ nos dá uma expressão somável para os σ_i , e o resultado será então

$$\begin{aligned} Z(\{\lambda^i\}) &= \frac{\beta N}{8\pi\sqrt{3J}} \int dx dy e^{-N\beta \left(\frac{x^2}{2J} + \frac{y^2}{6J} \right) - \frac{2}{3}\beta y \sum_i \lambda^i + \sum_i \ln \left(1 + 2e^{\beta y \lambda^i} \cosh \beta x \lambda^i \right)} \\ &= \frac{\beta N}{8\pi\sqrt{3J}} \int dx dy e^{-N\beta \varphi(x,y)}. \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

A expressão 3.1.10 completa a tarefa de substituição das variáveis discretas de spin para as variáveis contínuas x e y . Dada a forma da equação 3.1.10, ela está apta para o uso do método assintótico de Laplace para N grande⁽⁵⁰⁾. Então, se encontramos $x = \bar{x}$ e $y = \bar{y}$, que tornam mínimo o valor de $\varphi(x, y)$, teremos, com N grande,

$$Z(\{\lambda^i\}) \sim e^{-\beta N g(\{\lambda^i\})} = e^{-\beta N \varphi(\bar{x}, \bar{y})} \quad (3.1.11)$$

Até agora tomamos um conjunto $\{\lambda^i\}$ fixo. Sabemos, porém, como incluir em nossos cálculos a experiência sobre todos os conjuntos $\{\lambda^i\}$ possíveis. Pela equação 2.3.4, a energia livre por partícula em nosso sistema será

$$g = \int \prod_i d\lambda^i p(\lambda^i) g(\{\lambda^i\}) \quad (3.1.12)$$

É digno de nota o fato de nosso modelo de campo médio poder ser expresso em termos da formulação de desordem congelada pois, como dissemos no capítulo anterior, essa abordagem se baseia em uma subdivisão de um sistema

em M subsistemas fracamente interagentes de N objetos. Poderíamos pensar que, pelo fato de em nosso modelo de campo médio incluir interações entre todos os $M.N$ objetos no sistema, não se poderia desprezar a energia de interação entre os subsistemas. Entretanto, as energias de interação entre os subsistemas serão realmente desprezíveis quando tomamos $M \rightarrow \infty$ e $N \rightarrow \infty$.

Aplicando as equações 3.1.10, 3.1.11 e 3.1.12, teremos para nossa energia livre

$$g = \int \prod_i d\lambda^i p(\lambda^i) \left\{ \frac{1}{N} \sum_i \left[\frac{\bar{x}^2}{2J} + \frac{\bar{y}^2}{6J} + \frac{2\bar{y}\lambda^i}{3N} - \frac{1}{\beta N} \ln(1 + 2e^{\beta\bar{y}\lambda^i} \cosh \beta\bar{y}\lambda^i) \right] \right\}. \quad (3.1.13)$$

Observamos que o desenvolvimento desta expressão nos leva a

$$g = \int d\lambda p(\lambda) \left[\frac{\bar{x}^2}{2J} + \frac{\bar{y}^2}{6J} + \frac{2}{3} \bar{y}\lambda_0 - \frac{1}{\beta} \ln(1 + 2e^{\beta\bar{y}\lambda} \cosh \beta\bar{x}\lambda) \right] \quad (3.1.14),$$

em que a supressão do índice i se refere ao fato de que 3.1.13 se reduz a uma soma de valores esperados para todos os i , iguais em valor, dividida por N . λ_0 é o valor esperado de λ . Observamos então, pelas equações 3.1.10 e 3.1.14, que

$$\psi(x, y) = \varphi(x, y) + \frac{2}{3} \lambda_0^2 J$$

$$g = \int d\lambda p(\lambda) \left[\frac{x^2}{2J} + \frac{(y + 2\lambda\lambda_0)^2}{6J} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + 2e^{\beta y \lambda} \cosh \beta x \lambda) \right] \quad (3.1.15)$$

representará a energia livre g , para $x = \bar{x}$ e $y = \bar{y}$ dados pela condição de minimização de $\psi(x, y)$, a menos de uma constante. Por comodidade, $\psi(x, y)$ será chamada de energia livre funcional ou energia livre apenas. A condição de extremo de $\psi(x, y)$ é representada por $\vec{\nabla} \psi(x, y) = 0$, o que nos dá um par de equações para x e y na forma

$$\frac{x}{J} = \int \lambda d\lambda p(\lambda) \frac{2e^{\beta x \lambda} \sinh \beta x \lambda}{1 + 2e^{\beta y \lambda} \cosh \beta x \lambda} \quad (3.1.16),$$

$$\frac{y}{3J} + \frac{2\lambda_0}{3} = \int \lambda d\lambda p(\lambda) \frac{2e^{\beta x \lambda} \cosh \beta x \lambda}{1 + 2e^{\beta y \lambda} \cosh \beta x \lambda} \quad (3.1.17),$$

cuja solução é o par $\bar{x}$ e $\bar{y}$ se $\psi(x, y)$ está sendo minimizada por esse par. Chamaríamos x e y , que não possuem significado físico especial, de campos de consistência.

Para o cálculo dos parâmetros de ordem, podemos invocar as equações 2.5.3 e 2.5.4, que mostram que S e q são conhecidos se calcularmos $\langle \sigma_i^2 \rangle$ e $\langle \sigma_i \rangle$. O procedimento para o cálculo dessas médias está descrito no capítulo anterior (equação (2.3.5)), e pode-se mostrar que

$$\langle \sigma^2 \rangle = \langle \sigma_i^2 \rangle = \int d\lambda p(\lambda) \frac{2e^{\beta \bar{y} \lambda} \cosh \beta \bar{x} \lambda}{1 + 2e^{\beta y \lambda} \cosh \beta \bar{x} \lambda} \quad (3.1.18),$$

$$\langle \sigma \rangle = \langle \sigma_i \rangle = \int d\lambda p(\lambda) \frac{2e^{\beta \bar{y} \lambda} \sinh \beta \bar{x} \lambda}{1 + 2e^{\beta y \lambda} \cosh \beta \bar{x} \lambda} \quad (3.1.19),$$

onde o subscrito i relativo a um determinado objeto pode ser omitido, como dissemos, pelo fato de essas médias serem realmente independentes do objeto em consideração.

3.2 Algumas características gerais das soluções de campo médio do modelo.

3.2.1 Degenerescências das fases nemáticas

Duas características são importantes em nosso modelo, independentes do fato de tomarmos sua versão de curto alcance ou de campo médio (equações 2.5.2 e 3.1.3): a discretização direcional e a ausência da influência de cam-

pos externos. Esta última limitação pode ser levantada pela inclusão de termos de interação com um campo externo, mas estaremos preocupados com o diagrama de fases a campos externos nulos.

A associação entre a discretização direcional e a ausência de campos externos permite de imediato a observação de degenerescências, ou seja, multiplicidades de estados ordenados igualmente prováveis, nas soluções de nosso problema. Vamos mostrar o significado dessas degenerescências através de argumentos de plausibilidade sobre os de estados que devem emergir de nosso problema. Com isso estaremos fazendo uma análise simplificada que, embora não completa, já será capaz de nos antecipar resultados a ser apresentados com mais rigor para $T = 0$ e também a $T \neq 0$ em campo médio.

Vamos examinar primeiramente a multiplicidade das fases nemáticas uniaxiais. Uma fase nemática uniaxial deve ter ordenamento dos objetos ao longo de algum dos três eixos coordenados, se n_i está discretizado segundo as equações 2.5.1. Como em nosso modelo não há a influência de campos externos, qualquer um desses três ordenamentos será possível, e dizemos que uma fase uniaxial será triplamente degenerada em nosso modelo. Em outras palavras, nosso modelo prevê a coexistência de três fases nemáticas sob condições favoráveis ao ordenamento uniaxial.

As equações 2.4.2 e 2.4.3 mostram que uma fase uniaxial típica com ordenamento no eixo z tem $\langle n_x^2 \rangle = \langle n_y^2 \rangle \neq \langle n_z^2 \rangle$ (subscrito i omitido), implicando $S \neq 0$ e $q = 0$ mas, como dissemos acima, existem as possibilidades $\langle n_x^2 \rangle \neq \langle n_y^2 \rangle = \langle n_z^2 \rangle$ e $\langle n_x^2 \rangle = \langle n_z^2 \rangle \neq \langle n_y^2 \rangle$, que representam ordenamento uniaxial respectivamente, ao longo dos eixos x e y . A equiprobabilidade entre esses três estados é a expressão matemática da degenerescência da fase uniaxial. Por outro lado, numa fase biaxial típica ($S \neq 0, q \neq 0$), devemos ter

$\langle n_z^2 \rangle > 1/3$ e $\langle n_x^2 \rangle - \langle n_y^2 \rangle > 0$. Entretanto, observamos que a discretização orientacional implica a existência de outras cinco formas de ordenamento biaxial:

$$\langle n_z^2 \rangle > 1/3 \text{ com } \langle n_x^2 \rangle - \langle n_y^2 \rangle < 0,$$

$$\langle n_x^2 \rangle > 1/3 \text{ com } \langle n_y^2 \rangle - \langle n_z^2 \rangle > \text{ ou } < 0 \text{ (dois estados)}$$

$$\text{e } \langle n_y^2 \rangle > 1/3 \text{ com } \langle n_x^2 \rangle - \langle n_z^2 \rangle > \text{ ou } < 0 \text{ (mais dois estados).}$$

Esses seis ordenamentos biaxiais estão igualmente favorecidos por não haver influência de campos externos, e por isso dizemos que uma fase biaxial é sextuplamente degenerada.

É necessário aqui frisar que essas características de degenerescência são independentes da aproximação de campo médio, embora tenham sido feitos cálculos rigorosos apenas nessa aproximação.

3.2.2 Soluções imediatas das equações de consistência e seu significado.

Podem-se tirar várias conclusões gerais das equações de consistência 3.1.16 e 3.1.17. Primeiramente, desde que $\cosh u$ é uma função par em u e que $\sinh u$ é ímpar, observa-se que se (x, y) é solução do sistema, $(-x, y)$ também deve ser solução. $(x, y) = (0, 0)$ sempre soluciona o sistema, o que significa que esse ponto é sempre um extremo de $\psi(x, y)$. Observando-se as equações 3.1.18 e 3.1.19, verifica-se que $(x, y) = (0, 0)$ implica $\langle \sigma \rangle = 0$ e $\langle \sigma^2 \rangle = 2/3$, dando-nos, pelas equações 2.5.3 e 2.5.4, $S = 0$ e $q = 0$ ou $\langle n_x^2 \rangle = \langle n_y^2 \rangle = \langle n_z^2 \rangle = 1/3$. Em outras palavras, $(x, y) = (0, 0)$ representa a fase isotrópica.

Uma importante característica do sistema de equações 3.1.16 e 3.1.17 é o fato de sempre serem plausíveis soluções com $x = y$. De fato, se considerarmos essa hipótese e a equação 3.1.17, teremos

$$\begin{aligned}\frac{x}{J} &= \int p(\lambda) d\lambda \left[\frac{6e^{\beta x \lambda} \cosh \beta x \lambda}{1 + 2e^{\beta x \lambda} \cosh \beta x \lambda} - 2 \right] \\ &= \int p(\lambda) d\lambda \frac{2e^{\beta x \lambda} \sinh \beta x \lambda}{1 + 2e^{\beta x \lambda} \cosh \beta x \lambda}\end{aligned}$$

que é a equação 3.1.16 se $x = y$. Agora se (x, x) soluciona o sistema, então $(-x, x)$ deve solucioná-lo também, como vimos. Vamos examinar o significado das soluções desse tipo. Com $x = y$ teremos, pelas equações 3.1.18 e 3.1.19,

$$\langle \sigma^2 \rangle = \int p(\lambda) d\lambda \frac{2e^{\beta x \lambda} \cosh \beta x \lambda}{1 + 2e^{\beta x \lambda} \sinh \beta x \lambda} \quad (3.2.1)$$

$$e \langle \sigma \rangle = \int p(\lambda) d\lambda \frac{2e^{\beta x \lambda} \sinh \beta x \lambda}{1 + 2e^{\beta x \lambda} \sinh \beta x \lambda} \quad (3.2.2),$$

de onde, pelas equações 2.5.3 e 2.5.4 temos $S \neq 0$ e $q \neq 0$ mas com $\langle n_z^2 \rangle = \langle n_y^2 \rangle \neq \langle n_x^2 \rangle$, o que é realmente um ordenamento uniaxial, mas ao longo do eixo x . A hipótese $x = -y$ significará também uma ordem uniaxial, ao longo do eixo y , com $\langle n_z^2 \rangle = \langle n_x^2 \rangle \neq \langle n_y^2 \rangle$. Outras soluções sempre plausíveis são do tipo $(x, y) = (0, y)$, pois $x = 0$ é sempre solução de 3.1.16. Quando isso ocorre, temos

$$\langle \sigma^2 \rangle = \int p(\lambda) d\lambda \frac{2e^{\beta x \lambda}}{1 + 2e^{\beta x \lambda}} \quad e \langle \sigma \rangle = 0,$$

de onde temos

$$S = 1 - \frac{3}{2} \langle \sigma^2 \rangle \quad e \quad q = 0$$

por aplicação das relações 2.5.3 e 2.5.4. Isso significa que soluções com $x = 0$ representam fases nemáticas uniaxiais ao longo do eixo z .

Da análise que está feita acima, só há chance de obtermos fases nemáticas biaxiais fora das condições $x = 0$, $x = y$ e $x = -y$.

3.3 Apresentação de resultados para uma distribuição gaussiana de quadrupolos.

Seguindo nosso plano, traçado na introdução a este trabalho, vamos considerar, nessa seção, a seguinte distribuição para λ :

$$p(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_0} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\sigma_0^2}} \quad (3.3.1).$$

Essa função representa uma polidispersividade com distribuição contínua de formatos variando de discos ($\lambda < 0$) a bastões ($\lambda > 0$), segundo o modelo de relação entre λ e a geometria da micela (apêndice 2). λ_0 , sendo o valor esperado da distribuição, indicará se há predominância de discos ou bastões. Considerando que a largura σ_0 da distribuição é finita, vemos que sempre devem haver micelas nos dois formatos básicos, embora possa haver clara predominância de um tipo.

Sendo contínua a distribuição $p(\lambda)$, espera-se, como foi afirmado no capítulo 1, que as fases biaxiais eventualmente encontradas sejam estáveis, uma vez que o sistema não pode se dividir em infinitas partes, cada uma com um único formato micelar, num estado de equilíbrio termodinâmico.

3.3.1 Estado fundamental ($T = 0$)

Analisar a situação que ocorre a $T = 0$ é equivalente a estudar nossas expressões de campo médio para $\beta \rightarrow \infty$. Definimos

$$f(\lambda) = \frac{2e^{\beta \lambda y} \sinh \beta \lambda x}{1 + 2e^{\beta \lambda y} \cosh \beta \lambda x} = \frac{e^{\beta \lambda x} - e^{-\beta \lambda x}}{e^{-\beta \lambda y} + e^{\beta \lambda x} + e^{-\beta \lambda x}} \quad (3.3.2),$$

$$W(\lambda) = \frac{2e^{\beta \lambda y} \cosh \beta \lambda x}{1 + 2e^{\beta \lambda y} \cosh \beta \lambda x} = \frac{e^{\beta \lambda x} - e^{-\beta \lambda x}}{e^{-\beta \lambda y} + e^{\beta \lambda x} + e^{-\beta \lambda x}} \quad (3.3.3),$$

$$K(\lambda) = \ln[1 + 2e^{\beta \lambda y} \cosh \beta \lambda x] = \ln[1 + e^{-\beta \lambda(x-y)} + e^{\beta \lambda(y+x)}] \quad (3.3.4),$$

com o que, observando as equações 3.1.15, 3.1.16, 3.1.17, 3.1.18 e 3.1.19, teremos

$$\frac{x}{J} = \int \lambda p(\lambda) d\lambda f(\lambda) \quad (3.3.5),$$

$$\frac{y}{3J} + \frac{2\lambda_0}{3} = \int \lambda p(\lambda) d\lambda W(\lambda) \quad (3.3.5),$$

como equações de consistência para x e y ,

$$\psi(x, y) = \int \lambda p(\lambda) \left[\frac{x^2}{2J} + \frac{(y + 2\lambda_0)^2}{6J} - \frac{1}{\beta} k(\lambda) \right] \quad (3.3.7),$$

para a energia livre e

$$\langle \sigma \rangle = \int p(\lambda) d\lambda f(\lambda) \quad (3.3.8),$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = \int p(\lambda) d\lambda W(\lambda) \quad (3.3.9),$$

para os valores esperados de σ e σ^2 .

As funções $f(\lambda)$, $W(\lambda)$ e $K(\lambda)$ são então estudadas no limite $\beta \rightarrow \infty$ levantando hipóteses sobre x , y , $x - y$ e $y + x$, que são as variáveis, ligadas aos campos de consistência x e y , que aparecem nas definições dessas funções. Estaremos interessados primeiramente em localizar os estados biaxiais, razão pela

qual, segundo a discussão acima, só procuraremos soluções com $x \neq 0, y \neq 0, x - y \neq 0$ e $y + x \neq 0$. Cada uma das quatro variáveis pode ser positiva ou negativa, dando-nos 16 possibilidades, das quais apenas 8 sobrevivem devido a incompatibilidades imediatas entre as exigências para essas variáveis. Além disso, na análise das equações de consistência, duas das 8 possibilidades também se mostram incompatíveis, com o que obtemos 6 fases biaxiais, como era esperado. Vamos descrever essas 6 situações. No que se segue, $H(u)$ e $\text{erf}(u)$ representam as funções escada de Heaviside e função dos erros⁽⁴⁵⁾ da variável u . Em outras palavras,

$$H(u) = \begin{cases} 0, & \text{para } u < 0, \\ 1, & \text{para } u > 0 \end{cases},$$

$$\text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-p^2} dp.$$

a) Primeiro caso: $x > 0, y < 0, x + y < 0$.

Temos

$$f(\lambda) = -H(\lambda); W(\lambda) = H(\lambda); K(\lambda) = -\beta\lambda(x - y)H(\lambda),$$

de onde, aplicando 3.3.1, com $d = \lambda_0 / \sigma_0 \sqrt{2}$, e usando 3.3.5 a 3.3.9 teremos

$$\langle \sigma \rangle = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf}(d) \quad \text{e} \quad \langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \text{erf}(d),$$

dando-nos

$$\langle n_z^2 \rangle = 1 - \langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf}(d),$$

$$\langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \text{erf}(d),$$

$$\text{e } \langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \sigma^2 \rangle + \langle \sigma \rangle) = 0,$$

pelas equações 2.5.3 e 2.5.4. O estado é claramente biaxial, pois $\langle n_x^2 \rangle, \langle n_y^2 \rangle$ e $\langle n_z^2 \rangle$ são três números diferentes.

Os resultados para os outros 5 casos se obtêm segundo o mesmo procedimento do caso a e são apresentados sucintamente abaixo.

b) Segundo caso: $x > 0, y > 0, x - y > 0$.

$$f(\lambda) = -H(\lambda) + H(\lambda),$$

$$W(\lambda) = 1,$$

$$K(\lambda) = -\beta\lambda(x - y)H(\lambda) + \beta\lambda(x + y)H(-\lambda),$$

$$\langle \sigma \rangle = \operatorname{erf}(d) \text{ e } \langle \sigma^2 \rangle = 1,$$

$$\langle n_z^2 \rangle = 0, \quad \langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d), \quad \langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d).$$

c) Terceiro caso: $x > 0, y > 0, x - y < 0$

$$f(\lambda) = H(-\lambda),$$

$$W(\lambda) = H(-\lambda),$$

$$K(\lambda) = \beta\lambda(x + y)H(-\lambda),$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_z^2 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_y^2 \rangle = 0,$$

$$\langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d).$$

d) Quarto caso: $x < 0, y < 0, x - y > 0$.

$$f(\lambda) = H(\lambda),$$

$$W(\lambda) = H(\lambda),$$

$$K(\lambda) = \beta\lambda(x + y)H(\lambda),$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_z^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_y^2 \rangle = 0,$$

$$\langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d).$$

e) Quinto caso: $x < 0, y > 0, x + y > 0$

$$f(\lambda) = -H(-\lambda),$$

$$W(\lambda) = H(-\lambda),$$

$$K(\lambda) = -\beta\lambda(x - y)H(-\lambda),$$

$$\langle \sigma \rangle = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_z^2 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d).$$

$$\langle n_x^2 \rangle = 0.$$

e)Sexto caso: $x < 0, y > 0, y + x < 0$

$$f(\lambda) = H(\lambda) - H(-\lambda),$$

$$W(\lambda) = 1,$$

$$K(\lambda) = \beta\lambda(x + y)H(\lambda) - \beta\lambda(x - y)H(-\lambda),$$

$$\langle \sigma \rangle = -\operatorname{erf}(d),$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = 1,$$

$$\langle n_z^2 \rangle = 0,$$

$$\langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d).$$

Todas as seis fases descritas acima coexistem, pois a energia livre de todas é

$$\psi_B = -J\sigma_0^2 \left[\frac{e^{-2d^2}}{\pi} + \frac{2d \operatorname{erf}(d) e^{-d^2}}{\sqrt{\pi}} + (d \operatorname{erf}(d))^2 - d^2 \right] \quad (3.3.10),$$

o que é consistente com o fenômeno da degenerescência das fases biaxiais já mencionado. A fase correspondente ao quarto caso acima descrito (caso d, $x < 0, y < 0, x - y > 0$) é a fase biaxial para a qual as definições de S e q (equações 2.5.3 e 2.5.4) são adequadas para $d > 0$, pois a fase correspondente tem $\langle n_z^2 \rangle > 1/3$ e $\langle n_x^2 \rangle - \langle n_y^2 \rangle > 0$, dando-nos S e q positivos. Teremos então, nesse caso,

$$S = \frac{1}{2} (3\langle n_z^2 \rangle - 1) = 1 - \frac{3}{2} \langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \operatorname{erf}(d) \quad (3.3.11)$$

$$e q = \langle n_x^2 \rangle - \langle n_y^2 \rangle = \langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d) \quad (3.3.12).$$

Para $d < 0$, o caso equivalente a esse seria o terceiro (caso c: $x > 0, y > 0, x - y < 0$), pois sendo $\operatorname{erf}(d)$ uma função ímpar, S e q acabam sendo dadas pelas mesmas expressões acima. Isso significa que o estado nemático biaxial definido por S e q é totalmente simétrico em relação a d , ou seja, $S(d) = S(-d)$ e $q(d) = q(-d)$ em $T = 0$. Observa-se pelas equações 3.3.11 e 3.3.12, acima, que a fase será uniaxial para $d \rightarrow \infty$, com $S \rightarrow 1$ e $q \rightarrow 0$, pois $\operatorname{erf}(d) \rightarrow 1$ para $d \rightarrow \infty$. Isso representa o fato de que quando há o predomínio de um formato básico (cilindro ou disco), a fase se torna mais próxima de uma fase uniaxial, como deveria ser.

A estabilidade da fase biaxial a $T = 0$ deve ser checada contra qualquer possível fase uniaxial. Pode-se observar que, de fato, qualquer possível solução uniaxial do problema conduz a estados com energia livre **maior** do que a das soluções biaxiais, o que de fato elimina a possibilidade de fases uniaxiais a $T = 0$. Vamos examinar, para observar esse fato, como são as soluções com $x = 0$ em $T = 0$ que, como dissemos na seção 3.2.1, seriam soluções de tipo uniaxial. As funções $W(\lambda)$ e $K(\lambda)$, únicas de interesse nesse caso, tem as seguintes formas, com $x = 0$, segundo as equações 3.3.2 e 3.3.3:

$$W(\lambda)_{x=0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{-\beta \lambda y}} \quad (3.3.13),$$

$$K(\lambda)_{x=0} = \ln[1 + 2 e^{\beta \lambda y}] \quad (3.3.14).$$

Nessa circunstância, apenas dois casos são possíveis:

a) $y < 0, x = 0$.

$$W(\lambda)_{x=0} = H(\lambda),$$

$$K(\lambda)_{x=0} = (\ln 2 + \beta \lambda y) H(\lambda).$$

A energia livre correspondente é

$$\Psi_{u1} = -J\sigma_0^2 \left[\frac{3}{4} \left(\frac{e^{-d^2}}{\sqrt{\pi}} - d + d \operatorname{erf}(d) \right)^2 + 2d \left(\frac{e^{-d^2}}{\sqrt{\pi}} - d + d \operatorname{erf}(d) \right) \right] \quad (3.3.15),$$

e a fase tem

$$\langle n_z^2 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(d),$$

$$\langle n_y^2 \rangle = \langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \operatorname{erf}(d).$$

b) $y > 0, x = 0$.

$$W(\lambda)_{x=0} = H(-\lambda),$$

$$K(\lambda)_{x=0} = (\ln 2 + \beta \lambda y) H(-\lambda).$$

A energia livre correspondente é

$$\Psi_{u2} = -J\sigma_0^2 \left[\frac{3}{4} \left(\frac{e^{-d^2}}{\sqrt{\pi}} + d + d \operatorname{erf}(d) \right)^2 - 2d \left(\frac{e^{-d^2}}{\sqrt{\pi}} + d + d \operatorname{erf}(d) \right) \right] \quad (3.3.16),$$

e a fase tem

$$\langle n_z^2 \rangle = 0,$$

$$\langle n_y^2 \rangle = \langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \operatorname{erf}(d).$$

A comparação entre as expressões 3.3.10, 3.3.15 e 3.3.16 mostra que

$\Psi_{u2} > \Psi_{u1} > \Psi_{uB}$, o que significa que a fase biaxial é a de menor energia livre.

3.3.2 Equações para a linha de transição fase biaxial - fase uniaxial.

Segundo nossa discussão na seção 3.2.2, haverá possibilidade de fases biaxiais com $x \neq 0$, sendo que certamente a fase será uniaxial em $x = 0$, fato que pode ser constatado de imediato pela substituição de $x = 0$ na equação (3.2.2), o que nos dá $\langle \sigma \rangle = 0$, como deve ser na fase uniaxial. Isso nos indica que a condição para a qual há a transição da fase biaxial para a uniaxial pode ser pensada como uma mudança de regime de soluções onde uma solução com $x = 0$ desaparece na fase biaxial. Se a transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial é de segunda ordem, como se conclui das teorias de Landau das transições de fase em cristais líquidos nemáticos^(5,6,9), podemos considerar que $\langle \sigma \rangle$ cai a zero continuamente na passagem a uma fase uniaxial, e que essa queda é acompanhada por uma queda contínua na variável x . Por isso, devemos poder expandir nossas expressões em potências de x nas proximidades da transição uniaxial $\leftrightarrow$ biaxial. Fazemos isso na equação de consistência 3.1.16 para x , de onde temos

$$\begin{aligned} \frac{x}{J} &= \int \lambda p(\lambda) d\lambda \frac{2e^{\beta\lambda y}}{1+2e^{\beta\lambda y}} \beta x \lambda + o(x^3) \\ &= x\beta \int \lambda^2 p(\lambda) d\lambda \frac{2e^{\beta\lambda y}}{1+2e^{\beta\lambda y}} + o(x^3), \end{aligned}$$

de onde escrevemos

$$x = x \left[\beta J \int \lambda^2 p(\lambda) d\lambda \frac{2e^{\beta\lambda y}}{1+2e^{\beta\lambda y}} \right] + o(x^3).$$

Raciocinando em analogia com o caso da aproximação de Curie-Weiss do magnetismo⁽⁴⁹⁾, consideraremos que não haverão chances de solução com $x \neq 0$ se o termo entre chaves for menor do que 1. Por essa razão, o termo entre chaves deve ser igual a 1 na transição, com y sendo dado pela equação

3.1.17 com $x = 0$. Em outras palavras, a condição crítica é dada por um par de condições:

$$\int d\lambda \beta J \lambda^2 p(\lambda) \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{-\beta \lambda y}} = 1 \quad (3.3.17),$$

$$\frac{y}{3J} + \frac{2}{3} \lambda_0 = \int d\lambda \lambda p(\lambda) \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{-\beta \lambda y}} \quad (3.3.18).$$

O par de equações acima deve ser encarado da seguinte forma. A equação 3.3.18 nos dá um valor de y , função da temperatura e dos parâmetros da distribuição tal que 3.3.17 esteja satisfeita. Vendo de outra forma, se λ_0 e σ_0 são os parâmetros de $p(\lambda)$, a equação 3.3.18 deve dar um resultado na forma $y = y(T, \lambda_0, \sigma_0)$. Inserindo esse y em 3.3.17 teremos, ao final da integração, uma condição para uma função de T, λ_0 e σ_0 sobre o ponto de transição.

A discussão do parágrafo acima indica que o diagrama de fases deve ser um diagrama do tipo temperatura **versus** parâmetros da distribuição $p(\lambda)$. Veremos que, na verdade, os parâmetros da distribuição aparecerão na forma $\lambda_0/\sigma_0 = \text{média de } \lambda / \text{dispersão em } \lambda$. Mais precisamente, definiremos uma temperatura adimensional t , e veremos que o diagrama é convenientemente expresso num plano $t \times d = \lambda_0/\sigma_0 \sqrt{2}$.

3.3.3 Linha de transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial para baixas temperaturas

Quando a temperatura é muito baixa, a função

$$W(\lambda) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{-\beta \lambda y}} \quad (3.3.19),$$

com $y < 0$, se aproxima de uma função do tipo escada de Heaviside $H(\lambda)$. As integrais nas equações 3.3.17 e 3.3.18 podem então ser tratadas como integrais do tipo Fermi, como foi sugerido em um trabalho anterior a respeito de um modelo de spin 1 com desordem congelada⁽⁵¹⁾.

A idéia é, primeiramente, fazer expansões de Sommerfeld para baixas temperaturas⁽⁵²⁾ nas integrais. Esse tradicional método consiste no rearranjo das integrais, por meio de integrações por partes, de forma que elas serão então expressas em termos da derivada de W em relação a λ . Como $W(\lambda)$ se aproxima de uma função escada em λ , a derivada de W em relação a λ deve ser uma função com um mínimo muito pronunciado em algum ponto λ^* perto de $\lambda = 0$ quando $\beta \rightarrow \infty$. Então, se se tratam de integrais do tipo $\int F(\lambda)W(\lambda)d\lambda = \int K(\lambda)(-dW/d\lambda)d\lambda$ com $K(\lambda) = \int_{-\infty}^{\lambda} F(k)dk$, procede-se a expansões de $K(\lambda)$ em termos de λ^* , calculando-se as integrais resultantes até a ordem desejada de T .

Uma vez feitas expansões de Sommerfeld até a ordem T^2 , o próximo passo é admitir que y possa ser expandido em potências de T . Os coeficientes dessa expansão podem ser obtidos até a ordem T^2 , e o y assim calculado pode ser inserido de volta na integral 3.3.17, preparada pela expansão de Sommerfeld, dando-nos uma equação para a linha crítica uniaxial $\leftrightarrow$ biaxial cúbica em T na sua ordem mais baixa.

Esse trabalho coloca em evidência a utilidade de uma redefinição adimensional de nossas variáveis. Chamamos $t = 1/2\beta J\sigma_0^2$ e $d = \lambda_0/\sigma_0\sqrt{2}$, e a equação da linha crítica da transição biaxial $\leftrightarrow$ uniaxial em baixas temperaturas, até a ordem t_c^3 , é

$$t_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + d^2 \right) [1 - \operatorname{erf}(d)] - \frac{de^{-d^2}}{2\sqrt{\pi}} + \frac{\left[\frac{(1-2d^4)(\ln 2)^2}{\sqrt{\pi}} + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2} \right] \frac{\ln 2 e^{-d^2}}{6d^3}}{2 \left[\frac{1}{2} + \frac{3e^{-d^2}}{2\sqrt{\pi}d} + \frac{3}{2} \operatorname{erf}(d) \right]^3} t_c^3 \quad (3.3.20)$$

Tomando temperaturas suficientemente baixas, desprezamos o termo emt_c^3 , com o que a linha crítica será aproximada para uma linha $t_c \propto d$ na forma

$$t_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + d^2 \right) [1 - \operatorname{erf}(d)] - \frac{de^{-d^2}}{2\sqrt{\pi}} \quad (3.3.21).$$

Pela equação acima, para $d \rightarrow \infty$, $t_c \rightarrow 0$, o que está de acordo com o resultado a $T = 0$. Verificando por exemplo o quarto caso que examinamos a $T = 0$ (caso d: $x < 0, y < 0, x - y > 0$), vemos que $q \rightarrow 0$ só com $d \rightarrow \infty$.

As equações 3.3.20 e 3.3.21 não valem para a situação em que $d < 0$. Não é difícil observar isso, considerando que a situação $d \rightarrow -\infty$ implicaria $t_c \rightarrow \infty$, o que está em contradição com o fato de que a fase biaxial deve desaparecer em $T = 0$ com $d \rightarrow -\infty$, como já dissemos e como pode ser observado no terceiro caso a $T = 0$ (caso c: $x > 0, y > 0, x - y < 0$). O problema é resolvido supondo que a continuidade com o caso $T = 0$ deve implicar a necessidade de considerarmos soluções com $x = 0$ e $y > 0$ para a linha crítica da transição biaxial $\leftrightarrow$ uniaxial. Nessa situação, observamos que a função $W(\lambda)$ (equação 3.3.19) terá agora comportamento completamente diferente, pois observamos que no limite $T \rightarrow 0$ ela se aproximará de uma função escada invertida $H(-\lambda)$. O mesmo processo de expansões de Sommerfeld e de se considerar y como série de potências de T a baixas temperaturas pode ser feito, e teremos então

$$t_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + d^2 \right) [1 + \operatorname{erf}(d)] + \frac{de^{-d^2}}{2\sqrt{\pi}} \quad \text{para } d < 0 \quad (3.3.22)$$

De maneira geral, podemos dizer que o procedimento para análise das situações $d > 0$ (predomínio de bastões) e $d < 0$ (predomínio de discos) se faz considerando que tipo de condições sobre x e y tornam adequadas em cada caso ($d > 0$ ou $d < 0$) as definições dos parâmetros $S = 1 - (3/2)\langle\sigma^2\rangle$ e $q = \langle\sigma\rangle$ como grandezas positivas e com $\langle\sigma\rangle = 0$ na transição biaxial $\leftrightarrow$ uniaxial. Na situação que estamos estudando, da transição biaxial $\leftrightarrow$ uniaxial, é cômodo analisar os arredores de $x = 0$, pois $x = 0 \Rightarrow q = 0$, mas devemos tomar o cuidado de considerar soluções y com sinais diferentes para $d > 0$ ou $d < 0$ se queremos enxergar a transição biaxial $\leftrightarrow$ uniaxial por um cancelamento de q .

Examinando as equações 3.3.21 e 3.3.22 chegamos à conclusão de que a linha crítica em baixas temperaturas deve ser simétrica em relação ao eixo d , ou seja, o diagrama $t_c \times d$ é tal que $t_c(d) = t_c(-d)$. Veremos que esse resultado se mantém em toda faixa de temperaturas para as quais existe essa linha crítica.

3.3.4 O Ponto de Landau

Da teoria de Landau das fases nemáticas^(5,6,9), sabemos que deve haver um ponto único no diagrama de fases onde as linhas críticas da transição biaxial $\leftrightarrow$ uniaxial se encontram. Esse deve ser também um ponto da linha de transição fases nemáticas $\leftrightarrow$ fase isotrópica, sendo um ponto crítico dessa transição. Observando os parâmetros t e $d = \lambda_0/\sigma_0\sqrt{2}$, que definem o diagrama de fases, deve-se inferir, pela simetria desse diagrama referida na seção anterior, pela qual $t_c(d) = t_c(-d)$, que o ponto de Landau deve estar situado em $d = 0$, ou seja, deve ser um ponto onde $\lambda_0 = 0$. Ainda dentro da suposição de que esse ponto encontra-se na fronteira fases nemáticas $\leftrightarrow$ fase isotrópica, e sabendo-se pela discussão da seção 3.2.2 que $x = 0$ e $y = 0$ representam as soluções das nossas equações de

consistência na fase nemática, infere-se sem muita dificuldade que a equação 3.3.17, da condição crítica, dará a temperatura (adimensional) de Landau em

$$t_L = \frac{1}{3} = \frac{1}{2\beta_L J \sigma_0^2} = \frac{K_B T_L}{2J \sigma_0^2} = \frac{4K_B T_L}{9N_v \sigma_0^2} \left(J = \frac{9}{8} N_v \right) \quad (3.3.23),$$

para nossa distribuição $p(\lambda)$ gaussiana centrada em λ_0 ou para qualquer distribuição simétrica em relação à sua média. T_L é a temperatura de Landau na escala Kelvin, e levamos em conta, na equação acima, a definição de J em termos do número efetivo de vizinhos de uma micela, como definido na seção 3.1.

3.3.5 Linha crítica fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial nas proximidades do ponto de Landau.

Já dissemos que o desenvolvimento do estudo da linha crítica em baixa temperatura revela a utilidade de redefinição das grandezas do problema para grandezas adimensionais. Daqui em diante, vamos nos utilizar do seguinte conjunto de variáveis adimensionais:

$$d = \frac{\lambda_0}{\sigma_0 \sqrt{2}}, \quad t = \frac{1}{2\beta J \sigma_0^2}, \quad z = \frac{\lambda}{\sigma_0 \sqrt{2}}, \quad v = \frac{x}{\sigma_0 \sqrt{2}}, \quad r = -\frac{y}{J \sigma_0 \sqrt{2}} \quad (3.3.24)$$

sendo λ_0 e σ_0 o centro e a dispersão em nossa distribuição gaussiana $p(\lambda)$. J , que reflete basicamente o número efetivo de vizinhos a uma micela, está definido na seção 3.1 e na equação 3.3.23 para a temperatura de Landau T_L . Não devemos confundir a variável v das equações acima com a anisotropia v de uma micela, definida no capítulo 1.

Tendo em vista as definições das variáveis adimensionais em 3.3.24, a equação 3.1.15, que define a energia livre $\psi(x, y)$, 3.1.16 e 3.1.17, que são as equações para os campos de consistência x e y , 3.1.18 e 3.1.19, referentes ao cálculo de $\langle \sigma \rangle$ e $\langle \sigma^2 \rangle$ e 3.3.1, que define $p(\lambda)$, podemos escrever o seguinte conjunto de equações para as novas variáveis:

$$\text{Energia livre funcional adimensional} = \frac{\psi(x, y)}{2J\sigma_0^2} = \gamma(r, v)$$

$$= \frac{v^2}{2} + \frac{(2d-r)^2}{6} - \frac{t}{\sqrt{\pi}} \int e^{-(z-d)^2} \ln \left[1 + 2e^{-\frac{rz}{t}} \cosh\left(\frac{vz}{t}\right) \right] dz \quad (3.3.25),$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int z dz e^{-(z-d)^2} \frac{\sinh(vz/t)}{\frac{1}{2}e^{rz/t} + \cosh(vz/t)} \quad (3.3.26),$$

$$r = 2d - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int z dz e^{-(z-d)^2} \frac{\cosh(vz/t)}{\frac{1}{2}e^{rz/t} + \cosh(vz/t)} \quad (3.3.27),$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int dz e^{-(z-d)^2} \frac{\cosh(vz/t)}{\frac{1}{2}e^{rz/t} + \cosh(vz/t)} \quad (3.3.28),$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int dz e^{-(z-d)^2} \frac{\sinh(vz/t)}{\frac{1}{2}e^{rz/t} + \cosh(vz/t)} \quad (3.3.29).$$

As equações (3.3.26) e (3.3.27) são as equações de consistência para os campos dimensionais r e v . É preciso ter em mente a equivalência

$$v \leftrightarrow x, r \leftrightarrow -y$$

para traduzir os resultados das seções anteriores para as novas variáveis. Os resultados da seção 3.2 sobre características gerais das soluções para $p(\lambda)$ genérico podem então ser expressos dizendo-se agora que $v = 0$, $r = v$, $r = -v$ são soluções uniaxiais, com $r = v = 0$ sendo a solução isotrópica sempre possível. Assim, trabalharemos a transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial fazendo $v \rightarrow 0$ (equivalente a $x \rightarrow 0$), com $r > 0$ (equivalente a $y < 0$) na situação em que $d > 0$, em analogia com o que foi feito na seção 3.2.2.

As equações referentes à transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial serão, levando em conta as equações 3.3.17 e 3.3.18.

$$t = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int dz z^2 e^{-(z-d)^2} \frac{1}{\frac{1}{2} e^{rz/t} + 1} \quad (3.3.30)$$

$$r = 2d - \frac{3}{\sqrt{\pi}} \int dz z e^{-(z-d)^2} \frac{1}{\frac{1}{2} e^{rz/t} + 1} \quad (3.3.31)$$

Nessa seção estaremos trabalhando com as equações acima nas proximidades do ponto de Landau. Nessa situação podemos supor r pequeno, pois já sabemos, da discussão na seção anterior, que o ponto de Landau deve se encontrar sobre a linha de coexistência fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica. Lembramos que na fase isotrópica devemos ter $r = v = 0$, em concordância com $x = y = 0$.

O primeiro passo para abordar o problema consiste numa útil eliminação da temperatura t das equações 3.3.30 e 3.3.31. Isso se faz definindo uma variável $Q = r/t$ com uma posterior inserção da equação 3.3.30 em 3.3.31. O resultado é

$$Q \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int dz z^2 e^{-(z-d)^2} \frac{1}{\frac{1}{2} e^{Qz} + 1} = 2d - \frac{3}{\sqrt{\pi}} \int dz z^2 e^{-(z-d)^2} \frac{1}{\frac{1}{2} e^{Qz} + 1} \quad (3.3.32)$$

A conveniência dessa equação está no fato de que a variável Q estará automaticamente definida ao longo da transição biaxial $\leftrightarrow$ uniaxial, sendo que a temperatura crítica poderá ser então calculada por integração em 3.3.30.

Como no ponto de Landau t deve ser finita, poderemos considerar Q pequeno em correspondência à exigência de r pequeno. Isso autoriza o uso de expansões em potências de Q . O procedimento de obtenção da linha crítica nas proximidades do ponto de Landau envolve as seguintes etapas:

a) definição da variável $k = z - d$

b) expansão de $1/\left[(1/2)e^{Q(k+d)} + 1\right]$ em potências de k e Q até a sexta ordem em k e Q desprezando, ao final desse processo, termos em d superiores à primeira ordem,

c) inserção da expansão obtida em b) dentro da equação 3.3.32, calculando as integrais resultantes, e obtendo uma equação quártica para Q , cuja solução em ordem mais baixa de d é $d^{1/3}$.

d) inserção de Q obtida em c) na equação 3.3.30, previamente expandida até a primeira ordem em Q . O resultado é $t_c = (1/3) - o\left(d^{2/3}\right)$

Esses procedimentos de cálculo nos levam a

$$t_c = \frac{1}{3} - \frac{1}{9} (9)^{2/3} \left(d^{2/3}\right) \quad (3.3.33),$$

para a linha crítica fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial nas proximidades do ponto de Landau.

Observando a equação 3.3.33, verificamos que ela é uma afirmação mais precisa do que foi dito a respeito do ponto de Landau na seção anterior. Pode-se notar que em 3.3.33 temos $t_c(d) = t_c(-d)$, confirmando mais uma vez a simetria do diagrama de fases em relação à reta $d = 0$.

3.3.6 Linha de transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial: cálculos numéricos.

Foram preparados algoritmos numéricos na linguagem de programação Fortran 77^(53,54) para examinar a linha crítica da transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial dentro e fora dos limites de aproximação já examinados (baixas temperaturas e proximidade com o ponto de Landau).

Os cálculos numéricos usaram a idéia da seção anterior de resolver a equação 3.3.32 para Q sobre a linha crítica, inserindo o resultado na equação 3.3.30. Para isso, foi definida a função $F(Q)$ como a diferença entre o lado esquerdo e o lado direito da equação 3.3.32. As soluções para Q correspondem aos zeros de $F(Q)$ em função de d , e a equação $F(Q) = 0$ foi resolvida pelo método de Newton-Raphson com bissecção, em que o método de Newton é aplicado a um determinado intervalo em Q . As integrais necessárias foram calculadas usando o método de Simpson com aproximações sucessivas. Foi utilizada precisão dupla. O programa-fonte usado, de nome `dteritg.for`, está incluído no apêndice 5.

A aplicação desses métodos numéricos veio a confirmar os resultados analíticos em baixas temperaturas e nas proximidades do ponto de Landau.

3.3.7 Estudo das linhas de coexistência fase nemática - fase isotrópica. Diagrama de fases completo.

Nesta seção mostraremos o processo que utilizamos para encontrar a linha de transição fase nemática-fase isotrópica. Os cálculos foram feitos utilizando-se abordagem numérica, sendo que não foram feitos cálculos analíticos em nenhuma região nessa linha.

Pelos resultados que temos até agora, podemos supor um diagrama de fases com o aspecto da figura 3.1

Fig. 3.1 Diagrama de fases esquemático presumido para o modelo. t representa a temperatura. $d > 0$ representa a predominância de bastões, enquanto $d < 0$ a predominância de discos.

Na fig. 3.1 está representando o ponto de Landau L e as linhas críticas das transições fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial em suas proximidades. A linha curva marca a passagem das fases nemáticas para a fase isotrópica. Embora nada tenhamos ainda calculado a respeito da linha de coexistência fases nemáticas $\leftrightarrow$ fase isotrópica, podemos inferir que as fases uniaxiais devem ser tanto mais difíceis de ser destruídas quanto mais acentuadamente a anisometria média $\bar{v}$ das micelas ($v = \text{altura/diâmetro}$), diretamente relacionada com d , for diferente de 1, e por isso a temperatura de transição deve aumentar nos limites

$v \rightarrow \infty$ (bastões de comprimento crescente) e $v \rightarrow 0$ (discos de espessura decrescente). Veremos que essa noção intuitiva é apoiada nos cálculos.

Na figura 3.1 indicamos como t_0 uma temperatura, com $d > 0$, na qual as equações de consistência 3.3.26 e 3.3.27 só possuem solução $v = 0$ e $r = 0$. t_L é a temperatura do ponto de Landau, e t_t é a temperatura de transição nemática $\leftrightarrow$ isotrópica para o mesmo valor de d correspondente a t_0 . A idéia para encontrar t_t é varrer o diagrama a d fixo, na direção de t_0 , com temperatura crescente, a partir de t_L , calculando a diferença de energias livres entre a situação com $v = 0$, $r > 0$ (fase uniaxial com diretor no eixo z para $d > 0$) e $v = 0$ e $r = 0$ (fase isotrópica). Quando essa diferença se anular, encontramos a temperatura de transição, e $v = 0$ com $r = 0$ passa a ser a única solução estável do sistema de equações de consistência. Isso significa que t_t anula a quantidade $\tilde{g}$ definida por

$$\tilde{g}(t, d) = \gamma(r \neq 0, v = 0) - \gamma(r = 0, v = 0) \quad (3.3.34),$$

onde os valores de $r \neq 0$ são supostos soluções de sua equação de consistência com $v = 0$ (equação 3.3.31). Soluções uniaxiais metaestáveis, com $r > 0$, são eventualmente possíveis na região isotrópica. Observa-se que $\tilde{g} < 0$ na fase uniaxial (energia livre da fase uniaxial maior do que a de uma fase isotrópica hipotética) enquanto $\tilde{g} > 0$ na fase isotrópica, enquanto ainda houver uma solução com $r > 0$ nessas condições. Quando, ao percorrer o diagrama com d fixo e t crescente a partir de $t_A = t_L$, observamos uma inversão no sinal de $\tilde{g}$ em uma temperatura t_B , isso significa que foi encontrado um intervalo $t_B - t_A$ em que $\tilde{g}$ se anula. Em nosso algoritmo, tomamos uma temperatura t_0 suficientemente alta para que não haja para ela nenhuma solução possível com $r \neq 0$. Uma vez obtido esse t_0 iniciamos o processo abaixo.

- a) Começamos a varrer a reta d constante da figura 3.1 subindo a temperatura a partir do valor $t_L = t_A$. O intervalo $t_0 - t_A$ é dividido em um certo número de subintervalos e a temperatura vai sendo aumentada através desses subintervalos.
- b) Em cada valor de temperatura, durante o processo de aumento descrito acima, resolvemos a equação de r para soluções com $r > 0$ e calculamos $\tilde{g}(t, d)$. Se encontrarmos um valor $t = t_B$ para o qual $\tilde{g}(t, d) > 0$, então isso significa que encontramos um valor de r correspondente a uma solução uniaxial metaestável nessa temperatura. Se t_B não é encontrada, isso pode se dever ao fato de os subintervalos de $t_0 - t_A$ serem muito grandes. Nesse caso, o intervalo $t_0 - t_A$ é um pouco ampliado, por uma pequena mudança em t_0 e t_A , e dividido em um número maior de subintervalos, para uma nova procura por t_B . As tentativas para encontrar t_B são assim repetidas até um número máximo de tentativas, sendo que se t_B não é encontrada, isso pode ser devido a uma escolha inadequada de t_0 , para o qual devemos então escolher um novo valor.
- c) Em b encontramos um intervalo $t_B - t_A$ onde temos certeza de que $\tilde{g}$ muda de sinal. Estamos então aptos a encontrar a temperatura de transição t por bissecção.

Podemos observar, pela lógica do algoritmo acima, que não procuramos pelas linhas de estabilidade do problema, chamadas também, na literatura sobre cristais líquidos, de linhas spinodais ⁽⁶⁾.

Para termos certeza de que foi tomado um valor adequado de $r > 0$ como solução, foi usado um método de Newton simples para a equação de r partindo de um valor inicial $r_0 \gg 0$. Essa escolha se deve ao fato de $\gamma(r, v = 0)$, nas condições que analisamos, poder possuir um $r^* > 0$, solução da sua equação de consistência com $v = 0$, onde um máximo local de $\gamma(r, v = 0)$ ocorre. Soluções para r nas quais as iterações do método levam a aumentos de r são eliminadas.

Observamos que uma escolha inadequada de r_0 pode comprometer a procura por t_B acima descrita.

A função $\tilde{g}(t, d)$ pode ser calculada partindo da equação 3.3.25 para $\gamma(r, v)$. Temos, com $v = 0$,

$$\tilde{g}(t, d, r) = \frac{(2d - r)^2}{6} - \frac{t}{\sqrt{\pi}} \int e^{-(z-d)^2} dz \ln \left[1 + 2e^{-\frac{rz}{t}} \right] - \frac{2}{3} d^2 + t \ln 3 \quad (3.3.35).$$

O programa, elaborado em linguagem Fortran77, se utilizou, nos cálculos, de variáveis de precisão dupla. O programa-fonte, chamado de dlco-exg.for, está incluído no apêndice 5.

Até agora, estivemos considerando $d > 0$. Não é difícil mostrar, porém, que a linha de coexistência nemática-isotrópica, como a linha crítica biaxial-uniaxial, é simétrica em relação a $d = 0$. Isso decorre do fato de que devemos procurar soluções, com $d < 0$, do tipo $r < 0$, para manter a definição da fase uniaxial ao longo do eixo z . como $\tilde{g}(t, r, d) = \tilde{g}(t, -r, -d)$, o mesmo t deve solucionar (3.3.35) para $d > 0$ e $d < 0$.

Como resultado dos cálculos descritos nas seções anteriores, levantamos o diagrama de fases para o modelo com distribuição gaussiana de quadropolos. Esse diagrama está mostrado na figura 3.2. Naturalmente, o ponto de Landau não precisa ser determinado numericamente.

Figura 3.2. Fases nemáticas no modelo deste trabalho, na versão de campo médio, com $p(\lambda)$ gaussiana. As linhas cheias representam as linhas críticas das transições das fases discótica (N_d) e calamítica (N_c) para a fase biaxial (B). As fases nemáticas estão separadas da isotrópica por uma linha de coexistência, representada na figura por uma linha pontilhada. O ponto de Landau é aquele onde todas as linhas se cruzam.

3.4 Resultados para uma distribuição delta bimodal de quadrupolos.

3.4.1 Apresentação da distribuição delta bimodal e motivação para seu uso.

Os resultados da aproximação de campo médio para uma distribuição gaussiana de quadrupolos indicam que o modelo deve ser apto para a descrição de estados nemáticos biaxiais. Entretanto, podemos levantar a objeção de que os resultados, tendo utilizado uma aproximação de campo médio, poderiam ser questionáveis numa abordagem mais adequada do modelo, que levasse em consideração o alcance finito das interações.

A tarefa de examinar nosso modelo com interações de curto alcance não é facilmente realizável. Um complicador nessa tarefa é a forma da distribuição $p(\lambda)$. Seria desejável trabalharmos com uma distribuição $p(\lambda)$ que fosse ao mesmo tempo mais simples do que a gaussiana, que representasse a polidispersividade de uma forma suficientemente realista, de um ponto de vista matemático, e que levasse a resultados comparáveis com os obtidos no caso em que $p(\lambda)$ é gaussiana. Vamos mostrar que uma distribuição que satisfaz a esse critério é uma distribuição do tipo delta de Dirac bimodal dada por

$$p(\lambda) = \frac{1}{2} \delta(\lambda - \lambda_0 + \sigma_0) + \frac{1}{2} \delta(\lambda - \lambda_0 - \sigma_0) \quad (3.4.1).$$

Não é difícil mostrar que 3.4.1 deve ser uma aproximação útil para uma distribuição do tipo gaussiana. De fato, λ_0 e σ_0 são o valor esperado e a dispersão na distribuição $p(\lambda)$ acima, sendo que a distribuição, como a gaussiana, é simétrica em relação a λ_0 . A distribuição delta bimodal permite, além disso, a mistura de quadrupolos de sinais distintos, garantindo então a mistura de discos

e bastões, ao menos dentro do intervalo, em λ , entre $\lambda_0 - \sigma_0$ e $\lambda_0 + \sigma_0$, contanto que $-\sigma_0 < \lambda_0 < \sigma_0$.

A distribuição $p(\lambda)$ dada pela equação 3.4.1 significa considerarmos que há apenas dois tipos de micelas em uma amostra da solução de anfífilas. Nesse ponto, é bom lembrarmos a discussão, que fizemos no capítulo 1, seção 1.3, a respeito da estabilidade de uma fase biaxial com dois tipos de objetos apenas. Teremos, nesse capítulo, a oportunidade de mostrar que o uso da distribuição delta bimodal de quadrupolos é apenas uma simplificação da idéia de que o sistema não pode se fracionar em fases com tipos diferentes de objetos (micelas). Em outras palavras; mostraremos que a equação 3.4.1 para $p(\lambda)$ gera, em nosso modelo, fases biaxiais estáveis na aproximação de campo médio, e que os resultados são qualitativamente idênticos aos obtidos no caso gaussiano, que representa uma real polidispersão do sistema.

3.4.2 Expressões de campo médio

Mostraremos nessa seção a forma das equações de consistência e das relações que definem a energia livre, $\langle \sigma^2 \rangle$ e $\langle \sigma \rangle$. Naturalmente, as expressões gerais da seção 3.1 continuam sendo válidas, de forma que basta tomarmos $p(\lambda)$ da equação 3.4.1 para obtermos as equações no caso delta bimodal, por substituição, nas equações 3.1.15 até 3.1.19. Expressaremos o resultado dessa substituição em termos das variáveis adimensionais d , t , z , v e r , definidas pelas relações 3.3.24, o que nos dará chance de comparar imediatamente os resultados do uso da distribuição delta bimodal com os do caso gaussiano, levantando um diagrama de fases no plano $t \times d$. Lembramos que t é uma temperatura adimensional, enquanto que d é proporcional à relação λ_0/σ_0 , representando basicamente a predominância de um tipo (bastão ou disco) na amostra.

Aplicando essas prescrições, obtém-se o conjunto de equações abaixo.

xo.

a) Energia livre adimensional $\gamma(r, v)$

$$\gamma(r, v) = \frac{v^2}{2} + \frac{(2d-r)^2}{6} - t \int dz \left[\frac{1}{2} \delta\left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(z - d + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right] \ln \left(1 + 2e^{\frac{rz}{t}} \cosh \frac{vz}{t} \right) \quad (3.4.2).$$

b) Equações de consistência para os campos adimensionais v e r .

$$v = \int z dz \left[\frac{1}{2} \delta\left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(z - d + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right] \frac{\sinh \frac{vz}{t}}{\frac{1}{2} e^{\frac{rz}{t}} + \cosh \frac{vz}{t}} \quad (3.4.3),$$

$$r = 2d - 3 \int z dz \left[\frac{1}{2} \delta\left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(z - d + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right] \frac{\cosh \frac{vz}{t}}{\frac{1}{2} e^{\frac{rz}{t}} + \cosh \frac{vz}{t}} \quad (3.4.4).$$

c) $\langle \sigma^2 \rangle$ e $\langle \sigma \rangle$

$$\langle \sigma^2 \rangle = \int dz \left[\frac{1}{2} \delta\left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(z - d + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right] \frac{\cosh \frac{vz}{t}}{\frac{1}{2} e^{\frac{rz}{t}} + \cosh \frac{vz}{t}} \quad (3.4.5),$$

$$\langle \sigma \rangle = \int dz \left[\frac{1}{2} \delta\left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(z - d + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right] \frac{\sinh \frac{vz}{t}}{\frac{1}{2} e^{\frac{rz}{t}} + \cosh \frac{vz}{t}} \quad (3.4.6).$$

A manutenção de expressões integrais nas equações 3.4.2 até 3.4.6 permite uma comparação direta com as equações 3.3.25 até 3.3.29 do caso gaussiano. Além disso, apesar de serem simples as integrais nas equações acima, ve-

remos que, mantendo a forma integral, o caso $T = 0$ será de mais fácil exploração.

3.4.3 Curvas de nível da energia livre adimensional $\gamma(r, v)$.

É interessante, e relativamente simples no caso delta bimodal, o exame de algumas curvas de nível de $\gamma(r, v)$ para alguns valores de t e d . Essas curvas se obtêm pelo uso de programas aplicativos de manipulação simbólica e cálculo numérico⁽⁵⁵⁾, e veremos como todas as fases do modelo são representáveis em curvas de nível. Veremos 4 casos no plano $t \times d$.

a) $t = 0,1$, $d = 0,1$

Figura 3.3 Curvas de nível de $\gamma(r, v)$ numa fase biaxial. No centro do polígono central há um máximo, rodeado por seis mínimos biaxiais.

Na figura 3.3 acima, as seis poligonais laterais representam contornos ao redor de seis mínimos de r e v . Esses seis mínimos representam os seis estados biaxiais, todos com mesma energia livre, como deveríamos esperar da discussão na seção 3.2. Tomemos o mínimo do canto inferior direito. As soluções do sistema de equações de consistência são $r \cong 1,109$ e $v \cong -0,286$, dando $\langle \sigma^2 \rangle \cong 0,5$ e $\langle \sigma \rangle = 0,469$. Pela aplicação das equações (2.5.3) e (2.5.4), esse mínimo corresponde a $S \cong 0,249$ e $q \cong 0,469$. Isso significa que esse é o ponto onde a fase biaxial é convenientemente representada pelos parâmetros S e q , ou seja, esse é o ponto onde $\langle n_z^2 \rangle > \langle n_x^2 \rangle > \langle n_y^2 \rangle$ para o valor dado de d (observemos que $d > 0$ nesse caso). A poligonal central contorna o ponto $r = v = 0$ que, da mesma forma que no caso gaussiano (seção 3.3.5), representa a solução isotrópica, sempre existente. Entretanto, esse ponto é de máximo em $\gamma(r, v)$. Ao longo das retas $v = 0$, $r = v$ e $r = -v$ observam-se 6 pontos de sela solucionando as equações de consistência. Essas soluções são de tipo uniaxial, segundo os mesmos argumentos da seção 3.2, mas claramente não representam estados termodinâmicos estáveis.

b) $d = 0,8$, $t = 0,3$

Figura 3.4 Curvas de nível de $\gamma(r, v)$ num estado uniaxial. Ao centro temos um máximo, rodeado por três mínimos uniaxiais.

A situação representada pela figura acima pode ser entendida como se, na figura 3.3, os seis mínimos degenerassem em três aos pares. Ao centro da figura temos um máximo, e o mínimo do lado direito representa um estado uniaxial com $S \cong 0,583$ e $q = 0$. Naturalmente, nas circunstâncias que examinamos, o estado termodinâmico é uniaxial. Os três mínimos de mesma profundidade representam os estados uniaxiais ao longo dos três eixos cartesianos, como esperaríamos pela discretização direcional de nosso modelo, conforme foi descrito na seção 3.2. Naturalmente, esses três mínimos se localizam sobre as retas $v = 0, r = v$ e $r = -v$, como esperávamos, sendo que três pontos de sela, sem significado físico, também ocorrem sobre essas retas.

A transição da figura 3.3 para a figura 3.4 representa a transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial, que pode ser encarada como efeito de um anulamento suave de v .

c) $d = 0,2$, $t = 0,3749$

Figura 3.5 Curvas de nível de $\gamma(r, v)$ na situação de coexistência entre uma fase nemática e uma isotrópica. Há três mínimos de igual profundidade.

A figura 3.5 é análoga à 3.4, mas o ponto $r = v = 0$ se converteu em um mínimo. Há portanto 4 mínimos, que nessa circunstância têm a mesma profundidade. Como $r = v = 0$ representa um estado isotrópico, a figura 3.5 indica a coexistência entre as fases isotrópica e as uniaxiais. Estamos observando então que a transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica é de primeira ordem, como deveríamos esperar.

d) $d = 0,1$, $t = 1,0$

Figura 3.6 Curvas de nível de $\gamma(r, v)$ na fase isotrópica. Há um único mínimo, central.

A figura 3.6 corresponde à situação em que a fase isotrópica é a única que prevalece, havendo em $r = v = 0$ um único mínimo. Devemos lembrar que na transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica, sempre há um certo intervalo de t , a d fixo, no qual ocorrem 4 mínimos, como na figura 3.5, onde o mínimo central passa de uma profundidade menor a uma maior do que a dos três outros na passagem para a fase isotrópica.

3.4.4 Análise do estado fundamental

O estudo do estado fundamental no caso delta bimodal pode ser realizado nos mesmos moldes do que foi feito no caso gaussiano. Podemos, de fato, ao manter em forma integral as equações 3.4.2 até 3.4.6, aproveitar muito do que foi feito no caso gaussiano. Como estamos usando agora variáveis adimensionais, vamos apenas ter de redefinir alguns termos e expressões. Assim, no papel de $f(\lambda)$, $W(\lambda)$ e $K(\lambda)$ usadas na seção 3.3.1, definimos

$$f_1(z) = \frac{\sinh\left(\frac{vz}{t}\right)}{\frac{1}{2}e^{\frac{rz}{t}} + \cosh\frac{vz}{t}} \quad (3.4.7)$$

$$W_1(z) = \frac{\cosh\left(\frac{vz}{t}\right)}{\frac{1}{2}e^{\frac{rz}{t}} + \cosh\frac{vz}{t}} \quad (3.4.8)$$

$$K_1(z) = \ln \left[1 + 2e^{\frac{-rz}{t}} + \cosh\frac{vz}{t} \right] \quad (3.4.9),$$

a ser inseridas nas equações 3.4.2 até 3.4.6, que são totalmente análogas, respectivamente, às definições de $f(\lambda)$, $W(\lambda)$ e $K(\lambda)$ das equações 3.3.2, 3.3.3 e 3.3.4. Na medida em que $z = \lambda/\sigma_0\sqrt{2}$, então podemos estudar f_1 , W_1 e K_1 em termos de z no limite $t \rightarrow 0$ fazendo suposições sobre r , v , $r+v$ e $r-v$, da mesma forma que no caso gaussiano estudamos f , W e K em termos de λ com $\beta \rightarrow \infty$ levantando hipóteses sobre y , x , $y+x$ e $y-x$.

Pelo que já sabemos, devemos impor $r \neq 0$, $v \neq 0$, $r \neq v$ e $r \neq -v$ se estamos procurando fases biaxiais. Vamos considerar agora uma possível solução com $r > 0$, $v < 0$, e $r+v > 0$. Nesse caso, a $T=0$, teremos

$$f_1(z) = H(z), W_1(z) = H(z), K_1(z) = -\frac{z}{t}(r-v)H(z).$$

Aplicando essas relações sobre as equações de consistência 3.4.3 e 3.4.4 temos, se admitimos $d > 0$,

$$v = \int_{-\infty}^0 z dz \left[\frac{1}{2} \delta \left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{2} \delta \left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right]$$

$$= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - d \right) \text{ se } 0 < d < \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$0 \text{ se } d \geq \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$r = 2d - 3 \int_{-\infty}^0 z dz \left[\frac{1}{2} \delta \left(z - d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{2} \delta \left(z - d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right]$$

$$= 2d + \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - d \right) \text{ se } 0 < d < \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$= 2d \text{ se } d \geq \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$\text{e } r + v = 2d - 2v$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} + d \text{ se } 0 < d < \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$= 2d \text{ se } d > \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Ora, a hipótese $v < 0$ não está satisfeita se $d \geq 1/\sqrt{2}$, e a hipótese é inconsistente nessa situação. Porém verificamos que, dentro do intervalo $0 < d < 1/\sqrt{2}$, as soluções para r e v dentro das hipóteses que havíamos estabelecido são plenamente consistentes. Dado d dentro desse intervalo, e pela forma de $K_1(z)$ acima, a energia livre adimensional desse estado será, pela equação 3.4.2,

$$\gamma_B = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - d \right)^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - d \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3.4.10),$$

com

$$\langle \sigma \rangle = 1/2 \quad \text{e} \quad \langle \sigma^2 \rangle = 0,$$

implicando

$$S = 1 - \frac{3}{2} \langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{4} \quad (3.4.11)$$

$$\text{e} \quad q = \langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \quad (3.4.12),$$

ou ainda

$$\langle n_z^2 \rangle = 1/2, \quad \langle n_x^2 \rangle = 1/2, \quad \langle n_y^2 \rangle = 0 \quad (3.4.13)$$

pelas equações 2.5.3 e 2.5.4.

As equações 3.4.13 revelam um fato interessante. A fase descoberta não é muito propriamente biaxial, podendo ser melhor qualificada como uma fase uniaxial singular. Esse fato também ocorre no caso gaussiano, mas apenas em $t = 0$ e $d = 0$, segundo nos mostram as equações 3.3.11 e 3.3.12. Essa é a única característica importante do modelo com $p(\lambda)$ delta bimodal que não é partilhada também pelo modelo com $p(\lambda)$ gaussiana. Entretanto, mostraremos que a fase uniaxial singular é destruída com $t \neq 0$, sendo sua continuidade uma fase verdadeiramente biaxial, como aliás já nos indica a explicação da figura 3.3. Tomaremos a liberdade de chamar de biaxial a essa fase uniaxial singular.

A solução acima, dada nas equações 3.4.10 até 3.4.13, deveria ser confrontada com a possibilidade de fases uniaxiais com $v = 0$ e $r \neq 0$ para $t \rightarrow 0$ com $d > 0$. Neste caso devemos analisar $W_1(z)$ e $K_1(z)$ apenas, pois $f_1(z) = 0$. Teremos

$$W_1(z) = H(z), \quad K_1(z) = -\frac{rz}{t} H(z).$$

Pela equação de consistência 3.4.4 teremos

$$r = \frac{1}{2} \left(d + \frac{3}{\sqrt{2}} \right) \text{ se } 0 < d < \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{e } r = 2d \text{ se } d \geq 1/\sqrt{2}.$$

Verificamos então que sempre, para $d > 0$, a hipótese $r > 0$ será consistente. As energias livres dessas soluções uniaxiais serão, usando $K_1(z)$ acima e a equação 3.4.2,

$$\gamma_{u1} = \frac{3}{8} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - d \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - d \right) \left(\frac{d}{2} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \right) \text{ se } 0 < d < 1/\sqrt{2} \quad (3.4.14)$$

$$\gamma_{u2} = -d \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - d \right) \text{ se } d \geq 1/\sqrt{2} \quad (3.4.15).$$

A comparação entre as energias livres do estado biaxial, γ_B , equação 3.4.10, e as dos estados uniaxiais, equações 3.4.14 e 3.4.15, mostra que se $0 < d < 1/\sqrt{2}$, o estado biaxial terá energia livre menor, pois $\gamma_B < \gamma_{u1}$, enquanto que o estado uniaxial prevalecerá para $d \geq 1/\sqrt{2}$, uma vez que o estado biaxial é realmente inconsistente para $d \geq 1/\sqrt{2}$. Observa-se, como deveria ser, que o estado uniaxial a $T = 0$ tem $\langle n_z^2 \rangle = 1$ e $\langle n_x^2 \rangle = \langle n_y^2 \rangle = 0$, ou ainda, temos $S = 1$ e $q = 0$ nesse estado.

Uma outra solução uniaxial consistente para $d > 0$ se encontra na hipótese $r < 0$. Sua energia livre, porém, é sempre maior do que as obtidas nas soluções uniaxiais sob a hipótese $r > 0$, mostradas acima nas equações 3.4.14 e 3.4.15.

Como deveríamos esperar, há na realidade uma coexistência, para $d > 1/\sqrt{2}$, entre as fases uniaxiais com alinhamento nos três eixos cartesianos. As outras fases uniaxiais se obtêm nas hipóteses $r = v$ (alinhamento no eixo x) e $r = -v$ (alinhamento no eixo y).

Da mesma forma que no caso gaussiano, haverá outras cinco fases biaxiais a $t = 0$ para $0 < d < 1/\sqrt{2}$ com mesma energia livre. Elas correspondem às situações abaixo.

$$\text{a) } v > 0, r > 0, r - v > 0, \langle n_z^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle n_x^2 \rangle = 0$$

$$\text{b) } v > 0, r < 0, r + v > 0, \langle n_z^2 \rangle = 0, \langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\text{c) } v > 0, r < 0, r + v < 0, \langle n_z^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle n_y^2 \rangle = 0, \langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\text{d) } v < 0, r < 0, r - v < 0, \langle n_z^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle n_x^2 \rangle = 0$$

$$\text{e) } v < 0, r < 0, v - r > 0, \langle n_z^2 \rangle = 0, \langle n_y^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle n_x^2 \rangle = \frac{1}{2}$$

Os seis casos biaxiais são equivalentes aos pares, como por exemplo os casos a e d. Isso também é um efeito singular do modelo no caso delta bimodal, devido à existência de dois tipos de objetos apenas. Essa degenerescência adicional das fases biaxiais desaparece a $T \neq 0$.

Até agora não examinamos o que ocorre com $d < 0$. Observa-se, com $d < 0$, que só deve haver fase biaxial quando $-1/\sqrt{2} < d < 0$, implicando comportamento simétrico em relação a $d = 0$, como observamos no caso gaussiano. Para ver como isso ocorre em $t = 0$, consideremos a situação $d < 0$ com $v > 0$, $r < 0$ e $r + v < 0$. Neste caso temos

$$f_1(z) = H(-z) \text{ e } W_1(z) = H(-z),$$

de forma que

$$v = \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \text{ se } -\frac{1}{\sqrt{2}} < d < 0,$$

$$v = 0 \text{ se } d \leq -\frac{1}{\sqrt{2}} \text{ (incompatível com } v > 0 \text{),}$$

$$\text{e } r = 2d - 3v = 2d - 3 \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = -d - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\text{caso } -\frac{1}{\sqrt{2}} < d < 0 \right).$$

Observamos então que a fase biaxial com $\langle n_z^2 \rangle = \langle n_x^2 \rangle = 1/2$, $S = 1/4$ e $q = 1/2$, que em $d < 0$ ocorre em hipóteses diferentes para v e r das usadas em $d > 0$, desaparecerá quando reduzimos o valor de d até $-1/\sqrt{2}$. Em nenhuma hipótese válida sobre r e v haverá fases biaxiais se $d \leq -1/\sqrt{2}$.

3.4.5 Diagrama de fases

Os procedimentos para o levantamento do diagrama de fases no caso delta bimodal são totalmente análogos aos que foram usados no caso gaussiano. Por isso, podemos ser breves na apresentação de resultados nessa seção, uma vez que explicações mais completas para os cálculos estão dadas nas seções 3.2 e 3.3. Vamos então passar a esses resultados.

a) Linha crítica fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial.

Estudamos o cancelamento do parâmetro $q = \langle \sigma \rangle$, que é o parâmetro da transição fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial, através do cancelamento do campo de consistência v . Notemos que, pela equação 3.4.6, o cancelamento de v implica o de $\langle \sigma \rangle$. A equação de consistência 3.4.3 é expandida, no lado direito, em potências de v e a condição crítica é a de que o coeficiente do termo linear nessa expansão seja igual a 1. O campo r continua sendo dado por 3.4.4, com $v = 0$. Por isso, a linha crítica fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial se obtém pela equação

$$t = \frac{\frac{1}{2} \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2}{1 + \frac{1}{2} e^{\frac{r}{t} \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}} + \frac{\frac{1}{2} \left(d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2}{1 + \frac{1}{2} e^{\frac{r}{t} \left(d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}} \quad (3.4.16),$$

com r dado por

$$r = 2d - \frac{\frac{3}{2}\left(d + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)}{\frac{1}{2}e^{\frac{r}{t}\left(d + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)} + 1} - \frac{\frac{3}{2}\left(d - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)}{\frac{1}{2}e^{\frac{r}{t}\left(d - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)} + 1}. \quad (3.4.17).$$

Chamamos 3.4.16 de equação da linha crítica. Com $d > 0$, é conveniente procurar soluções de 3.4.17 com $r > 0$, representando uma fase uniaxial ao longo do eixo z . Se $d < 0$, será conveniente, para representar a fase uniaxial ao longo do mesmo eixo, procurar soluções com $r < 0$. Ocorre que se $r = r_0 > 0$ resolve a equação de consistência 3.4.17 na hipótese em que $d = d_0 > 0$, pode-se mostrar que $r = -r_0$ resolverá essa equação para $d = -d_0$. Isso implicará, pelo uso da equação 3.4.16 da linha crítica, que a temperatura crítica é tal que $t_c(d_0) = t_c(-d_0)$, ou seja, que as linhas críticas devem ser simétricas em relação a $d = 0$ no plano $d \times t$.

O fato de as linhas críticas serem simétricas em relação à reta $d = 0$ implica que, se há um ponto de Landau, este deve corresponder à situação em que $d=0, r=0$ e $v=0$ (fase isotrópica), implicando, por 3.4.16 que a temperatura do ponto de Landau é

$$t_L = \frac{1}{3} \quad (3.4.18),$$

resultado idêntico ao obtido no caso gaussiano (equação 3.3.23).

Em baixas temperaturas, podemos usar o método de expansões de Sommerfeld usado no caso gaussiano, mas uma inspeção mais simples, e equivalente ao uso daquele método, mais sofisticado, pode ser feita na equação da linha crítica 3.4.16 com $t \rightarrow 0, r > 0$ e $0 < d < 1/\sqrt{2}$. Nessa situação, assintoticamente, a linha crítica será dada por

$$t_c = \frac{1}{2} \left(d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \quad \left(0 < d < \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (3.4.19),$$

enquanto que no intervalo $-1/\sqrt{2} < d < 0$, com $d < 0$, a conveniência é considerar $r < 0$, o que leva a linha crítica em $t \rightarrow 0$ para a forma

$$t_c = \frac{1}{2} \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} < d < 0 \right) \quad (3.4.20)$$

As equações 3.4.19 e 3.4.20 podem ser compactadas na forma

$$t_c = \frac{1}{2} \left(\left| d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right| \right)^2 \text{ para } t \rightarrow 0 \quad (3.4.21).$$

É conveniente o uso da variável $Q = r/t$ que, como no caso gaussiano, permite obter uma equação para Q ao longo da linha crítica juntando as equações 3.4.16 e 3.4.17. Teremos então essa equação na forma

$$\begin{aligned} \frac{\frac{Q}{2} \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2}{1 + \frac{1}{2} e^{\varphi \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}} + \frac{\frac{Q}{2} \left(d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2}{1 + \frac{1}{2} e^{\varphi \left(d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}} = \\ 2d - \frac{\frac{3}{2} \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}{1 + \frac{1}{2} e^{\varphi \left(d + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}} - \frac{\frac{3}{2} \left(d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}{1 + \frac{1}{2} e^{\varphi \left(d - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}} \end{aligned} \quad (3.4.22).$$

Nas proximidades da temperatura de Landau, pode-se trabalhar com a hipótese de Q pequeno. Expandindo os dois lados de 3.4.22 de forma a obter uma equação quártica em Q com coeficientes até a ordem d , obtem-se um resultado cuja ordem mais baixa de d é $d^{1/3}$. Esse resultado, inserido na equação crítica expandida também em potências de Q e d , nos dá

$$t_c = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} (5)^{2/3} d^{2/3} \quad (3.4.23),$$

para a temperatura crítica nas proximidades do ponto de Landau, resultado totalmente análogo ao do caso gaussiano, dado pela equação 3.3.33.

Para temperaturas intermediárias entre a do ponto de Landau e as baixas temperaturas, o processo utilizado foi a resolução numérica de 3.4.22, para Q , com a inserção do resultado em 3.4.16, definindo t_c . No caso delta bimodal as equações foram resolvidas numericamente com precisão quádrupla. No apêndice 5 está o programa qtcritd.for, que realizou o algoritmo.

b) linha de transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica.

Para $d > 0$, uma fase nemática uniaxial com $v = 0$ e $r > 0$ é uma fase com o diretor definido no eixo z . Os pontos de transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica serão os pontos para os quais

$$\tilde{g}(t, d, r) = \gamma(r > 0, v = 0) - \gamma(r = 0, v = 0) = 0 \quad (3.4.24),$$

onde $\gamma(r, v)$ é dado pela equação 3.4.2. Para $d < 0$, devemos considerar soluções com $r < 0$ para manter a conveniência de definir a ordem nemática ao longo do eixo z . Como $\tilde{g}(t, -d, -r) = \tilde{g}(t, d, r)$, a linha de coexistência será simétrica em relação ao eixo $d = 0$.

A equação 3.4.24 foi resolvida numericamente, para pontos fora das proximidades do ponto de Landau, num programa com precisão dupla de nome dlcoexd.for, incluído no apêndice 5. Também no caso delta bimodal foi evitado o problema das linhas de estabilidade, como fizemos no caso gaussiano.

c) diagrama de fases do modelo para $p(\lambda)$ delta bimodal.

A figura 3.7 mostra o diagrama de fases no caso delta bimodal. A semelhança com o diagrama no caso gaussiano (fig3.2) é clara, e particularmente acentuada nas proximidades do ponto de Landau.

Fig. 3.7. Diagrama de fases em campo médio no caso delta bimodal. A simbologia utilizada é a mesma da figura 3.2., do diagrama no caso gaussiano.

d) Variação típica dos parâmetros de ordem com a temperatura para $d > 0$.

Fig. 3.8. S e $q \times t$ para $0 < d < 1/\sqrt{2}$

A figura 3.8, obtida com o mesmo aplicativo usado no levantamento das curvas de nível de $\gamma(r, v)^{(55)}$, mostra como S e q variam para um valor de d dentro da faixa $0 < d < 1/\sqrt{2}$. As soluções das equações de consistência foram procuradas com $v < 0$ e $r > 0$, usando $d = 0,2$.

Observamos, pelas curvas da figura acima, que o modelo está satisfazendo os pré-requisitos da teoria de Landau: anulamento suave do parâmetro biaxial q e comportamento do parâmetro da fase nemática, S , como esperado em uma transição de primeira ordem. Além disso, a figura mostra com clareza que a fase uniaxial singular, com $\langle n_z^2 \rangle = \langle n_y^2 \rangle = 1/2$ e $\langle n_x^2 \rangle = 0$, a $T = 0$, cede lugar, para $T > 0$, para uma fase realmente biaxial, dentro do intervalo onde $q > 0$.

A conclusão que podemos tirar da apresentação dos resultados para o caso delta bimodal é de que, em nossa abordagem, o uso de um modelo de dois tipos de micelas é uma mera simplificação matemática do problema com distribuição contínua de tipos. Isso significa que o modelo de dois tipos representa com boa aproximação a polidispersividade e sua consequência, discutida no capítulo 1, de impossibilidade de fracionamento do sistema em partes com tipos bem definidos de formato micelar num estado de equilíbrio termodinâmico.

4 Ensaios de Monte Carlo do modelo

4.1 Motivação para a realização de simulações do modelo.

Tudo o que mostramos até agora foram resultados de campo médio para nosso modelo. Embora esses resultados indiquem a possibilidade de o modelo prever fases biaxiais, ainda não podemos estar certos disso quando consideramos a situação mais realista de interações de curto alcance entre as micelas. De fato, há na literatura da Mecânica Estatística a descrição de não aplicabilidade de resultados de aproximações de campo médio para inúmeros casos, sendo provavelmente os modelos de Ising em uma dimensão com interações entre primeiros vizinhos os mais famosos ⁽⁴²⁾.

Neste trabalho, optamos para levar em conta as interações de curto alcance, por realizar ensaios de Monte Carlo onde, através de simulações computacionais, pretende-se gerar amostragens do ensemble de Gibbs, gerado por uma hamiltoniana escolhida, através da aplicação de algum algoritmo usando cadeias de Markov ^(42,56). Em outras palavras, construiremos um algoritmo computacional em que as configurações de spin de nosso modelo sejam sucessivamente alteradas, segundo uma certa regra aleatória convenientemente escolhida, de forma que a distribuição das configurações seja, em princípio, equivalente à distribuição de Gibbs. Chama-se de atualização do sistema o processo de mudança de uma configuração de spins, e espera-se que a distribuição de Gibbs seja alcançada no limite em que o número de atualizações seja infinito.

Tendo em vista nossos resultados de campo médio e nossas discussões sobre o significado do uso do modelo com dois tipos de micelas, feitas nos capítulos 1 e 3, é conveniente iniciar qualquer abordagem mais realista, no que

se refere ao alcance das interações, usando nosso modelo em sua versão delta bimodal de distribuição $p(\lambda)$.

O tratamento de nossos resultados de Monte Carlo, levando em consideração a existência da desordem congelada, deve ser feito dentro das mesmas linhas descritas no capítulo 2, onde fizemos uma breve discussão do método. Tomamos então conjuntos $\{\lambda^i\}$ de quadrupolos, e realizamos amostragens de grandezas observáveis para cada um desses conjuntos. O valor esperado de uma determinada grandeza será uma média, para os diferentes conjuntos $\{\lambda^i\}$, das médias obtidas dessa grandeza em cada conjunto.

As simulações serão feitas sobre uma rede. Com isso não estamos realmente assumindo que as micelas se arranjam ordenadamente no espaço. Na verdade, o papel da rede é apenas aproximar para um número inteiro o número médio de vizinhos de uma micela dada.

4.2 Considerações preliminares para o entendimento das simulações.

4.2.1 Parâmetros do diagrama de fases. Simetria do diagrama.

A comparação com os resultados de campo médio torna conveniente o uso das variáveis adimensionais t e d , representando respectivamente a temperatura e o tipo dominante na amostra ($d > 0$ para bastões e $d < 0$ para discos), como definidas pelas equações (3.3.24). É também conveniente introduzir a variável $z_i = \lambda^i / \sigma_0 \sqrt{2}$ (4.2.1), que representa o quadrupolo adimensional da micela i . σ_0 é, como já dissemos, a dispersão na distribuição dos λ^i .

Para a obtenção do diagrama de fases em simulações, será necessário apenas considerar $d > 0$. Na verdade, a simetria do diagrama de fases no plano

$d \times t$ em torno da reta $d=0$, obtida em campo médio, pode ser provada como uma propriedade geral do modelo, quando $p(\lambda)$ é simétrica em relação ao valor esperado de λ . Para mostrar isso, vamos primeiramente considerar algumas definições.

Nossa hamiltoniana, dada pela equação 2.5.2, se expressa sem dificuldades em termos de $\{z_i\}$. A quantidade relevante $I(\{\sigma_i\}, \{z_i\}) = \exp(-\beta \mathcal{H})$ se define como

$$I(\{\sigma_i\}, \{z_i\}) = \exp \left\{ \frac{1}{3N_v t} \sum_{\langle ij \rangle} z_i z_j [4 + 3\sigma_i \sigma_j + 9\sigma_i^2 \sigma_j^2 - 6(\sigma_i^2 + \sigma_j^2)] \right\} \quad (4.2.2),$$

onde N_v , como definido no capítulo 2, é o número de vizinhos de uma micela. Como já dissemos na seção anterior, N_v será considerado daqui em diante um número inteiro, pois será o próprio número de coordenação da rede em que colocamos as micelas.

A distribuição $p(\lambda^i)$ corresponde, naturalmente, uma distribuição $P(z_i)$ tal que

$$p(\lambda^i) d\lambda^i = P(z_i) dz_i \quad (4.2.3).$$

Tendo em vista as equações 2.3.4, do capítulo 2 e 4.2.2 e 4.2.3 acima, a energia livre do sistema será

$$g(t, d) = -\frac{1}{\beta N} \int \prod_i dz_i P(z_i) \ln \left[\sum_{\{\sigma_i\}} I(\{\sigma_i\}, \{z_i\}) \right] \quad (4.2.4).$$

Os parâmetros de ordem S e q , pelas equações 2.5.3 e 2.5.4, são funções de $\langle \sigma_i \rangle$ e $\langle \sigma_i^2 \rangle$. Pela equação 2.3.5, e pelas equações 4.2.2 e 4.2.3, temos

$d \times t$ em torno da reta $d=0$, obtida em campo médio, pode ser provada como uma propriedade geral do modelo, quando $p(\lambda)$ é simétrica em relação ao valor esperado de λ . Para mostrar isso, vamos primeiramente considerar algumas definições.

Nossa hamiltoniana, dada pela equação 2.5.2, se expressa sem dificuldades em termos de $\{z_i\}$. A quantidade relevante $I(\{\sigma_i\}, \{z_i\}) = \exp(-\beta \mathcal{H})$ se define como

$$I(\{\sigma_i\}, \{z_i\}) = \exp \left\{ \frac{1}{3N_v t} \sum_{\langle ij \rangle} z_i z_j \left[4 + 3\sigma_i \sigma_j + 9\sigma_i^2 \sigma_j^2 - 6(\sigma_i^2 + \sigma_j^2) \right] \right\} \quad (4.2.2),$$

onde N_v , como definido no capítulo 2, é o número de vizinhos de uma micela. Como já dissemos na seção anterior, N_v será considerado daqui em diante um número inteiro, pois será o próprio número de coordenação da rede em que colocamos as micelas.

À distribuição $p(\lambda^i)$ corresponde, naturalmente, uma distribuição $P(z_i)$ tal que

$$p(\lambda^i) d\lambda^i = P(z_i) dz_i \quad (4.2.3).$$

Tendo em vista as equações 2.3.4, do capítulo 2 e 4.2.2 e 4.2.3 acima, a energia livre do sistema será

$$g(t, d) = -\frac{1}{\beta N} \int \prod_i dz_i P(z_i) \ln \left[\sum_{\{\sigma_i\}} I(\{\sigma_i\}, \{z_i\}) \right] \quad (4.2.4).$$

Os parâmetros de ordem S e q , pelas equações 2.5.3 e 2.5.4, são funções de $\langle \sigma_i \rangle$ e $\langle \sigma_i^2 \rangle$. Pela equação 2.3.5, e pelas equações 4.2.2 e 4.2.3, temos

$$\langle \sigma_i \rangle(t, d) = \int \prod_i dz_i P(z_i) \frac{\sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i I(\{\sigma_i\}, \{z_i\})}{Z(\{z_i\})},$$

$$\langle \sigma_i^2 \rangle(t, d) = \int \prod_i dz_i P(z_i) \frac{\sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i^2 I(\{\sigma_i\}, \{z_i\})}{Z(\{z_i\})},$$

$$\text{onde } Z(\{z_i\}) = \sum_{\{\sigma_i\}} I(\{\sigma_i\}, \{z_i\}).$$

Vamos agora considerar que $p(\lambda^i)$ é simétrica em relação a λ_0 , o valor esperado de λ . isso implica que $P(z_i) = R(z_i - d)$ tal que

$$P(z_i) = P(2d - z_i) \Rightarrow R(z_i - d) = R(-z_i + d) \quad (4.2.7).$$

Ora,

$$g(t, d) = g(t, -d), \langle \sigma_i \rangle(t, d) = \langle \sigma_i \rangle(t, -d) \text{ e } \langle \sigma_i^2 \rangle(t, d) = \langle \sigma_i^2 \rangle(t, -d),$$

implicando a simetria do diagrama em relação a $d = 0$. Isso se demonstra colocando $R(z_i - d)$ no lugar de $P(z_i)$ nas equações 4.2.4 a 4.2.6, fazendo-se então uma substituição para variáveis $z'_i = -z_i$. Como I e Z são funções pares de $\{z_i\}$, e como 4.2.7 é válida (distribuição $P(z_i)$ simétrica em relação a $z_i = d$), o resultado desejado de paridade de g , $\langle \sigma_i \rangle$ e $\langle \sigma_i^2 \rangle$ em relação a d é obtido.

4.2.2 Dimensão espacial mínima para os ensaios

Nas simulações, foram tomadas redes cúbicas simples, com $N_v = 6$. A necessidade do uso de redes tridimensionais decorre do fato, citado no capítulo 2 de ser o nosso modelo idêntico a um modelo de Potts de três estados, pois em duas dimensões, onde as simulações do modelo seriam mais simples, é possível mostrar que nosso modelo seria incapaz de prever a transição fase nemática - fase isotrópica⁽⁴²⁾.

4.2.3 Caracterização da ordem nemática

É bem conhecido o fato de que os parâmetros de ordem em um modelo de spins devem ser redefinidos, em termos práticos, para o uso em simulações de Monte Carlo em campos externos nulos, como é o nosso caso. Isso se deve à presença de “saltos” entre os estados ordenados degenerados em sistemas finitos durante as simulações. Esse fenômeno pode ser bem exemplificado no caso de simulações em modelos de ferromagnetismo uniaxial. A magnetização por spin, nesses sistemas, está livre para sofrer inversões, no curso de uma simulação, em temperaturas nas quais eles devem exibir o ordenamento ferromagnético. A média dessas magnetizações por spin, calculada sobre as atualizações no sistema, poderia então se anular numa temperatura onde há, de fato, ordenamento do sistema. Para evitar esse efeito, redefine-se o parâmetro de ordem como a média dos módulos das magnetizações por spin após cada atualização, média essa que não se anulará numa fase ferromagnética⁽⁵⁶⁾.

Vamos mostrar agora como fazer a redefinição dos parâmetros de ordem no caso de nossas simulações. Para isso, vamos primeiramente, com o auxílio das equações 2.5.1, que definem n_{xi} , n_{yi} e n_{zi} , projeções do vetor direcional $\mathbf{n}_i$ da micela i , em termos de σ_i , definir n_x^2 , n_y^2 e n_z^2 como sendo

$$n_x^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_{xi}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (\sigma_i^2 + \sigma_i) \quad (4.2.8),$$

$$n_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_{yi}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (\sigma_i^2 - \sigma_i) \quad (4.2.9),$$

$$n_z^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_{zi}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (1 + \sigma_i^2) \quad (4.2.10).$$

Em uma fase biaxial no nosso sistema finito, n_x^2 , n_y^2 e n_z^2 estão livres para saltar entre seis valores, dada a degenerescência do nosso modelo. Para ob-

servar as fases nemáticas, então, redefinem-se, após cada passo de Monte Carlo, ou seja, após cada atualização completa da rede, n_x^2, n_y^2 e n_z^2 para serem respectivamente, o maior, o intermediário e o menor dos valores calculados pelas equações 4.2.8 a 4.2.10. São acumulados esses valores, após cada passo de Monte Carlo, e são calculados os valores de $\bar{S}$ e $\bar{q}$, estimadores dos parâmetros de ordem para $\{z_i\}$ fixo (desordem fixa), através de relações similares às equações 2.5.3 e 2.5.4:

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \left(3 \overline{n_z^2} - 1 \right) \quad (4.2.11),$$

$$\bar{q} = \left(\overline{n_x^2} - \overline{n_y^2} \right) \quad (4.2.12),$$

sendo $\overline{n_x^2}, \overline{n_y^2}$ e $\overline{n_z^2}$ os estimadores, ou seja, médias sobre o número total de passos de Monte Carlo, de n_x^2, n_y^2 e n_z^2 para desordem fixa.

4.2.4 Significado das flutuações no parâmetro de ordem

Uma importante questão diz respeito às flutuações estatísticas no tensor parâmetro de ordem em sistemas nemáticos. Devemos dar uma interpretação a essas flutuações, estimáveis em simulações, se desejamos associar, de alguma forma, o comportamento dessas flutuações às transições do sistema.

Antes de continuarmos, será útil, para fixar idéias, entender o que chamaremos de flutuações em nossas simulações. Vamos supor uma grandeza X . De uma ou outra forma, sempre poderemos encarar X , após o k -ésimo passo de Monte Carlo, como uma média X_k sobre os N pontos i da rede: $X_k = (1/N) \sum X_i$ no passo k . O estimador de X para pmc passos de Monte Carlo será

$$\bar{X} = (1 / pmc) \sum_k X_k \quad (4.2.13).$$

A flutuação em X vai ser

$$(\Delta X)^2 = [1 / pmc] \sum_k (\bar{X} - X_k)^2 \quad (4.2.14).$$

Para nos situar agora em nosso problema, vamos tomar o exemplo conhecido de um modelo de Ising ferromagnético. As flutuações no parâmetro de ordem, que é a magnetização, estão diretamente relacionadas com a susceptibilidade magnética. Que esse não é o caso em sistemas nemáticos se deduz da equação^(4,5), para o caso de sistemas monodispersos,

$$\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} = \rho \sum_{ml} K_{ml} (S_{ml})_{\alpha\beta} \quad (4.2.15),$$

que relaciona o tensor de susceptibilidade $\chi_{\alpha\beta}$, medido no sistema de eixos fixo no laboratório, com o parâmetro de ordem $(S_{ml})_{\alpha\beta}$ definido na equação 2.4.1. m e l indicam eixos fixos nos objetos do sistema. ρ é a densidade do material, e os K_{ml} são as componentes do tensor de susceptibilidade molecular, independente da temperatura e mensurável, em princípio, na fase sólida, para o caso de cristais líquidos moleculares. A equação 4.2.15 indica que os cristais líquidos se comportam como uma espécie de diamagnetos de Larmor⁽⁵²⁾, nos quais, porém, as susceptibilidades variam com a temperatura, devido ao fato de os objetos serem assimétricos. Além disso, observamos que o tensor de susceptibilidade, nos sistemas nemáticos, ou melhor, sua parte anisotrópica, pode ser definido como sendo o próprio parâmetro de ordem do sistema, o que é usualmente feito na literatura^(4,5).

A ligação entre as flutuações na ordem nemática e o espalhamento da luz é bastante conhecida na literatura^(3,4,5). De fato, a turbidez dos cristais líquidos é interpretada com base nessas flutuações. Sabe-se que nas proximidades da transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica a intensidade I da luz espalhada sofre uma anomalia na forma $I \sim 1 / (T - \bar{T}^*)$, onde $\bar{T}^*$ é uma temperatura, um pouco

menor do que a de transição, onde ocorre a divergência de um comprimento ξ característico das correlações espaciais no parâmetro de ordem, segundo a teoria de Landau-De Gennes^(4,5,9). Isso é um indicativo de que, uma vez que as flutuações são somas dessas correlações, devemos esperar por anomalias nas flutuações em S e q nas transições previstas por nosso modelo. No caso da transição fase uniaxial - fase biaxial, $\bar{T}^*$ deve ser a própria temperatura de transição.

Uma outra maneira, raciocinando por analogia, de observar que deveríamos esperar por anomalias nas flutuações nos parâmetros de ordem em nosso modelo, é encarar esse modelo como representando um sistema magnético. Nesse caso, podemos considerar, formalmente, as flutuações em S e q como proporcionais a duas quasesusceptibilidades. Então, dados os N objetos de nosso sistema, essas quasesusceptibilidades, que esperamos que sofram anomalias nas transições, serão proporcionais a $N(\Delta S)^2$ e $N(\Delta q)^2$, com as flutuações calculadas pela equação 4.2.14. Daqui em diante chamaremos as quasesusceptibilidades, por comodidade, de flutuações nos parâmetros de ordem.

Em nossas simulações, calculamos também o calor específico adimensional c , definido como sendo a capacidade térmica por sítio dividida por $K_B / (9N_v / 8)^2$. Ele está relacionado com as flutuações na energia do sistema:

$$c = \frac{1}{Nt^2} \left[\overline{H^2} - (\overline{H})^2 \right] \quad (4.2.16),$$

onde $H = \mathcal{H} / 2\sigma_0^2$ é a hamiltoniana adimensional do sistema. Esperamos também por anomalias no calor específico nas transições de fase em nosso modelo.

4.3 Descrição do algoritmo utilizado.

Usamos em nossas simulações uma variante do algoritmo de Metrópolis⁽⁵⁶⁾ para ser usado em computadores de arquitetura vetorial. Consideramos uma rede espacial com $L \times (L-1) \times (L-1)$ pontos e com L par. São usadas condições helicoidais de contorno⁽⁵⁶⁾, o que permite, com relativa facilidade, que cada ponto da rede seja localizado por um único número inteiro i . A rede é subdividida em duas subredes. Um passo de Monte Carlo (PMC) corresponde à atualização seqüencial dos spins de uma subrede, usando a prescrição de Metrópolis⁽⁵⁶⁾ para cada spin, seguida de uma atualização dos spins na outra subrede. A subdivisão da rede permite a identificação da subrede a que pertence um spin pela paridade do número i : i é par para todos os sítios de uma subrede e é ímpar para os da outra subrede. São considerados seis vizinhos para cada sítio, pois como dissemos, consideramos que a simetria da rede é cúbica simples. Definimos os arrays $s(i)$ para os spins e $z(i)$ para a representação adimensional do quadrupolo λ^i . As condições de contorno helicoidais são implementadas pelo uso de duas camadas de spins, chamados de “espelhos”, com $(L-1) \times (L-1)$ sítios, uma “por cima” da nossa rede original, onde temos o sistema que nos interessa, e outra “por baixo” dessa rede. Ao final de cada atualização sobre uma subrede, esses spins espelhos são atualizados. Os spins da camada superior de espelhos são igualados aos spins da camada inferior da rede original, e os spins da camada inferior de espelhos serão igualados aos da camada superior da rede. A ilustração 1 ajuda a visualizar uma rede $4 \times 3 \times 3$, por meio de três camadas. Os números indicam os sítios da rede, e cada sítio pertence a uma ou outra subrede pela paridade desse número. Os círculos pretos indicam os spins “espelhos”, aos quais atribuímos índices de rede negativos, no caso da camada superior. Os vizinhos de um sítio i , que estão sempre numa outra subrede, estão indicados na ilustração 2.

Podemos ter uma idéia do processo de vetorização do loop de atualização de uma subrede imaginando uma esteira onde um certo produto é proces-

-8	-5	-2
1	4	7
10	13	16
19	22	25
28	31	34
37	40	43

-7	-4	-1
2	5	8
11	14	17
20	23	26
29	32	35
38	41	44

-6	-3	0
3	6	9
12	15	18
21	24	27
30	33	36
39	42	45

Ilustração 2

sado. Esse produto faz as vezes do spin a ser atualizado. Se o produto é montado por operários ao longo dessa esteira, tal que a tarefa de um operário é independente das dos demais, o processo de produção se acelera. Da mesma forma, o processador vetorial, ao atualizar os spins de nosso modelo, joga esses spins por uma “esteira”, chamada tecnicamente de “pipeline”. Na medida em que o processo de atualização de um spin não depende de seus vizinhos, cujos spins se mantêm fixos na outra subrede, o processador distribui seus “operários” pela “esteira”, tornando a atualização dos spins de uma subrede bem mais rápida do que seria num processador não-vetorial, que não funciona com o conceito de “pipeline”.

O algoritmo que descrevemos é uma versão tridimensional de um algoritmo para autômatos celulares em duas dimensões⁽⁵⁷⁾, que foi adaptado para realizar atualizações de Metrópolis numa rede tridimensional com desordem. A divisão de uma rede em subredes tem sido um método bastante utilizado em simulações de Monte Carlo de modelos de spin em processadores vetoriais⁽⁵⁸⁾. Não existe, disponível na literatura, uma prova de que o algoritmo que usamos gere amostragens do ensemble de Gibbs no limite de tempo de processamento infinito, embora saibamos que isso realmente pode ser provado⁽⁵⁹⁾. Para verificar isso, fizemos comparações de resultados usando nosso algoritmo e um algoritmo com loop de atualizações não-vetorizável, usando nosso modelo com o mesmo tipo de condições de contorno. A figura 4.1 nos dá uma idéia dessa comparação para $L = 6$ com $\alpha = 0$

fig.4.1 Flutuações em q para $d=0$ usando os algoritmos com loop de atualização vetorizável e não vetorizável.

A adequação do algoritmo foi plenamente confirmada em processamentos no CRAY Y-MP2E instalado nas dependências do Centro Nacional de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP/RS). A marca de 150 megaflops (milhões de operações de ponto flutuante por segundo) foi atingida, tendo sido, com esse desempenho, alcançado o limite prático de eficiência de vetorização da máquina. No processador CRAY T94, recentemente instalado nas dependências do CESUP/RS, foi alcançada a marca igualmente favorável de cerca de 700 megaflops. Observou-se que o algoritmo usado é cerca de 4,5 vezes mais rápido, para um dado número de passos de Monte Carlo, do que o algoritmo que não vetoriza as atualizações de spin.

Foram utilizadas as linguagens FORTRAN 77, para a confecção dos programas de simulação no CRAY Y-MP2E e FORTRAN90 para o uso no T94. Um programa-fonte típico está incluído no apêndice 6 deste trabalho. No-

ta-se que o loop de atualizações é dividido em dois loops, sendo que somente o loop interno, de atualização de uma subrede, é vetorizado. A diretiva de compilação *ivdep* obriga, como queremos, que o processador ignore dependências entre um spin e seus vizinhos durante a atualização. Podemos observar que o programa-fonte do apêndice 6 não produz uma tabela de pesos de Boltzmann, o que é um recurso comum em simulações de Monte Carlo em sistemas de spin⁽⁵⁶⁾. Foi verificado que, no caso de nosso modelo, devido provavelmente à própria arquitetura do processador vetorial, o uso dessa tabela não melhora o desempenho do processamento.

4.4 Resultados para $L=10$.

Mostraremos, nessa seção, como os resultados de Monte Carlo indicam que nosso modelo é capaz de prever a existência de fases biaxiais, confirmando os resultados de campo médio. Nossos resultados, aqui, se referem a redes com $L=10$, ou seja 810 sítios.

Primeiramente, devemos poder mostrar que há certas condições de d e t nas quais o estado de ordenamento converge para um estado biaxial para qualquer forma de inicialização dos spins $s(i)$. Isso está ilustrado na figura 4.2, onde observamos a evolução temporal de n_z^2 e n_x^2 em circunstâncias nas quais esperamos ordenamento biaxial ($t=0.12$, $d=0$). A figura foi obtida para um conjunto $\{z_i\}$ fixo de quadrupolos adimensionais. Ela mostra que a termalização para o estado biaxial ocorre decorridos não mais do que 200 PMC. Foi verificado que a energia por sítio sempre sofre um processo um pouco mais rápido de termalização.

fig.4.2 Evolução temporal de n_z^2 e n_x^2 em circunstâncias favoráveis a uma fase biaxial. A evolução a partir de um estado aleatório (curvas inferiores na região com PMC<100) é comparada com a evolução partindo de um estado inicial biaxial. Ao se atingir o equilíbrio, $n_z^2 > n_x^2 > n_y^2$.

Devemos esclarecer, a respeito da figura acima, que chamamos de inicialização num estado biaxial aquela que se obtém colocando valores iniciais distintos para $s(i)$ em função dos sinais de $z(i)$. Por exemplo, podemos colocar $s(i) = 0$ para $z(i) > 0$ e $s(i) = 1$ se $z(i) < 0$. Como observamos no capítulo 3, é esse, aproximadamente, um dos estados estáveis em campo médio a $T = 0$ para $p(\lambda)$ delta bimodal.

A partir dos dados que geraram a figura 4.2 é possível levantar curvas de decaimento de correlações temporais, isto é, correlações ao longo do processo de simulação, nas medidas dos parâmetros de ordem. Na figura 4.3 temos o decaimento típico das correlações nas medidas de q . Devemos esclarecer que foi

usada, para o cálculo das correlações entre dados de uma grandeza X distanciados de $\Delta\tau$ passos de Monte Carlo a expressão

$$C(\Delta\tau) = \frac{\sum [X(\tau) - \bar{X}(\tau)] [X(\tau + \Delta\tau) - \bar{X}(\tau + \Delta\tau)]}{\sqrt{\sum [X(\tau) - \bar{X}(\tau)]^2 \sum [X(\tau + \Delta\tau) - \bar{X}(\tau + \Delta\tau)]^2}} \quad (4.4.1),$$

correspondente ao coeficiente de correlação de Pearson⁽⁵⁴⁾ entre as sequências $X(\tau)$ e $X(\tau + \Delta\tau)$. As somas são sobre os instantes τ , medidos em passos de Monte Carlo. Tomamos o cuidado de usar uma definição de correlações temporais que não produza resultados intrinsecamente incorretos, como ocorre com algumas definições de correlação citadas na literatura sobre simulações⁽⁶⁰⁾.

fig. 4.3. Correlações temporais para as medidas de q correspondentes aos dados relativos à fig.4.2.

A figura 4.3, obtida a partir de uma sequência de 100000 PMC, e com um descarte dos primeiros 1000 passos, mostra um decaimento das correlações

que é normal em simulações de Monte Carlo onde há convergência assintótica da distribuição de configurações para a de Gibbs⁽⁵⁸⁾.

Observa-se pouca variabilidade no formato das figuras 4.2 e 4.3 pela adoção de conjuntos $\{z_i\}$ distintos. Na realidade, podemos ter uma boa idéia do comportamento do sistema simulando uma rede com um dado $\{z_i\}$. Isso está demonstrado nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6, que mostram as flutuações em q , S e no calor específico para $d=0$. Observamos que a concordância menor ocorre no caso das flutuações em q , e que mesmo nessa situação, há uma razoável coincidência, sobretudo na posição do máximo das flutuações.

fig.4.4 Flutuações em q usando três conjuntos distintos de quasequadrupolos.

fig.4.5 Flutuações em S usando três conjuntos distintos de quasequadrupolos

fig.4.6 Calor específico usando três conjuntos distintos de quasequadrupolos.

Os resultados que apresentaremos daqui em diante foram obtidos com amostragens de 10000 passos de Monte Carlo, já descartados 1000 passos iniciais. Isso garante a obtenção de resultados seguros do ponto de vista da termalização e do nível de erros estatísticos, uma vez que observamos decaimentos para estados de equilíbrio nunca maiores do que cerca de 400 PMC, com tempos característicos de decaimento de correlações se mantendo dentro da faixa dos 10 PMC, mesmo nas proximidades do ponto de Landau.

Na figura 4.7, mostramos como variam $\bar{S}$ e $\bar{q}$ (equações 4.11 e 4.12) como função da temperatura para $d=0$ para um certo conjunto $\{z_i\}$. O ponto de Landau se situa aproximadamente em $t = 0.24$, um valor comparável com o resultado $t_L = 1/3$ de campo médio. Medidas do calor específico e das flutuações em S e q , com a temperatura, para $d = 0$, estão mostradas na figura 4.8, confirmando um comportamento como o que se espera nas proximidades do ponto de Landau. Como efeito do tamanho finito da rede, observamos que os máximos no calor específico e nas flutuações nos parâmetros de ordem ocorrem em temperaturas um pouco distintas, o que é um fenômeno que ocorre em geral em simulações⁽⁶¹⁾. Foi usado o mesmo conjunto de quasequadrupolos para as figuras 4.7 e 4.8.

fig.4.7 $\bar{S}$ e $\bar{q}$ para $d=0$

fig.4.8 Calor específico e flutuações nos parâmetros de ordem, calculados nas corridas que geraram a fig. 4.7

Adotamos como estimadores dos pontos de transição fase biaxial - fase uniaxial, em nossas simulações, os pontos onde o calor específico atinge um máximo ao ser atravessada a linha de transição. Para encontrarmos pontos da linha crítica fase biaxial $\leftrightarrow$ fase uniaxial, a não ser para a localização do ponto de Landau, foram feitas varreduras a t fixa. Isso se deve ao fato de que, com d fixo, o máximo correspondente a cada ponto crítico fica mascarado pelo comportamento do calor específico nas proximidades da transição fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica. Isso está demonstrado na figura 4.9, levantada com $d = 0,05$, onde devemos associar a inflexão na curva de calor específico, que ocorre a baixas temperaturas, como indictiva da transição. A figura 4.10 mostra o calor específico a $t = 0,15$, e vemos que a posição do máximo correspondente à transição é mais bem definida nesse caso.

fig. 4.9 Calor específico em função de t para $d = 0,05$

fig.4.10 Calor específico em função de t para $d=0,05$

A figura 4.11 apresenta os pontos da linha crítica, medidos com dois conjuntos $\{z_i\}$ e três inicializações diferentes de $\{\sigma_i\}$ para cada ponto. Para o ponto de Landau, usamos cinco conjuntos $\{z_i\}$, com inicialização biaxial e duas sequências distintas de números aleatórios para cada corrida para cada $\{z_i\}$, totalizando uma estatística de 10 medidas. Para comparação, incluímos na figura 4.11 as linhas de campo médio do diagrama.

Fig. 4.11 Pontos da linha de separação fase biaxial - fase uniaxial calamítica medidos com simulações para $L=10$. As linhas cheia e tracejada são resultados de campo médio.

4.5 Efeitos da variação do tamanho da rede sobre os resultados das simulações

Para avaliar o impacto do tamanho de nossas redes sobre os resultados das simulações, comparamos medidas de flutuações nos parâmetros de ordem e calor específico a $d=0$, isto é, nas proximidades do ponto de Landau, para redes com $L = 6, 10, 16, 18$ e 20 . As figuras 4.12 e 4.13 mostram algumas dessas medidas. As amostragens para $L = 10$ e $L = 16$ foram feitas em corridas com 10000 PMC, já descartados de 1000 a 4000 passos, pois para a maior das redes analisadas não observamos tempos de termalização maiores do que 500 PMC, com tempos de decaimento das correlações nunca superiores à marca dos 40 PMC. Para $L = 6$, usamos 50000 PMC, já descartados 1000 passos.

fig 4.12 Calor específico para $L = 6$, $L=10$ e $L = 16$. Cada curva é obtida para um dado $\{z_i\}$.

fig 4.13 Flutuações nos parâmetros de ordem para $L = 6$, $L = 10$ e $L = 16$. Cada curva é obtida para um dado $\{z_i\}$.

Pelas figuras acima, observamos que há uma rápida convergência, com L crescente, do valor da temperatura de Landau, o que é particularmente visível nas curvas de calor específico. Podemos verificar que $L = 10$ já aproxima bem a situação com $L \rightarrow \infty$.

A figura 4.14 mostra como variam as temperaturas de Landau, medidas por máximos no calor específico e nas flutuações em q , conforme varia o tamanho da rede. As barras de incerteza não são erros estatísticos, sendo apenas faixas de temperatura onde esperamos que os máximos observados variem devido ao uso de conjuntos distintos de quasequadrupolos.

fig.4.14 Localizações dos máximos do calor específico e das flutuações em q , em função de $1/L$, quando $d=0$.

Uma análise mais cuidadosa do efeito do tamanho finito, nas proximidades do ponto de Landau, deveria se basear numa forma como ⁽⁶²⁾

$$t_L(L) = t_L + aL^{-1/\nu},$$

onde t_L é a temperatura de Landau da rede infinita e ν é o expoente crítico relacionado à divergência no comprimento de correlação do sistema. Adotando para t_L o valor 0,238, sugerido pelas análises de máximo do calor específico para $L=10$, temos um comportamento como o da figura 4.15, com ν aproximadamente igual a 0,56, que é um valor entre o de campo médio e o do modelo de Ising em três dimensões ⁽⁶³⁾.

fig.4.15 Gráfico ilustrando aproximadamente o comportamento de escala de tamanho finito pra o ponto de Landau sugerido pelo modelo deste trabalho.

5 Conclusões

A explicação do diagrama de fases para um sistema ternário de duas anfífilas em água tem sido um problema a desafiar as análises teóricas há um certo tempo, como está exposto no capítulo 1.

Neste trabalho, mostramos como a polidispersividade de formatos pode ser um fator determinante das fases nemáticas nesses sistemas.

Algumas características gerais do diagrama de fases são reproduzidas pelo nosso modelo. Particularmente, podemos observar no diagrama (figura 4.11), a existência de um ponto de Landau e, nas suas proximidades, as fases nemáticas N_c , N_d e isotrópica contornando uma região onde há uma fase biaxial.

As simulações de Monte Carlo mostram que a aparição da fase nemática não é um resultado distorcido de uma aproximação de campo médio, como confirmam também resultados preliminares de simulações com o nosso modelo na situação mais realista de uma distribuição gaussiana de quadrupolos.

Algumas comparações entre nosso modelo e a experiência são possíveis. O apêndice 7 deste trabalho indica como podemos fazer essa comparação. Um resultado interessante que obtemos indica que enquanto nosso modelo prevê, em sua atual elaboração, anisometrias entre $\frac{1}{4}$ e 4, alguns resultados experimentais apontam para anisometrias na ordem de 3 para a fase calamítica⁽⁶⁴⁾. Para obter esse resultado, consideramos que o cosurfactante se concentra em regiões de baixa curvatura⁽³⁶⁾.

Uma possibilidade interessante para estudo é a consideração de nosso modelo com desordem "annealed"⁽⁴²⁾, onde os quasequadrupolos se relacionariam a grandezas cuja variabilidade seria considerada explicitamente na função de partição. Os resultados desse tipo de abordagem poderiam ser comparados com resultados recentes obtidos pela aplicação da teoria de Onsager a misturas de dis-

cos e bastões⁽²⁴⁾, no espírito da analogia entre as teorias de Onsager e Maier e Sa-
upe citada no capítulo 1.

Apêndice 1

Comparação entre as teorias de Onsager e Maier e Saupe

Neste apêndice estaremos supondo objetos uniaxiais com eixo de simetria direcionado para um de três eixos cartesianos fixos no espaço.

A.1.1 Teoria de Onsager na versão discretizada de Zwanzig^(4,65).

Aceitando uma aproximação em que as interações são entre pares, podemos fazer a suposição de que entre dois bastões i e j há uma energia de interação $u_{ij}^{v\mu}$, em que v é um índice relativo à direção espacial do eixo do bastão i e μ é relativo à direção do eixo do bastão j . Os valores de v e μ podem ser 1, 2 ou 3, dependendo do fato de o objeto (bastão) em consideração estar com seu eixo de simetria paralelo, respectivamente, a x , y ou z . A suposição mais importante da teoria de Onsager é a de que $u_{ij}^{v\mu} = 0$, se os bastões estão afastados, e $u_{ij}^{v\mu} = +\infty$, se estão em contato. Isso é a representação matemática da impenetrabilidade dos bastões, e por isso dizemos que a teoria de Onsager explica a ordem nemática a partir dessa impenetrabilidade.

Tomaremos agora um conjunto de N desses objetos. N_μ é o número de objetos com eixo dado pelo índice μ . A direção de cada objeto i é fixa, implicando que cada um dos N_μ é fixo. Portanto,

$$N = N_1 + N_2 + N_3 = \sum_{\mu} N_{\mu}, \text{ com } N_1, N_2 \text{ e } N_3 \text{ fixos.}$$

Indicamos por $\{N_\mu\}$ o conjunto dos N_μ . A função canônica de partição configuracional será, sendo $\vec{r}_i$ a posição do centro de massa do objeto i ,

$$\begin{aligned}
 Z(T, V \{N_\mu\}) &= \left(\prod_\mu \frac{1}{N_\mu!} \right) \int \prod_i d^3 \vec{r}_i e^{-\beta \sum_{ij} u_{ij}^{\nu\mu}} \\
 &= \left(\prod_\mu \frac{1}{N_\mu!} \right) Q(T, V \{N_\mu\}) \quad (\text{a.1.1}).
 \end{aligned}$$

A energia livre do sistema é $\Phi = -K_B T \ln Z$. Devemos considerar, porém, que as orientações dos objetos estão livres para variar, razão pela qual a função de partição do sistema deve ser uma soma sobre todas as orientações possíveis. Porém, no limite termodinâmico, o termo dominante dessa soma é o que torna Φ um mínimo nas variáveis N_1, N_2 e N_3 . Por isso chamamos Φ de energia livre funcional, no sentido em que a energia livre do sistema será o valor de Φ no seu ponto de mínimo.

$Q(T, V \{N_\mu\})$, em a.1.1, será tratada pelo método da expansão de Mayer⁽⁴²⁾. Definimos então uma função de Mayer

$$f_{ij}^{\nu\mu} = e^{-\beta u_{ij}^{\nu\mu}} - 1 \quad (\text{a.1.2})$$

com a qual

$$Q(T, V \{N_\mu\}) = \int \prod_i d^3 \vec{r}_i \prod_{ij} (1 + f_{ij}^{\nu\mu}) \quad (\text{a.1.3}),$$

onde $j < i$ na produtória. Temos

$$\prod_{ij} (f_{ij}^{\nu\mu} + 1) = 1 + \sum_{ij} f_{ij}^{\nu\mu} + \sum_{ijkl} f_{ij}^{\nu\mu} f_{kl}^{\nu\mu} + \dots \quad (\text{a.1.4}).$$

Truncando a 1.4 no segundo termo, temos a 1.3 na forma

$$\begin{aligned}
 Q(T, V \{N_\mu\}) &\approx \int \prod_i d^3 \vec{r}_i \left(1 + \sum_{ij} f_{ij}^{\nu\mu} \right) \\
 &\approx V^N + \int \prod_i d^3 \vec{r}_i \left(\sum_{ij} f_{ij}^{\nu\mu} \right) \quad (\text{a.1.5}).
 \end{aligned}$$

A integral que devemos analisar em (a.1.5) é

$$\int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 d^3 \vec{r}_3 \dots (f_{12}^{v_1 v_2} + f_{13}^{v_1 v_3} + \dots),$$

onde v_1 é o índice direcional do bastão 1, v_2 o do bastão 2 e assim por diante. Naturalmente, essa integral é a soma

$$V^{N-2} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 f_{12}^{v_1 v_2} + V^{N-2} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_3 f_{13}^{v_1 v_3} + \dots \quad (\text{a.1.6}),$$

possuindo $N(N-1)/2$ termos. Observamos agora que podemos colecionar, na soma, os termos cujos índices direcionais estejam na mesma ordem. Isso ocorre porque, dado que $f_{ij}^{v\mu}$ só depende de $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e do par μv ,

$$\int d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{r}_j f_{ij}^{v\mu} = \int d^3 \vec{r}_k d^3 \vec{r}_l f_{kl}^{v\mu} \quad (\text{a.1.7}),$$

onde os objetos i e l tem direção dada pelo mesmo v , com j e l direcionados pelo índice μ . Para cada par v, μ , haverá $N_v N_\mu$ integrais idênticas, e por isso a.1.6 fica, com soma sobre índices v e μ repetidos,

$$\sum_{\mu v} \frac{N_v N_\mu}{2} V^{N-2} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 f_{12}^{v\mu} \quad (\text{a.1.8}),$$

onde o par $i = 1, j = 2$ representa um par típico, dada a irrelevância, observada na equação a.1.7, dos índices i e j . A equação a.1.8 é a integral que procuramos em a.1.5, e então

$$Q(T, V \{N_\mu\}) \approx V^N \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{\mu v} \frac{N_v N_\mu}{V^2} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 f_{12}^{v\mu} \right) \quad (\text{a.1.9}).$$

A integral em a.1.9 pode ainda ser colocada de forma mais conveniente, porque $f_{12}^{v\mu}$, na sua dependência espacial, só varia com $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Passamos para as novas variáveis $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, e como $\partial(\vec{r}_1, \vec{r}_2)/\partial(\vec{r}_1, \vec{r}_{12}) = 1$ teremos, integrando para os $\vec{r}_1$,

$$Q(T, V \{N_\mu\}) \approx V^N \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \frac{N_\nu N_\mu}{V} \int d^3 \vec{r}_{12} f_{12}^{\nu\mu} \right) \quad (\text{a.1.10}).$$

Tendo em vista a.1.1 e a.1.10, temos uma energia livre funcional

$$\Phi(T, V \{N_\mu\}) = -K_B T \ln Z(T, V, \{N_\mu\})$$

$$\begin{aligned} &\approx \Phi_0 + K_B T \sum_\mu N_\mu \ln \left(\frac{N_\mu}{V} \right) \\ &\quad - K_B T \ln \left(1 + \sum_{\mu\nu} \frac{N_\nu N_\mu}{2V} \int d^3 \vec{r}_{12} f_{12}^{\nu\mu} \right) \quad (\text{a.1.11}) \end{aligned}$$

com Φ_0 sendo uma constante, que é deduzida considerando-se $N = \sum_\mu N_\mu$ em a.1.10. Fazemos agora em a.1.11 a suposição de que o argumento do logaritmo é pouco diferente da unidade, com o que temos, truncando a expansão do logaritmo,

$$\begin{aligned} \Phi(T, V, \{N_\mu\}) &\approx \frac{1}{N} [\Phi(T, V, \{N_\mu\}) - \Phi_0] \\ &\quad - K_B T \sum_\mu f_\mu \ln(\rho f_\mu) - \frac{K_B T \rho}{2} \sum_{\mu\nu} f_\mu f_\nu B_{\mu\nu} \quad (\text{a.1.12}), \end{aligned}$$

onde

$\rho \equiv N/V =$ densidade, $f_\mu = N_\mu/N =$ porcentagem de objeto na direção μ e

$$B_{\mu\nu} = \int d^3 \vec{r}_{12} f_{12}^{\mu\nu}.$$

Para calcular $B_{\mu\nu}$, vamos imaginar que nossos bastões são cilindros de secção πr^2 e comprimento l . Observemos agora que, por (a.1.2),

$$\begin{aligned} f_{12}^{\mu\nu} &= 0 \text{ para bastões afastados} \\ &= -1 \text{ para bastões em contato,} \end{aligned}$$

o que implica

$$B_{\mu\nu} = - \left(\int d^3 \vec{r}_{12} \right) \text{ no contato 1-2.}$$

Em outras palavras, $B_{\mu\nu}$ é o negativo do volume gerado por $\vec{r}_{12}$ no contato entre os objetos. Desde que estamos trabalhando com uma discretização direcional desde o início, só pode haver contato entre os objetos 1 e 2 de forma a que eles fiquem perpendiculares ($\mu \neq \nu$), ou paralelos ($\mu = \nu$). Então

$$B_{11} = B_{22} = B_{33} = -8\pi l r^2$$

$$\text{e } B_{12} = B_{21} = B_{13} = B_{31} = B_{23} = B_{32} = -4(2r + l)^2 r \quad (\text{a.1.13}).$$

Substituindo em a.1.12, temos, explicitamente

$$\varphi(T, V, \{N_\mu\}) \approx K_B T [f_1 \ln(\rho f_1) + f_2 \ln(\rho f_2) + f_3 \ln(\rho f_3)]$$

$$+ 4r(2r + l)^2 K_B T \rho \left[(f_1^2 + f_2^2 + f_3^2) \frac{2\pi r l}{(2r + l)^2} + (f_1 f_2 + f_1 f_3 + f_2 f_3) \right]$$

(a.1.14)

É conveniente tomar o limite $r/l \rightarrow 0$ que é o limite de bastões de comprimento infinito, seguindo o caminho de Onsager. Com isso, $2\pi r l / (2r + l)^2 \rightarrow 0$. Além disso, devemos levar em conta que $f_1 + f_2 + f_3 = 1$. Se nos limitarmos à procura por soluções uniaxiais na minimização de φ , poderemos fazer $f_1 = f_2$. Finalmente, podemos definir o parâmetro de ordem pela quantidade

$$S = \frac{1}{2}(3f_3 - 1) \quad (\text{a.1.15}),$$

que se anula na fase isotrópica ($f_3 = 1/3$) e se iguala à unidade na fase totalmente nemática ($f_3 = 1$). Com isso, teremos a.1.14 na forma

$$\varphi(T, V, S) \approx$$

$$f_0(T, \rho) + \frac{K_B T}{3} [2(1 - S) \ln(1 - S) + (2S + 1) \ln(2S + 1) - \nu_0 \rho S^2]$$

(a.1.16),

sendo $v_0 = 4r(2r + 1)^2$, onde f_0 é uma função de T e p . S faz as vezes de $\{N_\mu\}$, e a condição de extremo de $\phi(T, V, S)$ nos dá a equação

$$S = \frac{1}{\rho v_0} \ln \left(\frac{1 + 2S}{1 - S} \right) \quad (\text{a.1.17}),$$

que deve ser encarada como uma equação de auto consistência para S , cujas soluções são funções $S(p)$.

Analizando as equações a.1.17 e a.1.16, verifica-se que não há soluções com $S \neq 0$ a menos que $\rho v_0 > 8/3$. A transição é descontínua, uma vez que com $\rho v_0 = 4 \ln 2$ há uma solução $S \neq 0$ produzindo o mesmo valor de ϕ dado por $S = 0$.

A discussão que fizemos põe em relevo o fato de que a teoria de Onsager prevê transições de fase devidas apenas a variações na densidade do sistema.

A.1.2 Teoria de Maier e Saupe com discretização direcional. Analogia com a teoria de Onsager

Partimos da interação quadrupolar entre N objetos, de Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = -\frac{3}{4} \lambda^2 \sum_{ij} \left[3(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)^2 - 1 \right] \quad (\text{a.1.18}),$$

que é idêntica à da equação 2.2.3, do capítulo 2, com a diferença de que consideramos agora nossa amostra como sendo monodispersa, com todos os λ_i iguais a λ .

A discretização direcional que consideramos neste apêndice corresponde exatamente à que foi introduzida no capítulo 2. A direção $\mathbf{n}_i$ fica restrita aos vetores $(0,0,1)$, associado a um spin $\sigma_i = 0$, $(0,1,0)$, associado a $\sigma_i = -1$ e

(1,0,0), associado a $\sigma_i = 1$ (equações 2.5.1). A versão de campo médio de a.1.2 se obtém pelo procedimento estabelecido no capítulo 3, seção 3.1, e nos dará

$$\mathcal{H}_{CM} = -\frac{J\lambda^2}{2N} \left(\sum_{i=1,N} \sigma_i \right)^2 - \frac{3J\lambda^2}{2N} \left[\sum_{i=1,N} \left(\sigma_i^2 - \frac{2}{3} \right) \right]^2 \quad (\text{a.1.19}),$$

com $J = (9/8)N_v$, sendo N_v número de objetos vizinhos a um objeto dado.

Calcularemos a função de partição para $\mathcal{H}_{CM}$ acima. Então, sendo f_1, f_2 e f_3 percentagem de objetos com eixos nas três direções espaciais, teremos,

$$\begin{aligned} Z(T, N, f_1, f_2, f_3) &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_{CM}} \\ &= \exp \left\{ \frac{\beta J \lambda^2}{2N} \left(\sum_{i=1,N} \sigma_i \right)^2 + \frac{3\beta J \lambda^2}{2N} \left[\sum_{i=1,N} \left(\sigma_i^2 - \frac{2}{3} \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{a.1.20}), \end{aligned}$$

onde a soma para os conjuntos de spin $\{\sigma_i\}$ se estende a estados com $\sum \sigma_i$ e $\sum \sigma_i^2$ fixos. em analogia com as equações 2.5.3 e 2.5.4, dizemos também que a soma sobre $\{\sigma_i\}$ se estende a estados com

$$S = 1 - \frac{3}{2} \frac{1}{N} \sum \sigma_i^2 \quad (\text{a.1.21})$$

$$e \ q = \frac{1}{N} \sum \sigma_i \quad (\text{a.1.22})$$

fixos, onde a.1.21 e a.1.22 definem respectivamente os parâmetros de ordem nemática e de ordem biaxial (capítulo 2).

Um conjunto de estados com S e q fixos tem N_+ spins +1, N_0 spins 0 e N_- spins -1. Por isso, substituindo a.1.21 e a.1.22 em a.1.20 teremos

$$Z(T, S, q) = e^{\frac{\beta \mathcal{N}^2 N q^2}{2} + \frac{3\beta \mathcal{N}^2 N S^2}{2}} \frac{N!}{N_+! N_0! N_-!} \quad (\text{a.1.23}),$$

onde S e q representam agora f_1, f_2 , e f_3 . Temos agora, de a.1.21 e a.1.22.

$$S = 1 - \frac{3}{2} \frac{1}{N} (N_+ + N_-) \quad (\text{a.1.24})$$

$$e \, q = \frac{1}{N} (N_+ - N_-) \quad (\text{a.1.25}).$$

Estaremos procurando estados uniaxiais, e por isso fazemos $q = 0$.

Usando então a.1.24 e a.1.25, temos

$$Z(T, S, q = 0) = \exp\left(\frac{3\beta \mathcal{N}^2}{2} N S^2\right) \frac{N!}{\left[\frac{N}{3}(1+2S)\right]! \left\{\left[\frac{N}{3}(1-S)\right]!\right\}^2} \quad (\text{a.1.26})$$

No limite $N \rightarrow \infty$ teremos

$$\begin{aligned} \varphi_{MS}(T, S) &= -\frac{K_B T}{N} \ln Z(T, V, S, q = 0) \\ &= f_0(T) + \frac{K_B T}{3} \left[(1+2S) \ln(1+2S) + 2(1-S) \ln(1-S) - \frac{9\mathcal{N}^2}{2K_B T} S^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{a.1.27}).$$

Os estados que pode alcançar o sistema correspondem a mínimos, em S , de $g(T, h, S) = \varphi_{MS}(T, S) - hS$, sendo h um parâmetro relacionado a um campo externo. Por exemplo, se o campo externo é um campo magnético $\vec{H}$, $h = (1/3)\chi_a \vec{H}^2$, sendo χ_a = anisotropia da susceptibilidade diamagnética = $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{\parallel}$ é a susceptibilidade ao longo do eixo de simetria do objeto e $\chi_{\perp}$ sua susceptibilidade ao longo de um eixo perpendicular a esse eixo de simetria⁽⁴⁾. Se o campo externo é nulo, então, os estados do sistema corresponderão a mínimos de $\varphi_{MS}(T, S)$.

Podemos agora observar a analogia entre as teorias de Onsager e Maier e Saupe verificando que a.1.16 e a.1.27 são formalmente idênticas, com a diferença que no caso Maier-Saupe há uma temperatura de transição, definida por

$$K_B T_t = \frac{9}{16 \ln 2} \mathcal{N}^2.$$

Apêndice 2

Momento de quadrupolo eletrostático de um cilindro neutro com uma distribuição de carga sobre a superfície

As componentes do tensor de quadrupolo $\lambda_{\alpha\beta}$ são, por definição ⁽⁵⁶⁾,

$$\lambda_{\alpha\beta} = \int \rho dv (3x_{\alpha}x_{\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta}) \quad (\text{a.2.1}),$$

sendo ρ a densidade de carga, x_{α} a componente α do vetor posição da carga elementar contida em dv e $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$. Sempre é possível encontrar um sistema cartesiano onde o tensor de quadrupolo é diagonal. Se o objeto em questão tiver simetria cilíndrica, esse sistema tem como eixos o eixo de simetria do cilindro e dois eixos perpendiculares ao de simetria. Nesse caso, a única componente independente será, por a.2.1,

$$\lambda = \lambda_{zz} = \int \rho dv (3z^2 - r^2) \quad (\text{a.2.2}).$$

Vamos agora considerar um cilindro de altura H e diâmetro $D = 2R$. O centro desse cilindro será o centro do sistema de referência. A densidade superficial de cargas do cilindro, σ , será fixa, de forma que a densidade volumétrica é

$$\rho = \sigma\delta(r - R) + \sigma\left[\delta\left(z - \frac{H}{2}\right) + \delta\left(z + \frac{H}{2}\right)\right] \quad (\text{a.2.3}),$$

onde foram consideradas coordenadas cilíndricas. Jogando a.2.3 em a.2.2, teremos

$$\lambda = \frac{\pi\sigma R}{3} (H^3 + 3RH^2 - 6HR^2 - 3R^3) \quad (\text{a.2.4}).$$

A carga do sistema é

$$Q = \int \rho dv = 2\pi R^2 \sigma + 2\pi RH \sigma \Rightarrow \sigma = \frac{Q}{2\pi(R^2 + RH)} \quad (\text{a.2.5}),$$

e considerando, por definição, $v = H/D$, temos (a.2.4) na forma

$$\lambda = \frac{D^2 Q}{6} \left[(v^2 - 1) + \frac{v^2 - \frac{1}{2}v + \frac{1}{8}}{v + \frac{1}{2}} \right] \quad (\text{a.2.6})$$

Observa-se que $\lambda = 0$ para $v = v_0 \approx 0.83$. Temos $\lambda > 0$ para $v > v_0$ e $\lambda < 0$ para $v < v_0$. Isso significa que para bastões, com $v > 1$, $\lambda > 0$, enquanto que para discos, com $v < 1$, teremos predominantemente $\lambda < 0$.

Dadas as considerações acima, adotaremos para o nosso quasequadrupolo, ou quadrupolo “efetivo”, uma grandeza λ que é mais simples do que a dada por a.2.6, preservando suas características. Usaremos

$$\lambda = QD^2(v^2 - 1) = Q(H^2 - D^2) \quad (\text{a.2.7}),$$

sendo Q uma constante associada ao objeto. Apesar de a equação a.2.7 ter sido proposta a partir de um modelo de um cilindro carregado, poderíamos ter partido logo de saída de um cilindro neutro, num modelo com dois cilindros, um imerso no outro, com cargas de sinal oposto. O momento de quadrupolo seria então muito semelhante ao dado pela equação a.2.6, particularmente na sua relação com a

anisometria, justificando a adoção da equação a.2.7 como definição do quase-quadrupolo.

Apêndice 3

Energia de interação eletrostática entre dois quadrupolos

Neste apêndice mostramos como uma energia de interação entre objetos, proporcional a $Tr(\Omega_i \Omega_j)$, sendo Ω_i e Ω_j dois tensores de quadropolo efetivos ligados respectivamente aos objetos i e j , aparece quando se imaginam dois quadrupolos eletrostáticos interagindo por via coulombiana. Isso é feito usando-se expansões em multipolos para o potencial gerado por uma distribuição de cargas e para a energia de um sistema de cargas num campo externo⁽⁶⁶⁾.

Vamos primeiramente mostrar os termos da expansão em multipolos de uma distribuição de cargas. O índice i se relaciona a essa distribuição, centrada num ponto O^i . O sistema coordenado considerado é fixo no espaço, e não no objeto. Cada carga dentro dessa distribuição é designada pelo índice I . O potencial eletrostático devido à distribuição é, num ponto P de coordenadas $\vec{R}_0 = P - O^i$,

$$\Phi^i(\vec{R}_0) = \sum_I \frac{e^I}{|\vec{R}_0 - \vec{r}_I|} \quad (\text{a.3.1}),$$

sendo e^I uma carga elementar da distribuição i e $\vec{r}_I$ a posição dessa carga. A expansão em multipolos é uma expansão em potências das componentes dos $\vec{r}_I$. O termo de quadropolo de a.3.1 é

$$\Phi^{(2)i}(\vec{R}_0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_I e^I x_\alpha^I x_\beta^I \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} \left(\frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{a.3.2}),$$

onde designamos por x_α^I a componente α de $\vec{r}_I$ e X_α as componentes de $\vec{R}_0$.
 $|\vec{R}_0| = R_0$.

Sabendo-se que $|\vec{R}_0| \neq 0$, temos

$$\frac{1}{3}(r_I^2) \sum_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} \left(\frac{1}{R_0} \right) = 0 \quad (\text{a.3.3}),$$

onde $r_I^2 = (x_1^I)^2 + (x_2^I)^2 + (x_3^I)^2$, com o que temos

$$\Phi^{(2)i}(\vec{R}_0) = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} \Omega_{\alpha\beta}^i \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} \left(\frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{a.3.5}),$$

tal que

$$\Omega_{\alpha\beta}^i \equiv \sum_I e^I \left[3x_\alpha^I x_\beta^I - \delta_{\alpha\beta} (r_I)^2 \right]$$

= componente $\alpha\beta$ do tensor de quadrupolo da distribuição i (a.3.5).

Vamos agora considerar que um sistema de cargas j , centrado no ponto O^j , está em interação como sistema i , centrado no ponto O^i . $\vec{R}_{0j}$ é a posição de uma carga J , do sistema j , no referencial centrado na distribuição i . A energia de interação eletrostática entre os sistemas i e j é

$$\begin{aligned} U_{ij} &= \sum_J e^J \Phi^i(\vec{R}_{0j}) \\ &= \sum_J e^J \Phi^i(\vec{R}_0 + \vec{r}_j) \quad (\text{a.3.6}), \end{aligned}$$

onde $\vec{R}_0$ é o vetor ligando os centros O^i e O^j das distribuições e $\vec{r}_j$ é a posição da carga J no referencial centrado em O^j . Assumimos que os sistemas cartesianos centrados em i e j são paralelos, e que as cargas e os momentos dipolares de i e j se anulam.

Pode-se expandir a.3.6 em quadrupolos, isto é, em potências das componentes de $\vec{r}_J$. O termo de quadrupolo será

$$U_{ij}^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\gamma\epsilon} \Omega_{\gamma\epsilon}^i \frac{\partial^2 \Phi^i(\vec{R}_0)}{\partial X_\gamma \partial X_\epsilon} \quad (\text{a.3.7}),$$

com $\Omega_{\gamma\epsilon}^i = \sum_J e^J [3x_\gamma^J x_\epsilon^J - (r_J)^2]$.

Para completar o cálculo, inserimos em (a.3.7) o potencial $\Phi^{(2)i}(\vec{R}_0)$, equação a.3.4. Por esse processo, pode-se mostrar que

$$U_{ij}^{(2)} = \frac{1}{6R_0^5} \text{Tr}(\Omega^i \Omega^j) - \frac{5}{3R_0^5} (\Omega^i \hat{l}) \cdot (\Omega^j \hat{l}) + \frac{35}{12R_0^5} [\hat{l} \cdot (\Omega^i \hat{l})][\hat{l} \cdot (\Omega^j \hat{l})] \quad (\text{a.3.8}),$$

sendo $\hat{l} = \vec{R}_0 / |\vec{R}_0|$ e $R_0 = |\vec{R}_0|$. Ω^i e Ω^j são independentes da origem, visto que O^i e O^j se relacionam pela translação do vetor $\vec{R}_0$ ⁽⁶⁶⁾.

Podemos notar que o primeiro termo, a não ser pelo sinal, é do mesmo tipo que utilizamos no modelo deste trabalho. Termos análogos ao segundo e ao terceiro termos em a.3.8 não podem ser responsáveis por fases nemáticas, pois envolvem a direção $\hat{l}$ entre os centros, irrelevante para a definição desse tipo de ordenamento. A dependência com R_0 na interação entre quadrupolos efetivos, que no trabalho original de Maier e Saupe é do tipo R_0^{-6} , é aproximada, neste trabalho, para uma função constante dentro de um determinado alcance que abarca os primeiros vizinhos de um dado objeto.

Apêndice 4

Quadrupolos eletrostáticos de objetos uniaxiais num referencial fixo no espaço e energia de interação quadrupolar entre esses objetos

O objetivo deste apêndice é demonstrar as relações

$$\Omega_{\mu\nu}^i = \frac{\lambda^i}{2} (3n_\mu^i n_\nu^i - \delta_{\mu\nu}) \quad (2.2.2)$$

e

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{n}_i\}, \{\lambda^i\}) = -\frac{3}{4} \sum_{ij} \lambda^i \lambda^j [3(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)^2 - 1] \quad (2.2.3)$$

do capítulo 2.

A equação 2.2.2 relaciona o momento de quadrupolo λ^i , do objeto uniaxial em relação a seu eixo de simetria, com as componentes $\Omega_{\mu\nu}^i$ do tensor de quadrupolo no sistema cartesiano “de laboratório”, fixo no espaço. n_α^i é a componente α do vetor direcional $\mathbf{n}_i$ do objeto.

Vamos, primeiramente, chamar $\Lambda_{\alpha\beta}^i$ as componentes do tensor de quadrupolo no referencial fixo no objeto, em conformidade com o que foi utilizado no capítulo 2. O tensor de quadrupolo, no sistema fixo no espaço é

$$\Omega^i = R \Lambda^i R^T \quad (a.4.1)$$

sendo R a matriz de transformação do sistema fixo no objeto para o fixo no espaço. Temos $R_{\alpha\beta} = n_{\alpha\beta} = \text{cosseno diretor entre o eixo } \alpha \text{ fixo no espaço e o eixo } \beta \text{ fixo no objeto}$. Portanto, por a.4.1,

$$\Omega_{\gamma\epsilon}^i = \sum_{\alpha\beta} n_{\gamma\alpha} n_{\epsilon\beta} \Lambda_{\alpha\beta}^i \quad (\text{a.4.2}).$$

Temos, sendo $\alpha = 3$ o eixo de simetria do objeto i ,

$$\Lambda^i = \begin{pmatrix} -\lambda^i/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda^i/2 & 0 \\ 0 & 0 & +\lambda^i \end{pmatrix},$$

ou, mais compactamente,

$$\Lambda_{\alpha\beta}^i = \left(-\frac{\lambda^i}{2} \delta_{1\beta} - \frac{\lambda^i}{2} \delta_{2\beta} + \lambda^i \delta_{3\beta} \right) \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{a.4.3}).$$

Inserindo a.4.3 em a.4.2, tendo em vista que

$$\sum_{\alpha} n_{\gamma\alpha} n_{\epsilon\alpha} = \delta_{\gamma\epsilon} \quad (\text{a.4.4}),$$

temos

$$\Omega_{\gamma\epsilon}^i = \frac{\lambda^i}{2} (3n_{\gamma 3} n_{\epsilon 3} - \delta_{\gamma\epsilon}) \quad (\text{a.4.5}).$$

Como $n_{\alpha 3} = n_{\alpha}^i$ = componente de $\mathbf{n}_i$ sobre o eixo α do laboratório, a.4.5 é equivalente a 2.2.2.

A equação 2.2.3 se deduz calculando primeiramente a energia de um par de objetos:

$$\begin{aligned} E_{ij} &= -Tr(\Omega^i \Omega^j) \\ &= -\sum_{\mu} (\Omega^i \Omega^j)_{\mu\mu} = -\sum_{\mu\tau} \Omega_{\mu\epsilon}^i \Omega_{\epsilon\mu}^j \end{aligned} \quad (\text{a.4.6}).$$

Agora, em a.4.6, inserimos 2.2.2, e por um cálculo direto, levando em conta que

$$\sum_{\mu} (n_{\mu}^j)^2 = \sum_{\mu} (n_{\mu}^i)^2 = 1, \text{ teremos}$$

$$E_{ij} = -\frac{3}{4} \lambda' \lambda^j \left[3 (n_i \cdot n_j)^2 - 1 \right] \text{ (a.4.7)}$$

e a equação 2.2.3 decorre de a.4.7, pois $\mathcal{H}(\{n_i\}, \{\lambda^i\}) = \sum_{ij} E_{ij}$.

Apêndice 5

Programas-fonte para cálculos numéricos dos diagramas de fase na aproximação de campo médio

a) Linhas críticas fases uniaxiais $\leftrightarrow$ fase biaxial.

Tanto no caso $p(\lambda)$ gaussiana como $p(\lambda)$ delta bimodal, o que fizemos foi resolver as equações para $Q = r/t$ ao longo da linha de transição. Uma vez obtido Q , usamos as expressões para a temperatura crítica em cada caso.

a1) Caso $p(\lambda)$ gaussiana

Em conformidade com a equação 3.3.32, devemos procurar zeros de

$$F(Q) = \frac{Q}{\sqrt{\pi}} \int dz z^2 \frac{e^{-(z-d)^2}}{\frac{1}{2}e^{Qz} + 1} - 2d + \frac{3}{\sqrt{\pi}} \int dz z \frac{e^{-(z-d)^2}}{\frac{1}{2}e^{Qz} + 1} \quad (\text{a.5.1})$$

para um dado $d > 0$. Isso foi feito pelo método de Newton-Raphson com bissecções (subrotina `rtsafe`⁽⁵⁴⁾). Encontrado $Q > 0$ tal que $F(Q) = 0$, calculamos a temperatura crítica t (equação 3.3.30):

$$t = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int dz z^2 \frac{e^{-(z-d)^2}}{\frac{1}{2}e^{Qz} + 1} \quad (\text{a.5.2}).$$

As integrais são calculadas pelo método de Simpson com aproximações sucessivas (subrotinas `trapzd` e `qsimp`⁽⁵⁴⁾). Nesse método, a N -ésima aproxi-

mação de uma integral é $(4/3)S_{2N} - (1/3)S_N$, sendo S_N a N -ésima aproximação da integral pelo método trapezoidal.

No método de Newton, a n -ésima iteração para a raiz de $F(Q)$, Q_n , se relaciona com Q_{n-1} na forma

$$Q_n = Q_{n-1} - \frac{F(Q_{n-1})}{\frac{dF(Q_{n-1})}{dQ}} \quad (\text{a.5.3}),$$

razão pela qual o programa calcula 4 integrais. Definindo

$$\phi(Q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e - (z+d)^2}{\frac{1}{2}e^{Qz} + 1} \quad \text{e} \quad \phi'(Q) = \frac{2}{z} \frac{d\phi}{dQ} \quad (\text{a.5.4}),$$

e

$$I_1 = \int z^2 \phi dz, I_2 = \int z \phi dz, I_3 = \int z^2 \phi' dz \quad \text{e} \quad I_4 = \int z^3 \phi' dz \quad (\text{a.5.5}),$$

a.5.1 e a.5.2 ficam

$$F(Q) = F = QI_1 + 3I_2 - 2d \quad (\text{a.5.6}) \quad \text{e} \quad t = I_1 \quad (\text{a.5.7})$$

Definimos também DF por

$$\frac{dF}{dQ} = DF = I_1 - \frac{Q}{2}I_4 - \frac{3}{2}I_3 \quad (\text{a.5.8}).$$

O programa principal se chama LCRIT, e corresponde a uma versão adaptada da subrotina *rtsafe*⁽⁵⁴⁾. No programa, o par t, d é trocado por T, DS . I_1, I_2, I_3 e I_4 , são $I1, I2, I3, I4$. F e DF mantêm os mesmos símbolos usados acima. As variáveis $X1$ e $X2$ definem um intervalo inicial para a procura das raízes de $F(Q)$, e uma bissecção no intervalo é realizada sempre que o método de Newton leva a solução para fora do intervalo ou quando o tamanho desse intervalo não diminui. A e B são os limites de interação usados, e S é uma variável onde guar-

dam-se temporariamente as integrais. TB e TL são as temperaturas críticas para baixas temperaturas (equações 3.3.22) e temperaturas próximas às de Landau (3.3.33), calculadas para comparações. O nome do programa-fonte é dtcritg.for.

```

SUBROUTINE TRAPZD(A,B,S,N,K,Q,D)
  INTEGER N,K
  REAL*8 A,B,S,Q,D
  INTEGER IT,J
  REAL*8 DEL,SUM,TNM,X,RPI
  COMMON /PI/RPI
  IF (N.EQ.1) THEN
    IF (K.EQ.1) THEN
      S=0.5D0*(B-A)*(((A**2)/(RPI))*DEXP(-(A-D)**2)/
*      (((DEXP(Q*A))/2.0D0)+1.0D0))+((B**2)/(RPI))*DEXP(-(
*      B-D)**2)/(((DEXP(Q*B))/2.0D0)+1.0D0))
      ENDIF
    IF (K.EQ.2) THEN
      S=0.5D0*(B-A)*(((A/(RPI))*DEXP(-(A-D)**2)/(((DEXP
*      (Q*A))/2.0D0)+1.0D0))+((B/(RPI))*DEXP(-(B-D)**2)/(((
*      DEXP(Q*B))/2.0D0)+1.0D0))
      ENDIF
    IF (K.EQ.3) THEN
      S=0.5D0*(B-A)*(((A**2)/(RPI))*DEXP(-(A-D)**2)*
*      DEXP(Q*A)/(((DEXP(Q*A))/2.0D0)
*      +1.0D0)**2))+((B**2)/
*      (RPI))*DEXP(-(B-D)**2)*DEXP(Q*B)/(((DEXP(Q*B))/
*      2.0D0)+1.0D0)**2))
      ENDIF
    IF (K.EQ.4) THEN
      S=0.5D0*(B-A)*(((A**3)/(RPI))*DEXP(-(A-D)**2)*
*      DEXP(Q*A)/(((DEXP(Q*A))/2.0D0)
*      +1.0D0)**2))+((B**3)/
*      (RPI))*DEXP(-(B-D)**2)*DEXP(Q*B)/(((DEXP(Q*B))/
*      2.0D0)+1.0D0)**2))
      ENDIF
  ELSE
    IT=2*(N-2)
    TNM=1.0D0*IT
    DEL=(B-A)/TNM

```

```

X=A+0.5D0*DEL
SUM=0.
DO 10 J=1,IT
  IF (K.EQ.1) THEN
    SUM=SUM+((X**2)/(RPI))*DEXP(-(X-D)**2)/(((DEXP(Q*X))
*      /2.0D0)+1.0D0)
    ENDIF
  IF (K.EQ.2) THEN
    SUM=SUM+(X/(RPI))*DEXP(-(X-D)**2)/(((DEXP(Q*X))/2.0D0)+1.0D0)
    ENDIF
  IF (K.EQ.3) THEN
    SUM=SUM+((X**2)/(RPI))*DEXP(-(X-D)**2)*DEXP(Q*X)/(((DEXP
*      (Q*X))/2.0D0)+1.0D0)**2)
    ENDIF
  IF (K.EQ.4) THEN
    SUM=SUM+((X**3)/(RPI))*DEXP(-(X-D)**2)*DEXP(Q*X)/(((DEXP
*      (Q*X))/2.0D0)+1.0D0)**2)
    ENDIF
  X=X+DEL
10  CONTINUE
    S=0.5D0*(S+(B-A)*SUM/TNM)
ENDIF
RETURN
END
SUBROUTINE QSIMP(A,B,S,K,Q,D)
INTEGER JMAX,K
REAL*8 A,B,S,EPS,Q,D,ST,OST,OS,RPI
PARAMETER (EPS=1.0D-10, JMAX=20)
COMMON /PI/RPI
OST=-1.0D30
OS= -1.0D30
ST=0.0D0
DO 11 J=1,JMAX
  CALL TRAPZD(A,B,ST,J,K,Q,D)
  S=(4.0D0*ST-OST)/3.0D0
  IF (DABS(S-OS).LT.EPS*DABS(OS)) RETURN
  OS=S
  OST=ST
11  CONTINUE
  PAUSE 'Muitos Passos.'
END

```



```

PROGRAM LCRIT
INTEGER MAXIT, L, K, J
REAL*8 RTSAFE, SWAP, X1, X2, XACC, Q, D, A, B, I1, I2, I3, I4, S
REAL*8 DF, DX, DXOLD, F, FH, FL, TEMP, XH, XL, RPI
REAL TB, T, TL, QS, DS
COMMON /PI/RPI
RPI=1.7724538509055160D0
MAXIT=500
XACC=1.0D-10
A=-15.0D0
B=15.0D0
OPEN(UNIT=4, FILE='TESTEGL', STATUS='NEW')
DO 17 L=1, 20
D=0.00001D0+(L-1)*0.00009999D0/99.D0
X2=0.2D0
X1=1.0D-5
S=0.0D0
Q=X1
K=1
CALL QSIMP(A, B, S, K, Q, D)
I1=S
K=2
CALL QSIMP(A, B, S, K, Q, D)
I2=S
FL=X1*I1+3.0D0*I2-2.0D0*D
Q=X2
K=1
CALL QSIMP(A, B, S, K, Q, D)
I1=S
K=2
CALL QSIMP(A, B, S, K, Q, D)
I2=S
FH=X2*I1+3.0D0*I2-2.0D0*D
IF(FL*FH.GE.0.0D0) PAUSE 'A RAIZ DEVE ESTAR NO INTERVALO'
IF(FL.LT.0.0D0) THEN
    XL=X1
    XH=X2
ELSE
    XH=X1
    XL=X2
    SWAP=FL

```

```

      FL=FH
      FH=SWAP
    ENDIF
    RTSAFE=0.5D0*(X1+X2)
    DXOLD=DABS(X2-X1)
    DX=DXOLD
    Q=RTSAFE
    DO 13 K=1,4
      CALL QSIMP(A,B,S,K,Q,D)
      IF (K.EQ.1) I1=S
      IF (K.EQ.2) I2=S
      IF (K.EQ.3) I3=S
      IF (K.EQ.4) I4=S
13    CONTINUE
      F=Q*I1+3.0D0*I2-2.0D0*D
      DF=I1-(3.0D0/2.0D0)*I3-I4*Q/2.0D0
      DO 15 J=1,MAXIT
        IF(( (RTSAFE-XH)*DF-F)*( (RTSAFE-XL)*DF-F).GE.0.D0
        *   .OR. DABS(2.0D0*F).GT.DABS(DXOLD*DF) ) THEN
          DXOLD=DX
          DX=0.5D0*(XH-XL)
          RTSAFE=XL+DX
          IF (XL.EQ.RTSAFE) THEN
            GOTO 16
          ENDIF
        ELSE
          DXOLD=DX
          DX=F/DF
          TEMP=RTSAFE
          RTSAFE=RTSAFE-DX
          IF (TEMP.EQ.RTSAFE) THEN
            GOTO 16
          ENDIF
        ENDIF
      IF (DABS(DX).LT.XACC) THEN
        GOTO 16
      ENDIF
      Q=RTSAFE
      DO 14 k=1,4
        CALL QSIMP(A,B,S,K,Q,D)
        If (K.EQ.1) I1=S

```

```

                IF (K.EQ.2)  I2=S
                IF (K.EQ.3)  I3=S
                If (K.EQ.4)  I4=S
14      CONTINUE
          F=Q*I1+3.0D0*I2-2.0D0*D
          DF=I1-(3.0D0/2.0D0)*I3-I4*Q/2.0D0
          IF (F.LT.0.D0) THEN
            XL=RTSAFE
            FL=F
          ELSE
            XH=RTSAFE
            FH=F
          ENDIF
15      CONTINUE
          PAUSE 'RTSAFE EXEDE'
16      K=1
          CALL QSIMP(A,B,S,K,Q,D)
          T=S
          QS=Q
          DS=D
          TL=(1.0D0/3.0D0)-((9.0D0)**(2.0D0/3.0D0))*
*          (D**(2.0D0/3.0D0))/9.0D0
          TB=0.5*(.5+DS**2)*(1-ERF(DS))-
*          (.5*DS*EXP(-DS**2))/SQRT(3.141593)
          WRITE(4,*) DS,T,TL
          write(*,*) DS,T,TL
17      CONTINUE
          STOP
          END

```

a2) caso $p(\lambda)$ delta bimodal

os mesmos métodos do cso gaussiano foram utilizados. Neste caso porém I_1, I_2, I_3 e I_4 não são integrais. Temos, sendo

$$F_1 = 1 + \frac{d}{\sqrt{2}}, F_2 = 1 - \frac{d}{\sqrt{2}}, F_3 = 1 + \frac{1}{2} e^{\varrho\left(d+\frac{1}{\sqrt{2}}\right)}, F_4 = 1 + \frac{1}{2} e^{\varrho\left(d-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)} \quad (\text{a.5.9}),$$

$$I_1 = \frac{1}{2} \frac{F_1^2}{F_3} + \frac{1}{2} \frac{F_2^2}{F_4},$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \frac{F_1}{F_3} + \frac{1}{2} \frac{F_2}{F_4},$$

$$I_3 = \frac{F_1^2}{F_3^2} (F_3 - 1) + \frac{F_2^2}{F_4^2} (F_4 - 1),$$

$$I_4 = \frac{F_1^3}{F_3^2} (F_3 - 1) + \frac{F_2^3}{F_4^2} (F_4 - 1) \quad (\text{a.5.10}).$$

As equações para $F(Q)$ e a temperatura crítica são as mesmas do caso gaussiano (a.5.6 e a.5.7), com os valores de I_1, I_2, I_3 e I_4 dados por a.5.10.

As linhas críticas para baixas temperaturas e para temperaturas próximas à de Landau, colocadas nas variáveis TL e TB, são dadas agora pelas equações 3.4.21 e 3.4.23. Segue-se o programa-fonte qtcritd.for, que realiza o algoritmo.

```

PROGRAM LCRITD
INTEGER MAXIT, L, J
REAL*16 RTSAFE, SWAP, X1, X2, XACC, Q, D, I1, I2, I3, I4
REAL*16 DF, DX, DXOLD, F, FH, FL, TEMP, XH, XL, D1, D2
REAL T, DS, QS, A4, TB
MAXIT=500
XACC=1.0Q-10
OPEN (UNIT=4, FILE='QLINHADTB', STATUS='NEW')
DO 17 L=1, 60
D=0.0001Q0+(L-1)*0.9999Q0/99.Q0
D1=D+(1.0Q0/QSQRT(2.0Q0))
D2=D-(1.0Q0/QSQRT(2.0Q0))
X2=500.0Q0
X1=1.0Q-1
Q=X1
I1=((0.5Q0*(D1**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*(D2**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))

```

```

I2=((0.5Q0*D1)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*D2)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
FL=X1*I1+3.0Q0*I2-2.0Q0*D
Q=X2
I1=((0.5Q0*(D1**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*(D2**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
I2=((0.5Q0*D1)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*D2)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
FH=X2*I1+3.0Q0*I2-2.0Q0*D
IF(FL*FH.GE.0.0Q0) PAUSE 'A RAIZ DEVE ESTAR NO INTERVALO'
IF(FL.LT.0.0Q0) THEN
    XL=X1
    XH=X2
ELSE
    XH=X1
    XL=X2
    SWAP=FL
    FL=FH
    FH=SWAP
ENDIF
RTSAFE=0.5Q0*(X1+X2)
DXOLD=QABS(X2-X1)
DX=DXOLD
Q=RTSAFE
I1=((0.5Q0*(D1**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*(D2**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
I2=((0.5Q0*D1)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*D2)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
I3=((0.5Q0*(D1**2)*QEXP(Q*D1))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1))**2)+
* ((0.5Q0*(D2**2)*QEXP(Q*D2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2))**2)
I4=((0.5Q0*(D1**3)*QEXP(Q*D1))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1))**2)+
* ((0.5Q0*(D2**3)*QEXP(Q*D2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2))**2)

F=Q*I1+3.0Q0*I2-2.0Q0*D
DF=I1-(3.0Q0/2.0Q0)*I3-I4*Q/2.0Q0
DO 15 J=1,MAXIT
    IF(((RTSAFE-XH)*DF-F)*((RTSAFE-XL)*DF-F).GE.0.0Q0
    * .OR. QABS(2.0Q0*F).GT.QABS(DXOLD*DF) ) THEN
        DXOLD=DX
        DX=0.5Q0*(XH-XL)
        RTSAFE=XL+DX

```

```

      IF (XL.EQ.RTSAFE) THEN
          GOTO 16

      ENDIF
ELSE
      DXOLD=DX
      DX=F/DF
      TEMP=RTSAFE
      RTSAFE=RTSAFE-DX
      IF (TEMP.EQ.RTSAFE) THEN
          GOTO 16

      ENDIF
ENDIF
IF (QABS (DX) .LT.XACC) THEN
      GOTO 16

ENDIF
Q=RTSAFE
I1=((0.5Q0*(D1**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*(D2**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
I2=((0.5Q0*D1)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*D2)/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
I3=((0.5Q0*(D1**2)*QEXP(Q*D1))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1))**2)+
* ((0.5Q0*(D2**2)*QEXP(Q*D2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2))**2)
I4=((0.5Q0*(D1**3)*QEXP(Q*D1))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1))**2)+
* ((0.5Q0*(D2**3)*QEXP(Q*D2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2))**2)
F=Q*I1+3.0Q0*I2-2.0Q0*D
DF=I1-(3.0Q0/2.0Q0)*I3-I4*Q/2.0Q00
IF (F.LT.0.Q0) THEN
      XL=RTSAFE
      FL=F
ELSE
      XH=RTSAFE
      FH=F
ENDIF
15  CONTINUE
      PAUSE 'RTSAFE EXEDE'
16  T=((0.5Q0*(D1**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D1)))+
* ((0.5Q0*(D2**2))/(1.0Q0+0.5Q0*QEXP(Q*D2)))
      QS=Q
      DS=D
      TB=0.5Q0*(D2)**2
      A4=2.0Q0*QEXP(-Q*D1)*(D1**4)*(-(1.0Q0/3.0Q0)+2.0Q0*QEXP(-Q*D1)

```

```

*      / (1.0Q0+2.0Q0*QEXP(-Q*D1)) / (1.0Q0+2.0Q0*QEXP(-Q*D1)) +
*      2.0Q0*QEXP(-Q*D2) * (D2**4) * (- (1.0Q0/3.0Q0)+2.0Q0*QEXP(-Q*D2)
*      / (1.0Q0+2.0Q0*QEXP(-Q*D2)) / (1.0Q0+2.0Q0*QEXP(-Q*D2))
WRITE(4,*) DS,T,TB
write(*,*) DS,T,TB
17  CONTINUE
STOP
END

```

b) Linha de coexistência fase nemática $\leftrightarrow$ fase isotrópica.

Uma vez que o funcionamento do algoritmo está detalhado no capítulo 3, passamos à apresentação dos programas-fonte. As variáveis mais importantes são TT e DS, que são equivalentes a t e d na transição, chamados de tt e d no capítulo 3 (fig.3.1). TA e TB são as temperaturas t_A e t_B , definindo um intervalo onde há mudança de sinal de $\tilde{g}(t,d)$ (equação 3.3.34). Utilizamos adaptações das subrotinas rtbis, rtnewt (aqui chamada de Newton), qsimp e trapzd⁽⁵⁴⁾.

b1) Caso $p(\lambda)$ gaussiano (arquivo dlcoexg.for)

```

PROGRAM LCOEX
INTEGER M
REAL*8 XACC,D,TA,TB,X1,X2,R1
REAL*8 A,B,TO,TTR,RTBIS
REAL*4 TT,DS
A=-10.0D0
B=10.0D0
XACC=1.0D-8
R1=3.5D0
OPEN(UNIT=4,FILE='DLCOEXT',STATUS='NEW')
DO 10 M=96,100
  TTR=0.0D0
  D=0.0001D0+(M-1)*0.9999D0/99
  TA=0.3333333333333333D0
  TO=2.3333333333333333D0

```

```

        TB=0.0D0
        CALL INTERVALO(TA, TB, TO, D, A, B, XACC, R1)
C      write (*,*) TA, TB
        X1=TA
        X2=TB
        TTR=RTBIS(X1, X2, XACC, A, B, R1, D)
        DS=D
        TT=TTR
        WRITE(4,*) DS, TT
        write(*,*) DS, TT
10     CONTINUE
        STOP
        END
        SUBROUTINE INTERVALO(TA, TB, TO, D, A, B, XACC, R1)
        REAL*8 TB, D, NEWT
        REAL*8 TA, TO, A, B, R1, T, XACC, R, S, P
        INTEGER K, LL, LP, EST
        REAL*8 G, PI
        COMMON/PI/PI
        PI=3.141592653589793238D0
        T=TA
        EST=0
        NEWT=0.0D0
        CALL NEWTON(NEWT, R1, T, D, XACC, A, B, EST)
        R=NEWT
        IF(EST.NE.0) PAUSE 'ALGO ESTA ERRADO COM TA'
        IF (R.EQ.0.0D0) PAUSE 'R E ZERO EM TA?'
        K=3
        S=0.0D00
        CALL QSIMP(A, B, S, T, D, R, XACC, K)
        G=-(S*T/DSQRT(PI))+(((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)
        * -( (2.0D0*(D**2))/3.0D0)+T*DLOG(3.0D0)
C      write (*,*) G
        IF(G.GT.0.0D0) PAUSE 'FASE NEMATICA INSTAVEL EM TA?'
        T=TO
        CALL NEWTON(NEWT, R1, T, D, XACC, A, B, EST)
        R=NEWT
        IF (EST.NE.0) PAUSE 'ALGO ESTA ERRADO COM TO'
        IF (DABS(R).LT.1.0D-10) R=0.0D0
        IF(R.NE.0.0D0) PAUSE 'PROCURE TO NA ISOTROPICA'
        DO 11 LL=1, 50

```



```

P=(TO-TA)/(100*LL*1.0D0)
T=TA
DO 12 LP=1,100*LL
    TB=T
    EST=0
    CALL NEWTON(NEWT,R1,T,D,XACC,A,B,EST)
    R=NEWT
    IF(EST.NE.0) THEN
        T=T+P
        GOTO 12
    ENDIF
    IF (R.LT.1.0D-10) R=0.0D0
    k=3
    CALL QSIMP(A,B,S,T,D,R,XACC,K)
    G=-(S*T/DSQRT(PI))+
*      ((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)-((2.0D0*(D**2))/3.0D0
*      )+T*DLOG(3.0D0)
C      write(*,*) G,TB,R
    IF((G.GT.0.0D0).AND.(R.GT.0.0D0)) RETURN
    IF(R.EQ.0.0D0) THEN
        TO=T+2.0D0*P
        TA=T-2.0D0*P
        GOTO 11
    ENDIF
    T=T+P
12      CONTINUE
11      CONTINUE
    PAUSE 'NAO SE ENCONTROU TB'
    END
    SUBROUTINE TRAPZD(A,B,S,T,D,R,K,N)
    REAL*8 A,B,S,T,D,R
    INTEGER K,N
    REAL*8 DEL,SUM,TNM,X
    INTEGER IT,J
    IF (N.EQ.1) THEN
        IF (K.EQ.3) THEN
            S=0.5D0*(B-A)*((DEXP(-(A-D)**2)))*
*      DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*A/T)
*      )+(DEXP(-(B-D)**2))*
*      DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*B/T))
        ENDIF

```

```

      IF (K.EQ.1) THEN
        S=0.5D0*(B-A)*((A*DEXP(-(A-D)**2))/
*      (0.5D0*DEXP(R*A/T)+1.0D0))+
*      (B*DEXP(-(B-D)**2))/(0.5D0*
*      DEXP(R*B/T)+1.0D0))
      ENDIF
      IF (K.EQ.2) THEN
        S=0.5D0*(B-A)*((A**2)*DEXP(-(A-D)**2))
*      *DEXP(R*A/T)/((0.5D0*
*      DEXP(R*A/T)+
*      1.0D0)**2))+((B**2)*DEXP(-(B-D)**2))
*      *DEXP(R*B/T)/((0.5D0*
*      DEXP(R*B/T)+1.0D0)**2))
      ENDIF
      IT=1
    ELSE
      TNM=IT
      DEL=(B-A)/TNM
      X=A+0.5D0*DEL
      SUM=0.0D0
      DO 20 J=1,IT
        IF (K.EQ.3) THEN
          SUM=SUM+(DEXP(-(X-D)**2))*
*          DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*X/T))
        ENDIF
        IF (K.EQ.1) THEN
          SUM=SUM+(X*DEXP(-(X-D)**2))/
*          (0.5D0*DEXP(R*X/T)+1.0D0))
        ENDIF
        IF (K.EQ.2) THEN
          SUM=SUM+((X**2)*DEXP(-(X-D)**2))*
*          DEXP(R*X/T)/((0.5D0*DEXP
*          (R*X/T)+1.0D0)**2))
        ENDIF
        X=X+DEL
      20 CONTINUE
      S=0.5D0*(S+(B-A)*SUM/TNM)
      IT=2*IT
    ENDIF
  RETURN
END

```

```

SUBROUTINE QSIMP (A, B, S, T, D, R, XACC, K)
INTEGER JMAX, K
REAL*8 A, B, S, XACC
INTEGER J
REAL*8 T, D, R
REAL*8 OS, OST, ST
PARAMETER (JMAX=200)
OST=-1.D30
OS= -1.D30
ST=0.0D0
DO 21 J=1, JMAX
    CALL TRAPZD (A, B, ST, T, D, R, K, J)
    S=(4.0D0*ST-OST)/3.
    IF (DABS (S-OS) .LT. XACC*ABS (OS)) RETURN
    OS=S
    OST=ST
21 CONTINUE
PAUSE 'MUITOS PASSOS EM QSIMP.'
END
SUBROUTINE NEWTON (NEWT, X1, T, D, XACC, A, B, EST)
INTEGER MAXIT, K, J, EST
REAL*8 X1, XACC, PI, TEMP, NEWT
REAL*8 T, D, S, A, B, F, DF
COMMON/PI/PI
PARAMETER (MAXIT=400)
NEWT=X1
TEMP=0.0D0
DO 30 J=1, MAXIT
    S=0.0D0
    K=1
    CALL QSIMP (A, B, S, T, D, NEWT, XACC, K)
    F=(S*3.0D0/DSQRT (PI)) +NEWT-2.0D0*D
    K=2
    CALL QSIMP (A, B, S, T, D, NEWT, XACC, K)
    DF=-(3.0D0*S/(2.0D0*T*DSQRT (PI)))+1.0D0
    TEMP=NEWT-(F/DF)
    IF (DABS (TEMP) .GT. X1) THEN
        EST=1
        RETURN
    ENDIF
    IF ((TEMP.EQ.NEWT) .OR. (DABS (TEMP-NEWT) .LT. XACC)) THEN

```

```

        NEWT=TEMP
        RETURN
    ENDIF
    NEWT=TEMP
30    CONTINUE
    PAUSE 'NEWT EXCEDE'
    RETURN
END
REAL*8 FUNCTION RTBIS(X1,X2,XACC,A,B,R1,D)
REAL*8 X1,X2,XACC,PI
REAL*8 F,FMID,DX,XMID,NEWT
INTEGER JMAX,J,K,EST
REAL*8 A,B,D,S,T,R1,R
COMMON/PI/PI
PARAMETER (JMAX=400)
S=0.0D0
T=X2
EST=0
CALL NEWTON(NEWT,R1,T,D,XACC,A,B,EST)
R=NEWT
IF (EST.NE.0) PAUSE 'ISTO NAO PODE OCORRER!!'
K=3
CALL QSIMP(A,B,S,T,D,R,XACC,K)
FMID=-(S*T/DSQRT(PI))+(((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)
*   -((2.0D0*(D**2))/3.0D0)+T*DLOG(3.0D0)
T=X1
CALL NEWTON(NEWT,R1,T,D,XACC,A,B,EST)
R=NEWT
IF (EST.NE.0) PAUSE 'ISTO NAO PODE OCORRER!!'
K=3
CALL QSIMP(A,B,S,T,D,R,XACC,K)
F=-(S*T/DSQRT(PI))+(((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)
*   -((2.0D0*(D**2))/3.0D0)
*   +T*DLOG(3.0D0)
IF(F*FMID.GE.0.0D0) PAUSE 'A RAIZ DEVE ESTAR NO INTERVALO'
IF(F.LT.0.0D0) THEN
    RTBIS=X1
    DX=X2-X1
ELSE
    RTBIS=X2

```

```

        DX=X1-X2
ENDIF
DO 40 J=1, JMAX
    DX=DX*(0.5D0)
    XMID=RTBIS+DX
    T=XMID
    CALL NEWTON(NEWT, R1, T, D, XACC, A, B, EST)
    R=NEWT
    IF (EST.NE.0) PAUSE 'ISTO NAO PODE OCORRER!!'
    K=3
    CALL QSIMP(A, B, S, T, D, R, XACC, K)
    FMID=-(S*T/DSQRT(PI))+((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0
*       -(2.0D0*(D**2))/3.0D0
*       )+T*DLOG(3.0D0)
    IF(FMID.LE.0.0D0) RTBIS=XMID
    IF(DABS(DX).LT.XACC .OR. FMID.EQ.0.0D0) RETURN
40  CONTINUE
    PAUSE 'MUITAS BISSECCOES'
END

```

b2) Caso $p(\lambda)$ delta bimodal (arquivos dlcoexd.for)

```

PROGRAM DLCOEXD
INTEGER M
REAL*8 XACC, D, TA, TB, X1, X2, R1
REAL*8 TO, TTR, RTBIS, D1, D2
REAL*4 TT, DS
XACC=1.0D-8
R1=10.0D0
C  OPEN(UNIT=4, FILE='DLCOEXDT', STATUS='NEW')
DO 10 M=100, 101
    TTR=0.0D0
    D=0.0001D0+(M-1)*0.9999D0/99
    TA=0.3333333333333333D0
    TO=2.3333333333333333D0
    TB=0.0D0
    D1=D+(1.0D0/DSQRT(2.0D0))
    D2=D-(1.0D0/DSQRT(2.0D0))
    CALL INTERVALO(TA, TB, TO, D, XACC, R1, D1, D2)

```

```

C      write (*,*) TA,TB
      X1=TA
      X2=TB
      TTR=RTBIS(X1,X2,XACC,R1,D,D1,D2)
      DS=D
      TT=TTR
C      WRITE(4,*) DS,TT
      write(*,*) DS,TT
10    CONTINUE
      STOP
      END
      SUBROUTINE INTERVALO(TA,TB,TO,D,XACC,R1,D1,D2)
      REAL*8 TB,D,NEWT,D1,D2
      REAL*8 TA,TO,R1,T,XACC,R,P
      INTEGER LL,LP,EST
      REAL*8 G
      T=TA
      EST=0
      NEWT=0.0D0
      CALL NEWTON(NEWT,R1,T,D,XACC,EST,D1,D2)
      R=NEWT
      IF(EST.NE.0) PAUSE 'ALGO ESTA ERRADO COM TA'
      IF (R.EQ.0.0D0) PAUSE 'R E ZERO EM TA?'
      G=-T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D1/T)))
      * -T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D2/T)))
      * +((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)
      * -(2.0D0*(D**2))/3.0D0)+T*DLOG(3.0D0)
C      write (*,*) G
      IF(G.GT.0.0D0) PAUSE 'FASE NEMATICA INSTAVEL EM TA?'
      T=TO
      CALL NEWTON(NEWT,R1,T,D,XACC,EST,D1,D2)
      R=NEWT
      IF (EST.NE.0) PAUSE 'ALGO ESTA ERRADO COM TO'
      IF (DABS(R).LT.1.0D-10) R=0.0D0
      IF(R.NE.0.0D0) PAUSE 'PROCURE TO NA ISOTROPICA'
      DO 11 LL=1,50
          P=(TO-TA)/(100*LL*1.0D0)
          T=TA
          DO 12 LP=1,100*LL
              TB=T
              EST=0

```

```

CALL NEWTON(NEWT, R1, T, D, XACC, EST, D1, D2)
R=NEWT
IF(EST.NE.0) THEN
    T=T+P
    GOTO 12
ENDIF
IF (R.LT.1.0D-10) R=0.0D0
G=-T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D1/T))
*      -T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D2/T)))+
*      ((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)-(2.0D0*(D**2))/3.0D0
*      )+T*DLOG(3.0D0)
C      write(*,*) G, TB, R
IF( (G.GT.0.0D0) .AND. (R.GT.0.0D0) ) RETURN
IF(R.EQ.0.0D0) THEN
    TO=T+2.0D0*P
    TA=T-2.0D0*P
    GOTO 11
ENDIF
T=T+P
12      CONTINUE
11      CONTINUE
PAUSE 'NAO SE ENCONTROU TB'
END
SUBROUTINE NEWTON(NEWT, X1, T, D, XACC, EST, D1, D2)
INTEGER MAXIT, J, EST
REAL*8 X1, XACC, TEMP, NEWT, D1, D2
REAL*8 T, D, F, DF
PARAMETER (MAXIT=1000)
NEWT=X1
TEMP=0.0D0
DO 30 J=1, MAXIT
    F=((3.0D0/2.0D0)*D1/(0.5D0*DEXP(NEWT*D1/T)+1.0D0))+
*      ((3.0D0/2.0D0)*D2/(0.5D0*DEXP(NEWT*D2/T)+1.0D0))
*      +NEWT-2.0D0*D
    DF=-((3.0D0/(4.0D0*T))*(D1**2)*DEXP(NEWT*D1/T)/
*      (0.5D0*DEXP(NEWT*D1/T)+1.0D0)**2)
*      -((3.0D0/(4.0D0*T))*(D2**2)*DEXP(NEWT*D2/T)/
*      (0.5D0*DEXP(NEWT*D2/T)+1.0D0)**2)+1.0D0
    TEMP=NEWT-(F/DF)
    IF(DABS(TEMP).GT.X1) THEN
        EST=1

```

```

        RETURN
    ENDIF
    IF ( (TEMP.EQ.NEWT) .OR. (DABS (TEMP-NEWT) .LT.XACC) ) THEN
        NEWT=TEMP
        RETURN
    ENDIF
    NEWT=TEMP
30  CONTINUE
    PAUSE 'NEWT EXCEDE'
    RETURN
END
REAL*8 FUNCTION RTBIS (X1,X2,XACC,R1,D,D1,D2)
REAL*8 X1,X2,XACC
REAL*8 F,FMID,DX,XMID,NEWT,D1,D2
INTEGER JMAX,J,EST
REAL*8 D,T,R1,R
PARAMETER (JMAX=400)
T=X2
EST=0
CALL NEWTON (NEWT,R1,T,D,XACC,EST,D1,D2)
R=NEWT
IF (EST.NE.0) PAUSE 'ISTO NAO PODE OCORRER!!'
FMID=-T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D1/T)))
*   -T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D2/T)))
*   +((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)
*   -((2.0D0*(D**2))/3.0D0)+T*DLOG(3.0D0)
T=X1
CALL NEWTON (NEWT,R1,T,D,XACC,EST,D1,D2)
R=NEWT
IF (EST.NE.0) PAUSE 'ISTO NAO PODE OCORRER!!'
F=-T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D1/T)))
*   -T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D2/T)))
*   +((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0)
*   -((2.0D0*(D**2))/3.0D0)
*   +T*DLOG(3.0D0)
IF (F*FMID.GE.0.0D0) PAUSE 'A RAIZ DEVE ESTAR NO INTERVALO'
IF (F.LT.0.0D0) THEN
    RTBIS=X1
    DX=X2-X1
ELSE

```



```

      RTBIS=X2
      DX=X1-X2
ENDIF
DO 40 J=1,JMAX
  DX=DX*(0.5D0)
  XMID=RTBIS+DX
  T=XMID
  CALL NEWTON(NEWT,R1,T,D,XACC,EST,D1,D2)
  R=NEWT
  IF (EST.NE.0) PAUSE 'ISTO NAO PODE OCORRER!!'
  FMID=-T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D1/T)))
*      -T*0.5D0*(DLOG(1.0D0+2.0D0*DEXP(-R*D2/T)))
*      +((2.0D0*D-R)**2)/6.0D0
*      -((2.0D0*(D**2))/3.0D0
*      )+T*DLOG(3.0D0)
  IF(FMID.LE.0.0D0)RTBIS=XMID
  IF(DABS(DX).LT.XACC .OR. FMID.EQ.0.0D0)RETURN
40  CONTINUE
  PAUSE 'MUITAS BISSECCOES'
  END

```

Apêndice 6

Programa-fonte típico utilizado nos ensaios de Monte Carlo do modelo

Mostramos aqui um programa-fonte típico, em FORTRAN90⁽⁶⁷⁾ para as simulações de Monte Carlo do modelo deste trabalho.

```
! Programa para o modelo de spins do cristal liquido
! micelar com os momentos de quadrupolo lambda dados por
! distribuicao delta bimodal(media=lambda0,variancia=sigma0)
! sobre uma rede n*(n-1)*(n-1) de spins s(i)=0,+1 ou -1
! para cada sitio i.Os parametros t e d sao tais que
!  $t=(2\beta J(\sigma_0)^2)*(-1)$  [ $J=(9/8)nv$ , com  $nv=4$ =numero
! de vizinhos a um sitio i (simetria cubica)]
! e  $d=\lambda_0/\sigma_0(2)^{1/2}$ . Substituímos as
! variaveis lambda por variaveis  $z=\lambda/\sigma_0(2)^{1/2}$ .
! Sao tomadas condicoes helicoidais em 3 dimensoes e cada
! passo de monte carlo se compoe de 2 blocos,cada um em uma
! subrede diferente.Podem-se calcular os parametros de ordem
! S (aqui indicado pela variavel sn) e q e suas
! flutuacoes flsn e flq, respectivamente.
! Podem-se calcular a energia por sitio (e) e o calor
! especifico (c).Podem-se calcular as fracoes de micelas ao
! longo dos eixos x,y e z,dadas por nx,ny,nz.O programa varre
! o plano txd a d fixo.Os programas-fonte (em fortran90)desse
! tipo sao guardados com nomes v90lic1(numero).f,com
! (numero) representando uma versao particular.Os principais
! loops vetorizados sao o loop interno de monte carlo sobre
! uma subrede, os loops de "espelhagem" de spins e os de
! calculos de energia interna,soma de spins e soma dos
! quadrados de spins em um passo de monte carlo.
```

```
program cldeltavper
implicit none
integer i,pmc,sub ! i=indice de sitio
! pmc=contador de passos mc
! sub=indice de subrede
```

```

integer l ! contador das temperaturas
integer sv,mov ! sv= valor do spin a ser
                !      ou nao movimentado por metropolis
                ! mov= var. de movimentacao de spins
                !      por metropolis
real t ! temperatura
real sn,q,e,c,flsn,flq,nx,ny,nz ! definidas nos
                                ! comentarios
                                ! do cabecalho
real mac,qac,eac,nxac,nyac,nzac,e2,nx2,ny2,nz2,nynz
    ! variaveis de acumulacao
real pix,piy ! populacoes iniciais nos eixos x e y
real de,bol,r ! variaveis para metropolis
real trl,tr2 ! variaveis de troca para redefinicao
                ! dos parametros de ordem ( ver cap.4 )
integer, parameter :: n=10,max=14000,conta=4000
                ! rede 10X9X9, 14000 passos mc
                ! descontados 4000
real, parameter :: d=0.04 ! valor de d
integer, dimension (n*(2-n):((n-1)**2)*(n+1)) :: s
real, dimension (n*(2-n):((n-1)**2)*(n+1)) :: z
integer, parameter :: n1=n-1,n2=(n-1)**2,n3=n*((n-1)**2)
                ! variaveis de apoio para rede
                ! n*(n-1)**2
data pix,piy/0.33,0.33/ ! valores iniciais das populacoes
open(1,file='9flud04a.dat',status='new')
    ! arquivo para flutuacoes e c
open(2,file='9ord04a.dat',status='new')
    ! arquivo para energia e parametros de ordem
piy=pix+piy
do i=1,n3 ! loop vetorizado: inicializacao da rede
    r=ranf() ! gerador de aleatorios dos CRAY
    if(r<pix)then
        s(i)=0
    else if(r<piy)then
        s(i)=1
    else
        s(i)=-1
    endif
enddo
call ranset(3) ! subrotina que gera semente do gerador

```

```

do i=1,n3 ! loop vetorizado: carregamento dos z(i)
  r=ranf()
  z(i)=d-(1.0/sqrt(2.0))
  if(r<0.5) z(i)=d+(1.0/sqrt(2.0))
enddo
do i=1,n2 ! carregamento dos z(i) nos espelhos
  z(i-n2)=z(i+n3-n2)
  z(i+n3)=z(i)
enddo
! do i=1,n3 ! loop vetorizado: inicializacao
!   ! 'biaxial' da rede
!   s(i)=0
!   if (z(i)<0.0) s(i)=1
! enddo
do l=1,21 ! loop das temperaturas
q=0.0
sn=0.0
nx=0.0
ny=0.0
nz=0.0
nx2=0.0
ny2=0.0
nz2=0.0
nynz=0.0
flsn=0.0
flq=0.0
e=0.0
e2=0.0
c=0.0
t=0.1+(0.2/20.0)*(l-1)
call ranset(1) ! nova semente para os passos mc
do pmc=1,max
  do sub=1,2 ! passo mc sobre a rede
!dir$ ivdep
    do i=1,n2 ! atualizacao dos espelhos:
      ! vetorizado pela diretriz ivdep
      s(i-n2)=s(i+n3-n2)
      s(i+n3)=s(i)
    enddo
!dir$ ivdep
    do i=sub,n3,2 ! passo mc sobre a subrede:

```

```

                                ! vetorizado por ivdep
r=ranf() ! chamada do aleatorio
                                ! para tentativa de
                                ! mudanca de s(i)
sv=s(i) ! valor de s(i) guardado antes
                                ! da tentativa de mudanca
mov=2*nint(r)-1 ! calculo da variavel
                                ! de movimentacao
s(i)=(1-sv*sv)*mov+sv*(mov-1)/2
                                ! dado sv, o novo s(i)
                                ! sera tentado com iguais
                                ! chances para os outros
                                ! dois possiveis valores de spin
de=-(z(i-1)*s(i-1)+z(i+1)*s(i+1)
!      +z(i-n1)*s(i-n1)+z(i+n1)*s(i+n1)
!      +z(i-n2)*s(i-n2)+z(i+n2)*s(i+n2))
!      *(z(i)/6.0)*(s(i)-sv)-
!      (z(i-1)*(3*s(i-1)*s(i-1)-2)+
!      z(i+1)*(3*s(i+1)*s(i+1)-2)+
!      z(i-n1)*(3*s(i-n1)*s(i-n1)-2)+
!      z(i+n1)*(3*s(i+n1)*s(i+n1)-2)+
!      z(i-n2)*(3*s(i-n2)*s(i-n2)-2)+
!      z(i+n2)*(3*s(i+n2)*s(i+n2)-2))
!      *(z(i)/6.0)*(s(i)*s(i)-sv*sv)
                                ! de= var de energia devida a
                                ! tentativa de mudanca

r=ranf()
bol=exp(-de/t)
if(r.gt.bol) s(i)=sv ! metropolis
enddo
enddo

if(pmc.gt.conta) then
  qac=0.0
  mac=0.0
  eac=0.0
  do i=1,n3 ! loop vetorizado: calculos de
                                ! soma dos spins em qac e dos
                                ! quadrados dos spins em mac
    qac=qac+s(i)*1.0
    mac=mac+(s(i)*s(i)*1.0)
  enddo

```



```

! apos o passo mc estao
! redefinidas

nx=nx+nxac
ny=ny+nyac
nz=nz+nzac
nx2=nx2+(nxac)**2
ny2=ny2+(nyac)**2
nz2=nz2+(nzac)**2
nynz=nynz+(nyac)*(nzac) ! acumulacao
                           ! para parametros
                           ! de ordem
                           ! e suas
                           ! flutuacoes

endif

enddo

! a partir dessa linha, calculo e impressao de medias
nx=nx/((max-conta)*1.0)
ny=ny/((max-conta)*1.0)
nz=nz/((max-conta)*1.0)
nx2=nx2/((max-conta)*1.0)
ny2=ny2/((max-conta)*1.0)
nz2=nz2/((max-conta)*1.0)
nynz=nynz/((max-conta)*1.0)
sn=0.5*(3.0*nx-1.0)
q=ny-nz
flsn=n3*((9.0/4.0)*(nx2-(nx)**2))
flq=n3*(ny2-(ny)**2+nz2-(nz)**2-2.0*(nynz-ny*nz))
e=e/((max-conta)*1.0)
e2=e2/((max-conta)*1.0)
c=(e2-(e**2)*n3)/(t**2)
write(2,*)t,sn,q
write(1,*)t,c,flsn,flq
enddo
close(1)
close(2)
stop
end program cldeltavper

```

Apêndice 7

Cálculos relativos a comparações entre o modelo e dados disponíveis de experiências no sistema $D_2O + 1 - decanol + KL$.

Mostramos aqui em detalhe como nosso modelo de interações quadrupolares pode ser comparado com dados experimentais relativos ao sistema ternário examinado por Yu e Saupe⁽¹²⁾. Para isso será necessário levantar hipóteses sobre a relação entre o quadrupolo efetivo médio λ_0 de uma micela e sua anisometria média v . Também estabeleceremos um modelo da relação existente entre a anisometria e a concentração de surfactantes, o que é necessário devido ao fato de que o diagrama de fases do sistema é descrito em termos dessa concentração. Dada a relação entre v e a concentração de surfactantes, teremos um modelo para a relação entre λ e essa concentração. Usando então resultados de campo médio, na versão com $p(\lambda)$ gaussiana, poderemos comparar alguns dados experimentais do sistema real com nosso modelo. Assumiremos aqui as hipóteses, discutidas no capítulo 1 deste trabalho, a respeito da relação entre curvatura e presença de surfactantes e cosurfactantes em uma determinada região da micela.

A.7.1 Modelos para a relação entre o momento de quadrupolos efetivo λ e a anisometria.

Considerando o modelo do apêndice 2, em que cada micela tem um quadrupolo $\lambda = Q(H^2 - D^2)$, com Q constante e com D = diâmetro, enquanto H = altura, podemos considerar nossos dois tipos básicos, disco e bastão.

a) Discos. Nesse caso consideraremos que o álcool se encontra nas regiões planas.

Sendo l o comprimento médio das cadeias carbônicas dos surfactantes, os discos serão encarados como tendo altura $2l$ fixa e diâmetro D variável.

Teremos

$$\begin{aligned} (\lambda_0)_{\text{disco}} = \lambda_d &= Q \left((2l)^2 - D^2 \right) = (2l)^2 Q \left(1 - \frac{D^2}{(2l)^2} \right) \\ &= 4l^2 Q \left(1 - \frac{1}{v_d^2} \right) \end{aligned}$$

(a.7.1),

onde v_d = anisometria do disco = altura do disco / diâmetro do disco.

b) Bastões. No caso dos bastões, vamos considerar que o álcool se encontra, ao contrário do caso dos discos, no corpo do cilindro, pois as extremidades têm curvatura maior. Para fazer os cálculos, porém, assumiremos extremidades planas sem álcool.

Nesse caso, a altura H será variável, e o diâmetro fixo no valor $2l$.

Então

$$(\lambda_0)_{\text{bastão}} = \lambda_b = Q \left(H^2 - (2l)^2 \right) = 4l^2 Q \left(v_b^2 - 1 \right) \quad (\text{a.7.2}),$$

sendo v_b a anisometria do bastão.

Observando agora que $K = 4l^2 Q$ é o mesmo tipo de constante, em a.7.1 e a.7.2, escrevemos

$$\lambda_d = K \left(1 - \frac{1}{v_d^2} \right) \quad (\text{a.7.3})$$

$$\lambda_b = K \left(v_b^2 - 1 \right) \quad (\text{a.7.4}).$$

A.7.2 Relação entre os quadrupolos efetivos e as concentrações de surfactantes.

Uma vez que o diagrama de fases de Yu e Saupe (referência 12 e fig. 1.7) é do tipo temperatura $\times$ concentração de KL, devemos tentar descrever os resultados de nosso modelo em termos dessas variáveis. Para começar, vamos considerar a hipótese de que o cosurfactante (decanol) não ocorre senão em áreas de baixa curvatura das micelas. Se numa área de baixa curvatura há N_p moléculas, consideraremos que para cada molécula de decanol há γ moléculas de KL nessa área. Então $N_p = N_{dec} + \gamma N_{dec}$, com N_{dec} sendo o número de moléculas de decanol na micela. Se considerarmos que cada cabeça de molécula de KL subentende a área a_{KL} e que cada uma de decanol subentende a área a_{dec} , a área de baixa curvatura será $A_p = a_{dec} N_{dec} + a_{KL} \gamma N_{dec}$. Na área de curvatura maior das micelas teremos apenas KL, e essa área de curvatura maior da micela será $A_c = a_{KL} (N_{KL})_c = a_{KL} (N_{KL} - \gamma N_{dec})$, com $(N_{KL})_c$ sendo o número de moléculas de laureato na superfície mais curva e N_{KL} o número total de moléculas de KL na micela. A razão A_p / A_c é de interesse por se relacionar diretamente com a anisometria v da micela. No caso dos discos teremos

$$\frac{A_p}{A_c} = \frac{2\pi \frac{D^2}{4}}{\pi DH} = \frac{1}{2v} \quad (\text{a.7.5(discos)}),$$

e no caso dos bastões

$$\frac{A_p}{A_c} = \frac{\pi DH}{2\pi \frac{D^2}{4}} = 2v \quad (\text{a.7.5(bastões)}).$$

Ora, pelas relações mais acima

$$\frac{A_p}{A_c} = \frac{(a_{dec} + \gamma a_{KL}) N_{dec}}{a_{KL} (N_{KL} - \gamma N_{dec})} = \frac{(1 - X_{KL})(\gamma + \alpha)}{X_{KL} - \gamma(1 - X_{KL})} \quad (\text{a.7.6}),$$

onde $\alpha = a_{dec}/a_{KL}$ e $X_{KL} = n_{KL}/(n_{KL} + n_{dec})$ = fração molar de KL. n_i é o número de moles da espécie i , que é N_i/N_o , com N_o = número de Avogadro. Consideramos que a fração molar de KL na micela é a mesma da solução global.

De a.7.5 e a.7.6 temos

$$v = \frac{X_{KL} - \gamma(1 - X_{KL})}{2(1 - X_{KL})(\gamma + \alpha)} \quad (\text{a.7.8(discos)}),$$

$$v = \frac{2(1 - X_{KL})(\gamma + \alpha)}{X_{KL} - \gamma(1 - X_{KL})} \quad (\text{a.7.8(bastões)}).$$

relações que ligam v com a concentração de laureato de potássio. Como os dados de Yu e Saupe são em termos de concentração em peso, devemos traduzir X_{KL} para a porcentagem de KL em peso, P_{KL} . Se as massas na solução são m_{D_2O} , m_{KL} e m_{dec} , temos as porcentagens de KL e decanol na forma

$$P_{KL} = \frac{m_{KL}}{m_{D_2O} + m_{dec} + m_{KL}}$$

$$\text{e } P_{dec} = \frac{m_{dec}}{m_{D_2O} + m_{dec} + m_{KL}}.$$

A porcentagem em peso de decanol, P_{dec} , é fixa (6,24%), e por isso podemos eliminar $m_{D_2O} + m_{dec} + m_{KL}$ por meio de sua relação acima com P_{dec} e m_{dec} . Teremos então $P_{KL} = P_{dec} (m_{KL}/m_{dec})$. Se M_{KL} e M_{dec} são as massas moleculares de KL e decanol, escrevemos

$$P_{KL} = P_{dec} \frac{M_{KL}}{M_{dec}} \frac{X_{KL}}{1 - X_{KL}}.$$

Dadas as fórmulas do decanol, $CH_3(CH_2)_9OH$, e laureato, $CH_3(CH_2)_{11}OSOK$, temos $\epsilon = P_{dec} M_{KL} / M_{dec} \approx 0,10742$. Eliminamos X_{KL} na expressão acima e a inserimos em a.7.8, com o que

$$v = \frac{P_{KL} - \gamma\epsilon}{2\epsilon(\gamma + \alpha)} \quad (\text{a.7.9(discos)}),$$

$$v = \frac{2\epsilon(\gamma + \alpha)}{P_{KL} - \gamma\epsilon} \quad (\text{a.7.9(bastões)}).$$

Agora podemos calcular os momentos de quadrupolo médio para discos e bastões em termos da concentração de KL. Substituindo a.7.9 em a.7.3 e a.7.4 temos

$$\lambda_d = K \left[1 - \frac{4\epsilon^2(\gamma + \alpha)^2}{(P_{KL} - \gamma\epsilon)^2} \right] \quad (\text{a.7.10})$$

$$\text{e } \lambda_b = K \left[-1 + \frac{4\epsilon^2(\gamma + \alpha)^2}{(P_{KL} - \gamma\epsilon)^2} \right] \quad (\text{a.7.11}).$$

A.7.3 Comparação entre o modelo de interações quadrupolares e dados da experiência no sistema $KL + D_2O + \text{decanol}$

Uma vez que estabelecemos um modelo da relação entre os quadrupolos efetivos e a concentração de surfactantes, podemos usá-lo juntamente a resultados de nosso modelo de interações quadrupolares. Tomamos a equação $t = (1/3) - (1/9)(9d)^{2/3}$ (equação 3.3.33), representando a linha crítica teórica fase biaxial $\leftrightarrow$ fases uniaxiais para $p(\lambda)$ gaussiana. Temos $d = \lambda_0 / (\sigma_0 \sqrt{2})$ e $t = 4K_B T / (9N_v \sigma_0^2)$ (equações 3.3.24), sendo λ_0 o quadrupolo médio, σ_0 a dispersão dos quadrupolos, K_B a constante de Boltzmann e N_v o número médio

de micelas circundando uma dada micela. Então, na escala Kelvin, a linha crítica será

$$T = T_L - \frac{1}{3} \left(\frac{3N_v}{2K_B} \right)^{1/3} \left(\frac{9\lambda_0 T_L}{2} \right)^{2/3} \quad (\text{a.7.12}),$$

onde T_L é a temperatura de Landau, dada por $(1/3) = 4K_B T_L / 9N_v \sigma_0^2$ (equação 3.3.23). Pelas curvas de Yu e Saupe, $T_L \approx 317$. Tomando $N_v = 6$, temos por a.7.12

$$T = 317 - 3,66 \times 10^9 \lambda_0^{2/3} \quad (\text{a.7.13}),$$

$$\text{e} \quad \sigma_0 \approx 3,11 \times 10^{-11} \quad (\text{a.7.14}).$$

O valor de λ_0 , em a.7.13, será dado por a.7.10 ou a.7.11, dependendo de estarmos olhando a linha fase biaxial $\leftrightarrow$ fase calamítica ou a linha fase biaxial $\leftrightarrow$ fase discótica.

Do que dissemos acima, podemos iniciar a comparação teoria $\times$ experiência considerando a.7.10 e a.7.13, fazendo $\lambda_0 = \lambda_d$ para analisar a linha fase biaxial- fase discótica. a.7.13 indica, como sabemos, que no ponto de Landau $\lambda_0 = \lambda_0^L = \lambda_d^L = 0$. Sendo $P_{KL}^L \approx 0,2619$ a concentração no ponto de Landau, temos

$$\lambda_d^L = 0 \Rightarrow 2\varepsilon(\gamma + \alpha) = P_{KL}^L - \gamma\varepsilon \quad (\text{a.7.15}),$$

e por isso escrevemos a.7.10 na forma

$$\lambda_d = K \left[1 - \left(\frac{P_{KL}^L - \gamma\varepsilon}{P_{KL}^L - \gamma\varepsilon} \right)^2 \right] \quad (\text{a.7.16}).$$

Observamos agora que, devido à relação a.7.15, temos, em a.7.16, K , γ e α como parâmetros livres, em princípio. Diminuiremos o número de parâmetros livres fazendo $\alpha = 0,5$, o que significa considerar que as cabeças de KL são efetivamente um pouco maiores do que as de decanol na micela. Com a escolha que fazemos para α , temos $\gamma \approx 0,479$. Se consideramos outro ponto na linha

experimental fase biaxial $\leftrightarrow$ fase discótica, especificamente $(T, P_{KL}) \approx (311, 0,2596)$, temos, por a.7.13, $\lambda_0 = \lambda_{02} = \lambda_{d2} = -6,6375 \times 10^{-14}$, onde o índice 2 se refere ao ponto (T, P_{KL}) em consideração. Jogando λ_{d2} em a.7.16, temos $K \approx 2,9870 \times 10^{-12}$. Com isso temos então um conjunto de parâmetros (γ e K) para usar em a.7.16 e a.7.12, obtendo uma equação $T(P_{KL})$. Testando-a com os dados de Yu e Saupe, verificamos uma boa concordância. Por exemplo, um terceiro ponto experimental é $(T, P_{KL}) = (307, 0,2577)$. A função (T, P_{KL}) , ajustada no procedimento acima, nos dá $T(0,2577) = 307,9K$.

A linha experimental fase biaxial-fase calamítica também pode ser comparada com a experiência da mesma forma que fizemos acima. Será válida também a equação a.7.15, e usaremos os mesmos valores de γ e α dados acima. K agora terá então o valor $6,1546 \times 10^{-12}$, segundo ajuste pelo ponto experimental $(T, P_{KL}) = (307, 0,2595)$ sobre a linha de transições. É importante observar que nos ajustes que fizemos, foram obedecidas as condições $\lambda > 0$ para bastões e $\lambda < 0$ para discos

Um outro resultado que obtemos diz respeito a avaliações das anisotropias na amostra. No ponto de Landau, temos $\lambda_0 = 0$, com dispersão σ_0 . Dado um valor para K , por exemplo o obtido pela linha fase discótica - fase biaxial, podemos, usando a.7.3 e a.7.4, obter uma estimativa da faixa de anisotropias das micelas perto do ponto de Landau, fazendo $\lambda_d = -\sigma_0$ para discos e $\lambda_b = \sigma_0$ para bastões. Dado o valor de σ_0 , em a.7.14, obtemos $v_d \approx 0,29$ e $v_b \approx 3,38$. Por isso podemos avaliar v entre $\frac{1}{4}$ e 4 pelo nosso modelo. Nessa avaliação estamos usando o mesmo K para os dois tipos, pois observamos que eles têm a mesma ordem de grandeza.

Apêndice 8

Relação entre o parâmetro de ordem microscópico e o tensor de susceptibilidade em sistemas nemáticos

Vamos considerar, primeiramente que possamos atribuir a cada um dos N objetos, sujeitos a apresentar ordenamento nemático, um tensor de susceptibilidade χ_0^i , sendo i o índice relativo ao objeto, referenciado num sistema de eixos fixos nesse objeto. Para obter χ^i , o tensor de susceptibilidade no eixo do laboratório, devemos realizar uma transformação de coordenadas. Se R é a matriz de rotação relativa a essa transformação, as componentes de χ^i no sistema de laboratório serão

$$\chi_{\epsilon\gamma}^i = (R^i \chi_0^i R^{iT})_{\epsilon\gamma} \quad (\text{a.8.1})$$

Ocorre que

$$R_{\mu\nu}^i = n_{\mu\nu}^i \quad (\text{a.8.2})$$

onde $n_{\mu\nu}^i$ é o cosseno do ângulo entre o eixo μ do laboratório e o eixo ν do objeto.

Inserindo a.8.1 em a.8.2 teremos

$$\chi_{\epsilon\gamma}^i = \sum_{\alpha\beta} (\chi_0^i)_{\alpha\beta} n_{\epsilon\alpha}^i n_{\gamma\beta}^i \quad (\text{a.8.3})$$

A parte anisotrópica de χ^i terá componentes, usando a.8.3,

$$\Delta_{\epsilon\gamma}^i = \chi_{\epsilon\gamma}^i - \frac{\delta_{\epsilon\gamma}}{3} \text{Tr} \chi^i$$

$$\begin{aligned}
&= \chi_{\epsilon\gamma}^i - \frac{\delta_{\epsilon\gamma}}{3} \sum_{\delta} (\chi^i)_{\delta\delta} \\
&= \sum_{\alpha\beta} \left[(\chi_0^i)_{\alpha\beta} n_{\epsilon\alpha}^i n_{\gamma\beta}^i - \frac{\delta_{\epsilon\gamma}}{3} (\chi_0^i)_{\alpha\beta} \sum_{\delta} n_{\delta\alpha}^i n_{\delta\beta}^i \right]
\end{aligned}$$

(a.8.4).

Como $\sum_{\delta} n_{\delta\alpha}^i n_{\gamma\beta}^i = \delta_{\alpha\beta}$, teremos

$$\begin{aligned}
\Delta_{\epsilon\gamma}^i &= \sum_{\alpha\beta} (\chi_0^i)_{\alpha\beta} \left(n_{\epsilon\alpha}^i n_{\gamma\beta}^i - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\epsilon} \right) \\
&= \sum_{\alpha\beta} (\chi_0^i)_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha\beta}^i)_{\epsilon\gamma}
\end{aligned}$$

(a.8.5).

Por enquanto, vamos focalizar nossa atenção na média térmica de $\Delta_{\epsilon\gamma}^i$, que chamaremos $\overline{\Delta_{\epsilon\gamma}^i}$. Se todos os objetos da mostra forem iguais, os $(\chi_0^i)_{\alpha\beta}$ serão todos iguais, e pode-se, por conveniência escrever $(\chi_0^i)_{\alpha\beta} = \rho K_{\alpha\beta}$, com ρ sendo o número de moléculas por unidade de volume, ou ainda o recíproco do volume de uma molécula. Nesse caso, ainda, $\overline{(\sigma_{\alpha\beta}^i)_{\epsilon\gamma}} = (S_{\alpha\beta})_{\epsilon\gamma}$, em conformidade com a definição das quantidades $(S_{ml})_{\epsilon\gamma}$ dada no capítulo 2 deste trabalho. Teremos então, nessa situação, deduzida a equação 4.2.5. Lembremos que na seção 2.4, onde discutimos a definição do parâmetro de ordem microscópico, estamos livres para interpretar a média conforme a conveniência, podendo lá a média ser a média térmica ou a média térmica sobre a desordem.

Algumas considerações adicionais podem ser feitas a partir da equação a.8.5, tomando χ_0^i num sistema de eixos, fixo no objeto, em que é diagonal. Se χ_1^i, χ_2^i e χ_3^i são os elementos não nulos de χ_0^i nesse sistema, então teremos

$$(\chi_0^i)_{\alpha\beta} = (\chi_1^i \delta_{\alpha 1} + \chi_2^i \delta_{\alpha 2} + \chi_3^i \delta_{\alpha 3}) \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{a.8.6}),$$

expressão que, substituída em a.8.5, nos dará

$$\Delta_{\epsilon\gamma}^i = \chi_1^i (\sigma_{11}^i)_{\epsilon\gamma} + \chi_2^i (\sigma_{22}^i)_{\epsilon\gamma} + \chi_3^i (\sigma_{33}^i)_{\epsilon\gamma},$$

ou ainda, devido ao fato de que

$$(\sigma_{11}^i)_{\epsilon\gamma} + (\sigma_{22}^i)_{\epsilon\gamma} + (\sigma_{33}^i)_{\epsilon\gamma} = 0,$$

$$\Delta_{\epsilon\gamma}^i = (\chi_1^i - \chi_2^i) (\sigma_{11}^i)_{\epsilon\gamma} + (\chi_3^i - \chi_2^i) (\sigma_{33}^i)_{\epsilon\gamma} \quad (\text{a.8.7}),$$

escolhendo representar $\Delta_{\epsilon\gamma}^i$ com os eixos 1 e 3 dos objetos. Considerando-se novamente que todos os objetos sejam iguais, a média térmica da equação acima indica que no caso de objetos biaxiais, com $\chi_1^i \neq \chi_2^i \neq \chi_3^i$, serão necessárias quantidades $(S_{\alpha\beta})_{\epsilon\gamma}$ definidas para dois eixos nos objetos para relacionarmos essas quantidades com o tensor de susceptibilidade. Caso os objetos sejam uniaxiais, com $\chi_3^i = \chi_2^i$, sendo o eixo 1 de cada objeto seu eixo de simetria, somente um eixo referencial dos objetos, o 1, será necessário para estabelecer a relação entre o tensor de susceptibilidade e o parâmetro de ordem microscópico.

Partindo da equação a.8.7, os objetos podem ser distintos, representando a polidispersividade do sistema. Se essa polidispersividade for tratada pelo método da desordem congelada, usado neste trabalho, então definiremos os $\Delta_{\epsilon\gamma}^i$ como médias, sobre a desordem nos formatos, das médias térmicas das quantidades dadas pela equação a.8.7. Teremos então, se os objetos são uniaxiais,

$$\langle \Delta_{\epsilon\gamma}^i \rangle = \langle (\chi_1^i - \chi_2^i) \overline{(\sigma_{11}^i)_{\epsilon\gamma}} \rangle \quad (\text{a.8.8}),$$

sendo $\overline{(\sigma_{11}^i)_{\epsilon\gamma}}$ uma média térmica. Nessa situação, onde $(S_{11})_{\epsilon\gamma} = \langle \overline{(\sigma_{11}^i)_{\epsilon\gamma}} \rangle$, vemos que não há uma relação direta entre a parte anisotrópica do tensor de susceptibilidade e o parâmetro de ordem microscópico. Observemos finalmente que as médias definidas pela equação a.8.8 são realmente iguais para todos os objetos da amostra quando a desordem é ligada exclusivamente ao objeto, isto é, quando os formatos dos objetos são estatisticamente independentes, como se considera neste trabalho.

Referências

- 1 Chevalier, Zemb, Rep. Prog. Phys., **53**, 279 (1990)
- 2 P.W. Atkins, "Physical Chemistry", fifth edition, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- 3 Peter J. Collings, "Liquid Crystals (Nature's Delicate Phase of Matter)", Adam Hilger, Bristol, 1990.
- 4 S.Chandrasekhar, "Liquid Crystals", second edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- 5 P.G de Gennes, J.Prost "The Physics of Liquid Crystals", second edition, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- 6 P.M. Chatkin, E.T. Lubensky, "Principles of Condensed Matte Physics", Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- 7 M.V.Klein, Optics", Wiley, New York, 1970.
- 8 L.D. Landau, E.I.Lifchitz, "Physique Statistique", Mir, Moscou, 1967.
- 9 E.F.Gramsbergen et al., Physics Reports **135** (4), 195 (1986.)
- 10 K.D. Lawson, T.J.Flautt., J.Am.Chem Soc. **89**, 5489 (1967).
- 11 L.Q.Amaral, C.A.Pimentel, M.R.Tavares, J.A.Vanin, J.Chem.Phys. **71**(7), 2940 (1979).
- 12 L. J. Yu, Saupe, A., Phys. Rev. lett. **45**, 1000 (1980).
- 13 Saupe, A., Boonbrahm, P., Yu, L.J. J.Chem. Phys **80**, 7 (1983).
Y. Garlene, J.P. Marcerou, Phys. Lett. **51** (23), 2109 (1983).
- 14 Y.Garlene, A.M. Figueiredo Neto, e L. J. Liebert, Chem.Phys. **84**, 1732 (1986).
- 15 L.Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci, **51**, 627 (1949).
- 16 W. Maier, A. Saupe, Z. Natursforshung **13a**, 564 (1958), *ibid.*, **14a**, 882 (1959), *ibid* **15a**, 287 (1960).
- 17 T.J.Sluckin, Liq. Cryst. **6**(1), 111, (1989).
R.Van Roli, B.Mulder, Europhys. Lett. **34**(3), 201 (1996)
- 18 M.J Freiser, Phys. Rev. Lett **24**, 1041 (1970)

- 19 M. J. Freiser, *Mol. Cryst. Liq. Crystals* **14**, 165 (1971).
- 20 R. Alben, *J. Chem Phys.* **59** (8), 4299 (1973).
- 21 P.J.Flory, *J. Chem. Phys.* **12** (11), 425 (1944.)
- 22 Chuen-Shyr, R. Alben, *J. Chem. Phys.* **57** (8), 3055 (1972).
- 23 R. Alben, *Phys. Rev. Lett* **30** (17), 778 (1973)
- 24 R. Van Roli, B.Mulder, *J.Phys.II France* **4**, 1763 (1994)
- 25 L.Q. Amaral, *Liq. Cryst.* **7**, 877 (1990).
- 26 Y. Garlene, A.M. Figueiredo Neto, L. Liebert, *J. Chem. Phys.* **87** (3), 185 (1987); C.P.B. Santos, A.M. Figueiredo Neto, *Langmuir*, **7**, 2626 (1991); A.M. Figueiredo, Y.Garlene, A.M. Levelut, *J. Physique Lett.* **46**, L-499 (1985).
- 27 A.M. Figueiredo Neto, Y. Garlene, L. Liebert, *Liq. Cryst.*, **10**, 751 (1991).
- 28 P.Palffy - Muhoray e J.R. de Bruyn, D.A.Dunmur, *J. Chem. Phys.* **82**, 5294 (1985); P.Palffy - Muhoray e J.R. de Bruyn, D.A.Dunmur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **127**, 301 (1985).
- 29 R.Hashim, C.R. Luckhurst e S. Romano, *Mol. Phys.* **53**, 1535 (1984).
- 30 V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios e F. Husson, *Acta Crystallgr.* **13**, 660 (1960).
- 31 M.J. Oliveira, A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A*, **34**, 3481 (1986).
- 32 B.Cabane e S.J. Candau, in "Surfactant Solutions: New Methods of Investigation", edited by R. Zara (Marcel Dekker, 1986); E.Y. Sheu, *Phys. Rev. A*, **45**, 2428 (1992); S. Reekmans, D. Bernik, M. Gehlen, J. Van Stam, M. Vander Arewefaer e F.C. de Schryver, *Langmuir*, **9**, 2289 (1993).
- 33 L.Q. Amaral, A.Gulik, R. Itri, P. Mariani, *Phys. Rev. A* **46** (8), 3548 (1992).
- 34 G.Bashkar Dutt, J. Van Stam, F.C. de Schryver, *Langmuir* **13**, 1957(1997)
- 35 Per Ola Quist, *Liq.Cryst.* **18**, 623 (1995).
- 36 W.M.Gelbart, W.E.Mc Mullen, A. Masters, A.Ben-Shaul, *Langmuir* **1**, 101 (1985).
- 37 P.Toledano, A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. Lett* **73**, 2216 (1994).

- 38 T. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, J. Colloid, Interface Sci. **100**, 597 (1984).
- 39 R.Sauerwein, M.J. Oliveira "Modelo discreto para Cristais Líquidos Biaxiais", Dissertação de Mestrado, IFUSP, 1990.
- 40 Brout, Phys. Rev. **115**, 824 (1959).
- 41 S.K. Ma, "Modern Theory of Critical Phenomena", W. A. Benjamin, 1976.
- 42 Michael Plishke, Bierger Bergersen, "Equilibrium Statistical Physics", World Scientific, Singapore, 1994.
- 43 G.R. Luckhurst, G.W. Gray, "The Molecular Physics of Liquid Crystals", Academic Press, London, 1979.
- 44 Goldstein, "Mecânica Clásica", segunda edición, Reverté, Barcelona, 1994.
- 45 J. Mathews, R.L. Walker, "Mathematical Methods of Physics, second edition", Addison-Wesley, Reading MA, 1970.
- 46 F.Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", Mc.Graw Hill, New York, 1965.
- 47 Blume, Emery, Griffiths, Phys. Rev. A **4**, 1071 (1971).
- 48 Potts, R.B., Proc. Cambridge Philos. Soc. **48**, 106 (1952).
- 49 C.J. Thompson, "Classical Equilibrium Statistical Mechanics", OUP, Oxford, 1988.
- 50 N.G. de Bruijn, "Asymptotic Methods in Analysis", Dover, New York, 1981.
- 51 CEI Cameiro, V.B. Henriques, S.R.A. Salinas, J.Phys A: Math. Gen. **23**, 3383 (1990).
- 52 Neil W. Aschcroft, N. David Mermin, "Solid State Physics", Saunders College, Philadelphia, 1976.
- 53 M.E.Hehl. "Linguagem de Programação Estruturada: Fortran77", Mc.Graw Hill, São Paulo, 1986.
- 54 W.H.Press, W.T.Vetterling, S.A.Teukolsky, B.P.Flannery, "Numerical Recipes in Fortran", second edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

- 55 Stephen Wolfram, "Mathematica - A System for Doing Mathematics by Computer", Second Edition, Addison Wesley, Reading MA, 1991.
- 56 K. Binder, D.W. Heermann, "Monte Carlo Simulation in Statistical Physics an introduction", second corrected edition, Springer Series in Solid-State Sciences 80, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.
- 57 D. Stauffer, F.W. Hehl, N. Ito, V. Winkelmann, J.G. Zabolitsky, "Computer Simulation and Computer Algebra", Third Enlarged Edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- 58 K. Binder (Editor), "The Monte Carlo Method in condensed Matter Physics", second, corrected and updated edition, Topics in Applied Physics, vol. 71, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- 59 Vera Bohomoletz Henriques, comunicação particular.
- 60 Cláudio S. Shida, "Estudos Físico-Estatísticos e Computacionais dos Modelos de Soluções de Rede de Misturas Simples, de Anfílicos de Cauda Única e de Cauda Dupla", Tese de doutorado, IFUSP, 1998.
- 61 D.P. Landau, Phys. Rev. B **13**, 2997 (1976)
- 62 V. Privman (Editor), "Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Physics", World Scientific, Singapore, 1990.
- 63 J.J. Binney, N.J. Dorwick, A.J. Fisher, M.E.J. Newman, "The Theory of Critical Phenomena. An Introduction to the Renormalization Group", Oxford, Clarendon Press, 1992.
- 64 L.Q. Amaral, O. Santin Filho, G. Taddei e N. Vila Romeu, Langmuir **13**, 5016 (1997).
- 65 R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **39**, 1714 (1963).
- 66 L. Landau, E. Lifshitz, "Curso Abreviado de Física Teórica", vol. 1, Mir, Moscou, 1979.
- 67 M. Metcalf, J. Reid, "FORTRAN 90/95 explained", OUP, Oxford, 1996.

turn into cylinders as relative concentration is changed, explaining the presence of the N_d phase at high cosurfactant concentration and the N_c phase at low cosurfactant concentration. The last two ideas have been discussed previously in the literature. Our proposal is that the combination of these two factors with polydispersity for purely uniaxial objects may be able to explain some more features of the full phase diagram of such ternary systems. To take into account simultaneously all these properties of the system is not a simple task. As a first test of these ideas, we have considered the effect of polydispersity on the phase diagram of uniaxial objects of fixed anisometry representing aggregates with chain lengths independent of temperature.

It has been shown previously that from a theoretical point of view, a biaxial phase may be presented at low temperatures by biaxial objects.^{5,19} It is our purpose to show that it can also be presented by a continuous distribution of uniaxial particles of small anisometry, described through a simple and exactly soluble mean-field model.

We consider uniaxial micelles which interact via a quadrupole moment interaction. We may define a form parameter λ , related to the quadrupole moment, which depends on the anisometry ν of the micelle and is positive for $\nu > 1$ and negative for $\nu < 1$. The interaction constant is then proportional to the product $\nu_1 \nu_2$ of the two interacting objects. In a mean-field treatment, every particle interacts with the average quadrupole moment of its neighbors. Polydispersity is described through a Gaussian distribution of the form parameters, λ . For a given temperature, the Gaussian is centered on a mean-parameter $\bar{\lambda}$, which can be related to the relative concentration of surfactant and cosurfactant. For sufficiently small anisometry ($\nu \sim 1$), the Gaussian distribution will imply the presence of both cylinders and disks in the sample. Since cylinders and disks align with their symmetry axes perpendicular to each other, biaxiality may arise on the macroscopic scale. It is important to note that we are considering a continuous distribution of anisometries, which is different from a two-component mixture of cylinders with anisometry ν_1 and disks with anisometry ν_2 . In the latter case, the system would phase-separate. This is easy to understand from simple arguments. If we consider a mixture of identical cylinders with form parameter λ_c and identical disks with form parameter λ_d , every pair of parallel cylinders (disks) has energy $-\lambda_c^2 < 0$ ($-\lambda_d^2 < 0$), whereas every pair constituted of a disk and a cylinder with perpendicular axes has energy zero. To minimize energy, we must take the spatial configuration with the least number possible of cylinder-disk neighbors. This is the situation of phase separation, in which cylinders and disks make contact only across the surface that separates the two homogeneous phases. An overall homogeneous distribution of disks and cylinders would lead to many unfavorable contacts, and a biaxial phase is thus disfavored at low temperatures.

The situation is completely different for a continuous distribution of aggregate forms. In such a mixture there would be an infinite number of species and therefore no gain in energy in multiple (infinite) phase separation. It might also be observed that infinite phase separation would imply a con-

centration gradient of cosurfactant across the sample, which does not constitute a situation of thermodynamic equilibrium. We have therefore considered a homogeneous Gaussian distribution of micelles throughout the system. In terms of the statistical model this means we have considered a quenched free energy.

II. THE MEAN-FIELD MODEL AND THE PHASE DIAGRAMS

We consider the orientational interaction between micelles as an interaction between effective quadrupoles.⁵ Under this assumption, the energy of the pair of micelles (i, j) is given by

$$H_{ij} = -\text{Tr}(\Omega^i \Omega^j), \quad (1)$$

where Ω^i is the traceless quadrupole moment matrix of micelle i , in the laboratory frame. In the frame of reference of the micelle, the quadrupole moment tensor takes the diagonal form

$$\Lambda_{\mu\nu}^i = \Lambda_{\mu}^i \delta_{\mu,\nu}. \quad (2)$$

For micelles with cylindrical symmetry, one has

$$\Lambda_z^i = \lambda^i \sim (h_i^2 - r_i^2), \quad (3)$$

with h_i the height (or thickness) and r_i the radius of micelle i . Positive λ^i will be presented by cylinders and negative λ^i by disks. Also,

$$\Lambda_x = \Lambda_y = -\Lambda_z/2. \quad (4)$$

The quadrupole tensor in the laboratory frame of reference is therefore given by

$$\Omega^i_{\mu\nu} = \lambda^i/2 (3n_{\mu}n_{\nu} - \delta_{\mu,\nu}). \quad (5)$$

By Eq. (1), the energy of the system may be written as

$$H = -3/4 \sum_{(i,j)} \lambda^i \lambda^j \{3(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)^2 - 1\}. \quad (6)$$

For a positive product $\lambda^i \lambda^j$, parallel (or antiparallel) alignment of the vectors $\mathbf{n}_i$ lowers energy, whereas for negative $\lambda_i \lambda_j$, an orthogonal arrangement of $\mathbf{n}_i$ and $\mathbf{n}_j$ corresponds to lower energy.

A mean-field treatment of the model consists of assuming that each micelle interacts with the average moment of its neighbors. This is equivalent to supposing the orientational interaction independent of distance, in which case (6) becomes

$$H = -\frac{3}{4N} \left\{ 3 \sum_{\mu,\nu=x,y,z} \left[\sum_{i=1}^N \lambda^i n_{\mu}^i n_{\nu}^i \right]^2 - \left[\sum_{i=1}^N \lambda^i \right]^2 \right\}, \quad (7)$$

where the coefficient must be redefined as $1/N$ to maintain the energy extensive. In this approach, the partition function can be calculated exactly, since the energy may be linearized by the Gaussian identity

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2 + 2ax} dx. \quad (8)$$

FIG. 1. Phase diagram temperature (T) versus form parameter (λ) for monodisperse uniaxial objects. h represents a symmetry-breaking external magnetic field. In the presence of such a field, cylinders will orient with their axes parallel to its direction, whereas disks' axes would align perpendicularly to it. The phase diagram is obtained in the limit $h \rightarrow 0$. The dashed line represents coexistence between the nematic and isotropic phases.

In order to obtain the thermodynamic behavior of the model we shall consider a simplifying assumption, which consists of restricting the allowed orientations of the micelles. Only the orientations parallel to the three Cartesian axes of the laboratory will be permitted. We hope this simplifying hypothesis will not change the results qualitatively, as shown by Oliveira and Figueiredo earlier¹³ to be the case for monodisperse systems. We are interested in obtaining the T vs. $\bar{\lambda}$ phase diagram, where $\bar{\lambda}$ describes the average anisotropy of the micelles.

A. The monodisperse case

For a monodisperse system, $\lambda^i = \lambda^j \sim h^2 - r^2$, independently of i . In the mean-field approximation this leads to the Maier-Saupe⁴ result. The first-order transition occurs at a temperature T given by

$$k_b T = \frac{9}{16 \ln 2} \lambda^2. \quad (9)$$

Hamiltonian (6) is symmetric with respect to the possible orientations of the ordered phases. To distinguish between an N_d and an N_c phase, one needs to include some symmetry-breaking field h such as a magnetic field, by adding a term $-\sum_i \lambda^i (\mathbf{h} \cdot \mathbf{n}_i)^2$ to the Hamiltonian. In the limit of zero field h , positive λ will lead to an N_c phase ($\langle \mathbf{n} \rangle \parallel \mathbf{h}$), whereas negative λ will lead to an N_d phase ($\langle \mathbf{n} \rangle \perp \mathbf{h}$). We may draw the phase diagram represented in Fig. 1. Note that here λ depends on the particular form of the micelles of a given monodisperse solution. In the case of a ternary system forming identical micelles for a given concentration, λ could be associated with the relative concentration detergent/alcohol.

B. The polydisperse system

For a polydisperse system we must allow for some distribution of the form parameter λ^i . We shall consider the Gaussian distribution

$$p(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} e^{-(\lambda - \bar{\lambda})^2 / 2\sigma_0^2}, \quad (10)$$

where $\bar{\lambda}$ is the mean micelle parameter for given relative concentrations of the ternary mixture and σ_0 is the width of the dispersion.

For a particular distribution of the forms, $\{\lambda^i\}$, the partition function is given by

$$Z(T, \{\lambda\}) = \sum_{\{n_i = \pm 1, 0, 0, \pm 1, 0, 0, \pm 1\}} e^{-\beta H(\{n_i\}, \{\lambda^i\})} \\ = \frac{\beta N}{8\pi\sqrt{8J}} \int \int e^{[-\beta N \Phi(x, y, \{\lambda^i\})]} dx dy, \quad (11)$$

with

$$\Phi(x, y, \{\lambda^i\}) = \frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{6} + \frac{2}{3} y N^{-1} \sum_i \lambda^i - (\beta N)^{-1} \\ \times \sum_i \ln[1 + 2e^{\beta \lambda^i y} \cosh(\beta \lambda^i x)]. \quad (12)$$

In the thermodynamic limit $N \rightarrow \infty$, the free energy per particle is given by the minimum of the functional $\Phi(x, y, \{\lambda^i\})$ with respect to x and y , and

$$Z(T, \{\lambda^i\}) \sim e^{-\beta N \Phi(x_0, y_0, \{\lambda^i\})}, \quad (13)$$

where x_0 and y_0 make $\Phi(x, y)$ a minimum.

In order to obtain the free energy of the system, we must now sum over the form factors $\{\lambda\}$. We assume the Gaussian distribution is uniform throughout the system, therefore a quenched free energy must be calculated. We integrate over the distribution given by (10). The free energy per particle is written as

$$g(T, \lambda) = \prod \int d\lambda^i p(\lambda^i) \left\{ -\frac{kT}{N} \ln Z(x_0, y_0, \{\lambda^i\}) \right\} \\ = \int d\lambda p(\lambda) \Phi(x_0, y_0, \lambda), \quad (14)$$

where x_0 and y_0 are given by

$$x_0 = \int \lambda d\lambda p(\lambda) f_1(x_0, y_0, \lambda), \quad (15) \\ \frac{y_0}{3} + \frac{2}{3} \bar{\lambda} = \int \lambda d\lambda p(\lambda) f_2(x_0, y_0, \lambda),$$

with

$$f_1(x, y, \lambda) = \frac{2 \sinh(\beta x \lambda)}{e^{-\beta y \lambda} + 2 \cosh(\beta x \lambda)}, \quad (16) \\ f_2(x, y, \lambda) = \frac{2 \cosh(\beta x \lambda)}{e^{-\beta y \lambda} + 2 \cosh(\beta x \lambda)}.$$

For large positive (negative) $\bar{\lambda}$, we expect to obtain low-temperature uni-axial phases, since in spite of the distribution, most micelles will have λ factors of the same sign. For small $\bar{\lambda}$, the symmetric Gaussian distribution will lead to the presence of micelles with λ factors of opposite sign. Hamil-

FIG. 2. Temperature versus average form parameter for a Gaussian distribution of uniaxial objects. [Parameters d and t are defined by Eq. (19)]. Dashed lines represent coexistence lines and full lines are second-order transition lines.

tonian (6) indicates the possibility of a low-temperature biaxial phase. We therefore define two order parameters:

$$m \equiv \frac{1}{2} (\langle n_z^2 \rangle - \frac{1}{3})$$

and

$$q \equiv \langle n_x^2 \rangle - \langle n_y^2 \rangle. \quad (17)$$

In the isotropic phase, $m = q = 0$. In the uniaxial phase, $m \neq 0$, $q = 0$, and in the biaxial phase $m \neq 0$ and $q \neq 0$.

From (17) and in the presence of a vanishing symmetry-breaking field which aligns the N_c director in the z -direction, we obtain

$$m = 1 - \frac{3}{2} \int d\lambda p(\lambda) f_2(x_0, y_0, \lambda), \quad (18)$$

$$q = \int d\lambda p(\lambda) f_1(x_0, y_0, \lambda),$$

where $f_{1,2}$ are given by (16).

The phase diagram may be constructed in the following manner: possible solutions for x_0 and y_0 are obtained from Eq. (15). To guarantee that one obtains the stable (and not the metastable) states, solutions (x_0''', y_0''') which correspond to an absolute minimum of $g(T, \bar{\lambda})$, given by Eq. (14), must be selected. Then (x_0''', y_0''') must be inserted into Eq. (18) so that the order parameters may be calculated. The Landau point and the $T=0$ solutions are obtained exactly.

The phase diagram obtained is shown in Fig. 2. We have used dimensionless variables t and d given by

$$d \equiv \frac{\bar{\lambda}}{\sigma_0 \sqrt{2}}, \quad t \equiv \frac{4k_B T}{9\sigma_0^2}. \quad (19)$$

The isotropic phase is separated from the uniaxial phases by a first-order line, as expected. For small $\bar{\lambda}$ a biaxial phase appears. The absolute minimum of the free energy moves smoothly from a null biaxial order parameter to finite q , as

the temperature decreases at constant d . The uniaxial solutions ($m \neq 0$, $q = 0$) disappear as the transition line is crossed, leaving no doubt as to the stability of the biaxial phase.

The uniaxial-biaxial transition line is second order. A Landau point is present and is given by

$$(d, t) = \left(0, \frac{1}{3}\right) \quad \text{or} \quad (\bar{\lambda}_L, T_L) = \left(0, \frac{3\sigma_0^2}{4k_B}\right). \quad (20)$$

The equation for the critical line may be expanded around this point for zero q and small m , giving

$$t \approx \frac{1}{3} - \frac{1}{9} (9d)^{2/3}. \quad (21)$$

The other features of the phase diagram must be obtained numerically.

III. DISCUSSION

We have studied the effect of polydispersity on an exactly solvable model for "soft" interaction nematic systems. All the assumptions are stated in the definition of the model and no intermediate approximations are needed to obtain its thermodynamic behavior. From the analysis of the global minima of the free energy we have shown that both biaxial and uniaxial phases are present. The biaxial phase is a real thermodynamic equilibrium state and not a metastable one.

The underlying assumption of the model is that the solution contains a Gaussian distribution of uniaxial objects of average anisotropy and finite dispersion. For anisotropic dispersion forces between such objects, a biaxial phase will be found between the N_c and the N_d phases, separated by critical transition lines. Such features are present in the experimental phase diagram of the ternary potassium laurate KL-decanol-water.⁶ The possibility of the above description of the microscopic structure of the biaxial phase is the main point of this study.

Is the microscopic description reasonable? In order to further compare theory and experiment, modeling of the relation between the interaction parameter λ and relative surfactant/cosurfactant concentration is needed (see, for example, Ref. 20). For the moment, consider the simplest possible description: cylindrical forms for the micelles, partitioning of cosurfactant, which goes only into planar areas,²¹ and fixed dispersion σ_0 , given by the Landau temperature [see Eq. (19)]. From Eqs. (3) and (6) we have for the interaction parameters $\lambda_{\text{disk}} = 4C(1 - 1/\nu_d^2)$, $\lambda_{\text{cil}} = C(\nu_c^2 - 1)$, since for disks height is fixed, while for disks diameter is fixed, both corresponding to double the average chain length. The above hypotheses will lead, in the case of a KL-decanol-water mixture, to an average anisotropy $\bar{\nu}$ given by $\bar{\nu} = m - 0.1137/0.1482$, where m is the concentration of KL in wt %. The theoretical critical line in the (t, d) diagram for $d < 0$ may then be compared with the experimental data of Yu and Saupe⁶ for the N_d - N_b line, subject to the fitting of one free parameter, namely the interaction constant, C . Such fitting would lead to an average anisotropy and dispersion at the Landau point given by $\nu_L = 1 \pm 5(1/5)$, for cylinders and disks, respectively. The experimental value for the

anisometry in the transition region is not clearly established, but available data point to an estimate of $\nu \approx 3$ on the N_c side. Our result would imply the existence of a mixed population of micelles with anisometries in the range $1/5 \leq \nu \leq 5$ in the transition region, which corresponds to the correct order of magnitude.

The theoretical phase diagram in the (t, d) plane is symmetric. Translation into temperature-concentration (T, m) variables turns the phase diagram asymmetric [see above expressions for $\nu(m)$]. However, any attempt at matching of the full experimental phase diagram⁶ requires the incorporation of at least two other features into the model: (i) dependence of chain lengths on temperature, which could lead to a reentrant part in the phase diagram,¹³ and (ii) a careful description of the relation between amphiphile concentration and micellar anisometry²⁰ and its corresponding dispersion, in the hope of reproducing the complete N_c/N_d asymmetry below the nematic-isotropic transition. (Could such modifications of the model produce coexistence between the biaxial and uniaxial phases, as presented by other ternary systems?)^{7,16} At this stage, theory has a lot to gain from the experimental investigation as to the real existence and properties of the dispersion in anisometries.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank L. Q. Amaral and M. J. de Oliveira for many helpful discussions and in particular L. Q. Amaral for suggesting the study of polydispersity. We acknowledge financial support from CNPq.

- ¹K. D. Lawson and T. J. Flautt, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5489 (1967).
- ²J. Charvolin, A. M. Levelut, and E. T. Samulski, *J. Phys. Lett.* **40**, L587 (1979); L. Q. Amaral, C. A. Pimentel, M. R. Tavares, and J. A. Vanin, *J. Chem. Phys.* **71**, 2940 (1979).
- ³L. Onsager, *Ann. (N.Y.), Acad. Sci.* **51**, 627 (1949); R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **39**, 1714 (1963).
- ⁴W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **13a**, 564 (1958).
- ⁵M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041 (1970).
- ⁶L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- ⁷L. Q. Amaral, *Liq. Cryst.* **7**, 877 (1990).
- ⁸Y. Galerme, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebert, *J. Chem. Phys.* **87**, 1852 (1987); A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerme, and L. Liebert, *Liq. Cryst.* **10**, 751 (1991).
- ⁹R. Alben, *J. Chem. Phys.* **59**, 4299 (1973).
- ¹⁰P. Palfy-Muhoray and J. R. de Bruyn, *J. Chem. Phys.* **82**, 5294 (1985).
- ¹¹R. Hashim, C. R. Luckhurst, and S. Romano, *Mol. Phys.* **53**, 1535 (1984).
- ¹²V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, and F. Husson, *Acta Crystallogr.* **13**, 660 (1960).
- ¹³M. J. de Oliveira and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **34**, 3481 (1986).
- ¹⁴B. Cabane and S. J. Candau, in *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*, edited by R. Zana (Marcel Dekker, 1986); E. Y. Sheu, *Phys. Rev. A* **45**, 2428 (1992); S. Reekmans, D. Bernik, M. Gehlen, J. van Stam, M. Van der Auweraer, and F. C. De Schryver, *Langmuir* **9**, 2289 (1993).
- ¹⁵W. E. McMullen, W. M. Gelbart, and A. Ben-Shaul, *J. Chem. Phys.* **82**, 5616 (1985).
- ¹⁶Per-Ola Quist, *Liq. Cryst.* **18**, 623 (1995).
- ¹⁷P. Toledano and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2216 (1994).
- ¹⁸Y. Hendriks, J. Charvolin, and M. Rawiso, *J. Colloid Interface Sci.* **100**, 597 (1984).
- ¹⁹R. Sauerwein and M. J. de Oliveira (unpublished).
- ²⁰L. Q. Amaral, O. Santin Filho, G. Taddei, and N. Vila-Romeu, *Langmuir* (in press).
- ²¹W. M. Gelbart, W. E. McMullen, A. Masters, and A. Ben-Shaul, *Langmuir* **1**, 101 (1985).