sy6no 725972

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T1679

MODELO DISCRETO PARA CRISTAIS LÍQUIDOS BIAXIAIS

Manoel José de Oliveira
Walter F. H. C.

Ricardo Andreas Sauerwein

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Defesa 29.8.90 São Paulo
(1990)

530.429

S 255 m

M

e 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Sauerwein, Ricardo Andreas

Modelo discreto para cristais líquidos
biaxiais. São Paulo, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade
de São Paulo. Instituto de Física. Depar-
tamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado
Sólido

Orientador: Profº Dr. Mário José de
Oliveira

Unitermos: 1. Fluidos anisotrópicos; 2.
Modelos estatísticos.

USP/IF/SBI - 27/90

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Mário José de Oliveira, por sua orientação.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

à Guili

RESUMO

A partir de considerações sobre interações entre pares de objetos dependentes apenas de suas orientações relativas, desenvolvemos um modelo discreto para cristais líquidos biaxiais. Representamos estes sistemas por um conjunto de partículas biaxiais localizadas nos sítios de uma rede cristalina e que se orientam somente ao longo dos três eixos cartesianos. O diagrama de fases, obtido na aproximação de campo médio, apresenta uma fase nemática biaxial, duas fases nemáticas uniaxiais, além da fase isotrópica. Estas fases se encontram em um ponto multicrítico em cuja vizinhança fazemos a expansão de Landau da Energia Livre. Finalmente analisamos a adição de um campo externo favorável ao ordenamento nemático uniaxial.

ABSTRACT

From considerations about the pair interaction of objects depending only on their relative orientations, we develop a discrete model for biaxial liquid crystals. These systems are represented by a set of biaxial particles localized on the sites of a crystal lattice and oriented only along the three Cartesian axes. The phase diagram, obtained in a mean field approximation, displays a biaxial nematic phase, two uniaxial nematic phases, besides the isotropic phase. These phases meet on a multicritical point about which we make the Landau expansion of the free energy. Finally, we analyse the case where an external field is applied to favour the uniaxial nematic ordering.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. MODELO QUADROPOLAR DISCRETO	5
3. SOLUÇÃO DE CAMPO MÉDIO	10
4. PARÂMETRO DE ORDEM	14
5. DIAGRAMA DE FASES	19
6. PROXIMIDADE DO PONTO DE LANDAU	26
7. INFLUÊNCIA DE UM CAMPO EXTERNO	41
8. CONCLUSÃO	50
9. REFERÊNCIAS	51

1. Introdução

A familiaridade universal com as transições de fase da água nos mostra que a matéria se encontra nos estados sólido, líquido ou gasoso. A distinção entre estados é geralmente imediata: a água líquida difere do gelo pois flui facilmente. Porém nem sempre esta tarefa é tão direta. Se levarmos em conta outras propriedades, além destas mais evidentes, veremos que existem substâncias que apresentam fases com características intermediárias aos sólidos cristalinos e aos líquidos. São encontradas, por exemplo, durante a fusão de certos cristais orgânicos¹. Estas substâncias atravessam mais que uma simples transição de fase antes de se tornarem um líquido isotrópico, conseqüentemente passam por fases intermediárias denominadas mesofases². Para melhor compreendermos o significado destas novas fases devemos lembrar que um cristal de constituintes anisotrópicos distingue-se de um líquido isotrópico pela presença de dois tipos de ordenamentos:

1. ordenamento de longo alcance de seus centros de massa.
2. ordenamento de longo alcance de suas orientações.

Usualmente, quando um cristal se funde ambos os tipos de ordem desaparecem à mesma temperatura. Entretanto, é possível que algum tipo de ordenamento seja preservado até que uma nova temperatura seja alcançada. Desta forma, originam-se mesofases que são classificadas de acordo com o tipo de ordenamento preservado². Chamamos cristais plásticos os sistemas que mantêm a ordem posicional preservando a rede cristalina. São observados em sistemas de constituintes quase esféricos, com as energias de excitação de seus modos rotacionais baixas comparadas às energias de ligação da rede cristalina. Já o desaparecimento da rede cristalina associado a algum tipo de ordenamento direcional formam mesofases chamadas líquido-cristalinas. Porém, apesar da ausência

de rede cristalina, ainda é possível algum ordenamento posicional nos cristais líquidos. Por exemplo, os centros de massa de suas moléculas podem ainda estar correlacionados de modo que se disponham, em média, em camadas. Estas situações, conhecidas como mesofases esmélicas, não serão consideradas neste trabalho, isto é, lidaremos apenas com mesofases que preservem apenas a ordem orientacional denominadas nemáticas. Facilmente vemos que estas mesofases combinam propriedades mecânicas dos líquidos, como alta fluidez, com propriedades de simetria dos sólidos cristalinos, como birrefringência e suscetibilidades magnética ou elétrica anisotrópicas. Geralmente² são observadas em compostos de formas extremamente alongadas ou achatadas às quais nos referiremos respectivamente como tipo bastão ou tipo disco. Evidentemente a forma dos constituintes é determinante no tipo de mesofase que o sistema poderá exibir.

Na fase nemática, os eixos maiores dos constituintes (menores se este for tipo disco) tendem a ficar paralelos, enquanto não há nenhuma correlação entre as orientações perpendiculares a esta direção. Macroscopicamente o sistema apresenta um eixo de simetria rotacional. Nas figuras 1.a e 1.b representamos estas possibilidades, denominadas fases nemáticas uniaxiais, para compostos tipo bastão e disco.

FIG 1.a, 1.b. Estrutura das fases nemáticas para sistemas de constituintes tipo bastão e tipo disco.

As transições de fases nemáticas uniaxiais-isotrópicas (NI) vêm sendo descritas basicamente por dois tipos de modelos. O primeiro considera apenas interações intermoleculares estéricas. Foi proposto originalmente por Onsager² que imaginou um fluido de bastões longos e finos sem quaisquer interações entre si exceto aquelas que impedem suas interpenetrações. Contudo devido à dificuldade de sua análise matemática, onde se obtém apenas até o segundo coeficiente da expansão virial, surgiram várias simplificações constituídas essencialmente na discretização deste modelo. Flory³, por exemplo, adaptou o modelo de gás de rede, onde as moléculas só se localizam nos sítios de uma rede cristalina, à possibilidade de moléculas alongadas. Já Zwanzig⁴ imagina um modelo em que as orientações são discretizadas. Bons resultados qualitativos quer comparados ao modelo de Onsager quer comparados à experiência, além da possibilidade de cálculos exatos ou em ordens superiores encorajaram este tipo de abordagem⁵. O segundo tipo de interação, ao invés de considerar as repulsões estéricas, supõe interações intermoleculares finitas que favoreçam o alinhamento. Na verdade, surgem a partir da solução de campo molecular médio conhecida como teoria de Maier-Saupe⁶ que indica a suficiência de uma interação do tipo quadrupolar.

No início da década de setenta começam a surgir especulações a respeito da possibilidade de uma fase nemática biaxial. Não é difícil imaginar que se tomarmos moléculas ao mesmo tempo alongadas e chatas, por exemplo um tijolo, elas poderiam se orientar preferencialmente ao longo de duas direções perpendiculares. Esta possibilidade é inicialmente indicada por Freiser⁷ através de uma generalização da teoria de Maier-Saupe para o caso de moléculas anisotrópicas não uniaxiais. Pouco tempo depois, Alben⁸ mostra que também a partir da repulsão estérica, pode-se obter uma fase nemática biaxial. Em outro trabalho Alben⁹, resolve numericamente um modelo de rede em que também as orientações das moléculas são discretizadas mostrando a existência de um ponto multicrítico, conhecido como ponto de Landau¹⁰, em que as fases nemáticas

uniaxiais, a fase nemática biaxial e a isotrópica se encontram. Maior importância a este tipo de mesofase é conferida por resultados experimentais recentes¹¹ em compostos de laurato de potássio decanol e água que constituem a primeira evidência de um ponto desta natureza.

Apesar de outros modelos discretos com interações finitas terem sido apresentados^{12,13}, inclusive levando em conta misturas de espécies tipo disco e bastão, seria apropriado conhecer o diagrama de fases do modelo proposto por Freiser⁶, pois as interações do tipo quadrupolar, como mostram as teorias de Maier-Saupe, são introduzidas naturalmente, ao menos como o termo dominante das interações finitas. Para tanto vimos que a discretização dos sistemas constitui uma simplificação satisfatória compatível com uma descrição qualitativa.

FIG 2. Constituintes biaxiais podem se orientar ao longo de duas direções perpendiculares, por exemplo, as relacionadas com os ângulos de Euler θ e ψ .

2. Modelo Quadrupolar Discreto

Nesta seção desenvolvemos essencialmente o modelo proposto por Freiser⁷ para interações quadrupolares entre objetos anisotrópicos que dependam exclusivamente de suas orientações espaciais. Em seguida apresentamos uma maneira sistemática de discretizar seus possíveis estados.

A energia de interação entre duas moléculas assimétricas pode ser expandida em uma soma de termos que são funções de suas orientações e termos dependentes da distância entre seus centros de massa. Para nossos propósitos não é necessário considerar estes últimos, pois estamos interessados apenas na orientação angular. Desta forma partimos de um modelo discreto no espaço no qual os constituintes se localizam somente nos sítios de uma rede cristalina. A energia de acoplamento entre pares de sítios vizinhos é um invariante rotacional, portanto podemos escrevê-la como uma soma de termos do tipo¹⁴:

$$\epsilon_{ij}^l = - \sum_{m=-l}^l (-1)^m q_{lm}(I) q_{l-m}(J) \quad (2.1)$$

onde q_{lm} , $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ são tensores esféricos de ordem $2l+1$. Seus argumentos, I e J , representam conjuntos de variáveis que especificam os estados dos sítios i e j . Nestes tensores estão contidos tanto parâmetros estritamente moleculares como suas diferentes orientações. Como tratamos com um só tipo de constituinte podemos separar estas partes escrevendo os tensores em um sistema de referências fixo nas moléculas de modo que as suas diferentes orientações sejam vistas como rotações deste sistema em relação a outro fixo no laboratório.

Os tensores esféricos transformam-se sob o operador de rotações, $\hat{R}$, como¹⁵:

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) q_{lm} = q'_{lm} = \sum_{\mu=-l}^l q_{l\mu} D_{\mu m}^l(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.2)$$

Os argumentos α , β e γ são ângulos de Euler que definem as rotações de um sistema de referências em relação ao outro, aqui são diferenciados simplesmente pelo índice primo. As quantidades $D_{\mu m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ são os elementos da representação $(2l+1)$ -dimensional do grupo de rotações.

Reescrevendo a expressão(2.1) temos:

$$\epsilon_{ij}^l = - \sum_{m=-l}^l (-1)^m \hat{R}^\dagger(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) q'_{lm} \hat{R}(\alpha_j, \beta_j, \gamma_j) q'_{l-m} \quad (2.3)$$

Aqui os tensores com o índice primo indicam que são escritos nos referenciais dos constituintes, de modo que são iguais para todos os sítios. Estes parâmetros moleculares são dados, por exemplo, pelos momentos de multipolo elétrico¹⁶:

$$q'_{lm} = \int (-1)^m Y_{l-m}(\theta', \phi') r'^l \rho(r') dr'^3 \quad (2.4)$$

$Y_{lm}(\theta', \phi')$ são os harmônicos esféricos; $\rho(r')$ é a função distribuição de carga. Seguindo nossa convenção os argumentos destas funções referem-se ao sistema de coordenadas das moléculas. Justifica-se deste modo o nome de interação $(2l+1)$ -polar a cada um dos termos ϵ_{ij}^l .

Em sistemas líquido-cristalinos não é observada nenhuma ferro-eletridade¹. São também invariantes por reflexões a planos perpendiculares a seus eixos preferenciais de orientação. Isto significa que no caso de constituintes polares, há o mesmo número deles apontando para cima que para baixo. Portanto em uma descrição qualitativa podemos reter apenas a interação dominante quadrupolar, de forma que o acoplamento entre os sítios será dado por:

$$\epsilon_{ij} = - \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \hat{R}^+(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) q'_{2m} \hat{R}(\alpha_j, \beta_j, \gamma_j) q'_{2-m} \quad (2.5)$$

Reescrevendo esta expressão utilizando a representação cartesiana do tensor de quadrupolo mais familiar temos:

$$\epsilon_{ij} = -\text{Tr}[\hat{R}^+(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) W R(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) \hat{R}^+(\alpha_j, \beta_j, \gamma_j) W R(\alpha_j, \beta_j, \gamma_j)] \quad (2.6)$$

W é uma matriz 3×3 , real, simétrica e de traço nulo. Nela estão contidos somente parâmetros moleculares. Em nosso exemplo de momentos de quadrupolo elétrico seus elementos seriam dados por¹²:

$$W_{ij} = \int (3x_i x_j - r'^2 \delta_{ij}) \rho(r') d^3 r' \quad (2.7)$$

$R(\alpha, \beta, \gamma)$ é a matriz unitária usual de rotações do espaço tridimensional dependente dos ângulos de Euler α , β e γ .

A discretização das orientações é feita agora diretamente sobre as matrizes de rotações. Em uma interação deste tipo é suficiente considerarmos apenas rotações de noventa graus em relação a qualquer um dos eixos cartesianos, ou seja, podemos representar as moléculas como paralelepípedos que se orientam apenas ao longo dos eixos de referência do laboratório. Portanto, cada sítio pode estar somente em um dos seis estados que escrevemos na forma compacta:

$$W_n = R_n^+ W R_n \quad (2.8)$$

O sub-índice n indica uma das possíveis orientações numeradas de um a seis. Sempre podemos fazer uma escolha conveniente dos sistemas de coordenadas em que estes estados são representados pelas matrizes:

$$\begin{aligned} W_1 &= \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} & W_2 &= \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \\ W_3 &= \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} & W_4 &= \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \\ W_5 &= \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} & W_6 &= \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\text{com: } a + b + c = 0$$

Finalmente escrevendo a hamiltoniana do sistema:

$$\mathcal{H} = - \sum_{(ij)} \text{Tr}[W^i W^j] \quad (2.10)$$

As matrizes com índice itálico i ou j , W^i , referem-se ao estado do sítio i representado por uma das seis matrizes W_n dadas por (2.9). O símbolo (ij) restringe a somatória aos pares de vizinhos mais próximos.

3. Solução de Campo Médio

A solução exata em mecânica estatística para sistemas de partículas interagentes é bastante rara. Entretanto podemos conhecer seu comportamento qualitativo através de soluções de campo médio, que consistem essencialmente em generalizações da teoria fenomenológica para o ferromagnetismo proposta por Pierre Weiss¹⁷ em 1907. Atualmente há três possíveis interpretações¹⁸ desta teoria que, embora façam diferentes abordagens do problema, apresentam resultados equivalentes. A primeira, seguindo a linha de Weiss, considera que as partículas interagem via um campo molecular proporcional ao grau de ordenamento do sistema. Em cristais líquidos, Maier-Saupe utilizaram esta abordagem na descrição da transição de fase nemática uniaxial-isotrópica. Outra interpretação faz a suposição pouco realista de interações entre pares de alcance infinito. Finalmente, a terceira interpretação considera este tipo de solução uma aproximação de primeira ordem do modelo proposto.

Neste trabalho utilizaremos a última abordagem, que melhor se encaixa em nossa intenção de uma descrição qualitativa. Esta aproximação é introduzida através do método perturbativo da mecânica estatística onde um sistema de partículas interagentes é aproximado por um outro onde as partículas estão desacopladas. Na prática, é diretamente introduzida pela desigualdade de Bogoliubov¹⁸ que relaciona as energias livre do sistema com sua representação aproximada através da relação:

$$\mathcal{F}(\mathcal{H}) \leq \mathcal{F}_0(\mathcal{H}_0) + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \quad (3.1)$$

Onde $\mathcal{H}$ é a hamiltoniana do sistema que queremos aproximar pela hamiltoniana, $\mathcal{H}_0$. $\mathcal{F}(\mathcal{H})$ e $\mathcal{F}_0(\mathcal{H}_0)$ são as energias livre calculadas segundo cada uma destas descrições. O símbolo $\langle O \rangle_0$ indica a média do operador O sobre a distribuição de probabilidades do ensemble canônico da hamiltoniana $\mathcal{H}_0$, ou seja:

$$\langle O \rangle_0 = \frac{\text{Tr}(O e^{-\beta \mathcal{H}_0})}{\text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}_0})} \quad (3.2)$$

Note que a igualdade em (3.1) só se verifica quando $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$. A aproximação do campo médio consiste em tomar $\mathcal{H}_0$ como sendo uma hamiltoniana de partículas não interagentes dependente de certos parâmetros. A representação ótima dentro desta classe é feita, então, minimizando o lado direito da desigualdade de Bogoliubov.

Neste trabalho a hamiltoniana desacoplada tem necessariamente a forma:

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i \text{Tr}(\mathbb{H} \cdot \mathbb{W}^i) \quad (3.3)$$

$\mathbb{H}$ é uma matriz de parâmetros:

$$\mathbb{H} = \begin{bmatrix} H_1 & 0 & 0 \\ 0^1 & H_2 & 0 \\ 0 & 0^2 & H_3 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

A melhor aproximação é determinada minimizando em relação a H_1 , H_2 e H_3 a função:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0(\mathcal{H}_0) + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \quad (3.5)$$

A energia livre do sistema de constituintes desacoplados é fatorável e portanto calculada diretamente.

$$\mathcal{F}_0(\mathcal{H}_0) = -NkT \cdot \ln(\zeta)$$

$$\text{com:} \quad \zeta = \sum_{n=1}^6 e^{\beta \text{Tr}(\mathbb{H} \cdot \mathbb{W}_n)} \quad (3.6)$$

W_n é uma das matrizes de estado dadas em (2.9). N é o número de constituintes. T é a temperatura e k a constante de Boltzman. Como usualmente adotamos a forma abreviada $\beta = (kT)^{-1}$.

É conveniente trabalharmos com o tensor de estado médio do sistema, para tanto definiremos:

$$Q = \langle W^i \rangle_0 \quad (3.7)$$

Q é evidentemente representado por uma matriz diagonal. Seus elementos não nulos são dados, conforme expressão (3.2) e (3.6), por:

$$Q_1 = - \frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}_0(\mathcal{H}_0)}{\partial H_1} \quad (3.8)$$

Do mesmo modo que nas matrizes de estado, estas quantidades também não são independentes, portanto devemos proceder a minimização de $\mathcal{F}$ sujeita ao vínculo:

$$\text{Tr}(Q) = \text{Tr}(\langle W^i \rangle_0) = a + b + c \quad (3.9)$$

Minimização:

$$\delta \mathcal{F} = \frac{\partial \mathcal{F}(\mathcal{H}_0)}{\partial H_1} \delta H_1 + \frac{\partial \mathcal{F}(\mathcal{H}_0)}{\partial H_2} \delta H_2 + \frac{\partial \mathcal{F}(\mathcal{H}_0)}{\partial H_3} \delta H_3 - \lambda (Q_1 \delta Q_1 + Q_2 \delta Q_2 + Q_3 \delta Q_3) +$$

$$+ H_1 \delta Q_1 + H_2 \delta Q_2 + H_3 \delta Q_3 + Q_1 \delta H_1 + Q_2 \delta H_2 + Q_3 \delta H_3 = \lambda (\delta Q_1 + \delta Q_2 + \delta Q_3) \quad (3.10)$$

Onde λ é um multiplicador de Lagrange introduzido devido ao

vínculo (3.9), e z é o número de coordenação da rede. Utilizando as quantidades médias definidas anteriormente temos:

$$\delta \mathcal{F} = (H_1 - zQ_1 - \lambda) \delta Q_1 + (H_2 - zQ_2 - \lambda) \delta Q_2 + (H_3 - zQ_3 - \lambda) \delta Q_3 = 0 \quad (3.11)$$

Esta igualdade deve se verificar para quaisquer flutuações em torno dos valores médios, Q , portanto chegamos às equações de minimização:

$$\begin{aligned} H_1 &= \lambda + zQ_1 \\ H_2 &= \lambda + zQ_2 \\ H_3 &= \lambda + zQ_3 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Estas equações são auto consistentes uma vez que os valores médios, Q_1 , Q_2 e Q_3 foram anteriormente definidos em funções de H_1 , H_2 , e H_3 . Porém os parâmetros de maior relevância são justamente as médias. Assim convém reescrever as equações de minimização em seus termos:

$$\begin{aligned} Q_1 &= ax_1 + cx_2 + bx_3 + ax_4 + bx_5 + cx_6 \\ Q_2 &= bx_1 + ax_2 + cx_3 + cx_4 + ax_5 + bx_6 \\ Q_3 &= cx_1 + bx_2 + ax_3 + bx_4 + cx_5 + ax_6 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Onde definimos os valores x_n :

$$x_n = \frac{e^{\beta z \cdot \text{Tr}(W_n \cdot Q)}}{\zeta_0} ; \quad \zeta_0 = \sum_{n=1}^6 e^{\beta z \cdot \text{Tr}(W_n \cdot Q)} \quad (3.14)$$

Vemos que x_n é a probabilidade de um sítio estar no estado n e ζ_0 a função de partição do sistema. A energia livre é calculada substituindo-se os pontos de mínimo na expressão (3.5).

4. Parâmetro de Ordem

Sistemas físicos nos quais ocorrem transições entre fases de diferentes simetrias são caracterizados por um parâmetro de ordem que distingue as configurações das moléculas na fase menos simétrica da fase mais simétrica. Geralmente exige-se para um parâmetro de ordem, representado pela letra Q , as seguintes propriedades¹⁰:

- (1) $Q = 0$ na fase mais simétrica (menos ordenada)
- (2) $Q \neq 0$ na fase menos simétrica (mais ordenada)

Estas condições, por si mesmas, são insuficientes para definir univocamente o parâmetro de ordem de um dado sistema físico, porém em muitos casos esta escolha é bastante natural. O parâmetro de ordem pode ser um escalar, um vetor, ou até mesmo um tensor. O exemplo mais comum talvez seja encontrado em sistemas líquido-gasosos onde o parâmetro de ordem é o escalar definido como diferença entre as densidades das fases líquida e gasosa. Outro exemplo, é dado pela magnetização de sistemas ferromagnéticos. Neste caso o parâmetro de ordem é um vetor. Em casos mais complexos pode-se recorrer à teoria de grupos para a definição do parâmetro de ordem como a feita por Landau na descrição geral das transições de fase de segunda ordem¹⁰. Porém, para determinarmos o parâmetro de ordem de sistemas líquido-cristalinos não precisamos ir tão longe bastando apenas algumas considerações sobre as orientações de seus constituintes. Inicialmente vamos considerar o caso de moléculas uniaxiais, ou seja, suas orientações podem ser definidas por versores n (omitimos o índice referente ao sítio para não sobrecarregar a notação) fixados a seus eixos de simetria. De alguma maneira o parâmetro de ordem deve se relacionar com as grandezas médias ligadas aos versores de orientação. O caso mais

simples de um parâmetro de ordem escalar está excluído pois necessariamente envolveria o termo $\langle n \cdot n \rangle_0$, onde a notação $\langle \dots \rangle_0$ significa a média sobre o conjunto dos constituintes, que por definição é constante. Tampouco poderia ser um vetor que forçosamente envolveria o termo $\langle n \rangle_0$, o qual se anularia, pois tratamos com sistemas apolares. A possibilidade mais simples recai então sobre médias que envolvam produtos entre as componentes de n , ou seja, o parâmetro de ordem será uma grandeza tensorial. De modo a satisfazer as propriedades enunciadas no início deste capítulo definimos o parâmetro de ordem de cristais líquidos uniaxiais por¹:

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3n_i n_j - \delta_{ij} \rangle_0 \quad (4.1)$$

Onde n_i são as componentes do versor n no referencial fixo no laboratório dado pelos eixos cartesianos x , y e z . O símbolo δ_{ij} é o delta de Kronecker, incluído de maneira a anular as componentes do tensor Q na fase isotrópica. Escolhendo um sistema de referências conveniente (ver figura 2) escrevemos:

$$\begin{aligned} n_x &= \sin(\theta) \cos(\phi) \\ n_y &= \sin(\theta) \sin(\phi) \\ n_z &= \cos(\theta) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Para sistemas de constituintes uniaxiais devemos esperar por fases também com simetria cilíndrica. Escolhendo o eixo azimutal do sistema de referências do laboratório coincidindo com o eixo de ordenamento nemático temos:

$$Q = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2(\theta) \rangle_0 - 1) \begin{bmatrix} -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

A generalização deste tensor para moléculas de forma arbitrária se escreve¹:

$$Q_{i'j'} = \frac{1}{2} \langle 3i_{i'}j_{j'} - \delta_{i'j'} \delta_{1'1'} \rangle_0 \quad (4.4)$$

Agora introduzimos os índices i' e j' referentes ao sistema de coordenadas fixos nas moléculas. Cabem ressaltar algumas propriedades deste tensor. É simétrico pela troca de qualquer par de índices i, j ou i', j' , apresenta também traço nulo segundo ambos os sistemas de referências, ou seja:

$$\sum_{i'} Q_{i'1'} = 0 \quad \text{e} \quad \sum_{j'} Q_{1'j'} = 0 \quad (4.5)$$

Portanto sempre podemos escrever o parâmetro de ordem Q na forma de uma matriz diagonal¹:

$$Q = \begin{bmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & Q_3 \end{bmatrix} ; \text{ com } Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \quad (4.6)$$

As diferentes simetrias das fases são caracterizadas por:

- (1) Todas as componentes iguais: fase isotrópica.
- (2) Duas componentes iguais e não nulas: fase uniaxial.
- (3) Todas componentes distintas: fase biaxial.

Espera-se que para moléculas suficientemente rígidas o parâmetro de ordem, definido assim microscopicamente, se relacione também com grandezas macroscópicas. Evidentemente devemos escolher propriedades igualmente tensoriais. Dadas as componentes $X_{i'j'}$ do tensor suscetibilidade magnética χ , temos¹⁹:

$$\sum_{i,j} \eta^{i'j'} Q_{i,j} = G [X_{i,j} - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \text{Tr}(X)] \quad (4.7)$$

Onde $\eta^{i'j'}$ são as componentes do tensor de suscetibilidade magnética molecular, que em princípio pode ser determinado a partir da forma do cristal. G é uma constante de proporcionalidade.

Na transição de fase o parâmetro de ordem pode variar descontinuamente ou não. No contexto de fenômenos críticos¹⁷ estas duas formas de transições são denominadas respectivamente de transição de primeira e segunda ordem. Na transição de primeira ordem existe uma coexistência entre as fases $Q=0$ e $Q \neq 0$, logo a transição se realiza sempre acompanhada pela perda ou absorção de alguma quantidade de calor, denominado calor latente¹⁰. Já a transição de segunda ordem é percebida macroscopicamente pela descontinuidade de alguma propriedade associada à derivada do parâmetro de ordem como o calor específico¹⁰. Frequentemente estes dois tipos de transição são observados no mesmo diagrama de fases. Em sistemas líquido-gasosos, por exemplo, a linha de transição de fase de primeira ordem termina em um ponto isolado, denominado ponto crítico, onde a transição torna-se de segunda ordem. O diagrama de fases (H,T) de sistemas antiferromagnéticos apresenta uma linha de transição de fase de primeira ordem que se transforma em uma linha de transição de segunda ordem em um ponto isolado chamado ponto tricrítico. Outros pontos multicríticos são observados em diagramas de fases onde três ou mais fases se encontram. Muitas vezes a descrição completa dos pontos multicríticos requer a consideração de uma terceira variável termodinâmica pois podemos estar observando apenas um corte de um diagrama de fases tridimensional bastante mais complexo¹⁸. No caso particular de cristais líquidos o ponto multicrítico, conhecido como ponto de Landau¹⁰, corresponde ao encontro das fases nemáticas uniaxiais, biaxial e isotrópica.

Próximo ao ponto crítico observamos que algumas propriedades

físicas variam de acordo com potências de expoentes não inteiros, ou seja podemos escrevê-las na forma¹⁸:

$$f(t) = At^\lambda (1 + Bt^\omega + \dots); \quad \omega > 0 \quad (4.8)$$

λ é chamado de expoente crítico associado à função genérica $f(t)$, sendo t uma grandeza adimensional que se anula no ponto crítico, por exemplo a diferença entre a temperatura do sistema, T , e sua temperatura crítica T_c :

$$t = \frac{(T - T_c)}{T_c} \quad (4.9)$$

Isto significa que estas quantidades não são analíticas no ponto crítico. O surpreendente é que estes expoentes não assumem qualquer valor. Diferentes tipos de sistemas, possuindo grande variedade de transições de fase podem ser agrupados em um pequeno número de classes de universalidade, classificadas de acordo com os valores de seus expoentes críticos. Naturalmente estes expoentes dependem somente das propriedades mais gerais do sistema como a dimensionalidade do espaço e do parâmetro de ordem. Em aproximação de campo médio obtemos valores universais dos expoentes críticos, denominados valores clássicos, no sentido de que diferentes sistemas, resolvidos com o mesmo tipo de aproximação, apresentam os mesmos expoentes críticos.

5. Diagrama de Fases

Os estados de equilíbrio do sistema são calculados através das equações (3.13). Embora não conseguimos resolvê-las analiticamente, são de fácil análise numérica, pois podem ser diretamente interpretadas como relações de recorrência, ou seja podemos reescrevê-las na forma:

$$\begin{aligned} Q_1^{k+1} &= F_1(Q_1^k, Q_2^k, Q_3^k) \\ Q_2^{k+1} &= F_2(Q_1^k, Q_2^k, Q_3^k) \\ Q_3^{k+1} &= F_3(Q_1^k, Q_2^k, Q_3^k) \end{aligned} \tag{5.1}$$

Onde $F_n(Q_1^k, Q_2^k, Q_3^k)$ são as funções definidas pelos lados direitos das equações de minimização (3.13). Poderíamos interpretar o processo iterativo como a convergência para o estado de equilíbrio a partir de um estado qualquer (em geral fora do equilíbrio) caracterizado pelos parâmetros de ordem Q_1^k, Q_2^k, Q_3^k . O estado de equilíbrio é alcançado por aplicações sucessivas de $F_n(Q_1^k, Q_2^k, Q_3^k)$ no estado inicial. Esperamos que após algum tempo, isto é, depois de várias iterações, o sistema chegue a um estado de equilíbrio, geralmente representado como Q_1^*, Q_2^*, Q_3^* , que não é mais alterado por iterações posteriores.

Os estados do sistema dependem da temperatura e da forma dos constituintes como podemos observar nas funções $F_n(Q_1, Q_2, Q_3)$. O comportamento nos limites extremos de temperatura pode facilmente ser identificado. Para temperaturas altas, $\beta \rightarrow 0$, vemos nas definições das probabilidades do sistema estar em cada estado, expressão (3.14), que todas são igualmente prováveis, logo o sistema será isotrópico. Para temperaturas próximas de zero, $\beta \rightarrow \infty$, todas as moléculas devem ocupar um mesmo estado de maneira a atingir um mínimo da energia interna o que resulta em uma fase anisotrópica biaxial, a menos que os constituintes sejam uniaxiais. Evidentemente estes comportamentos extremos eram esperados de

maneira que servem apenas como indicativo de que estamos no caminho certo.

A dependência do formato dos constituintes é introduzida pelas relações entre os parâmetros a , b e c . Se tivermos dois deles iguais, por exemplo $a=b$, a molécula será uniaxial. Neste caso teremos $x_1=x_5$, portanto a fase de menor simetria também será uniaxial, ou seja a igualdade $Q_1=Q_2$ sempre se verificará. Já vimos que estes parâmetros não são independentes, assim introduziremos uma parametrização em que contamos com apenas duas variáveis realmente independentes. Uma forma conveniente de W é dada por²⁰:

$$\begin{aligned} a &= r \cos(\theta + 2\pi/3) \\ b &= r \cos(\theta + 4\pi/3) \\ c &= r \cos(\theta) \end{aligned} \tag{5.2}$$

A condição $a + b + c = 0$, é automaticamente satisfeita com esta parametrização. Com $r \neq 0$, estaremos lidando com constituintes anisotrópicos. O parâmetro θ fixa a "biaxialidade" das moléculas. Para $\theta=0$ ou $\theta=\pi/3$, as moléculas são uniaxiais, porém no primeiro caso são do tipo bastão e no segundo do tipo disco. Para valores de θ intermediários a estes dois teremos moléculas biaxiais. A única diferença entre estas espécies de constituintes uniaxiais é observada através da seguinte relação entre seus momentos de quadrupolo W :

$$(\text{tipo bastão}) \operatorname{Tr}[(W^3)] = - \operatorname{Tr}[(W^3)] \quad (\text{tipo disco}) \tag{5.3}$$

Devemos ressaltar algumas simetrias introduzidas com esta parametrização. Em primeiro lugar vemos que a transformação $\theta'=\theta+2\pi/3$ apenas produz uma permutação entre os elementos de W , o que significa somente uma permutação dos eixos de referências fixos nas moléculas. Outra transformação irrelevante é dada por $\theta'=-\theta$, considerando a invariância sobre ambas transformações vemos que é necessário considerar apenas valores de θ no intervalo $0 \leq \theta \leq \pi/3$.

Analogamente parametrizamos o parâmetro de ordem Q :

$$\begin{aligned} Q_1 &= p \cos(\phi + 2\pi/3) \\ Q_2 &= p \cos(\phi + 4\pi/3) \\ Q_3 &= p \cos(\phi) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Com esta parametrização os possíveis estados de equilíbrio são reconhecidos por:

$$\begin{aligned} p &= 0; \text{ fase isotrópica (ISO)} \\ p &\neq 0; \text{ fase nemática: } * \text{ uniaxial tipo bastão se } \phi = 0 \text{ (N}_+ \text{)} \\ &\quad \text{uniaxial tipo disco se } \phi = \pi/3 \text{ (N}_- \text{)} \\ &\quad * \text{ biaxial se } 0 < \phi < \pi/3 \text{ (BIA)} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Calculando os estados de equilíbrio do sistema para diferentes valores de temperatura e da forma das moléculas obtemos o diagrama de fases do sistema (diagrama 1). Devemos ressaltar a presença do ponto crítico para $\theta = \pi/3$ e $T = 3r^2/4$ onde as fases nemáticas uniaxiais, biaxial além da isotrópica se encontram. Um ponto crítico desta espécie como vimos é denominado ponto de Landau.

Na transição de fase nemática uniaxial - isotrópica observamos quatro regiões de temperatura:

1. $T > T^+$, sistema isotrópico
2. $T_{NI} < T < T^+$, sistema isotrópico, porém existem duas soluções estáveis, sendo que a isotrópica possui maior energia livre o que corresponderia a um estado anisotrópico super-aquecido.
3. $T^* < T < T_{NI}$, sistema nemático uniaxial, agora com outra solução correspondendo a um estado isotrópico super-resfriado.
4. $T < T^*$, sistema nemático uniaxial.

No diagrama 2 delimitamos através de linhas tracejadas as regiões de estabilidade da solução nemáticas uniaxiais e isotrópica, que, como era de se esperar, também se encontram no ponto de Landau.

A transição nemática-isotrópica é portanto de primeira ordem exceto no ponto de Landau em que a variação do parâmetro de ordem p torna-se contínua. Podemos ver isso claramente no gráfico 1, onde estão representadas as soluções do parâmetro de ordem p em função da temperatura para diferentes valores de anisotropia das moléculas. À medida que este parâmetro molecular, θ , se aproxima do valor $\pi/3$, a descontinuidade do parâmetro de ordem p tende a zero. Neste ponto, a forma dos constituintes é tal que $\text{Tr}(W^3)=0$, ou seja a sua classificação em tipo bastão ou disco é indistinta.

Na transição de fase nemática uniaxial-biaxial observamos apenas duas regiões de temperatura:

1. $T \geq T_{BU}$, apenas solução uniaxial tipo bastão ou disco.
2. $T < T_{BU}$, apenas solução nemática biaxial

Esta é portanto uma transição contínua ou transição de segunda ordem.

DIAGRAMA 1

Diagrama no espaço dos parâmetros do sistema, temperatura normalizada e biaxialidade dos constituintes. As simetrias das fases assinaladas correspondem: ISO, fase isotrópica; N₊ e N₋, fases nemáticas uniaxiais tipo bastão e tipo disco; BIA, fase nemática biaxial.

DIAGRAMA 2

O mesmo diagrama anterior, porém assinaladas, em linhas tracejadas, os limites das fases metaestáveis.

GRÁFICO 1

Parâmetro de ordem p^* em função da temperatura normalizada, para diferentes valores de biaxialidade dos constituintes.

6. Proximidade do Ponto de Landau

Nesta seção vamos nos restringir ao comportamento do sistema na vizinhança do ponto de Landau. Esta região caracteriza-se não só pela dificuldade na convergência das soluções das relações de recorrência (5.1), como também por valores dos parâmetros de ordem próximos de zero. A maneira natural de estudarmos esta região se dá através de expansões em séries de potências dos parâmetros de ordem. Porém este problema relaciona-se diretamente com a teoria de Landau¹⁰, que descreve a topologia das transições de fases nas vizinhanças de um ponto crítico através de especulações absolutamente gerais acerca da forma do potencial termodinâmico nesta região. De modo a obtermos uma conexão direta entre nosso modelo, apresentaremos inicialmente os principais argumentos desta teoria.

Landau percebeu que o elemento essencial nas teorias de transição de fase é a determinação do valor de equilíbrio do parâmetro de ordem $Q_{eq}(p,T)$, para cada estado do sistema sujeito a parâmetros externos p e T . Em princípio podemos então escrever a energia livre do sistema como função do parâmetro de ordem mais os vínculos externos. A função $\mathcal{F}[p,T;Q]$ é geralmente denominada energia livre de Landau para diferenciá-la da energia livre efetiva do sistema dada por $\mathcal{F}[p,T;Q_{eq}(p,T)]$. Tomando o parâmetro de ordem como uma variável independente podemos considerar a função $\mathcal{F}[p,T;Q]$ como uma extensão da energia livre do sistema para estados ligeiramente deslocados do equilíbrio. O valor de equilíbrio do parâmetro de ordem $Q_{eq}(p,T)$, deve naturalmente ser um ponto mínimo da energia livre de Landau. A teoria de Landau começa agora com a expansão em séries de potência desta função em termos do parâmetro de ordem². De maneira geral escrevemos:

$$\mathcal{F}[p,T;Q] = F_0(p,T) - hQ + AQ^2 + BQ^3 + CQ^4 + \dots \quad (6.1)$$

Os coeficientes A , B , C , etc... dependem dos parâmetros externos p e T . A topologia da transição de fase é feita através de suposições baseadas em propriedades macroscópicas sobre estes coeficientes. A existência de um estado de equilíbrio exige que o termo de mais alta ordem seja par e seu coeficiente associado positivo. Na expressão (6.1) isto significa que $C=C(p,T)$ deve ser positivo para qualquer valor de p e T . A possibilidade da fase isotrópica ($Q=0$) requer que o termo linear seja identicamente nulo, ou seja $h=0$. Eventualmente a presença de algum elemento que quebre a simetria da fase isotrópica como um campo externo acarretará o surgimento deste termo linear. Para que esta expansão descreva transições entre estados de diferentes simetrias ($Q=0$ e $Q\neq 0$) ou para a existência de um spinodal o coeficiente A deve mudar de sinal. Então a equação $A(p,T)=0$ define uma curva no diagrama de fases na qual ocorrem estes fenômenos. A presença do termo cúbico está estritamente ligada à natureza do parâmetro de ordem. Se for um vetor não é possível construir um termo de terceira ordem, logo devemos impor $B(p,T)=0$. No caso de um parâmetro de ordem escalar o termo de terceira ordem é permitido, todavia pode ser removido com a adição de uma constante conveniente a Q de modo que o potencial termodinâmico assemelhe-se ao de um modelo de Ising ferromagnético na presença de um campo externo¹.

Para $B=0$ a transição entre os estados $Q=0$ e $Q\neq 0$ é sempre de segunda ordem e corresponde à aplicação original da teoria de Landau. Entretanto sistemas líquido-cristalinos têm parâmetro de ordem tensorial, ou seja, não se pode mais evitar a presença do termo cúbico, que é responsável pelo caráter descontínuo desta transição conforme foi descrito em uma análise deste tipo feita por De Gennes¹. Em nosso modelo veremos que o coeficiente B está diretamente ligado com a "biaxialidade" dos constituintes sendo que no ponto de Landau as moléculas têm uma forma tal que este se anula, e portanto a transição NI se torna de segunda ordem em um único ponto.

A energia livre de Landau de nosso modelo pode ser facilmente encontrada. Basta substituir as variáveis H_1 , H_2 e H_3 pelos parâmetros de ordem de acordo com as equações (3.12) na definição da energia livre do sistema $\mathcal{F}$, expressão (3.5). Devemos notar que a minimização $\mathcal{F}(Q_1, Q_2, Q_3)$ em relação às suas novas variáveis satisfaz automaticamente, como era de se esperar, às equações (3.13) com as quais já vínhamos trabalhando. Procedendo desta maneira encontramos a energia livre de Landau:

$$\mathcal{F} = -kT \ln(\zeta_0) + \frac{1}{2}z (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) \quad (6.2)$$

$$\text{com } \zeta_0 = \sum_{i=1}^6 e^{\beta z \text{Tr}(\mathbb{Q}W_i)} \quad (6.3)$$

Antes de expandirmos esta função em séries de potências devemos fazer algumas considerações sobre sua forma final. A energia livre é um invariante rotacional portanto esta propriedade deve se refletir em cada termo da expansão. Sendo o parâmetro de ordem um tensor, estes invariantes têm necessariamente a forma:

$$\text{Tr}(\mathbb{Q}^n) \quad ; n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.4)$$

Usando a propriedade de todas as matrizes 3×3 simétricas²⁰ que afirma que cada um destes termos pode ser escrito como uma combinação polinomial de $\text{Tr}(\mathbb{Q})$, $\text{Tr}(\mathbb{Q}^2)$ e $\text{Tr}(\mathbb{Q}^3)$, chegamos finalmente à expansão de Landau de cristais líquidos nemáticos, conforme apresentada originalmente por De Gennes . Até termos de sexta ordem temos:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + A \text{Tr}(\mathbb{Q}^2) + B \text{Tr}(\mathbb{Q}^3) + C [\text{Tr}(\mathbb{Q}^2)]^2 + D \text{Tr}(\mathbb{Q}^2) \text{Tr}(\mathbb{Q}^3) + E [\text{Tr}(\mathbb{Q}^2)]^3 + E' [\text{Tr}(\mathbb{Q}^3)]^2 + \dots \quad (6.5)$$

A ausência do termo linear deve-se à condição de traço nulo do tensor parâmetro de ordem, e $\mathcal{F}_0$ é um termo independente de Q correspondente à energia livre da fase isotrópica.

Uma vez que nos baseamos em um modelo microscópico, identificaremos cada um destes coeficientes com parâmetros moleculares. Expandindo $\mathcal{F}(Q_1, Q_2, Q_3)$ em potências de Q_1 , Q_2 e Q_3 e agrupando-os segundo invariantes rotacionais temos:

$$\begin{aligned} f = & \frac{1}{\beta} \left\{ -\ln(6) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta z \alpha} - \frac{1}{2} \right) (\beta z) \alpha \alpha' - \frac{(\beta z)^3}{4} \gamma \gamma' + \right. \\ & + \frac{(\beta z)^4}{64} \alpha \alpha'^2 + \frac{3(\beta z)^5}{64} \alpha \gamma \alpha' \gamma' \\ & \left. + \frac{(\beta z)^6}{23040} \left[(12\gamma^2 - 41\alpha^3) \alpha'^3 + 12(\alpha^3 + 48\gamma^2) \gamma'^2 \right] \right\} + \dots \end{aligned} \quad (6.6)$$

f é a energia livre por constituinte ($f = \mathcal{F}/N$). Utilizamos uma notação mais compacta para os parâmetros de ordem em sua forma invariante rotacional:

$$\begin{aligned} \alpha' &= \text{Tr}(Q^2) \\ \gamma' &= \text{Tr}(Q^3) \end{aligned} \quad (6.7)$$

Analogamente para os parâmetros moleculares temos:

$$\begin{aligned} \alpha &= \text{Tr}(W^2) \\ \gamma &= \text{Tr}(W^3) \end{aligned} \quad (6.8)$$

A simetria da expansão em relação à troca do parâmetro de ordem pelo parâmetro molecular não é surpreendente, pois já poderíamos antevê-la na função de partição. Nesta, aplicamos sobre o tensor molecular W um número discreto de rotações dadas pelas matrizes R_1 . Porém na função de partição, estas matrizes aparecem somente na forma de produtos, ou seja não modificaríamos nada se aplicássemos as rotações no parâmetro de ordem, deixando W fixo.

$$\zeta_0 = \sum_{l=1}^6 e^{\beta z \text{Tr}[(R_l^{-1} W R_l) Q]} = \sum_{l=1}^6 e^{\beta z \text{Tr}[W(R_l^{-1} Q R_l)]} \quad (6.9)$$

A identificação dos coeficientes da expansão de Landau com os parâmetros microscópicos é agora imediata:

$$\begin{aligned} f_0 &= -\frac{1}{\beta} \ln(6) & A &= \frac{1}{2\beta} \left(\frac{1}{\beta z} - \frac{\alpha}{2} \right) (\beta z)^2 \\ B &= \frac{(\beta z)^3}{4\beta} \gamma & C &= \frac{(\beta z)^4}{64\beta} \alpha^2 \\ D &= \frac{3(\beta z)^5}{64\beta} \alpha \gamma & E &= \frac{(\beta z)^6}{23040\beta} (12\gamma^2 - 41\alpha^3) \\ E' &= \frac{(\beta z)^6}{1920\beta} (\alpha^3 - 48\gamma^2) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Com a parametrização do momento de quadrupolo introduzida em (6.8) temos:

$$\begin{aligned} \alpha &= \text{Tr}(W^2) = \frac{3}{2} r^2 \\ \gamma &= \text{Tr}(W^3) = \frac{3}{4} r^3 \cos(3\theta) \end{aligned} \quad (6.11)$$

As coordenadas no diagrama de fases do ponto de Landau são imediatamente determinadas pois estão relacionadas aos pontos onde os coeficientes dos termos de segunda e terceira ordem se anulam, portanto temos:

$$\begin{aligned} A = 0 &\Rightarrow t^* = \frac{\alpha}{2} \\ B = 0 &\Rightarrow \theta_c = \frac{\pi}{6} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Antes de passarmos ao estudo dos estados de equilíbrio do sistema, vamos introduzir uma parametrização mais conveniente para o tensor parâmetro de ordem:

$$\begin{aligned} Q_1 &= -\frac{(x+y)}{2} \\ Q_2 &= -\frac{(x-y)}{2} \\ Q_3 &= x \end{aligned} \quad (6.13)$$

A falta de simetria desta parametrização comparada com a que utilizamos anteriormente não constitui grande perda uma vez que já conhecemos as simetrias do diagrama de fases. Portanto basta conhecer o comportamento de constituintes tipo bastão que a outra metade do diagrama de fases é, como vimos, simétrica a esta. Com esta parametrização de Q temos:

$$\begin{aligned} x = 0 \text{ e } y = 0 &; \text{ fase isotrópica} \\ x \neq 0 \text{ e } y = 0 &; \text{ fase uniaxial} \\ x \neq 0 \text{ e } y \neq 0 &; \text{ fase biaxial} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Calculando os valores das formas invariantes rotacionais, com esta parametrização encontramos:

$$\begin{aligned} \alpha' &= \text{Tr}(Q^2) = \frac{1}{2}(3x^2 + y^2) \\ \gamma' &= \text{Tr}(Q^3) = \frac{3}{4}x(x^2 - y^2) \end{aligned} \quad (6.15)$$

Substituindo estes valores na expansão de Landau e agrupando em potências de y temos:

$$f(x,y) = f_0 + f_1(x) + f_2(x)y^2 + f_3(x)y^4 + O(y^6) \quad (6.16)$$

Onde $f_1(x)$, $f_2(x)$ e $f_3(x)$ são funções dependentes apenas do parâmetro de ordem x , dadas por:

$$f_1(x) = \left[\frac{3}{2}Ax^2 - \frac{3}{4}Bx^3 + \frac{9}{4}Cx^4 + \frac{9}{8}Dx^5 + \left(\frac{27E}{8} + \frac{9E'}{16} \right)x^6 \right] \quad (6.17)$$

$$f_2(x) = \left[\frac{A}{2} + \frac{3}{2}Bx + \frac{3}{2}Cx^2 - \frac{3}{4}Dx^3 + \left(\frac{27E}{8} - \frac{9E'}{8} \right)x^4 \right] \quad (6.18)$$

$$f_3(x) = \left[\frac{C}{4} - \frac{3}{8}Dx + \frac{9}{8} \left(E + \frac{1}{2}E' \right) \right] \quad (6.19)$$

Os estados de equilíbrio são mínimos de $f(x,y)$, portanto devem satisfazer a equação:

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = 0 \Rightarrow [f_2(x) + 2f_3(x)y^2]y = 0 \quad (6.20)$$

Há duas possibilidades de soluções para o parâmetro de ordem y :

$y = 0$ (solução uniaxial)

$$y^2 = - \frac{f_2(x)}{2f_3(x)} \quad (\text{solução biaxial}) \quad (6.21)$$

Na vizinhança do ponto de Landau a função $f_3(x)$ é positiva o que pode ser verificado facilmente em sua definição substituindo a temperatura e os parâmetros moleculares do ponto de Landau. Fazendo

isto temos a condição $x < .92r$, que corresponde a valores suficientemente distantes da região por nós considerada.

As energias livre das fases uniaxial, $f_u(x)$, e biaxial, $f_b(x)$, são determinadas introduzindo as soluções de y novamente na expansão (6.16), desta forma teremos:

$$f_u(x) = f_1(x) \quad (6.22)$$

$$f_b(x) = f_1(x) - \frac{f_2(x)^2}{2f_3(x)} \quad (6.23)$$

Desta forma podemos ver que se existir a fase biaxial esta terá obrigatoriamente uma energia livre menor. Portanto o problema se reduziu ao cálculo dos pontos de mínimo da função:

$$\begin{aligned} f(x) &= f_u(x) \text{ para } f_2(x) \geq 0 \\ f(x) &= f_b(x) \text{ para } f_2(x) < 0 \end{aligned} \quad (6.24)$$

6.1 Transição de Fase Nemática-Isotrópica

Para determinar as curvas de transição de fases devemos impor condições adicionais à energia livre. Vimos que durante a transição de fase nemática-isotrópica o sistema passa por quatro regiões à medida que aumentamos a temperatura. No gráfico 2 plotamos a energia livre de Landau para fases uniaxiais nas temperaturas típicas que limitam estas regiões. Devemos observar neste gráfico que para temperaturas no intervalo $T^* < T < T^+$ temos a presença de dois pontos de mínimo. O estado de equilíbrio corresponde ao mínimo absoluto enquanto o outro ponto seria um estado metaestável super-aquecido ou super-resfriado. A transição de fase é alcançada quando os dois pontos de mínimo possuem a mesma energia livre, havendo portanto a coexistência entre as fases isotrópica e nemática uniaxial nesta transição.

Para que a transição de fase nemática uniaxial-isotrópica ocorra em um estado caracterizado pelo parâmetro de ordem x_{NI} a energia livre do sistema, $f(x,y)=f_u(x)$, deve satisfazer às condições:

$$\left. \frac{df_u(x)}{dx} \right|_{x_{NI} \neq 0} = 0 \quad (\text{condição de mínimo}) \quad (6.25)$$

$$f_u(x_{NI}) = f_u(0) \quad (\text{condição de coexistência de fases}) \quad (6.26)$$

Destas duas condições obtemos a curva de transição de fase de primeira ordem através das equações:

$$A = 6Cx + \frac{9}{2}Dx^2 + 3(6E+E')x^3 \quad (6.27)$$

$$B = \frac{3}{2}Cx^2 + \frac{3}{2}Dx^3 + \frac{9}{8}(6E+E')x^4 \quad (6.28)$$

Explicitando a dependência do coeficiente A em relação à diferença entre a temperatura do sistema e a temperatura do ponto de Landau:

$$A = a(t-t^*) \quad ; \quad a = \frac{1}{2}\beta z^2 \quad \text{e} \quad t^* = \frac{\alpha}{2} \quad ; \quad t = \frac{kT}{z} \quad (6.29)$$

Através destas equações obtemos os termos dominantes do parâmetro de ordem e da temperatura na transição nemática-isotrópica:

$$t_{NI} = t^* + \frac{B^2}{24aC} \quad (6.30)$$

$$x_{NI} = \frac{B}{6C} \quad (6.31)$$

A curva de transição de fase nemática uniaxial-isotrópica é parabólica próxima ao ponto de Landau como podemos ver substituindo os valores dos parâmetros moleculares iniciais de acordo com as expressões (6.10):

$$\frac{kT}{z}_{NI} = \frac{3}{4}r^2 \left[1 + \frac{1}{9}\cos^2(3\theta) \right] \quad (6.30)$$

$$x_{NI} = \frac{2}{3} r \cos(3\theta) \quad (6.31)$$

Analogamente podemos calcular a curva do limite da estabilidade da solução nemática. No gráfico 2 esta situação é dada pela temperatura $T=T^+$. Vemos que o mínimo local correspondente à solução nemática transforma-se em um ponto de inflexão. Neste caso devemos impor as seguintes condições para a solução super-aquecida x^+ :

$$\left. \frac{df_u(x)}{dx} \right|_{x=x^+} = 0 \quad (6.32)$$

$$\left. \frac{d^2f_u(x)}{dx^2} \right|_{x=x^+} = 0 \quad (6.33)$$

Com estas equações calculamos, em primeira ordem, a curva de estabilidade da solução nemática na proximidade do ponto de Landau:

$$x^+ = \frac{B}{8C} = \frac{3}{4} x_{NI} \quad (6.34)$$

$$\frac{kT^+}{z} = \frac{kT^*}{z} + \frac{3B^2}{64aC} = \frac{3}{4} r^2 \left[1 + \frac{1}{8} \cos^2(3\theta) \right] \quad (6.35)$$

Os estados de equilíbrio das fases uniaxiais devem satisfazer apenas a condição de minimização da energia livre. Considerando apenas até termos de terceira ordem eles devem satisfazer a equação:

$$\left. \frac{df_u(x)}{dx} \right|_{x=x_{eq}} \Rightarrow 12Cx^2 - 3Bx + 4a(t - t^*) = 0 \quad (6.36)$$

É conveniente relacionar a solução desta equação com os valores notáveis já calculados:

$$x_{eq} = x^+ + \left[\frac{1a}{3C}(t^+ - t) \right]^{1/2} \quad (6.37)$$

$$x_{eq} = \frac{3}{4} x_{NI} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{8(t - t^*)}{9(t_{NI} - t^*)} \right]^{1/2} \right\} \quad (6.38)$$

Como vimos no final do capítulo 4, a variação de algumas grandezas físicas na proximidade de um ponto crítico está associada a expoentes críticos. Geralmente denotamos por β o expoente crítico do parâmetro de ordem¹⁸. Da expressão acima, temos $\beta=1/2$.

6.2 Transição de Fase Nemática Uniaxial-Biaxial

A transição de fase uniaxial-biaxial é governada pelo parâmetro de ordem y , ou no caso da parametrização anterior pelo parâmetro ϕ . Na expansão da energia livre este parâmetro aparece apenas em potências pares, logo esta transição será de segunda ordem. No gráfico 3 apresentamos as energias livres para temperaturas características desta transição. Vemos que para $T < T_{BU}$ o ponto de mínimo de $f(x^*, y)$ corresponde à solução biaxial, caso contrário, $T > T_{BU}$, restará apenas a solução uniaxial.

Vemos facilmente na expansão da energia livre em potências de y , expressão (6.16), que a solução biaxial existe somente enquanto $f_2(x) < 0$, portanto esta transição de fase ocorrerá no ponto x_{BU} apenas se as seguintes condições forem satisfeitas:

$$f_2(x_{BU}) = 0 \text{ (limite da estabilidade da sol. uniaxial)} \quad (6.40)$$

$$\left. \frac{df_1(x)}{dx} \right|_{x=x_{BU}} = 0 \text{ (condição de mínimo)} \quad (6.41)$$

Destas condições obtemos as equações da curva de transição de segunda ordem:

$$A = -3Cx^2 - \frac{3}{4}Dx^3 - \frac{27E}{4}x^4 \quad (6.42)$$

$$B = \frac{3}{2}Dx^2 + \frac{3}{2}E'x^3 \quad (6.43)$$

Resolvendo estas equações encontramos finalmente o termo dominante do parâmetro de ordem e da temperatura na transição de fase nemática uniaxial-biaxial. Já em termos dos parâmetros moleculares iniciais temos:

$$x_{BU} = 6r \left[\frac{10 \cos(3\theta)}{9} \right]^{1/3} \quad (6.43)$$

$$\frac{kT_{BU}}{z} = \frac{3}{4} r^2 \left\{ 1 - 2 \left[\frac{15 \cos(3\theta)}{4} \right]^{2/3} \right\} \quad (6.44)$$

A curva de transição de fase nemática uniaxial-biaxial tem então o formato de cúspide. A largura da região biaxial é proporcional a $[\cos(3\theta)]^{2/3}$.

GRÁFICO 2

Energia Livre de Landau em função do parâmetro de ordem x , para sistemas de constituintes biaxiais ($\theta = \pi/9$), nas temperaturas típicas: limite de estabilidade da solução anisotrópica (T^+), transição de fase nemática-isotrópica (T_{NI}), e limite de estabilidade da solução isotrópica (T^*).

GRÁFICO 3

Energia Livre de Landau em função da temperatura normalizada, para sistemas de constituintes biaxiais ($\theta=\pi/9$), nas imediações da temperatura de transição de fase nemática uniaxial-biaxial (T_{BU}).

7. Influência de um Campo Externo.

Até agora as fases anisotrópicas foram formadas apenas por interações entre pares de moléculas que favoreciam seus alinhamentos. Porém, sempre há a possibilidade de uma direção preferencial de ordenamento que é introduzida através da interação com um campo externo. A hamiltoniana de nosso sistema com a presença deste elemento de quebra de simetria se escreve:

$$\mathcal{H} = - \sum_{(ij)} \text{Tr}[W^i W^j] - \sum_i \text{Tr}[L W^i] \quad (7.1)$$

Onde L é uma matriz de parâmetros externos que fixa uma direção arbitrária no espaço, dada por:

$$L = \frac{1}{z} \begin{bmatrix} L_1 & 0 & 0 \\ 0 & L_2 & 0 \\ 0 & 0 & L_3 \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

O número de coordenação da rede, z , aparece somente para não sobrecarregarmos a notação. Podemos relacionar os parâmetros L_1 , L_2 , e L_3 com grandezas macroscópicas lembrando que a energia de interação entre um campo magnético H e um meio diamagnético é dada por¹⁶.

$$\epsilon_H = - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 H_i X_{ij} H_j \quad (7.3)$$

Onde X é o tensor suscetibilidade magnética do meio. Usando a relação entre este tensor e o parâmetro de ordem microscópico Q , expressão (4.7) temos:

$$\epsilon_H = \frac{-1}{2G} \left[\frac{1}{3} H^2 \text{Tr}(\chi) + \sum_{i,j=1}^3 H_i H_j Q_{ij} \right] \quad (7.4)$$

Estabelecemos então uma relação entre o parâmetro L e o campo magnético H :

$$L_{ij} = \frac{-1}{2G} \left[\frac{1}{3} H^2 \text{Tr}(\chi) + H_i H_j \right] \quad (7.5)$$

O primeiro termo pode ser ignorado pois é uma constante aditiva independente da direção fixada pelo campo magnético H . Com o parâmetro de ordem Q representado em sua forma diagonal, a interação depende das componentes quadráticas do campo, vemos que, como era de se esperar, o sistema não distingue o sentido do campo aplicado. Entretanto o sinal da constante G fixa a qualidade da interação que pode atuar reforçando o ordenamento nemático uniaxial, $G > 0$, ou favorecendo o alinhamento perpendicular a esta direção, $G < 0$. Com o campo magnético na direção z , $L_1 = L_2 = 0$ e $L_3 = L \neq 0$, devemos distinguir as situações:

(1) $L > 0$; sistemas nos quais o campo e a interação intermolecular favorecem a mesma direção.

(2) $L < 0$; sistemas nos quais o campo introduz uma direção perpendicular ao ordenamento nemático.

A interação com o campo não traz nenhuma dificuldade adicional no cálculo da aproximação de campo médio de forma que escrevemos diretamente as equações que determinam os estados de equilíbrio do sistema:

$$\begin{aligned}
Q_1 &= ax_1^L + cx_2^L + bx_3^L + ax_4^L + bx_5^L + cx_6^L \\
Q_2 &= bx_1^L + ax_2^L + cx_3^L + cx_4^L + ax_5^L + bx_6^L \\
Q_3 &= cx_1^L + bx_2^L + ax_3^L + bx_4^L + cx_5^L + ax_6^L
\end{aligned}
\tag{7.6}$$

Com as probabilidades do sistema estar no estado n , x_n^L , dadas por:

$$x_n^L = \frac{1}{\zeta_L} e^{\beta z \text{Tr}[W_n Q + LQ]} \tag{7.7}$$

com a nova função de partição:

$$\zeta_L = \sum_n e^{\beta z \text{Tr}[W_n Q + LQ]} \tag{7.8}$$

A única mudança na energia livre de Landau introduzida pelo campo também está na função de partição, ou seja temos:

$$f_L = -\frac{1}{\beta} \ln(\zeta_L) + \frac{1}{2} (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) \tag{7.9}$$

Resolvendo as equações (7.6) numericamente para diferentes valores de L , relacionamos as quebras de simetrias das novas fases com as obtidas anteriormente sem a presença do campo, conforme a tabela:

Fase a campo nulo	Fase para $L>0$	Fase para $L<0$
ISO	N_+	N_-
N_+	N_+	BIA
N_-	BIA	N_-

Neste trabalho nos restringiremos apenas ao caso em que o campo reforça o ordenamento nemático ($L>0$). Tais sistemas não têm a transição nemática uniaxial-biaxial notavelmente afetada. Em um diagrama de fases tridimensional (diagrama 3) no qual o terceiro eixo de coordenadas refere-se ao campo, a linha de transição de fases biaxial-uniaxial transforma-se agora em uma superfície de transição de segunda ordem que se estende a valores infinitamente positivos de L .

A quebra de simetria da fase isotrópica leva a uma fase com a mesma simetria da fase uniaxial, porém isto não impede que o sistema deixe de apresentar a transição de fase de primeira ordem. De fato observando o gráfico 4, no qual representamos o parâmetro de ordem p em função da temperatura para intensidades crescentes do campo, vemos que continua a existir a descontinuidade do parâmetro de ordem p que desaparece assim que certo valor do campo é alcançado. Esta transição, denominada nemática-paranemática, é análoga à transição que ocorre em sistemas líquido-gasosos, em ambos os casos, a transição termina em um ponto crítico isolado onde as duas fases tornam-se idênticas. No diagrama tridimensional 3, esta transição leva a uma superfície de primeira ordem que separa as fases nemática e paranemática limitada por uma curva de pontos críticos onde a transição de fase torna-se contínua.

Como vimos, toda a topologia do sistema está contida na vizinhança do ponto de Landau, podemos ainda, aproveitar a expansão

da energia livre calculada no capítulo anterior para determinar analiticamente a curva que limita a superfície de transição nemática-paranemática. Novamente escrevemos a energia livre em função dos parâmetros de ordem mais convenientes x e y , sob a forma:

$$f(x,y) = f_1^L(x) + f_2(x)y^2 + f_3(x)y^4 \quad (7.10)$$

Considerando somente o termo de campo de mais baixa ordem, a única alteração em relação ao sistema sem o campo é a presença de um termo linear em $f_1^L(x)$ que escrevemos:

$$f_1^L(x) = -hx + \frac{3}{2}Ax^2 - \frac{3}{4}Bx^3 + \frac{9}{4}Cx^4 \quad (7.11)$$

Onde os coeficientes das potências de x são os mesmos que já definimos nas expressões (6.10), exceto o termo linear dado por:

$$h = \frac{1}{2}\alpha L(\beta z)^2 \quad (7.12)$$

Para cada valor da biaxialidade dos constituintes, θ , devemos impor, conforme o gráfico 4, a condição de que no ponto crítico, $t=t_{pc}$ e $h=h_{pc}$, a função $T(x)$ tenha um ponto de inflexão, ou seja neste ponto as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$\left. \frac{\partial F(x, y)}{\partial x} \right|_{\substack{t=t_{pc} \\ h=h_{pc}}} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x^2} \right|_{\substack{t=t_{pc} \\ h=h_{pc}}} = 0 \quad (7.13)$$

$$\left. \frac{\partial^3 F(x, y)}{\partial x^3} \right|_{\substack{t=t_{pc} \\ h=h_{pc}}} = 0$$

Com as quais finalmente determinamos a fronteira da superfície de transição de fase de primeira ordem:

$$x_{pc} = \frac{1}{2} x_{NI} \quad (7.14)$$

$$kT_{pc} = zr^2 \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{8} \cos^2(3\theta) \right] \quad (7.15)$$

$$L_{pc} = \frac{1r}{36} \cos^3(3\theta) \quad (7.16)$$

A diferença entre os parâmetros de ordem nas fases nemática, x_n , e paranemática pode ser calculada ao impormos as seguintes condições à energia livre:

$$f_1^L(x_n) = f_2^L(x_p) \quad (\text{condição para coexistência de fases}) \quad (7.17)$$

$$\left. \frac{\partial f_1^L(x)}{\partial x} \right|_{x=x_n} = \left. \frac{\partial f_1^L(x)}{\partial x} \right|_{x=x_p} = 0 \quad (\text{condição de mínimo}) \quad (7.18)$$

Que têm por soluções:

$$x_{n,p} = x_{pc} \left\{ 1 \pm \left[3 - \frac{24}{\cos^2(3\theta)} \left(\frac{k}{z} (T - T^*) \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (7.19)$$

Vemos na expressão acima que o expoente crítico associado ao parâmetro de ordem x , $\beta=1/2$, permanece o mesmo ao nos aproximarmos do ponto de Landau pela borda da superfície de transição de primeira ordem. Esta transição de fase pode ser facilmente relacionada com a transição de fase líquido-gasosa¹⁸ com a simples transformação: $x \rightarrow V$, $T \rightarrow p$, $L \rightarrow T$.

DIAGRAMA 4

Diagrama de fases do sistema na presença de um campo favorável ao ordenamento nemático uniaxial ($L > 0$)

GRÁFICO 4

Parâmetro de ordem p em função da temperatura normalizada para, intensidades crescentes do campo: $L_1=0.0030$, $L_2=0.0090$, $L_{cp}=0.0137$ e $L_3=0.0180$. Biaxialidade: $\theta=0$.

8. Conclusão

A discretização do modelo de interações quadrupolares entre pares de objetos biaxiais⁷, restringindo suas possíveis orientações a seis direções mutuamente perpendiculares, resultou em considerável simplificação matemática, aliada à capacidade de várias previsões qualitativas.

Observamos, além da fase isotrópica (ISO), três fases nemáticas: uniaxial tipo bastão (N_+), uniaxial tipo disco (N_-), e biaxial (BIA). O grau de ordenamento das fases é determinado pela competição entre a energia de agitação térmica e o acoplamento intermolecular ajustado de acordo com o formato dos constituintes.

De acordo com resultados experimentais¹, observamos transições de primeira ordem entre as fases nemáticas uniaxiais e a isotrópica (N-ISO), e concordando com argumentos de simetria¹⁰, transições de segunda ordem entre as fases nemáticas uniaxiais e a biaxial. No diagrama de fases do sistema, as linhas de transição de fases se encontram em um ponto multicrítico isolado, conhecido como ponto de Landau, onde excepcionalmente a transição N-ISO torna-se contínua.

Concomitante ao desenvolvimento analítico do sistema na vizinhança do ponto crítico, estabelecemos uma conexão com a teoria de Landau para fluídos anisotrópicos biaxiais²⁰, relacionando parâmetros moleculares à topologia geral destas transições.

Em seguida, mostramos a extensão deste modelo para um sistema na presença de um campo externo. As quebras de simetria devido a esta interação externa são facilmente verificadas, porém neste trabalho detalhamos apenas o caso de um campo favorável ao ordenamento nemático uniaxial. A adição de um terceiro eixo, referente ao campo, no diagrama de fases anterior, mostrou que a linha de transição N-ISO está contida em uma superfície de transição de primeira ordem. Analogamente a sistemas líquido-gasosos, vimos que esta superfície termina em uma curva onde as fases de mesma simetria não mais são diferenciadas.

9. Referências

- ¹ P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Claredon Press, Oxford (1974).
- ² E.B. Priestley et al., *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press, New York (1974).
- ³ P.J. Flory, *Proc. R. Soc. A* 234, 73 (1956).
- ⁴ R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* 39, 1714 (1963).
- ⁵ S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge, University Press (1977).
- ⁶ W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* A13, 564 (1958).
- ⁷ M.J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* 24, 1041 (1970).
- ⁸ R. Alben, *Phys. Rev. Lett.* 30, 778 (1973).
- ⁹ R. Alben, C.S. Shih, *J. Chem. Phys.* 8, 3055 (1972).
- ¹⁰ L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics Vol.5*, 2nd.ed., Pergamon Press, Oxford (1970).
- ¹¹ G. Melnik, P. Photinos, and A. Saupe, *Phys. Rev. A* 39, 1597 (1988).
- ¹² J.M. Deutch and Z-Y Chen, *J. Chem. Phys.* 80(5), 2151 (1984).
- ¹³ R.G. Caflish, Z-Y Chen, A.N. Berker and J.M. Deutch, *Phys. Rev. A* 30, 2562 (1984).
- ¹⁴ M.E. Rose, *Proc. Phys. Soc. London A* 67, 239 (1954).
- ¹⁵ M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley & Sons, New York (1957).
- ¹⁶ J.D. Jackson, Trad. A. Macedo e H. Macedo, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, (1983).
- ¹⁷ C.J. Thompson, *Mathematical Statistical Mechanics*, Princeton, Princeton University Press (1972).
- ¹⁸ H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, New York, Oxford University Press (1971).

¹⁹ H.B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics 2nd. ed., New York, John Wiley & Sons (1985).

²⁰ F. Gramsbergen, Lech Longa and W.H. de Jeu, Physics Reports 135, # 4 (1986).