UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Modelos estatísticos para o ordenamento nemático biaxial

Eduardo do Carmo

Orientador: Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas

Tese de doutorado
apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de doutor
em Ciências.

Comissão examinadora

Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas (IFUSP)
Prof. Dr. Carlos Seihiti Orii Yokoi (IFUSP)
Prof. Dr. Jügen Fritz Stilck (UFF)
Prof. Dr. Roberto Fernandes Silva Andrade (UFBA)
Prof^{a}. Dr^{a}. Vera Bohomoletz Henriques (IFUSP)

São Paulo
2011

Agradecimentos

Tratai essas pessoas com consideração,
bem como todos aqueles que
ajudam e trabalham na mesma obra.
(1 Cor 16,16)

De forma especial registro minha gratidão com

• o Todo Poderoso.

• o meu grande mestre na ciência e na vida o professor Silvio Roberto de Azevedo Salinas. Sua presença, paciência e exemplo durante esses seis anos mais do que física me ensinaram inúmeras lições de vida.

• o professor André de Pinho Vieira, uma das melhores amizades que construí durante esse doutoramento. O agradeço por toda ajuda, conselhos, exemplo $\cdots$

• a minha família, meus tesouros, seu apoio constante é o responsável pela minha perseverança.

• todos os companheiros de empreitada, principalmente os com quem dividi apartamento - Adriano, Cesar, Daniel, Ednilsom, Juliano e Ronaldo - e os com quem tive a honra de compartilhar a sala no IFUSP - Carlos, Lucas, Paula e William - a esses meu profundo agradecimento, sobretudo pela paciência. Em particular agradeço ao Sr. Lucas Modesto pela ajuda com algumas figuras e com os computadores e o professor Masayuki Hase pela leitura do manuscrito. Me lembro também dos amigos que participam dos

sagrados encontros às sextas-feiras 18:00 h na sala 306 da ala I e tantos outros que não tenho espaço para citar aqui.

• todos os professores do grupo de Mecânica Estatística, os funcionários do DFGE e os grandes amigos da seção de pós-graduação.

• a FAPESP, pelo fundamental apoio financeiro.

Dedico esta tese à minha avó
Conceição Marques Cavalcante que partiu
durante a realização deste trabalho.

Resumo

Consideramos o modelo de Maier-Saupe com a discretização de Zwanzig para as possíveis orientações das moléculas de cristais líquidos nemáticos. Esse modelo reproduz a transição de fases nemático-isotrópica dos cristais líquidos termotrópicos em acordo com a teoria fenomenológica de Maier e Saupe. Introduzimos variáveis desordenadas de forma a fim de descrever uma eventual estrutura biaxial em uma mistura binária de moléculas uniaxiais oblatas e prolatas. Para uma desordem do tipo *quenched*, o diagrama de fases do modelo possui uma fase nemática biaxial estável. Para uma desordem do tipo *annealed*, a estrutura biaxial é termodinamicamente instável. Esses resultados são confirmados realizando um contato com a teoria de Landau-de Gennes. Para ganhar intimidade com os cálculos estatísticos estudamos também um modelo para uma mistura binária de magnetos de Ising na rede.

Para ir além dos resultados de campo médio, formulamos o modelo de Maier-Saupe discretizado na rede de Bethe. A análise desse problema é realizada através das relações de recorrência para a função de partição. A transição nemático-isotrópica é localizada através de uma expressão para a energia livre obtida pelo engenhoso método de Gujrati. Considerando o problema das misturas binárias de moléculas nemáticas e utilizando o formalismo adequado à fluidez das partículas *annealed*, tanto uma análise de estabilidade linear das relações de recorrência quanto uma análise termodinâmica proibem a existência da fase nemática biaxial.

Abstract

We consider the Maier-Saupe model with the Zwanzig restriction for the orientations of the liquid-crystalline molecules. This model describes the nematic-isotropic phase transition of the thermotropic liquid-crystals. In order to study an elusive biaxial structure on a binary mixture of rods and discs, we add new disordered shape variables. For a quenched distribution of shapes, the system displays a stable biaxial nematic phase. For a thermalized distribution of shapes, however, the biaxial structure is forbidden. These results are confirmed through a connection with the Landau-de Gennes theory. To gain confidence in the use of these techniques, we also studied a model for a binary mixture of Ising magnets on a lattice.

In order to go beyond the mean-field calculations, we consider the discretized Maier-Saupe (-Zwanzig) model on a Bethe lattice. The analysis of the problem is performed by the iteration of some recurrence relations. The isotropic-nematic phase transition is determined through the free energy that comes from the Gujrati method. For the problem of a binary mixture of prolate and oblate molecules, using a formalism suitable for the fluidity of the nematic molecules, we show that both thermodynamic and dynamic analyses of stability preclude the existence of a nematic biaxial phase.

Sumário

1 Introdução **1**

2 Um modelo para o ordenamento nemático **13**

2.1 Simetria e parâmetro de ordem 14

2.2 Principais teorias estatísticas para os cristais líquidos nemáticos 16

2.3 O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig 20

2.4 Conexão com a teoria de Landau-de Gennes 25

3 Sólidos × Líquidos **31**

3.1 Desordem *quenched* e desordem *annealed* 32

3.2 Mistura binária de magnetos na rede 33

3.2.1 Formulação *quenched* 34

3.2.2 Formulação *annealed* 39

3.2.3 Alguns diagramas de fases 44

4 Mistura binária de discos e cilindros **49**

4.1 Em busca da fase nemática biaxial 50

4.2 Um modelo estatístico para uma mistura de discos e cilindros 52

4.2.1 Versão *quenched* do modelo de Henriques e Henriques 55

4.2.2 Versão *annealed* do modelo de Henriques e Henriques 64

4.3 Uma abordagem intermediária 70

4.4 O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig diluído 72

5 Mistura binária de nematógenos na árvore de Cayley **79**

5.1 Introdução 80

5.2 O modelo MSZ na árvore de Cayley 81
5.2.1 Análise de estabilidade 85
5.2.2 O método de Gujrati 85
5.3 Mistura binária de moléculas na forma de discos e cilindros 89

6 Considerações finais 97

A Invariantes do parâmetro de ordem 99

B A "volta" ao *ensemble* canônico 103

C Soluções binárias e ternárias concentradas 105

D Modelo Blume-Capel na árvore de Cayley 113

Referências Bibliográficas 121

Capítulo 1

Introdução

A importância do estudo da matéria em sua forma condensada (sólidos e líquidos) pode ser observada pelos nomes de alguns períodos da própria história da humanidade: idade da pedra, idade do bronze, idade do ferro ... que estão relacionados aos avanços tecnológicos obtidos graças à compreensão de vários aspectos físicos desses materiais (Chaikin e Lubensky, 1997). Uma das vertentes de pesquisa em física da matéria condensada é a que cuida das transições de fase. Nosso cotidiano é rodeado de transições entre a fase líquida e a fase sólida, bastando considerar o gelo e a água, ou uma vela acesa em que ocorre a fusão da parafina. Mas hoje é bem conhecido que entre os estados padrão da matéria existem situações físicas intermediárias, com propriedades características tanto do estado sólido quanto do estado líquido. Esses estados intermediários são denominados mesofases. No atual contexto da humanidade, sem sombra de dúvida, uma das mesofases mais importantes é a líquido-cristalina. Esse estado da matéria possui a fluidez que caracteriza os líquidos e também características de anisotropia nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, como numa fase sólida. Em função dessas peculiaridades, os materiais que podem apresentar a mesofase líquido-cristalina são denominados "cristais que fluem", "fluidos complexos"ou "cristais líquidos", sendo essa última designação a que mais se incorporou à literatura especializada e ao cotidiano das pessoas.

Uma fase líquido-cristalina pode ser obtida de várias maneiras, por exemplo, durante a fusão de um material ou através da mistura de algumas substâncias já no estado líquido [em geral envolvendo água e sabão (Figueiredo Neto e Salinas, 2005)]. Tradicionalmente

quando um cristal líquido[1] é obtido por influência térmica, ele é classificado como termotrópico. Quando a concentração de um dos componentes de uma dada mistura é o fator responsável pela mesofase o cristal-líquido é classificado como liotrópico. Os cristais líquidos liotrópicos em geral são formados por agregados moleculares complexos, as miscelas, enquanto que os cristais líquidos termotrópicos, em destaque nesta tese, são formados por elementos mais simples, moléculas (Chaikin e Lubensky, 1997; de Gennes e Prost, 1983; Chandrasekhar, 1992).

Os elementos microscópicos fundamentais de um cristal líquido são em geral moléculas ou agregados moleculares com grande anisometria em suas formas, denominados mesógenos. Existe um número muito grande de maneiras desses mesógenos se organizarem, e para cada uma delas a fase líquido-cristalina recebe um nome específico. Sugerimos ao leitor as referências (de Gennes e Prost, 1983), (Figueiredo Neto e Salinas, 2005) e (Chandrasekhar, 1992) para as classificações. A mesofase líquido-cristalina mais simples e mais abundante na natureza é a nemática. Esse estado da matéria não apresenta organização entre as posições de seus mesógenos; por outro lado, eles exibem uma organização orientacional resultante. De forma mais específica, sabe-se que grande parte das moléculas dos cristais líquidos pode ser aproximada por elipsóides ou bastões. Na fase nemática não há correlação de longo alcance entre as posições dos centros de massa desses elementos, mas há correlação de longo alcance entre as orientações de seus eixos de simetria, favorecendo um ordenamento global médio na direção de um dado vetor denominado diretor (Figura 1.1). Nesta tese nos dedicamos exclusivamente à mesofase líquido-cristalina nemática.

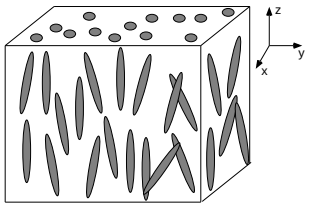

Figura 1.1: Fase nemática uniaxial com eixo diretor na direção z.

[1]Durante todo o texto nos referiremos a materiais que estão ou podem apresentar uma fase líquido-cristalina como sendo um cristal líquido, mas é necessário enfatizar que um "cristal líquido" na verdade é uma fase/mesofase da matéria.

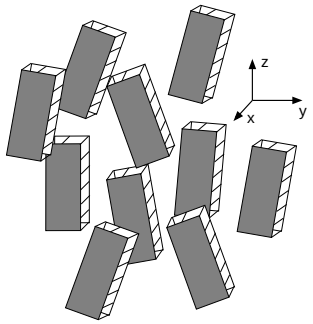

Figura 1.2: Fase nemática biaxial.

Na figura 1.1, onde apresentamos a fase nemática uniaxial, os mesógenos foram representados por elipsóides. De fato, a grande maioria das moléculas nemáticas é uniaxial e assim pode ser representada. Porém, uma observação mais próxima vai indicar que todos os mesógenos apresentam algum tipo de desvio dessa simetria sendo, talvez, melhor representados por elementos como paralelepípedos, em que devemos também fixar a orientação de outro eixo de simetria. Então é natural esperar que tal desvio da simetria uniaxial seja evidenciado em nível mesoscópico e macroscópico, dando origem a uma fase nemática com duas direções preferenciais de ordenamento: a fase nemática biaxial (figura 1.2) (Luckhurst, 2001). Nesse sentido é necessário diferenciar entre duas fases nemáticas: a nemática uniaxial, com simetria cilíndrica, onde apenas os eixos maiores das moléculas estão orientados (figura 1.1), e a nemática biaxial, que deve ocorrer em menores temperaturas, onde os eixos menores das moléculas também apresentam uma direção privilegiada de orientação (figura 1.2) (fixando a orientação de dois eixos de simetria de uma molécula, o terceiro é automaticamente determinado).

Desde que Freiser (1970) percebeu a possibilidade da existência de nemáticos biaxiais, através de algumas medidas indicando biaxialidade em cristais líquidos esméticos (Taylor, Fergason e Arora, 1970), um grande esforço tem sido feito na procura de materiais que podem apresentar tal ordenamento. Essa incessante busca se justifica, sobretudo, pelas aplicações tecnológicas no tocante aos *displays*. Esses dispositivos utilizam nemáticos termotrópicos uniaxiais. Porém, um *display* baseado na fase biaxial deve apresentar um tempo de resposta muito menor, já que deve ser muito mais rápido mudar a direção do eixo menor de uma molécula do que a direção de seu eixo maior (Luckhurst, 2001). Apesar de todas as recompensas prometidas pela fase nemática biaxial, a sua observação se mostrou um dos maiores desafios da física da matéria condensada justificando, a sua designação como o *Santo Graal* dos fluidos complexos (Madsen, Dingemans, Nakata e Samulski, 2004).

A primeira evidência experimental de uma fase nemática biaxial foi obtida por Yu e Saupe em 1980 (Yu e Saupe, 1980) no contexto de um cristal líquido liotrópico. Mas foi só após cerca de trinta anos que a fase nemática biaxial foi observada nos cristais líquidos termotrópicos, os constituintes dos *displays* (Madsen et al., 2004). No trabalho de Madsen et al. a fase biaxial foi obtida em um composto cujos mesógenos são intrinsecamente biaxiais e na forma de banana ou bumerangue. Vários motivos estão por trás do grande intervalo entre a previsão e a observação da fase nemática biaxial, sendo um dos principais inconvenientes o congelamento do sistema antes do eixo menor dos mesógenos se orientar. Também é necessário salientar que várias técnicas ópticas clássicas de identificação de fases líquido-cristalinas não são capazes de proporcionar resultados definitivos com respeito à real observação da fase biaxial. Finalmente, qualquer objeção sobre a real existência de uma fase nemática biaxial em termotrópicos foi removida através da espectroscopia por ressonância magnética nuclear (Luckhurst, 2004).

Um outro tipo de sistema em que também se espera observar nemáticos biaxiais são os compostos formados por misturas de cristais líquidos cujos mesógenos são intrinsecamente uniaxiais mas com eixos diretores distintos. Essa ideia nasceu com Alben (1973) no contexto de uma mistura binária de mesógenos na forma de discos e cilindros. Desde que as interações microscópicas favoreçam a orientação perpendicular entre os eixos de simetria de um disco e de um cilindro, a fase biaxial poderá ocorrer. A partir desse celebrado trabalho de Alben, tem havido uma grande atividade experimental (Rabin, McMullen e Gelbart, 1982; Apreutesei e Mehl, 2006), teórica (Palffy-Muhoray e de Bruyn, 1985; Henriques e Henriques, 1997) e computacional (Berardi, Muccioli, Orlandi, Ricci e Zannoni, 2008; Cuetos, Galindo e Jackson, 2008) buscando a fase biaxial nas misturas de elementos uniaxiais. A nossa tese se refere a essa linha de trabalho.

Por envolver um número muito grande de corpos, a principal ferramenta teórica para o estudo dos nemáticos é a mecânica estatística. São duas as principais linhas de abordagem estatística para os nemáticos: as que se baseiam em interações de volume excluído entre as moléculas - a teoria de Onsager sobre cilindros rígidos e a teoria na rede de Flory (Onsager, 1949; Flory e Ronca, 1979) - e as teorias de campo molecular efetivo para analisar as interações entre elementos mais próximos, na linha do trabalho pioneiro de Maier e Saupe

(1958). Todas essas teorias possuem um caráter de campo médio. Essas duas correntes predizem corretamente a transição de primeira ordem entre as fases de líquido isotrópico e cristal líquido nemático, mas possuem suas limitações. Os tratamentos baseados nas interações estéricas de curto alcance, que devem ter maior representatividade na interação entre duas moléculas, não apresentam dependência com a temperatura, além de uma pobre concordância quantitativa com os experimentos (Luckhurst e Zannoni, 1977). Por outro lado, a teoria de Maier e Saupe se fundamenta em interações efetivas de longo alcance, que não devem ser as interações predominantes, mas seus resultados apresentam dependência explícita com a temperatura, além de boa concordância com os experimentos (Luckhurst e Zannoni, 1977). Nesta tese realizamos uma análise estatística calcada na teoria do potencial efetivo de Maier e Saupe.

Nossas investigações sobre a fase nemática em termotrópicos são realizadas na melhor tradição de física estatística, através do "modelo de Maier-Saupe (MS)". O modelo MS é um modelo de rede que considera interações quadrupolares efetivas entre moléculas alongadas (mesógenos) localizadas em dois sítios distintos e que tendem a alinhar os eixos de simetria das moléculas nemáticas. Consideramos uma formulação de campo médio, tipo Curie-Weiss, em que uma molécula interage com todas as outras da mesma forma, e que permite reproduzir os resultados da teoria fenomenológica de Maier-Saupe, que também tem um caráter de campo médio (ou campo efetivo) (Figueiredo Neto e Salinas, 2005). A vantagem de trabalhar com um modelo estatístico é que temos acesso às interações "microscópicas"que devem ser favorecidas a fim de possibilitar um ordenamento resultante. Nossa modelagem ainda considera a escolha de Zwanzig para as possíveis orientações das moléculas nemáticas (Zwanzig, 1963): as orientações dos eixos de simetria das moléculas estão restritas aos três eixos cartesianos perpendiculares de um referencial do laboratório. Essa restrição, além de permitir um maior avanço analítico, não deve alterar qualitativamente os resultados (Oliveira e Figueiredo Neto, 1986). Em função da discretização de Zwanzig, vamos nos referir ao modelo de Maier-Saupe-Zwanzig (MSZ), embora originalmente a abordagem de Zwanzig tenha sido feita para a teoria de volume excluído de Onsager.

A fim de que nosso modelo possa dar conta das misturas de moléculas uniaxiais, adi-

cionamos ainda graus de liberdade ligados à forma das partículas. Foi nesse contexto que Palffy-Muhoray e colaboradores (Palffy-Muhoray e de Bruyn, 1985) trataram uma mistura binária desordenada de discos e cilindros, que seria um representante esquemático das misturas liotrópicas de Yu e Saupe que apresentaram a fase nemática biaxial (Yu e Saupe, 1980). Contudo, aquela investigação teórica indicou a instabilidade termodinâmica da fase nemática biaxial (Palffy-Muhoray e de Bruyn, 1985), menos quando a sua regra da "média geométrica" não era satisfeita (Sharma, Palffy-Muhoray, Bergersen e Dunmur, 1985), o que no nosso contexto significa escolher adequadamente as energias de interação entre discos e cilindros de modo a permitir uma estrutura biaxial. Mais recentemente esse problema foi retomado por Henriques e Henriques (1997) no contexto de um modelo de Maier-Saupe discretizado com o acréscimo de variáveis desordenadas de forma mas congeladas (fixas). Ao contrário de Palffy-Muhoray e colaboradores, Henriques e Henriques encontraram um diagrama de fases em concordância qualitativa com o experimento de Yu e Saupe. Esse foi o nosso ponto de partida: um análise crítica do modelo de Maier-Saupe discretizado, na presença de desordem, investigando a possível estabilidade de uma estrutura nemática biaxial. Qual seria a razão da discrepância entre os trabalhos de Palffy-Muhoray e Henriques e Henriques?

Muitos modelos estatísticos para sistemas de interesse físico possuem algum grau de aleatoriedade. O exemplo mais clássico são os vidros de spin, onde pode haver interações aleatórias entre spins da rede. Nesses sistemas desordenados, diferentes realizações das variáveis de desordem dão origem a diferentes funções de partição. Uma vez que a conexão com a termodinâmica é realizada através do logaritmo da função de partição, isto é, através da energia livre de Helmholtz, em um *ensemble* canônico é justo questionar se devemos tomar a média da função de partição, e depois calcular o logaritmo, ou calcular o logaritmo e em seguida tomar a média com respeito à distribuição de probabilidades da variável desordenada. Nesse sentindo, distinguimos as duas formas básicas de tratar um sistema desordenado, dependendo das escalas de tempo envolvidas. Quando a variável aleatória estiver associada a escalas de tempo muito longas em relação às demais variáveis do sistema, temos uma desordem do tipo *quenched*[2] ou fixa. Nesse caso

[2]Em português, os termos *quenched* e *annealed* significam temperado e recozido, respectivamente. Para os metalúrgicos esses são jargões rotineiros. Devido ao nosso uso num contexto mais específico, durante essa tese

a variável "lenta" pode demorar um tempo muito longo (praticamente infinito) para entrar em equilíbrio térmico com as outras variáveis, e deve receber um tratamento diferenciado. Quando a escala de tempo da variável desordenada é comparável às demais escalas de tempo envolvidas no sistema, temos uma desordem do tipo *annealed* , móvel ou termalizada (Kurchan, 2005; Dominicis e Giardina, 2006). Nesse caso, as variáveis aleatórias *annealed* devem ser tomadas em pé de igualdade com as demais variáveis do sistema. Em geral, em física do estado sólido os problemas de interesse referem-se à desordem *quenched* - como os vidros de spin ou os modelos com campos aleatórios - pois as moléculas/spins não apresentam grande mobilidade na rede cristalina. Na tradição da físico-química, no estudo das soluções, adota-se implicitamente uma desordem do tipo *annealed*, pois é grande a mobilidade das moléculas no estado líquido, que se termalizam com o sistema durante o tempo experimental.

O nosso laboratório de trabalho nessa tese será o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig desordenado, definido previamente no trabalho de Henriques e Henriques (1997) . Como as variáveis aleatórias do tipo *quenched* (desordem fixa) devem ser mais apropriadas para descrever sistemas de física do estado sólido, e variáveis aleatórias do tipo *annealed* (desordem termalizada) mais apropriadas à descrição de sistemas fluidos, torna-se natural esperar que essa diferença seja refletida nos diagramas de fases de um mesmo modelo estatístico formulado nos dois regimes. Dessa forma, através de uma análise focada nos tempos de relaxação das variáveis aleatórias de forma/ocupação do modelo MSZ desordenado, conseguimos mostrar que uma formulação *quenched*, ou fixa, apresenta um diagrama de fases com uma fase nemática biaxial estável, de acordo com os resultados de Henriques e Henriques . No entanto, numa formulação *annealed*, ou móvel, do mesmo modelo, a fase nemática biaxial se torna termodinamicamente instável, de acordo com Palffy-Muhoray e outros (Palffy-Muhoray e de Bruyn, 1985). Considerando a grande mobilidade das moléculas na fase líquido-cristalina, acreditamos que o caso de desordem móvel, ou termalizada, seja mais adequado às misturas liotrópicas, embora não apresente uma fase nemática biaxial.

Outra ferramenta muito importante para o estudo das transições de fase em sistemas da matéria condensada é a teoria fenomenológica de Landau (Salinas, 1997; Reichl, 2009).

mantemos esses termos em língua inglesa, como em geral se faz na literatura especializada.

Baseada apenas em argumentos de simetria e na definição de um parâmetro de ordem para o sistema em questão, a fenomenologia de Landau fornece resultados no contexto dos fenômenos críticos, incluindo as transições em cristais líquidos. Originalmente a teoria de Landau foi desenvolvida para dar conta das transições de fase de segunda ordem, em que há um parâmetro de ordem que se anula de forma contínua na fase desordenada do sistema. Na imediata vizinhança do ponto de transição, a proposta da teoria de Landau é escrever uma expansão polinomial para o funcional energia livre em termos dos invariantes do parâmetro de ordem, obtendo as informações termodinâmicas através do estudo dos mínimos desse polinômio. Ao observar que a transição nemático-isotrópica é fracamente de primeira ordem, ou seja, possui um calor latente muito pequeno, de Gennes viu uma oportunidade de aplicar a teoria de Landau aos cristais líquidos (de Gennes e Prost, 1983). Para um cristal líquido a uma temperatura imediatamente superior à da transição nemático-isotrópica, podemos construir uma energia livre de Landau em termos dos invariantes de um parâmetro de ordem tensorial. Essa expansão apresenta um termo cúbico que não pode ser removido e que indica o caráter não-crítico da transição entre as fases nemática e isotrópica (transição de primeira ordem) (Allender e Longa, 2008; Gramsbergen, Longa e Jeu, 1986). Nesse contexto, a fim de confirmar nossos resultados, podemos realizar uma conexão entre a teoria fenomenológica de Landau-de Gennes e a expressão para o funcional energia livre obtido calculando a função de partição de nosso modelo estatístico. Ao fazermos isso, notamos que todos os ingredientes responsáveis pela existência da transição de primeira ordem nemático-isotrópica estão presentes. Também somos capazes de mostrar a presença de um ponto multicrítico (de Landau) e analisar o termo responsável pela estabilidade de uma eventual fase nemática biaxial, no contexto das misturas binárias de discos e cilindros.

Duas principais críticas podem ser levantadas em relação às nossas investigações: 1ª) a redução drástica nas possibilidades de orientações dos mesógenos; e 2ª) a falta de confiança que se deve ter em resultados de campo médio. Pelo menos em nível de campo médio, as maiores flutuações orientacionais de um modelo "contínuo de direções"não devem alterar qualitativamente os resultados (Oliveira e Figueiredo Neto, 1986). Corroborando essas expectativas um trabalho para o modelo contínuo de direções, realizado por E. Henriques,

a ser publicado, não apresenta qualquer mudança qualitativa no diagrama de fases. Com respeito à segunda objeção, também na melhor tradição da física estatística, consideramos o modelo MSZ desordenado em uma árvore de Cayley (Baxter, 1982; Thompson, 1982), na formulação *annealed*, que é mais adequada à fluidez das moléculas na mesofase líquido-cristalina. Um grafo de Cayley é uma estrutura hierárquica sem caminhos fechados, que permite formular e resolver exatamente um modelo estatístico com interações de primeiros vizinhos através de métodos iterativos. Apesar dessa estrutura não apresentar análogo físico real, ela preserva algumas correlações de curto alcance permitindo estudar seu papel no diagrama de fases, indo um pouco além dos resultados de campo médio. O principal cuidado que se deve ter com modelos na árvore de Cayley é eliminar qualquer contribuição dos sítios superficiais desse grafo. Devido a sua estrutura hierárquica, o número de sítios superficiais em uma árvore de Cayley é da mesma ordem de grandeza do número de sítios internos, e isso pode provocar grandes anomalias termodinâmicas. Uma maneira de evitar as aberrações termodinâmicas é considerar apenas as propriedades dos sítios mais profundos desse grafo, que constituem a rede de Bethe. É conhecido que a solução do modelo de Ising na rede de Bethe corresponde à aproximação de Bethe-Peierls (Salinas, 1997). Analisando o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig desordenado na rede de Bethe, não observamos qualquer mudança qualitativa em relação aos resultados de campo médio.

Vamos à organização da nossa tese.

No capítulo 2, apresentamos o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig sem desordem. Por meio de técnicas clássicas de mecânica estatística, calculamos as principais propriedades termodinâmicas. Nesse estágio inicial, evidenciamos o comportamento do parâmetro de ordem nemático, indicando a transição de fases de primeira ordem nemático-isotrópica. Também, de forma bem detalhada, realizamos a conexão com a teoria fenomenológica de Landau-de Gennes, mostrando a presença do termo cúbico responsável pela transição descontínua.

O capítulo 3 é dedicado à discussão sobre o papel fundamental dos tempos de relaxação das variáveis desordenadas na topologia dos diagramas de fases de modelos estatísticos desordenados. Na seção 3.1, apresentamos uma discussão sobre as diferenças entre os regimes *quenched* e *annealed*. Em seguida, para ilustrar e explicitar essas diferenças,

consideramos uma mistura binária de magnetos na rede, um tipo de ferrofluido de Ising. Nesse modelo, além dos graus de liberdade magnéticos, representados por spins de Ising ($\sigma_i = \pm 1$), também temos um conjunto de variáveis $\{\lambda_i = \pm 1\}$ que indicam que tipo de partícula magnética (A ou B) está localizada em um dado sítio da rede. Quando supomos que esse é um sistema sólido, ou seja, que essas moléculas estão fixas em seus sítios, devemos utilizar um tratamento de desordem fixa ou *quenched*. Por outro lado, se estivermos lidando com uma espécie de ferrofluido de Ising, devemos considerar que todas as variáveis se termalizam simultaneamente, ou seja, a desordem é do tipo *annealed*. Controlando as interações entre as partículas, construímos vários diagramas de fases, identificando as diferenças entre os dois tipos de desordem.

Os capítulos 2 e 3 servem de fundamento para o cerne de nossa tese, o estudo das misturas de moléculas nemáticas na forma de discos e cilindros, que é apresentado no capítulo 4. Começamos o capítulo 4 fazendo uma revisão sobre a fase nemática biaxial. Em seguida, formulamos o modelo estatístico para uma mistura de moléculas na forma de discos e cilindros. Devido ao grande número de parâmetros para as escalas de energia, consideramos dois casos particulares de grande interesse: 1°) uma mistura com interações simétricas, ou seja, onde dois cilindros interagem da mesma forma que dois discos, correspondendo ao modelo estudado por Henriques e Henriques , o qual denominamos modelo H-H e 2°) um modelo onde uma das espécies é completamente inerte, que corresponde a um modelo de Maier-Saupe-Zwanzig diluído. Formulamos o modelo H-H segundo o formalismo apropriado aos sólidos, desordem *quenched*, e também segundo o formalismo adequado à fluidez das moléculas na fase líquido-cristalina. No caso *quenched*, obtemos um diagrama de fases com uma fase nemática biaxial estável. Na formulação *annealed*, o diagrama de fases obtido não apresenta a fase biaxial. Esses resultados são confirmados por meio de uma conexão com a teoria de Landau-de Gennes. Ainda apresentamos na seção 4.3 um cálculo para um sistema com uma desordem intermediária, baseado em um formalismo de duas temperaturas. No caso do modelo MSZ diluído, além de obter o seu diagrama de fases, também mostramos que as flutuações na densidade das partículas nemáticas podem induzir um comportamento tricrítico efetivo.

A fim de ir um pouco além dos resultados de campo médio, tipo Curie-Weiss, no

capítulo 5 formulamos o modelo de Maier-Saupe discretizado na árvore de Cayley. Nessa formulação, é muito importante tomar cuidado com a influência do grande número de sítios superficiais, sobretudo para calcular a energia livre associada às soluções no centro da árvore. No tratamento clássico que pode ser encontrado na referência (Baxter, 1982), a energia livre é obtida integrando as equações de recorrência para o parâmetro de ordem. Em nosso trabalho, utilizamos um engenhoso esquema devido a P. Gujrati (Gujrati, 1995) que permite escrever uma expressão analítica para a energia livre e que se mostrou adequado e simples para investigar a estabilidade termodinâmica da fase nemática biaxial. Também consideramos a estabilidade das soluções e construímos um diagrama de fases.

Por fim, essa tese conta com quatro apêndices. O apêndice A apresenta de forma condensada como os invariantes rotacionais I_n, com $n \geqslant 4$, do parâmetro de ordem tensorial $\mathbf{Q}$ dos nemáticos relacionam-se com os invariantes I_2 e I_3, que são os necessários para realizar a conexão com a teoria de Landau-de Gennes. O apêndice B apresenta a maneira de obter a função canônica de partição Z a partir da grande função de partição Ξ. Isso é feito através do teorema de Cauchy, reconhecendo que Ξ é a função primitiva de Z. Essa volta ao *ensemble* canônico é interessante para comparar os resultados das formulações *quenched* e *annealed* de um mesmo modelo estatístico. No apêndice C é realizado um estudo para as misturas binárias e ternárias na rede, com base em um hamiltoniano do tipo Ising. Esse apêndice tem como objetivo familiarizar o leitor com os hamiltonianos encontrados durante toda a tese. Finalmente, temos o apêndice D, onde formulamos o modelo de Blume, Emery e Griffiths na árvore de Cayley. Esse estudo foi realizado para ganharmos intimidade com as técnicas utilizadas no capítulo 5, sobretudo no que concerne ao método de Gujrati para localizar a transição de primeira ordem.

Capítulo 2

Um modelo para o ordenamento nemático

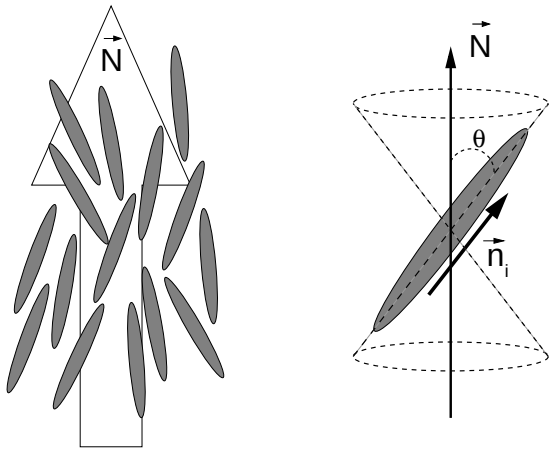

Figura 2.1: Ordenamento nemático. $\vec{N}$ é o eixo diretor.

De acordo com de Gennes, um dos gigantes da nossa área, "*The statistical mechanics of liquids is difficult; the statistical mechanics of nematics is still worse! Even for the simplest physical models, no exact solution has been worked out.*"(de Gennes e Prost, 1983). Se por um lado o tom da afirmação é pouco animador, por outro ela justifica nossos esforços na área das teorias estatísticas dos fluidos complexos.

2.1 Simetria e parâmetro de ordem

As mesofases líquido-cristalinas conjugam propriedades de líquidos, como fluidez, e propriedades de sólidos, como birrefringência. Há um conjunto enorme de mesofases líquido-cristalinas que apresentam propriedades muito peculiares com várias aplicações tecnológicas. Para uma classificação e descrição completa vide a obra clássica da área (de Gennes e Prost, 1983). Nessa tese consideramos apenas os cristais-líquidos com ordem *nemática*, na qual os elementos microscópicos apresentam ordenamento orientacional de longo alcance ao longo de um eixo diretor $\vec{N}$ mas nenhum ordenamento translacional de longo alcance (figura 2.1). Esses nemáticos apresentam como estrutura fundamental moléculas ou micelas de grande anisotropia; dependendo da concentração ou da agitação térmica desses elementos, um ordenamento orientacional médio pode ser induzido (figura 2.1). Quando a temperatura é a influência majoritária na ordem orientacional, o cristal líquido é classificado como termotrópico; em geral, os termotrópicos são formados por elementos simples (moléculas); quando a concentração é a responsável pela ordem, temos um cristal líquido liotrópico; na maior parte dos casos, os liotrópicos são formados por micelas (de Gennes e Prost, 1983; Chandrasekhar, 1992; Chaikin e Lubensky, 1997).

Devido à grande anisometria das moléculas que formam as mesofases líquido-cristalinas, utilizam-se elementos geométricos como bastões/cilindros, discos, paralelepípedos e bumerangues/bananas para representar essas moléculas anisotrópicas. Em uma fase nemática os centros de massa dessas formas estão distribuídos ao acaso no espaço, mas seus eixos de simetria têm uma orientação média predominante. Na sua grande maioria as moléculas líquido-cristalinas possuem simetria biaxial, contudo, de acordo com o objetivo principal desse texto, consideramos apenas moléculas uniaxiais (elipsóides, discos e cilindros). Qualquer objeto uniaxial com orientação definida por um cone de abertura θ contribui da mesma forma para a orientação global média do sistema, dada por um vetor diretor $\vec{N}$ com direção coincidente com o eixo de simetria do cone (figura 2.1) (Chaikin e Lubensky, 1997) . Para determinar a orientação de um elemento nematogênico no espaço basta associar um vetor unitário $\vec{n}_i$ ao seu eixo de simetria e observar a orientação de tal vetor em relação ao diretor da amostra (figura 2.1).

O primeiro passo para uma descrição estatística satisfatória do sistema consiste em

definir um parâmetro de ordem adequado para medir o grau de ordenamento da fase nemática. Seguindo as propostas de Landau, esse parâmetro de ordem deve representar de alguma forma a simetria da fase mais ordenada, ou seja, da fase nemática. Sendo $\vec{n}_i$ o vetor solidário ao eixo de simetria da molécula i, definido em relação a um referencial do sistema cujo eixo azimutal coincide com o diretor $\vec{N}$, a orientação de uma partícula i é invariante em relação à transformação $\vec{n}_i = -\vec{n}_i$ e não depende do ângulo ϕ. Por essas simetrias o parâmetro de ordem adequado para os nemáticos uniaxiais é dado pelo polinômio de Legendre de segunda ordem em $\cos\theta$ (de Gennes e Prost, 1983),

$$S = \frac{1}{2}\left\langle 3\cos^2\theta - 1\right\rangle, \tag{2.1}$$

em que $\langle\cdots\rangle$ indica a média térmica, e θ é o ângulo entre o eixo de simetria da partícula e o diretor, e $\cos^2\theta = \cos^2(\theta+\pi)$ (figura 2.1). Na fase mais simétrica (isotrópica) esse parâmetro de ordem é nulo, já que uma distribuição isotrópica das orientações no espaço implica o valor médio $\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3$ ($S = 0$). Para a fase com ordenamento nemático completo, ou seja, a fase menos simétrica, $\langle\cos^2\theta\rangle = 1$ e $S = 1$.

Para descrevermos a orientação nemática de moléculas/micelas com formas mais gerais ou em um referencial qualquer do laboratório, necessitamos de uma expressão mais geral para o parâmetro S. A generalização de S é realizada de forma natural notando que $\cos^2\theta = (\vec{N}\cdot\vec{n})^2$ (de Gennes e Prost, 1983; Freiser, 1970). Fixando três vetores unitários $\vec{a}, \vec{b}$ e $\vec{c}$ ortonormais necessários para orientar uma molécula de forma qualquer em um dado referencial, temos que calcular a projeção de cada um desses vetores nos eixos cartesianos do novo referencial. Dessa forma temos uma "matriz de ordenamento", cujos elementos são dados por

$$S_{ij}^{\mu\nu} = \frac{1}{2}\langle 3i^\mu j^\nu - \delta_{ij}\delta_{\mu\nu}\rangle, \tag{2.2}$$

com $\mu,\nu = x,y,z$ indicando os três eixos perpendiculares do referencial do laboratório, $i,j = a,b,c$ os vetores fixos na molécula e $\delta_{\mu\nu}$ e δ_{ij} deltas de Kronecker. O termo i^μ indica a projeção do vetor i fixo na partícula em um dos eixos do referencial do laboratório. A matriz de orientação $S_{ij}^{\mu\nu}$ $(3\times3\times3)$ é simétrica tanto em (i,j) quanto em (μ,ν) e possui traço nulo com respeito aos pares (i,j) e (μ,ν),

$$\sum_{i=a,b,c} S_{ii}^{\mu\nu} = 0, \qquad \sum_{\mu=x,y,z} S_{ij}^{\mu\mu} = 0. \tag{2.3}$$

Para corpos uniaxiais, com os quais realizamos nossos estudos, apenas o vetor $\vec{n}$ solidário ao eixo de simetria da unidade nemática é suficiente para orientar a partícula no espaço, e a matriz de ordem passa a ser uma matriz 3×3 simétrica e de traço nulo, com elementos dados por

$$S^{\mu\nu} = \frac{1}{2}\langle 3n^{\mu}n^{\nu} - \delta_{\mu\nu}\rangle. \tag{2.4}$$

Através desse parâmetro de ordem tensorial temos a orientação de uma dada molécula em relação a qualquer referencial do laboratório. Ao escolhermos um referencial cujo eixo azimutal coincida com a direção do diretor da fase nemática estamos utilizando um sistema de referência que diagonaliza o parâmetro de ordem tensorial. Com essa escolha temos

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & S^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & S^{zz} \end{pmatrix}, \tag{2.5}$$

com $S^{xx} + S^{yy} + S^{zz} = 0$.

Para uma fase isotrópica, $\mathbf{S} = 0$, ou seja, $S^{xx} = S^{yy} = S^{zz} = 0$. Quando as moléculas apresentam ordenamento nemático uniaxial em uma dada direção, digamos z, um dos elementos da diagonal principal de $\mathbf{S}$ é diferente: $S^{xx} = S^{yy} = -S^{zz}/2$ (já que o traço é nulo). Nesse caso faz-se $S^{zz} = S$ (relação 2.1). Em um eventual ordenamento biaxial temos $S^{xx} \neq S^{yy} \neq S^{zz}$. A parametrização utilizada para $\mathbf{S}$, capaz de oferecer uma descrição correta para todos os requisitos exigidos acima, é dada por

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix}. \tag{2.6}$$

Aqui $S = S^{zz}$ é o parâmetro que mede o ordenamento uniaxial, e $\eta = S^{yy} - S^{xx}$ o parâmetro de ordem de uma eventual fase nemática biaxial.

2.2 Principais teorias estatísticas para os cristais líquidos nemáticos

Em termos bem gerais, há três principais teorias estatísticas para os cristais líquidos nemáticos: 1°) a teoria de volume excluído de Onsager; 2°) a teoria de moléculas rígidas

na rede de Flory; e 3°) a teoria de Maier e Saupe. Todas elas têm um caráter de campo médio, com suas vantagens e desvantagens (de Gennes e Prost, 1983). Apresentamos abaixo um resumo das principais características desses tratamentos.

♣ *A abordagem de volume excluído de (Onsager, 1949)*

A teoria de volume excluído de Onsager oferece um tratamento atérmico em que as moléculas líquido-cristalinas são consideradas rígidas e na forma de bastões de comprimento L e diâmetro D. Obviamente, devido às interações estéricas, para uma certa concentração de cilindros no sistema, poderá haver uma orientação média resultante das partículas em torno da direção de um vetor diretor $\vec{N}$. A teoria de Onsager está calcada em três hipóteses:

- O único tipo de interação entre as N moléculas de um sistema líquido-cristalino é do tipo caroço duro.
- A concentração dos nematógenos no sistema é muito pequena.
- Os bastões são longos e finos, com $L \gg D$. Isso facilita o cálculo do volume excluído em um tipo de aproximação de campo médio.

Mesmo numa formulação de campo médio, os cálculos envolvidos não são simples. Os resultados obtidos analiticamente, ou com o auxílio do computador, envolvem expansões de virial, sendo a obtenção de seus coeficientes um trabalho muito árduo. Uma proposta de simplificação dos cálculos de Onsager foi feita por (Zwanzig, 1963) em que as moléculas nematogênicas podem se orientar apenas segundo três direções perpendiculares dos eixos de um referencial do sistema. Apesar da proposta de Zwanzig impor uma restrição radical às possíveis orientações das partículas, seus resultados estão em acordo qualitativo com o caso geral e com experimentos, além de permitir o cálculo de um número maior de coeficientes da expansão de virial (Chandrasekhar, 1992; Zwanzig, 1963; Oliveira e Figueiredo Neto, 1986; Belli, Patti, Dijkstra e van Roij, 2011). Os resultados originais de Onsager são bons para os cristais líquidos liotrópicos. De fato, podemos fazer uma extrapolação e definir um cristal-líquido liotrópico como sendo os descritos através da teoria de Onsager (que dependem da concentração de mesógenos na solução).

♣ *A abordagem de Flory na rede*

A teoria de Flory para o ordenamento de moléculas nemáticas supõe que elas sejam formadas por um conjunto de pontos/sítios de uma rede (Flory e Ronca, 1979) com o comprimento característico L das moléculas sendo múltiplo do parâmetro de rede. O tratamento de campo médio de Flory, como o de Onsager, propõe apenas interações estéricas entre as partículas, que novamente são muito longas. No estado completamente ordenado desse sistema (altas concentrações) todos os bastões estão paralelos e a função de partição pode ser calculada exatamente. Entretanto, à medida que o sistema começa a se desorientar devem surgir moléculas com eixos de simetria formando um ângulo qualquer γ com o diretor. Flory considerou esse fato decompondo um dado cilindro em elementos menores, que por sua vez são paralelos à direção do diretor.

Para explicar a proposta de Flory, consideramos a figura 2.2. No lado esquerdo da figura 2.2 temos uma rede quadrada com moléculas na forma de bastão representadas por segmentos de comprimento $L = 3a$, onde a é o parâmetro de rede. Os segmentos menores nessa rede representam moléculas com eixo de simetria formando um certo ângulo em relação ao diretor. No lado direito da figura 2.2, mostramos a decomposição de uma molécula em diversos segmentos menores paralelos à direção de orientação. O número de segmentos bem como os seus tamanhos dependem do ângulo de inclinação γ.

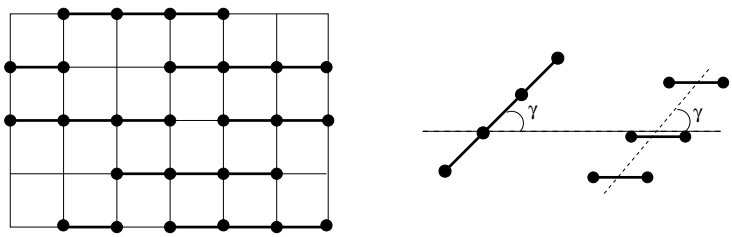

Figura 2.2: (Lado esquerdo) Tratamento de Flory para moléculas nemáticas na rede. (Lado direito) Decomposição de uma molécula não alinhada com a direção preferencial do sistema em elementos de menor comprimento.

Pelo fato da função de partição do formalismo proposto por Flory ser calculada exatamente para o estado de completo ordenamento, notamos que essa abordagem é apropriada para o regime de altas concentrações. Nesse sentido as teorias de Flory e de Onsager se

complementam (ver a segunda hipótese da teoria de Onsager) (de Gennes e Prost, 1983).

Na teoria de Flory a desordem dos segmentos longos e curtos é considerada em pé de igualdade. Todavia, menores segmentos sofrem muito mais os efeitos de desordem do que os segmentos longos. Essa polidispersividade deve ser tratada de maneira muito mais controlada do que na proposta original. Também vale observar que não há apenas interações estéricas entre as partículas do sistema. Essas duas características não contempladas pela descrição de Flory são as responsáveis pelos desvios observados nos resultados.

♣ *A abordagem de (Maier e Saupe, 1958)*

A teoria de Maier e Saupe para o ordenamento nemático está para as transições de fase nemáticas dos cristais líquidos assim como a teoria do campo molecular de Pierre Weiss está para o ferromagnetismo (de Gennes e Prost, 1983). Maier e Saupe postularam que a orientação de cada molécula é influenciada pela orientação média de todo o sistema, não havendo qualquer influência de flutuações locais. Originalmente considerou-se que a interação entre duas partículas nemáticas se devia exclusivamente às forças de van der Waals, mas por se tratar de uma teoria de campo médio não há a necessidade de ir a fundo na complexidade das interações entre partículas assimétricas, tornando assim a teoria de Maier e Saupe muito geral e de grande aplicabilidade (Chandrasekhar, 1992). Para partículas na forma de bastões é postulada uma energia quadrática de orientação com um campo molecular,

$$u_i = -\frac{J}{V}\frac{3\cos^2\theta_i - 1}{2}S, \tag{2.7}$$

onde θ_i é a orientação da partícula i em relação ao diretor do sistema e que nesse caso deve coincidir com a direção do campo molecular; J define a escala de energia, V corresponde ao tamanho do sistema e S é o parâmetro de ordem, $S = \langle(3\cos^2\theta_i - 1)/2\rangle$, com $\langle\cdots\rangle$ sendo a média térmica. Nesse contexto S faz o papel do campo molecular quadrupolar efetivo induzido por todo o sistema sobre a partícula i.

Para a descrição da orientação nemática de moléculas com formas não cilíndricas, onde a orientação de um segundo eixo deve ser dada, devemos considerar a generalização

natural,

$$u_i = -\frac{J}{V} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} \overline{S^{\mu\nu}}, \tag{2.8}$$

com $S_i^{\mu\nu}$ indicando a orientação de um nematógeno i en relação a um referencial do sistema, e $\overline{S^{\mu\nu}}$ é o parâmetro de ordem do sistema, dado pela matriz 2.6. Com essa formulação, unidades nematogênicas elementares de simetria biaxial, como paralelepípedos, por exemplo, podem ser contempladas pela teoria, permitindo prever a existência de eventuais fases nemáticas biaxiais ($\eta \neq 0$) (de Gennes e Prost, 1983; Sauerwein, 1990). Misturas de moléculas uniaxiais na forma de discos e cilindros também podem ser descritas com essa formulação (Henriques e Henriques, 1997; Rabin et al., 1982). Se for favorecida a orientação perpendicular entre os eixos de simetria dos discos e dos cilindros, poderá surgir uma fase biaxial.

Em comparação com o tratamento de Onsager, a teoria de campo médio de Maier e Saupe oferece algumas vantagens. Por não se tratar de uma teoria que envolve interações de caroço duro, mas sim um "potencial mole" (*soft potential theory*), os resultados são altamente dependentes da temperatura do sistema, tornando essa formulação adequada aos cristais líquidos termotrópicos. Além disso, resultados obtidos através da formulação de Maier e Saupe para a densidade de transição e para a variação do parâmetro de ordem na transição de fases de primeira ordem nemática-isotrópica estão em melhor concordância com a experiência.

2.3 O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig (MSZ)

O "modelo de Maier-Saupe" (MS) é uma tradução em linguagem moderna de física estatística da teoria fenomenológica de Maier e Saupe. Tal modelo considera moléculas uniaxiais na rede interagindo através de um potencial quadrupolar efetivo dado pela matriz de ordenamento 2.4. Consideremos uma rede com N sítios em que cada sítio acomoda uma molécula na forma de um cilindro/elipsóide com orientação indicada pelo vetor unitário $\vec{n}_i$. O hamiltoniano do modelo MS é dado pela relação

$$\mathcal{H}_N = -\frac{J}{N} \sum_{1\leq i<j\leq N} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}, \tag{2.9}$$

com $J > 0$ definindo a escala de energia do sistema; N sendo o número de sítios/bastões na rede e $S_i^{\mu\nu}$ um elemento do tensor de orientação de uma partícula i em relação a um dado referencial do laboratório,

$$S_i^{\mu\nu} = \frac{1}{2}(3n_i^\mu n_i^\nu - \delta_{\mu\nu}). \tag{2.10}$$

Assim $\mu, \nu = x, y, z$ indexam os eixos ortonormais do referencial do laboratório e $\delta_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker (Figueiredo Neto e Salinas, 2005; Henriques e Henriques, 1997). Se a teoria de Maier-Saupe está para os nemáticos assim como a teoria de P. Weiss está para o magnetismo, o hamiltoniano acima está para os nemáticos assim como o hamiltoniano de Curie-Weiss está para o magnetismo. Ao invés de supormos um campo efetivo no tratamento de campo médio, supomos que uma partícula enxerga todas as demais partículas do sistema, mas interage com cada uma delas muito fracamente através do campo médio (J/N).

Esse tratamento na rede pode ser colocado em bases mais sólidas supondo apenas interações entre primeiros vizinhos. No último capítulo dessa tese apresentamos uma versão dessa formulação na árvore de Cayley (do Carmo, Vieira e Salinas, 2011).

As propriedades termodinâmicas do modelo MS são obtidas calculando a função canônica de partição. Para tanto deve-se realizar uma integral sobre a esfera unitária indicando as possíveis orientações das moléculas,

$$Z(\beta, J) = \int d\Omega_i \exp\left\{\frac{J\beta}{N} \sum_{1\leq i<j\leq N} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}\right\}. \tag{2.11}$$

As dificuldades nos cálculos dessa função de partição são evidentes. Há um trabalho sendo desenvolvido em nosso grupo contendo as tecnicalidades dessa investida (*E. Henriques et al. a ser publicado*). A fim de garantir maiores avanços analíticos optamos pela mesma escolha que Robert Zwanzig fez ao tratar a teoria de Onsager para os nemáticos: consideramos que as moléculas só poderão se orientar segundo as três direções perpendiculares dos eixos cartesianos de um sistema de referência do laboratório (Zwanzig, 1963; Chandrasekhar, 1992). Com essa escolha os possíveis valores para os vetores de orientação $\vec{n}_i$

são

$$\vec{n}_i = \begin{cases} (\pm 1, 0, 0), \\ (0, \pm 1, 0), \\ (0, 0, \pm 1). \end{cases} \tag{2.12}$$

Apesar dessa escolha suprimir qualquer possibilidade de observar o papel das flutuações, o que poderia ser traumático para o diagrama de fases, acreditamos que na abordagem de campo médio tais flutuações não serão relevantes (Oliveira e Figueiredo Neto, 1986). Com essa discretização, o modelo passa a ser equivalente a um modelo de Potts de 3 estados (Wu, 1982), já que há somente três formas possíveis para a variável tensorial de orientação,

$$\mathbf{S}_i = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.13}$$

Denominamos esse modelo discretizado de modelo de Maier-Saupe-Zwanzig (MSZ).

Com a discretização, a relação $\sum_{\mu\nu} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}$ pode assumir dois valores: $3/2$ para duas partículas com eixos de simetria paralelos e $-3/4$ para duas partículas com eixos de simetria perpendiculares. Isso permite a formação de uma fase nemática uniaxial a baixas temperaturas, onde os eixos de simetria são preferencialmente paralelos. Em altas temperaturas as partículas não possuem orientação preferencial de orientação.

Versões discretizadas do modelo MS foram estudadas por (Lasher, 1972) e (Lebwohl e Lasher, 1972). Nesses trabalhos os autores efetuaram simulações de Monte Carlo considerando que os eixos de simetria das partículas poderiam assumir apenas as direções definidas pelos vértices de um icosaedro, tratando-se então de um modelo de 6 estados (com interações de primeiros vizinhos). Realizamos cálculos de campo médio com essa versão, mas não observamos mudanças significativas nos resultados que descrevemos nesse trabalho, com a desvantagem de termos de lidar com expressões muito grandes.

Vamos ao cálculo da função canônica de partição do modelo MSZ. Por se tratar de um modelo com um número finito de estados, a integral da expressão 2.11 deve ser substituída

por uma soma. Então temos

$$Z = \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left\{\frac{\beta J}{N}\sum_{i<j}\sum_{\mu,\nu} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}\right\} \to \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left\{\frac{\beta J}{2N}\sum_{\mu,\nu}\left(\sum_{i=1}^{N} S_i^{\mu\nu}\right)^2\right\}. \tag{2.14}$$

O traço é realizado com o auxílio de uma identidade gaussiana,

$$e^{a_{\mu\nu}^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_{\mu\nu}}{\sqrt{\pi}} e^{-x_{\mu\nu}^2 + 2a_{\mu\nu}x_{\mu\nu}}, \tag{2.15}$$

onde identificamos $a_{\mu\nu}^2$ com $[\beta J(\sum_{i=1}^{N} S_i^{\mu\nu})^2]/(2N)$.

A função de partição toma a forma

$$Z = \sum_{\{\vec{n}_i\}} \left[\prod_{\mu,\nu}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_{\mu\nu}}{\sqrt{\pi}}\right] \exp\left\{-\sum_{\mu,\nu} x_{\mu\nu}^2 + 2\sqrt{\frac{\beta J}{2N}}\sum_{\mu,\nu} x_{\mu\nu}\sum_i S_i^{\mu\nu}\right\}. \tag{2.16}$$

Realizando a mudança de variáveis

$$2\sqrt{\frac{\beta J}{2N}} x_{\mu\nu} = \beta J Q_{\mu\nu}, \tag{2.17}$$

escrevemos

$$Z = \left[\prod_{\mu,\nu}\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} dQ_{\mu\nu}\right] \exp\left\{-\frac{\beta J N}{2}\sum_{\mu,\nu} Q_{\mu\nu}^2\right\} \left\{\underbrace{\sum_{\vec{n}_i} \exp\left[\beta J \sum_{\mu,\nu} Q_{\mu\nu} S_i^{\mu\nu}\right]}_{\mathcal{T}}\right\}^N, \tag{2.18}$$

com

$$\begin{aligned}
\mathcal{T} &= \sum_{\vec{n}_i} \exp\left\{\beta J \sum_{\mu,\nu} Q_{\mu\nu}\frac{1}{2}(3n_i^\mu n_i^\nu - \delta_{\mu\nu})\right\} \\
&= e^{-\frac{\beta J}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}} \sum_{\substack{(\pm1,0,0)\\(0,\pm1,0)\\(0,0,\pm1)}} \exp\left\{\frac{3\beta J}{2}\sum_{\mu,\nu=x,y,z} Q_{\mu\nu} n_i^\mu n_i^\nu\right\} \\
&= 2e^{-\frac{\beta J}{2}\sum_{\mu=x,y,z} Q_{\mu\mu}} \sum_\mu e^{\frac{3\beta J Q_{\mu\mu}}{2}}.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Como já estamos lidando com o referencial que diagonaliza a matriz **S**, temos apenas os termos da diagonal principal da variável tensorial **Q**. De fato, torna-se direto identificar a variável **Q** com o parâmetro de ordem tensorial do sistema,

$$Q_{\mu\mu} = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} S_i^{\mu\nu}\right\rangle, \tag{2.20}$$

sendo $\langle \cdots \rangle$ a média térmica.

Assim, a função de partição toma a forma

$$Z = \left[\prod_{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} dQ_{\mu\mu} \right] e^{-\beta J N f}, \tag{2.21}$$

onde f é o funcional energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f(\beta J; \mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} Q_{\mu\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mu} Q_{\mu\mu} - \frac{1}{\beta J} \ln \sum_{\mu} e^{\frac{3\beta J}{2} Q_{\mu\mu}}, \tag{2.22}$$

em que o termo $\ln 2$ foi desprezado por ser irrelevante para o tratamento termodinâmico.

Os valores de $Q_{\mu\mu}$ que nos interessam são os que minimizam esse funcional energia livre, que por sua vez são obtidos fazendo $(\partial f)/(\partial Q_{\nu\nu}) = 0$. As equações de extremo ficam dadas por

$$Q_{\nu\nu} = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{e^{\frac{3\beta J}{2} Q_{\nu\nu}}}{\sum_{\mu} e^{\frac{3\beta J}{2} Q_{\mu\mu}}}, \tag{2.23}$$

com $\nu = x, y, z$.

Dessas equações de extremo observamos imediatamente a propriedade do traço nulo do parâmetro de ordem tensorial, $\sum_{\mu} Q_{\mu\mu} = 0$. Por essa propriedade, apenas dois componentes da diagonal principal de $\mathbf{Q}$ são independentes. Por outro lado, não há possibilidade de ordenamento biaxial nesse modelo, já que as moléculas são uniaxiais, o que faz com que dois dos autovalores de $\mathbf{Q}$ sejam iguais, caracterizando uma fase nemática uniaxial.

Em resumo temos:

• *Fase isotrópica.* Em altas temperaturas não há orientação preferencial das moléculas, todos os autovalores de $\mathbf{Q}$ são iguais a zero e a energia livre é igual a

$$f_{ISO} = -\frac{\ln 3}{\beta J}. \tag{2.24}$$

• *Fase nemática uniaxial.* A baixas temperaturas as moléculas/bastões tendem a apresentar ordenamento orientacional ao longo de z (qualquer um dos três eixos possíveis de orientação). Tomando a orientação ao longo do eixo z, temos $Q_{xx} = Q_{yy} = -Q_{zz}/2$. Fazendo $Q_{zz} = Q$, temos

$$f_{NEM} = \frac{3Q^2}{2} - \frac{1}{\beta A} \ln(2e^{-\frac{3\beta A Q}{4}} + e^{\frac{3\beta A Q}{2}}), \tag{2.25}$$

com os valores de Q dados pela equação transcendental

$$Q = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{1}{2e^{-\frac{9\beta JQ}{4}} + 1}. \tag{2.26}$$

Esse modelo reproduz uma transição de fases de primeira ordem entre as fases nemática e isotrópica, em concordância com a experiência. O ponto de transição é obtido comparando as energias livres das duas fases. No gráfico da figura 2.3 apresentamos o parâmetro de ordem nemático em função da temperatura adimensional $T = 1/\beta J$. A linha tracejada indica o salto do parâmetro de ordem durante a transição, como esperado para uma transição de fases de primeira ordem (Callen, 1985).

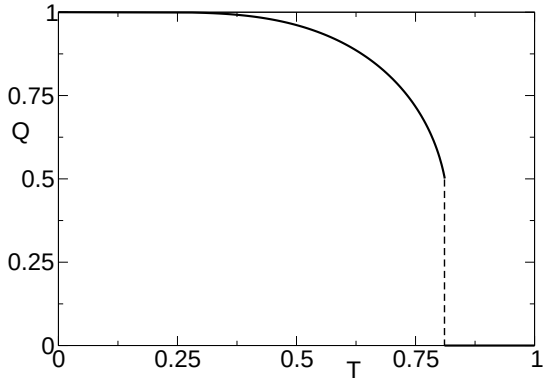

Figura 2.3: Diagrama do parâmetro de ordem nemático em função da temperatura. A linha tracejada indica a transição de fases de primeira ordem.

2.4 Conexão com a teoria de Landau-de Gennes

A teoria fenomenológica de Landau para as transições de fases de segunda ordem é conhecida pela sua generalidade e versatilidade no estudo dos fenômenos críticos (Landau e Lifshitz, 1969). Seu fundamento teórico é calcado apenas nas simetrias do sistema considerado, não utilizando nenhuma informação sobre, por exemplo, estrutura ou tipo de interações do universo microscópico. Com esses poucos ingredientes não é de espantar que reproduza somente resultados de campo médio (Salinas, 1997).

O alicerce da teoria de Landau é a grandeza parâmetro de ordem (S) que deve conter e explicitar as mudanças de simetria do sistema durante a transição de segunda ordem. Em termos dos invariantes rotacionais desse parâmetro de ordem, que são polinômios das componentes do parâmetro de ordem que não mudam com uma mudança de referencial, constrói-se uma expansão para a energia livre nas proximidades da transição ($S = 0$), cuja análise permite obter propriedades de equilíbrio. Diversas objeções podem ser levantadas contra a validade de uma expansão analítica desse tipo. Contudo, existem várias justificativas para essa formulação, além de bons resultados (Landau e Lifshitz, 1969; Reichl, 2009).

Uma das grandes contribuições de de Gennes à teoria estatística dos cristais-líquidos foi identificar como a teoria de Landau poderia ser adaptada para descrever a transição de primeira ordem entre as fases líquido isotrópico (ISO) e nemática uniaxial (UNI). As ideias de de Gennes se fundamentam no fato de que a transição UNI-ISO é fracamente de primeira ordem. De Gennes afirma que estando o sistema na fase isotrópica, mas próximo o suficiente da temperatura de transição, apesar de macroscopicamente não haver qualquer orientação preferencial das moléculas, localmente devem existir domínios onde persistem orientações preferenciais. Nesse sentido espera-se que uma expansão da energia livre em termos dos invariantes do parâmetro de ordem tensorial $\mathbf{Q}$ dos nemáticos seja válida (de Gennes e Prost, 1983). Os invariantes rotacionais mais simples para os nemáticos são da forma $Tr\mathbf{Q}^n$, onde Tr é o traço e $n = 2, 3, 4, 5 \cdots$ (Gramsbergen et al., 1986; Allender e Longa, 2008). O termo $Tr\mathbf{Q}$ não deve aparece na expansão pela condição de traço nulo do parâmetro de ordem. Também, pelo fato do parâmetro de ordem $\mathbf{Q}$ ser uma matriz 3×3 simétrica podemos mostrar que qualquer invariante $Tr\mathbf{Q}^n$ com $n \geqslant 4$ pode ser expresso através de um polinômio de $Tr\mathbf{Q}$, $Tr\mathbf{Q}^2$ e $Tr\mathbf{Q}^3$ (esse fato está demonstrado no apêndice A) (Gramsbergen et al., 1986). A expansão para a energia livre nas proximidades da transição toma a forma

$$F = F_o + \frac{A}{2}Tr\mathbf{Q}^2 + \frac{B}{3}Tr\mathbf{Q}^3 + \frac{C}{4}(Tr\mathbf{Q}^2)^2 + \frac{D}{5}(Tr\mathbf{Q}^2)(Tr\mathbf{Q}^3) + \frac{E}{6}(Tr\mathbf{Q}^2)^3 + E'(Tr\mathbf{Q}^3)^2 + \cdots \tag{2.27}$$

O termo F_o, que é irrelevante, corresponde à energia livre do sistema na fase isotrópica. Nessas expansões fenomenológicas, apenas o coeficiente A apresenta dependência explícita

na temperatura, da forma $A = a(T - T^*)$, sendo T^* a espinodal da fase isotrópica, ou seja, é a temperatura abaixo da qual a solução isotrópica deixa de ser estável. Notemos que T^* é menor que a temperatura de transição. Se houver algum outro parâmetro termodinâmico a ser controlado, como a pressão ou um potencial químico, o coeficiente B também poderá variar, abrindo a possibilidade de descrever uma eventual fase biaxial. Com os seis coeficientes, A, B, C, D, E e E', é evidente que várias topologias podem aparecer nos diagramas de fases. Nesse sentido os trabalhos (Allender e Longa, 2008) e (Gramsbergen et al., 1986) são ótimas referências e apresentam as principais estruturas possíveis. Pelo fato das análises serem extensas e requererem muito cuidado algébrico, faremos uso constante dos resultados desses trabalhos para justificar nossas afirmações.

Nosso objetivo agora passa a ser o de realizar uma conexão entre os resultados obtidos para o modelo MSZ e a teoria de Landau-de Gennes. Em particular, estamos interessados em identificar os requisitos necessários para haver uma tranisção de fases de primeira ordem entre a fase nemática e a fase isotrópica.

De início reescrevemos a expressão para o funcional energia livre do nosso modelo (relação 2.22),

$$f(\beta J; \mathbf{Q}) = \frac{1}{2}\sum_{\mu} Q_{\mu\mu}^2 + \frac{1}{2}\sum_{\mu} Q_{\mu\mu} - \frac{1}{\beta J}\ln\sum_{\mu} e^{\frac{3\beta J}{2}Q_{\mu\mu}}. \tag{2.28}$$

Já mencionamos que podemos escrever os invariantes $Tr\mathbf{Q}^n$ com $n \geq 4$, em polinômios de I_2 e I_3, (Ver o apêndice A)

$$I_4 = \frac{1}{2}I_2^2, \quad I_5 = \frac{5}{6}I_2 I_3, \quad I_6 = \frac{1}{4}I_2^3 + \frac{1}{3}I_3^2. \tag{2.29}$$

Após algum esforço álgébrico, temos

$$\begin{aligned}\ln\sum_{\mu} e^{\frac{3\beta J}{2}Q_{\mu\mu}} = \ln 3 + \frac{3(\beta J)^2}{2^3}I_2 \; &+ \; \frac{3(\beta J)^3}{2^4}I_3 - \frac{3^2(\beta J)^4}{2^8}I_2^2 - \frac{3^3(\beta J)^5}{2^9}I_2 I_3 \\ &+ \; \frac{13.3^2(\beta J)^6}{5\cdot 2^{12}}I_2^3 - \frac{3^4(\beta J)^6}{5\cdot 2^{10}}I_3^2.\end{aligned} \tag{2.30}$$

Substituindo essa relação na equação 2.28, temos

$$F = -\frac{\ln 3}{\beta J} + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3\beta J}{4}\right)I_2 - \frac{3(\beta J)^2}{16}I_3 + \frac{9(\beta J)^3}{256}I_2^2 + \frac{27(\beta J)^4}{512}I_2 I_3 - \frac{117(\beta J)^5}{20480}I_2^3 + \frac{81(\beta J)^5}{5120}I_3^2. \tag{2.31}$$

Somente o coeficiente do invariante I_2 deve poder se anular com a temperatura, na forma $A = a(t - t^*)$, onde $t^* = 1/(\beta^* J) = k_B T^*/J$ é a temperatura adimensional que corresponde à espinodal da fase isotrópica. A temperatura t^* é obtida fazendo

$$1 - \frac{3}{4t^*} = 0 \quad \rightarrow t^* = \frac{3}{4}. \tag{2.32}$$

Uma vez que não há nenhuma outra variável termodinâmica, consideramos que nas imediatas vizinhanças da transição $B(t) = B(t^*)$, $C(t) = C(t^*) \cdots$ constantes. A conexão com a teoria de Landau-de Gennes é então realizada através da seguinte expansão para a energia livre de Helmholtz,

$$F = -t \ln 3 + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3}{4t}\right) I_2 - \frac{1}{3} I_3 + \frac{1}{12} I_2^2 + \frac{1}{6} I_2 I_3 - \frac{13}{540} I_2^3 + \frac{1}{15} I_3^2. \tag{2.33}$$

Considerando a parametrização dada pela relação 2.6 temos

$$I_2 = \frac{3S^2 + \eta^2}{2} \quad \text{e} \quad I_3 = \frac{3}{4} S(S^2 - \eta^2). \tag{2.34}$$

Pelo fato de estarmos lidando apenas com moléculas uniaxiais, que tentem a alinhar seus eixos de simetria na mesma direção, não há a possibilidade de descrever uma fase biaxial, onde há duas direções preferenciais de orientação. Assim, para $\eta = 0$, temos

$$F = -t \ln 3 + \frac{3}{4}\left(1 - \frac{3}{4t}\right) S^2 - \frac{S^3}{4} + \frac{3S^4}{16}. \tag{2.35}$$

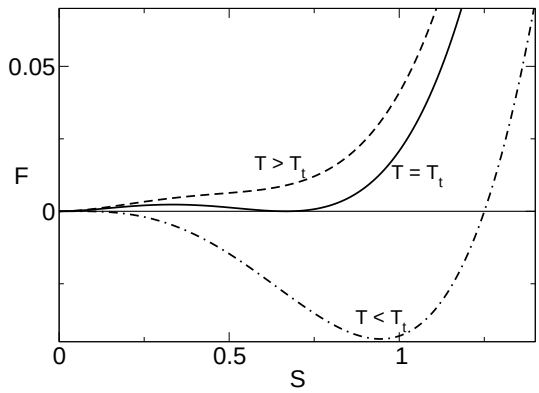

Figura 2.4: Perfis da expansão do funcional energia livre do modelo MSZ para temperaturas superiores, inferiores e igual à temperatura de transição T_t.

Os termos de ordem superior não precisam ser especificados, uma vez que sendo o coeficiente do termo S^4 positivo temos garantida a estabilidade global dessa função. Na figura 2.4 apresentamos o comportamento dessa expansão para temperaturas maior, menor e igual à temperatura de transição T_t. Uma análise elementar pode mostrar que a presença do coeficiente negativo (não nulo) do invariante I_3 é o responsável pelo comportamento apresentado na figura 2.4, ou seja, pela transição de fases de primeira ordem (de Gennes e Prost, 1983; Chandrasekhar, 1992; Chaikin e Lubensky, 1997).

Com as exposições desse capítulo - sobre parâmetro de ordem, teorias estatísticas e modelo de Maier-Saupe-Zwanzig - mais os estudos apresentados no próximo, formamos o arcabouço teórico de nosso trabalho.

Capítulo 3

Sólidos $\times$ Líquidos

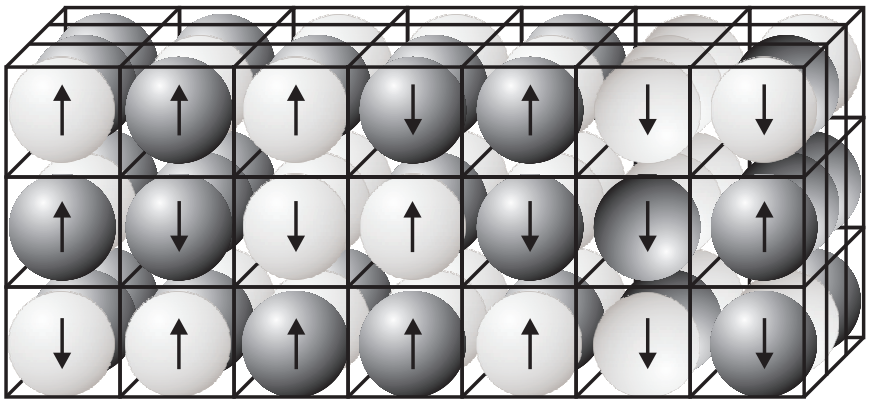

Figura 3.1: Mistura binária de partículas magnéticas na rede.

Uma das características físicas fundamentais que distinguem sólidos de líquidos é a mobilidade das moléculas. Considerar, ou não, a mobilidade das partículas em um modelo estatístico de interesse físico pode modificar completamente o seu diagrama de fases. Nesse capítulo apresentamos abordagens apropriadas a sólidos e a líquidos, utilizando como exemplo uma mistura binária de partículas magnéticas na rede.

3.1 Desordem *quenched* e desordem *annealed*

Muitos modelos estatísticos de sistemas termodinâmicos apresentam comportamento nada trivial devido à relaxação simultânea ao equilíbrio de diferentes variáveis aleatórias, porém em escalas de tempo distintas (Mazo, 1963; Brout, 1959). O exemplo mais famoso na literatura onde isso ocorre são certamente os vidros de spin. Tais materiais são modelados através de um conjunto de variáveis dinâmicas aleatórias de spin na rede cuja interação é mediada por uma integral de troca desordenada (Castellani e Cavagna, 2005). A riqueza do diagrama de fases desses sistemas se deve ao fato de que o tempo de relaxação da variável de interação de troca é muito maior do que o tempo de relaxação das variáveis de spin. Variáveis aleatórias lentas como as de interação de troca dos vidros de spin são ditas congeladas, ou fixas, ou *quenched*, em inglês (Mézard, Parisi e Virasoro, 1987).

Fica evidente que o real comportamento termodinâmico de sistemas desordenados como os vidros de spin é obtido tratando os conjuntos de variáveis *lentas* de forma diferente do conjunto de variáveis *rápidas*. Muito esforço foi realizado visando compreender como os cálculos estatísticos deveriam ser feitos para contemplar essa diferença. Por fim, ficou claro que em sistemas com variáveis aleatórias *quenched* deve-se considerar uma configuração qualquer dessas variáveis, calcular a função de partição obtendo uma energia livre - que também será uma variável aleatória - e em seguida tomar a média da energia livre com respeito à distribuição de probabilidades associada à variável aleatória *quenched* (Mazo, 1963).

Tomar a média da energia livre com respeito à distribuição de probabilidades da variável lenta implica mediar o logaritmo de uma função de partição, tornando-se um trabalho extremamente árduo. Todo um novo ferramental foi necessário para lidar com o problema dos vidros de spin, culminando nas belas ideias do método de réplicas (Mézard et al., 1987).

No outro extremo dos modelos estatísticos desordenados estão os que possuem desordem do tipo *annealed*, ou recozida. Nesses sistemas as diversas variáveis aleatórias possuem tempos de relaxação muito próximos e devem ser tomadas em pé de igualdade no cálculo da função de partição. Isso traduz o fato dos diferentes graus de liberdade se

termalizarem ao mesmo tempo.

De fato, sistemas com desordem *quenched* não são sistemas em equilíbrio termodinâmico! Para um real equilíbrio ser alcançado o sistema demandaria intervalos de tempo da ordem de grandeza da idade do universo. Mas, se tal intervalo de tempo fosse possível, ao final do processo de relaxação a física fornecida pela abordagem *quenched* deveria ser a mesma da fornecida pela abordagem *annealed*, correspondendo a um real equilíbrio termodinâmico.

Inúmeros modelos estatísticos de sistemas termodinâmicos possuem algum grau de desordem em sua essência. Nosso laboratório teórico, que nos preparará para o ponto central do presente trabalho, apresentado no próximo capítulo, será uma mistura binária de magnetos na rede. Consideremos a figura de abertura do presente capítulo (figura 3.1), onde temos uma mistura binária de partículas do tipo A e do tipo B em uma rede de N sítios, e todas as partículas possuem um certo momento de dipolo tipo Ising. Nesse sistema distinguimos dois conjuntos de variáveis aleatórias: as variáveis de spin $\{\sigma_i\}$ e as variáveis de ocupação $\{\lambda_i\}$ que identificam o tipo de partícula que está no sítio i. Devemos ou não tratar esses dois conjuntos de variáveis em pé de igualdade, ou seja, a variável aleatória de ocupação é do tipo *quenched* ou *annealed*? A resposta vem do tipo de física que pretendemos descrever. Se o interesse residir em estudar sistemas na tradição da física do estado sólido, obviamente a variável de ocupação será do tipo *quenched*, já que as partículas estão fixas. Por outro lado, se estivermos interessados em investigar um sistema fluido, isto é, uma espécie de "ferrofluido de Ising", as variáveis aleatórias de ocupação serão do tipo *annealed*, já que as partículas podem fluir pela rede. Na próxima seção apresentamos a maneira correta de lidar com esse modelo em um contexto adequado a sólidos e também no contexto apropriado a líquidos, evidenciando suas semelhanças e diferenças.

3.2 Mistura binária de magnetos na rede

Consideremos uma rede com N sítios em que cada sítio pode acomodar uma partícula do tipo A ou do tipo B. Todas as partículas dessa mistura possuem um momento de dipolo tipo Ising, que pode ser positivo ou negativo (figura 3.1). Além das diferentes

afinidades químicas entre as espécies, traduzidas por energias de interação diferentes, a baixas temperaturas os momentos de dipolo das partículas tendem a se alinhar. O hamiltoniano adequado para descrever essa mistura binária é dado por

$$\mathcal{H} = -\sum_{(i,j)} \left[J\lambda_i\lambda_j + \frac{K}{2}(\lambda_i + \lambda_j) + L \right] \sigma_i\sigma_j, \tag{3.1}$$

onde a soma é realizada sobre todos os pares de primeiros vizinhos da rede, λ_i é a variável de ocupação que indica se no sítio i há uma partícula do tipo A ($\lambda_i = +1$) ou uma partícula do tipo B ($\lambda_i = -1$) e $\sigma_i = \pm 1$ são os possíveis valores da variável de spin da partícula no sítio i; as constantes J, K e L definem as energias de interação entre as espécies. A figura 3.2 mostra alguns exemplos de emparelhamento das partículas magnéticas com suas respectivas energias de interação. Em seguida, a figura 3.3 apresenta os 6 possíveis valores da energia de interação de pares. (Notemos que a inversão de ordem dos subíndices e dos superíndices não altera as energias de interação de pares.)

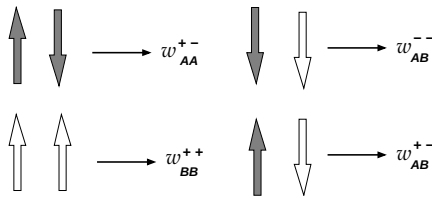

Figura 3.2: Alguns possíveis emparelhamentos da mistura.

Figura 3.3: Estados do sistema.

$w_{AA}^{++} = w_{AA}^{--}$	$\lambda_i = \lambda_j = +1$	$\sigma_i = \sigma_j$	$-(J+K+L)$
w_{AA}^{+-}	$\lambda_i = \lambda_j = +1$	$\sigma_i \neq \sigma_j$	$(J+K+L)$
$w_{BB}^{++} = w_{BB}^{--}$	$\lambda_i = \lambda_j = -1$	$\sigma_i = \sigma_j$	$-(J-K+L)$
w_{BB}^{+-}	$\lambda_i = \lambda_j = -1$	$\sigma_i \neq \sigma_j$	$(J-K+L)$
$w_{AB}^{++} = w_{AB}^{--}$	$\lambda_i \neq \lambda_j = -1$	$\sigma_i = \sigma_j$	$-(-J+L)$
w_{AB}^{+-}	$\lambda_i \neq \lambda_j$	$\sigma_i \neq \sigma_j$	$(-J+L)$

Esse modelo de Ising geral poderá descrever um sistema sólido quando a variável de ocupação for do tipo *quenched* (partículas fixas) ou poderá descrever uma mistura binária de ferrofluidos de Ising (partículas móveis). As duas abordagens serão realizadas para a versão de campo médio tipo Curie-Weiss do hamiltoniano 3.1.

3.2.1 Formulação *quenched*

Na versão de campo médio o hamiltoniano acima toma a forma

$$\mathcal{H}_{CW} = -\frac{J}{2N}\left(\sum_{i=1}^{N}\lambda_i\sigma_i\right)^2 - \frac{K}{2N}\left(\sum_{i=1}^{N}\lambda_i\sigma_i\right)\left(\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\right) - \frac{L}{2N}\left(\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\right)^2, \tag{3.2}$$

onde a intensidade das interações é muito pequena, mas cada partícula interage com todas as demais.

A função canônica de partição desse modelo é dada por

$$Z_{\{\lambda_i\}} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_{CW}}, \tag{3.3}$$

sendo que o subíndice $\{\lambda_i\}$ revela que para cada realização da variável desordenada tipo *quenched* existe uma função de partição diferente para o sistema. Sem especificar nenhuma configuração particular, iniciamos nossos cálculos definindo os parâmetros,

$$m = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \;\rightarrow\; 1 = \int_{-\infty}^{\infty} dm\delta(m - \frac{1}{N}\sum_i \sigma_i) \;\rightarrow 1 = \int_{-\infty}^{\infty} dm \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx}{2\pi i} e^{-x(m-\frac{1}{N}\sum_i \sigma_i)} \tag{3.4}$$

e

$$q = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\lambda_i\sigma_i \;\rightarrow\; 1 = \int_{-\infty}^{\infty} dq\delta(q - \frac{1}{N}\sum_i \lambda_i\sigma_i) \;\rightarrow 1 = \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dy}{2\pi i} e^{-y(q-\frac{1}{N}\sum_i \lambda_i\sigma_i)}. \tag{3.5}$$

Nas expressões acima utilizamos a função delta de Dirac e sua representação integral. Esses dois parâmetros m e q nos servirão de parâmetros de ordem: o parâmetro m indica a magnetização do sistema, enquanto que o parâmetro q nos dá a diferença entre as magnetizações das duas espécies.

Fazendo uso das identidades que acabamos de definir, a função de partição toma a forma

$$\begin{aligned} Z_{\{\lambda_i\}} &= \sum_{\{\sigma_i\}} \int_{-\infty}^{\infty} dmdq \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx}{2\pi i}\frac{dy}{2\pi i} \exp\Bigg\{ -Nxm - Nyq + x\sum_i \sigma_i + y\sum_i \lambda_i\sigma_i \\ &+ \frac{\beta N}{2}(Jq^2 + Kqm + Lm^2)\Bigg\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dmdq \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx}{2\pi i}\frac{dy}{2\pi i} e^{-N(xm+yq)+\frac{\beta N}{2}(Jq^2+Kqm+Lm^2)} \underbrace{\sum_{\{\sigma_i\}} e^{\sum_i (x\sigma_i + y\lambda_i\sigma_i)}}_{\mathcal{T}}. \end{aligned} \tag{3.6}$$

A expressão $\mathcal{T}$ contém a soma sobre todas as configurações das variáveis de spin e é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \prod_{i=1}^{N} \sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{x\sigma_i + y\lambda_i\sigma_i} \\ &= \prod_i [2\cosh(x + \lambda_i y)]. \end{aligned} \tag{3.7}$$

Temos então

$$Z_{\{\lambda_i\}} = \int_{-\infty}^{\infty} dmdq e^{\frac{\beta N}{2}(Jq^2+Kqm+Lm^2)} \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx}{2\pi i}\frac{dy}{2\pi i} e^{-Nxm-Nyq+\sum_i \ln[2\cosh(x+\lambda_i y)]}. \tag{3.8}$$

O próximo passo consiste em considerar a integral complexa na variável x,

$$I_x = \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx}{2\pi i} e^{Nh(x)}, \tag{3.9}$$

sendo $h(x)$ dada por

$$h(x) = -xm + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \ln[2\cosh(x+\lambda_i y)]. \tag{3.10}$$

Essa integral, no limite de $N \to \infty$, pode ser calculada através do método de ponto de sela (Mathews e Walker, 1970). Ainda, quando $N \to \infty$, uma outra simplificação muito importante ocorre com o termo à direita da expressão para $h(x)$: sendo λ_i uma variável aleatória independente e identicamente distribuída, podemos lançar mão da lei dos grandes números para escrever (van Hemmen, 1982)

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \ln[2\cosh(x+\lambda_i y)] \to \langle \ln[2\cosh(x+\lambda_i y)]\rangle_{p(\lambda_i)}, \tag{3.11}$$

sendo $p(\lambda_i)$ a distribuição de probabilidades associada à variável de ocupação λ_i que definiremos em breve.

Então, no limite de N muito grande a integral I_x será dada por

$$I_x \sim (\cdots) e^{Nh(x_o)}, \tag{3.12}$$

sendo x_o os valores de x que extremizam a função $h(x)$. Esses valores de x satisfazem a relação

$$\frac{dh(x)}{dx} = 0 \quad \to \quad m = \langle \tanh(x_o+\lambda_i y)\rangle_{p(\lambda_i)}. \tag{3.13}$$

A próxima etapa consiste em considerar a integral na variável y,

$$I_y = \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dy}{2\pi i} e^{Nh(y)}, \tag{3.14}$$

com

$$h(y) = -x_o m - yq + \frac{1}{N}\sum_{i} \ln[2\cosh(x_o+\lambda_i y)]. \tag{3.15}$$

Notemos que em $h(y)$ aparece a variável x_o que é função de y (ver relação 3.13). Mais uma vez, considerando N muito grande nos valemos da lei dos grandes números e do método de ponto de sela para calcular I_y e obter

$$I_y \sim e^{Nh(y_o)}, \tag{3.16}$$

com y_o dado pela relação

$$\frac{dh(y)}{dy} = 0 \rightarrow q = \langle \lambda_i \tanh(x_o + \lambda_i y_o) \rangle_{p(\lambda_i)}. \tag{3.17}$$

Finalmente, a função de partição toma a forma,

$$Z_{\{\lambda_i\}} = \int_{-\infty}^{\infty} dm dq \exp\left\{-\beta N f_q\right\}, \tag{3.18}$$

em que f_q, para $N \rightarrow \infty$, é o funcional energia livre de Helmholtz por partícula dessa formulação *quenched*,

$$f_q = -\frac{1}{2}(Jq^2 + Kqm + Lm^2) + \frac{mx_o + qy_o}{\beta} - \frac{1}{\beta}\langle \ln[2\cosh(x_o + \lambda_i y_o)] \rangle_{p(\lambda_i)}. \tag{3.19}$$

Notemos que pelo uso da lei dos grandes números a função de partição já não mais depende da distribuição de probabilidades da variável de ocupação λ_i. Esse é um fato muito importante que não ocorre nos vidros de spin, onde temos desordem nas ligações, ou seja, a integral de troca também é uma variável desordenada. Nesse caso não é possível aplicar a lei dos grandes números sendo necessário apelar ao método das réplicas para para obter a energia livre (Mézard et al., 1987). Os valores de m e q que minimizam esse funcional energia livre são os que realizam a ligação com a termodinâmica do sistema. Tais valores são obtidos através das relações

$$\frac{\partial f_q}{\partial m} = 0 \rightarrow x_o = \frac{\beta}{2}(2Lm + Kq) \tag{3.20}$$

e

$$\frac{\partial f_q}{\partial q} = 0 \rightarrow y_o = \frac{\beta}{2}(2Jq + Km). \tag{3.21}$$

Uma vez que as variáveis x_o e y_o devem obedecer as relações 3.13 e 3.17, podemos construir as seguintes equações transcendentais para os parâmetros m e q que extremizam o funcional f_q,

$$m = \left\langle \tanh\left[\frac{\beta}{2}(K + 2J\lambda_i)q + \frac{\beta}{2}(2L + K\lambda_i)m\right] \right\rangle_{p(\lambda_i)} \tag{3.22}$$

e

$$q = \left\langle \lambda_i \tanh\left[\frac{\beta}{2}(K + 2J\lambda_i)q + \frac{\beta}{2}(2L + K\lambda_i)m\right]\right\rangle_{p(\lambda_i)}. \tag{3.23}$$

Vamos à questão da distribuição de probabilidades da variável lenta λ_i. Para uma deposição aleatória de partículas na rede é intuitivo que a probabilidade de um sítio acomodar uma partícula do tipo A seja proporcional ao número de partículas A no sistema. Sendo assim uma distribuição bimodal será adequada para essa mistura binária de partículas magnéticas,

$$p(\lambda_i) = c\delta(\lambda_i - 1) + (1 - c)\delta(\lambda_i + 1), \tag{3.24}$$

em que c é a concentração de partículas do tipo A no sistema e $\delta(x)$ é a função delta de Dirac.

Por fim, o funcional energia livre de Helmholtz toma a forma

$$f_q = -\frac{1}{2}(Jq^2 + Kmq + Lm^2) + \frac{mx_o + qy_o}{\beta} - \frac{c}{\beta}\ln[2\cosh(x_o + y_o)] - \frac{1-c}{\beta}\ln[2\cosh(x_o - y_o)]. \tag{3.25}$$

Os valores que extremizam esse funcional são dados pelas relações

$$m = c\tanh\left[\frac{\beta}{2}(K + 2J)q + \frac{\beta}{2}(2L + K)m\right] + (1 - c)\tanh\left[\frac{\beta}{2}(K - 2J)q + \frac{\beta}{2}(2L - K)m\right] \tag{3.26}$$

e

$$q = c\tanh\left[\frac{\beta}{2}(K + 2J)q + \frac{\beta}{2}(2L + K)m\right] - (1 - c)\tanh\left[\frac{\beta}{2}(K - 2J)q + \frac{\beta}{2}(2L - K)m\right]. \tag{3.27}$$

Ainda se faz necessária uma análise da estabilidade das soluções das duas equações de extremo para identificarmos quais das soluções correspondem aos mínimos de f_q. Para um par de soluções m^* e q^* as seguintes relações devem ser satisfeitas,

$$\left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial m^2}\right]_{m^*,q^*} + \left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial q^2}\right]_{m^*,q^*} > 0 \quad \text{e} \quad \left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial m^2}\right]_{m^*,q^*}\left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial q^2}\right]_{m^*,q^*} - \left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial m \partial q}\right]^2_{m^*,q^*} > 0. \tag{3.28}$$

Das relações 3.20 e 3.21, temos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 f_q}{\partial m^2} &= -L + \frac{1}{\beta}\frac{\partial x_o}{\partial m} \\
\frac{\partial^2 f_q}{\partial q^2} &= -J + \frac{1}{\beta}\frac{\partial y_o}{\partial q} \\
\frac{\partial^2 f_q}{\partial m \partial q} &= -\frac{K}{2} + \frac{1}{\beta}\frac{\partial y_o}{\partial m}.
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Valendo-nos das relações 3.13 e 3.17 e da forma para a distribuição de probabilidades para a variável λ_i obtemos as relações

$$x_o = \frac{1}{4}\ln\left[\frac{2c+m+q}{2c-m-q}\right] + \frac{1}{4}\ln\left[\frac{2(1-c)+m-q}{2(1-c)-m+q}\right], \tag{3.30}$$

e

$$y_o = \frac{1}{4}\ln\left[\frac{2c+m+q}{2c-m-q}\right] - \frac{1}{4}\ln\left[\frac{2(1-c)+m-q}{2(1-c)-m+q}\right]. \tag{3.31}$$

Através dessas relações podemos verificar quais das soluções das equações transcendentais 3.26 e 3.27 são realmente mínimos.

Todas as propriedades termodinâmicas desse modelo são obtidas através das relações para o funcional energia livre, das equações de extremo. Enfatizamos que os diagramas de fases obtidos para esse modelo correspondem a um sistema "sólido". Na próxima secção derivamos os cálculos para uma mistura fluida, e em seguida comparamos alguns casos.

3.2.2 Formulação *annealed*

O modelo descrito pelo hamiltoniano da expressão 3.1 também serve para descrever, de forma esquemática, uma mistura binária de ferrofluidos, considerando a fluidez das partículas pela rede. Isso significa considerar que as variáveis aleatórias de ocupação e as variáveis de spin se termalizam ao mesmo tempo, ou seja, o tempo necessário para uma partícula mudar de sítio é da mesma ordem de grandeza do tempo necessário para haver a inversão do spin dessa partícula. Matematicamente expressamos esse fato tratando esses dois grupos de variáveis aleatórias ao mesmo tempo no cálculo da função de partição. Fica claro que nessa formulação há uma única função de partição, ao invés do que ocorria no tratamento adequado aos sólidos.

A função canônica de partição para a formulação de campo médio é dada por

$$Z = {\sum_{\{\lambda_i\}}}' \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}_{CW}}, \tag{3.32}$$

com $\mathcal{H}_{CW}$ dado pela relação 3.2. Notemos que na primeira soma há uma restrição indicada pelo índice primo. Essa restrição se refere ao fato de que, uma vez fixo um dado número de partículas A (B) na rede, não será permitida qualquer configuração das variáveis λ_i, mas somente aquelas com tal número fixo de partículas A. Esse vínculo pode ser expresso

através das relações

$$N_A + N_B = N, \quad N_A - N_B = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i = \text{constante}, \tag{3.33}$$

sendo N_A (N_B) o número de partículas de partículas do tipo A em uma rede de N sítios. Já que N e N_A são dados (fixos), N_B e $\sum_i \lambda_i$ também estão fixos.

Calcular somas com restrição não é um trabalho trivial. Por esse motivo migramos do *ensemble* canônico para o grande canônico onde utilizamos um potencial químico μ para controlar o número de partículas (um multiplicador de Lagrange). Ao final esse potencial químico é eliminado quando tomarmos a concentração de partículas como variável independente. A grande função de partição é dada por

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N_A - N_B = -N}^{N} e^{\beta\mu(N_A - N_B)} Z(N_A - N_B) \\ &= \sum_{\{\lambda_i\},\{\sigma_i\}} \exp\left\{ \beta\mu \sum_i \lambda_i + \frac{\beta}{2N} \left[J \left(\sum_i \lambda_i \sigma_i \right)^2 + K \sum_i \lambda_i \sigma_i \sum_j \sigma_j + L \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 \right] \right\}. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Uma vez que somamos sobre todos os possíveis valores de números de partículas, podemos simplesmente considerar as duas somas sem restrições, mas com a adição de um novo termo. É simples mostrar que, em função do vínculo entre o número de partículas no sistema, de fato, o potencial químico μ se relaciona com os potenciais químicos das partículas do tipo A e do tipo B através da relação, $\mu = (\mu_A - \mu_B)/2$. O procedimento a partir de agora é o mesmo aplicado na seção anterior, e por isso suprimimos algumas passagens intermediárias. O primeiro estágio é considerar as definições 3.4 e 3.5 para as variáveis m e q que serão nossos parâmetros de ordem e fazer uso de uma representação integral da função delta de Dirac que nos possibilita calcular o traço. Feito isso, a função de partição toma a forma

$$\begin{aligned} \Xi &= \int_{-\infty}^{\infty} dm dq e^{\frac{\beta N}{2}(Jq^2 + Kqm + Lm^2)} \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx}{2\pi i} \frac{dy}{2\pi i} \exp\left\{ -N(xm + yq) + N \ln 4 \right. \\ &+ \left. N \ln[\cosh(\beta\mu)\cosh x \cosh y + \sinh(\beta\mu)\sinh x \sinh y] \right\}. \end{aligned} \tag{3.35}$$

Como segunda etapa consideramos a integral na variável complexa x, que calculamos através do método do ponto de sela,

$$I_x = \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx}{2\pi i} e^{Nh(x)} \quad \rightarrow \quad I_x \sim e^{Nh(x_o)} \tag{3.36}$$

com x_o dado pela expressão

$$\frac{dh(x)}{dx} = 0 \quad \rightarrow \quad m = \frac{\tanh x_o + \tanh(\beta\mu)\tanh y_o}{1 + \tanh(\beta\mu)\tanh x_o \tanh y_o}. \tag{3.37}$$

Em seguida consideramos a integral na variável y,

$$I_y = \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dy}{2\pi i} e^{Nh(y)} \quad \rightarrow \quad I_y \sim e^{NH(y_o)}, \tag{3.38}$$

com y_o dado pela expressão

$$\frac{dh(y)}{dy} 0 \quad \rightarrow \quad q = \frac{\tanh y_o + \tanh(\beta\mu)\tanh x_o}{1 + \tanh(\beta\mu)\tanh x_o \tanh y_o}. \tag{3.39}$$

Finalmente, a grande função de partição toma a forma

$$\Xi \sim \int_{-\infty}^{\infty} dm dq e^{-\beta N \phi}, \tag{3.40}$$

onde ϕ é o funcional para o grande potencial termodinâmico por partícula, dado por

$$\begin{aligned} \phi &= -\frac{1}{2}(Jq^2 + Kqm + Lm^2) + \frac{x_o m + y_o q}{\beta} \\ &- \frac{1}{\beta}\ln[\cosh(\beta\mu)\cosh x_o \cosh y_o + \sinh(\beta\mu)\sinh x_o \sinh y_o]. \end{aligned} \tag{3.41}$$

O contato com a termodinâmica desse sistema fluido é obtido através dos valores de m e q que minimizam esse funcional. Tais valores são dados pelas equações

$$\frac{\partial\phi}{\partial m} = 0 \quad \rightarrow \quad x_o = \frac{\beta}{2}(Kq + 2Lm) \tag{3.42}$$

e

$$\frac{\partial\phi}{\partial q} = 0 \quad \rightarrow \quad y_o = \frac{\beta}{2}(2Jq + Km). \tag{3.43}$$

Um vez que as variáveis x_o e y_o devem obedecer as relações 3.37 e 3.39, temos as seguintes equações transcendentais para os parâmetros de ordem m e q,

$$m = \frac{\tanh\left[\frac{\beta(Kq+2Lm)}{2}\right] + \tanh(\beta\mu)\tanh\left[\frac{\beta(2Jq+Km)}{2}\right]}{1 + \tanh(\beta\mu)\tanh\left[\frac{\beta(Kq+2Lm)}{2}\right]\tanh\left[\frac{\beta(2Jq+Km)}{2}\right]} \tag{3.44}$$

e

$$q = \frac{\tanh\left[\frac{\beta(2Jq+Km)}{2}\right] + \tanh(\beta\mu)\tanh\left[\frac{\beta(Kq+2Lm)}{2}\right]}{1 + \tanh(\beta\mu)\tanh\left[\frac{\beta(Kq+2Lm)}{2}\right]\tanh\left[\frac{\beta(2Jq+Km)}{2}\right]}. \tag{3.45}$$

Os valores de m e q que satisfazem essas equações transcendentais extremizam o funcional ϕ. Para determinarmos quais desses valores minimizam ϕ devemos considerar as relações 3.28, sendo imediato escrever

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2\phi}{\partial m^2} &= \frac{\partial}{\partial m}\left(-\frac{1}{2}(Kq+2Lm)+\frac{x_o}{\beta}\right) = -L+\frac{1}{\beta}\frac{\partial x_o}{\partial m},\\
\frac{\partial^2\phi}{\partial q^2} &= \frac{\partial}{\partial q}\left(-\frac{1}{2}(Km+2Jq)+\frac{y_o}{\beta}\right) = -J+\frac{1}{\beta}\frac{\partial y_o}{\partial m},\\
\frac{\partial^2\phi}{\partial q\partial m} &= \frac{\partial}{\partial m}\left(-\frac{1}{2}(Km+2Jq)+\frac{y_o}{\beta}\right) = -\frac{K}{2}+\frac{1}{\beta}\frac{\partial y_o}{\partial m}.
\end{aligned} \tag{3.46}$$

As derivadas parciais de x_o e y_o são obtidas através das relações 3.37 e 3.39. Contudo, por conveniência algébrica, primeiramente definimos as variáveis

$$X = \tanh x_0, \quad Y = \tanh y_0 \quad \text{e} \quad u = \tanh(\beta\mu). \tag{3.47}$$

Temos então o sistema de equações

$$\begin{cases} X + uY = m + muXY, \\ Y + uX = q + quXY. \end{cases} \tag{3.48}$$

Derivando primeiramente esse sistema em m e em seguida em q, podemos escrever

$$\begin{cases} (1-muY)\frac{\partial X}{\partial m} + u(1-mX)\frac{\partial Y}{\partial m} = 1 + uXY, \\ u(1-qY)\frac{\partial X}{\partial m} + (1-quX)\frac{\partial Y}{\partial m} = 0. \end{cases} \tag{3.49}$$

e

$$\begin{cases} (1-muY)\frac{\partial X}{\partial q} + u(1-mX)\frac{\partial Y}{\partial q} = 0, \\ u(1-qY)\frac{\partial X}{\partial q} + (1-quX)\frac{\partial Y}{\partial q} = 1 + uXY. \end{cases} . \tag{3.50}$$

Após algumas manipulações algébricas temos as relações

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2\phi}{\partial m^2} &= -L+\frac{1}{\beta}\cosh x_o \frac{1-u(q-Y)X-qu^2YX^2}{1-u(qX+mY)+u^2(-1+mX+qY)},\\
\frac{\partial^2\phi}{\partial q^2} &= -J+\frac{1}{\beta}\cosh y_o \frac{(1-muY)(1+uXY)}{1-u(qX+mY)+u^2(-1+mX+qY)},\\
\frac{\partial^2\phi}{\partial m\partial q} &= -\frac{K}{2}+\frac{1}{\beta}\cosh y_o \frac{-u(1-mX)(1+uXY)}{1-u(qX+mY)+u^2(-1+mX+qY)}.
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Através dessas relações verificamos os valores de m^* e q^* que minimizam o funcional $\phi(m,q)$, realizando o contato com a termodinâmica do sistema.

Por fim, resta fazer contato explícito entre as formulações *quenched* e *annealed* realizando a "volta ao *ensemble* canônico "(ver apêndice B). Sem nos preocuparmos com o rigor matemático, podemos escrever

$$\begin{aligned} Z &\sim \int d\mu e^{-\beta\mu(N_A-N_B)}\Xi(\beta;\mu) \\ &\sim \int d\mu \int_{-\infty}^{\infty} dmdq e^{-\beta N f_a}, \end{aligned} \tag{3.52}$$

sendo f_a o funcional energia livre de Helmholtz para a formulação *annealed*, que é dado por

$$\begin{aligned} f_a = \mu(2c-1) &- \frac{1}{2}(Jq^2 + Kqm + Lm^2) + \frac{x_o m + y_o q}{\beta} \\ &- \frac{1}{\beta}\ln[\cosh(\beta\mu)\cosh x_o \cosh y_o + \sinh(\beta\mu)\sinh x_o \sinh y_o]. \end{aligned} \tag{3.53}$$

Esse funcional deve ser minimizado com respeito às variáveis m, q e μ para fazer contato com a termodinâmica do sistema. A equação de extremo para μ é dada por

$$\frac{\partial f_a}{\partial \mu} = 0 \quad \rightarrow \quad 2c-1 = \frac{\tanh(\beta\mu) + \tanh x_o \tanh y_o}{1 + \tanh(\beta\mu)\tanh x_o \tanh y_o}. \tag{3.54}$$

Dessa equação isolamos o potencial químico e o inserimos na expressão para o funcional f_a. Após algumas manipulações matemáticas obtemos

$$f_a = f_q + \frac{1}{\beta}[c\ln c + (1-c)\ln(1-c)], \tag{3.55}$$

onde f_q é o funcional energia livre de Helmholtz obtido na formulação *quenched* do modelo e o termo $k_B[c\ln c + (1-c)\ln(1-c)]$ é reconhecido como a entropia de mistura. De fato, um tratamento mais cuidadoso da formulação *quenched* explicitaria o termo de entropia de mistura (Mazo, 1963). Contudo, naquela formulação esse termo pode ser completamente ignorado por não afetar em nada as propriedades do sistema. A única maneira de realizar uma medida de entropia é variando essa grandeza, mas no caso *quenched* $p(\lambda_i)$ é estática. Por outro lado, na presente formulação *annealed* permitimos que as moléculas se movam atingindo a configuração que maximiza a entropia do sistema, e o termo de entropia de mistura passa a ter papel fundamental no diagrama de fases dos modelos, o que exige um análise mais cuidadosa das convexidades das funções. O caminho mais seguro a ser traçado na obtenção das propriedades termodinâmicas da formulação *annealed* é realizar

todas as análises no *ensemble* grande canônico, em termos dos campos termodinâmicos temperatura e potencial químico, e em seguida traduzir esses resultados em linguagem da concentração de partículas, que é uma densidade termodinâmica (Griffiths, 1974).

3.2.3 Alguns diagramas de fases

Nessa seção apresentamos alguns casos particulares para as escolhas dos parâmetros que definem as energias de interação entre as partículas. Como nos interessamos principalmente pelos fluidos complexos, enfatizamos os resultados para a formulação *annealed* da mistura binária de magnetos, o ferrofluido de Ising.

No modelo definido pelo hamiltoniano 3.1 temos muitos parâmetros para levar em conta. Então, por comodidade, optamos por realizar a seguinte parametrização das constantes que definem as energias de interação,

$$K = 2\alpha J \quad \text{e} \quad L = \alpha J, \tag{3.56}$$

com $0 \leq \alpha \leq 1$. Tal escolha é feita porque os limites $\alpha = 0$ e $\alpha = 1$ correspondem a casos bem conhecidos na literatura.

- *Caso* $\alpha = 0$

Com a escolha $\alpha = 0$ o hamiltoniano do modelo é dado por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \lambda_i \sigma_i \lambda_j \sigma_j. \tag{3.57}$$

Esse modelo é adequado para descrever uma mistura binária de magnetos com interações simétricas, ou seja,

$$w_{AA} = w_{BB} = -w_{AB}. \tag{3.58}$$

Dessa forma temos somente dois níveis de energia; como partículas do tipo A interagem da mesma forma que partículas do tipo B, recuperamos o modelo de Ising usual. Para a escolha $\alpha = 0$ nossos cálculos de campo médio garantem os mesmos resultados para a formulação *quenched* e *annealed*, apresentando uma transição de fases contínua entre as fases ferromagnética e paramagnética.

- *Caso* $\alpha = 1$

Nesse outro extremo o hamiltoniano do modelo toma a forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} (\lambda_i + 1)(\lambda_j + 1)\sigma_i \sigma_j. \tag{3.59}$$

Note que esse modelo corresponde a um modelo de Ising diluído. No contexto das misturas binárias, a escolha $\alpha = 1$ corresponde a descrever um sistema onde as partículas B são completamente inertes. As energias de interação são dadas por

$$w_{AA} = -4J, \qquad w_{BB} = w_{AB} = 0. \tag{3.60}$$

A formulação de partículas fixas (*quenched*) desse modelo, com uma distribuição duplo delta, fornece apenas uma transição de fases de segunda ordem entre as fases ferromagnética e paramagnética, dada pela linha $t = c$, em um diagrama $t \times c$, sendo t a temperatura, em unidades de J, e c a concentração de partículas A .

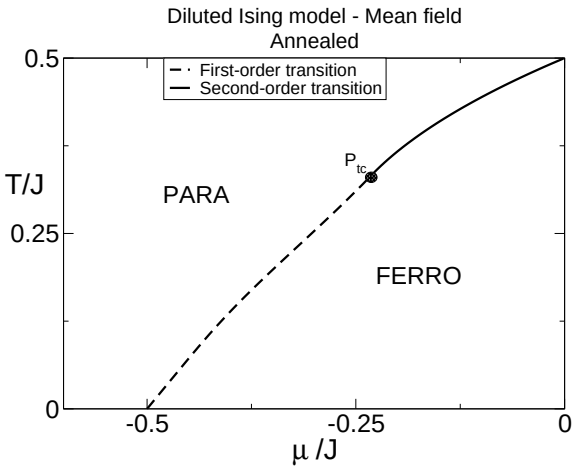

Figura 3.4: ($\alpha = 1$) Diagrama de fases da temperatura pelo potencial químico, em unidades de J. A linha tracejada indica uma transição de fases de primeira ordem (descontínua) e a linha contínua uma transição de fases de segunda ordem (contínua).

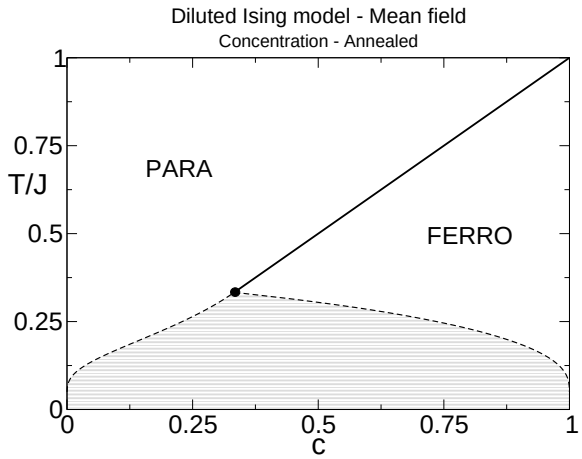

Figura 3.5: ($\alpha = 1$) Diagrama de fases da temperatura pela concentração de partículas A. A região hachurada indica coexistência das fases ferromagnética e paramagnética.

Por outro lado, a formulação adequada aos líquidos (*annealed*) apresenta um diagrama de fases muito mais rico. Tal diagrama de fases em termos dos campos termodinâmicos temperatura e potencial químico é apresentado na figura 3.4. Observamos que há uma

transição de fases de segunda ordem, dada pela linha contínua e também uma de primeira ordem indicada pela linha tracejada. Essas duas linhas se encontram num ponto tricrítico. De um ponto de vista experimental, o diagrama de fases da temperatura pela concentração de partículas A apresentado na figura 3.5 é mais interessante. Nesse caso a transição de fases de primeira ordem é representada pela região de coexistência contida entre as linhas tracejadas.

Os resultados acima são bem conhecidos na literatura (Wortis, 1974).

- *Caso* $\alpha = 1/2$

Esse modelo simples e bastante artificial para uma mistura binária de magnetos pode dar origem a diagramas de fases muito ricos. Basta permitir interações mais assimétricas entre as diferentes espécies, que é o que fazemos com a escolha $\alpha = 1/2$. Nesse caso

$$w_{AA} = -\frac{5J}{2}, \qquad w_{BB} = w_{AB} = -\frac{1}{2}. \tag{3.61}$$

Os resultados para essa escolha intermediária de α são apresentados apenas na formulação adequada para fluidos (ferrofluidos). Na figura 3.6 temos o diagrama de fases em termos da temperatura contra o potencial químico (em unidades de J). A linha contínua indica uma transição de fases de segunda ordem entre um estado ordenado e um estado desordenado ($m = q = 0$). Abaixo dessa linha existem dois tipos de estados ordenados, um com $m > 0$, sendo rico em partículas do tipo A, e outro com $m < 0$, rico em partículas B. Para $t < t_{c_p}$, essas duas fases são separadas por uma linha de coexistência que termina em um ponto crítico C_p (t_{C_p} é a temperatura em que esse ponto crítico ocorre). Acima de C_p a passagem do estado ordenado rico em partículas A para o estado ordenado rico em partículas B se dá continuamente. Também apresentamos o diagrama de fases da temperatura contra a concentração de partículas A, dado pela figura 3.7. Nesse diagrama, na região hachurada com as linhas de correspondência *(tie lines)*, ocorre coexistência de fases.

Nesse contexto de modelos para misturas binárias de magnetos que podem ser mapeados através de nossa formulação, destacamos os ótimos trabalhos de (Ausloos, Clippe,

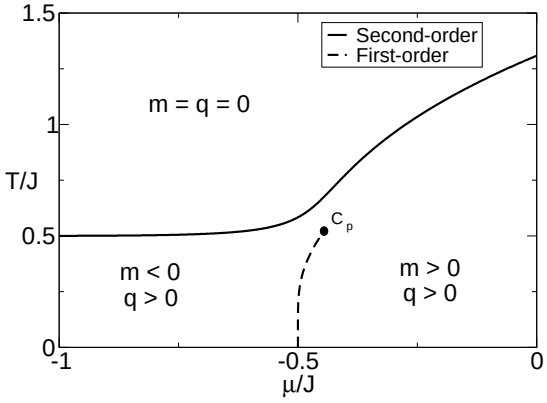

Figura 3.6: Diagrama de fases em termos da temperatura contra o potencial químico para $\alpha = 1/2$. A linha contínua indica uma transição de fases de segunda ordem e a tracejada uma transição de fases de primeira ordem, que termina num ponto crítico C_p.

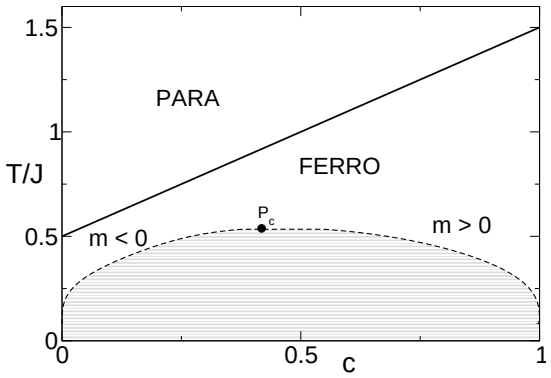

Figura 3.7: Diagrama de fases mais apropriado do ponto de vista experimental (temperatura contra a concentração de partículas A).

Kowalski, Pekalska e Pekalski, 1983) e (Inawashiro, Frankel e Thompson, 1981), para um gás de rede magnético, ou seja, um sistema com grande mobilidade das partículas. Basta ajustar as constantes J, K e L para termos a correspondência imediata.

Capítulo 4

Mistura binária de discos e cilindros

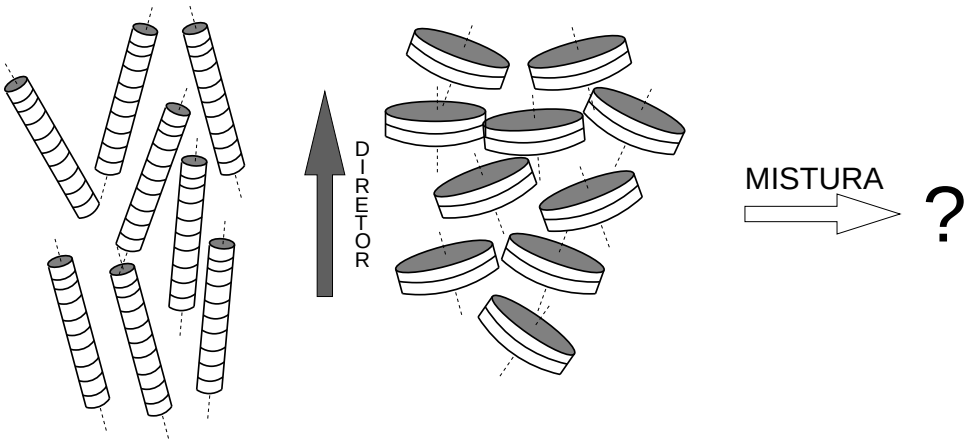

Figura 4.1: Fase nemática uniaxial calamítica (esquerda); fase nemática uniaxial discótica (centro). A mistura dessas duas espécies pode apresentar uma fase nemática biaxial dependendo das energias de interação e de sua mobilidade.

Há cerca de quarenta anos M. J. Freiser percebeu que desvios da simetria uniaxial nas moléculas líquido-cristalinas poderiam dar origem a uma fase nemática biaxial. Desde então, um grande esforço teórico e experimental vem sendo realizado visando as recompensas prometidas pelas características peculiares dessa fase. Espera-se que a fase nemática biaxial possa estar presente em compostos formados por elementos intrinsecamente biaxiais ou em misturas de objetos uniaxiais. Neste capítulo apresentamos um modelo estatístico para uma mistura binária de discos e cilindros que pode apresentar uma fase nemática biaxial.

4.1 Em busca da fase nemática biaxial

A maior parte das moléculas, ou agregados moleculares, que pode dar origem a uma fase nemática em termotrópicos é basicamente uniaxial, necessitando apenas de um vetor para se orientar no espaço (Chandrasekhar, 1992). Contudo, quando nos aproximamos desses mesógenos, notamos que eles sempre apresentam algum desvio dessa simetria uniaxial devendo, por exemplo, ser melhor representados por elementos geométricos biaxiais como paralelepípedos (Luckhurst, 2004, 2001). Essa consideração abre possibilidade para a existência de uma fase com dois eixos privilegiados de orientação, a fase biaxial. Na perspectiva das aplicações, a existência de materiais líquido-cristalinos que apresentam fases biaxiais garante um significativo avanço tecnológico; por exemplo, é muito mais rápido mudar a direção do eixo de simetria menor do que a direção do eixo de simetria maior de uma molécula intrinsecamente biaxial, diminuindo assim o tempo de resposta de um *display* (Luckhurst, 2001).

Partindo de elementos intrinsecamente biaxiais, espera-se que essa simetria se manifeste em escala macroscópica. Porém, apesar de intuitivo, essa observação se mostrou um dos maiores desafios da área de fluidos complexos. Em grande parte dos experimentos a orientação do eixo maior das moléculas biaxiais é obtida com certa facilidade, mas antes de estabelecer a orientação de seus eixos menores o sistema congela ou ocorre uma outra transição de fase não desejada (Luckhurst, 2001). Com tamanha dificuldade, somente após cerca de trinta anos de sua proposta é que a fase nemática biaxial foi detetada em um cristal líquido termotrópico. Nos cristais líquidos liotrópicos, em geral formados por agrupamentos moleculares mais complexos (micelas), em que os mecanismos são mais complicados, a fase nemática biaxial foi encontrada em 1980 no celebrado trabalho de (Yu e Saupe, 1980).

Um dos maiores desafios enfrentados pelos experimentalistas durante esses últimos trinta anos foi encontrar uma técnica que evitasse qualquer ambiguidade na identificação da fase biaxial. As técnicas ópticas clássicas para a caracterização de fases em cristais líquidos se mostraram bastante limitadas no contexto da fase biaxial e deram origem a vários trabalhos com resultados que mais tarde foram contestados (Luckhurst, 2004). Finalmente, através de espectroscopia NMR (Madsen et al., 2004), observou-se de fato a

furtiva fase biaxial para um composto cujos mesógenos têm forma de banana ou bumerangue e uma biaxialidade intrínseca acentuada (figura 4.2). Mais recentemente a fase nemática biaxial também foi observada em um material cujos mesógenos possuem forma de paralelepípedos (Pol, Petukhov, Thies-Weesie, Byelov e Vroege, 2009).

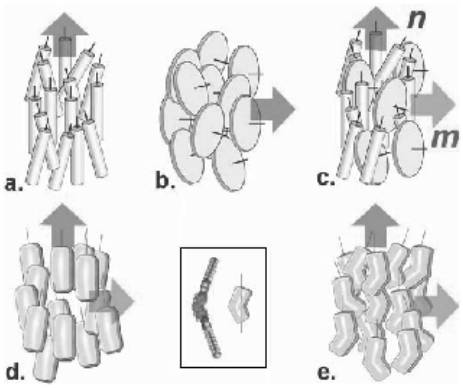

Figura 4.2: a) Fase nemática calamítica (cilindros); b) Fase nemática discótica (discos); c) Fase biaxial (mistura de discos e cilindros); d) Fase biaxial (barras). Molécula biaxial na forma de banana ou bumerangue; e) Fase biaxial (bananas) Figura retirada de (Madsen *et. al.*, 2004).

A rota alternativa na procura dos nemáticos biaxiais consiste em considerar misturas de elementos intrinsecamente uniaxiais (Alben, 1973). Nessa abordagem também há grande atividade e debate sobre as dificuldades e reais observações dessa fase. Os mecanismos microscópicos que levariam à existência de fases nemáticas termotrópicas biaxiais em misturas são bem aceitos; por exemplo, uma mistura de moléculas uniaxiais na forma de discos e cilindros que localmente favoreça a orientação perpendicular dos eixos de simetria desses mesógenos deve dar origem a tal fase (Palffy-Muhoray e de Bruyn, 1985; Cuetos et al., 2008; Henriques e Henriques, 1997) (figura 4.2). Até o momento não conhecemos resultados experimentais que de fato indiquem a fase nemática biaxial em misturas de elementos uniaxiais. Contudo, recentemente surgiram alguns trabalhos relatando completa miscibilidade dos elementos dessas misturas, o que pode indicar um primeiro passo na direção dos nemáticos biaxiais (Apreutesei e Mehl, 2006).

Além do grande esforço experimental também existem vários trabalhos analíticos e computacionais que buscam compreender os mecanismos que levam ao ordenamento biaxial. As investigações teóricas se baseiam principalmente na teoria de volume excluído de Onsager e na teoria fenomenológica de Maier e Saupe. Nosso interesse reside na te-

oria de Maier e Saupe aplicada às misturas de elementos uniaxiais. Para uma discussão mais completa sobre as abordagens computacionais e teorias de moléculas intrinsecamente biaxiais sugerimos as referências (Tschierske e Photinos, 2010) e (Berardi et al., 2008).

Nesse capítulo apresentamos uma versão generalizada do modelo de Maier-Saupe-Zwanzig introduzido no capítulo 2, que é apropriada ao estudo de misturas binárias de nematógenos com forma de disco ou de cilindro. Nosso interesse nesses sistemas se deve principalmente às referências (Henriques e Henriques, 1997) e (Palffy-Muhoray e de Bruyn, 1985; Sharma et al., 1985). O trabalho de Henriques e Henriques analisa um modelo estatístico desordenado, baseado na teoria de Maier-Saupe para uma solução polidispersa de moléculas nemáticas. A polidispersividade nesse caso é representada através de uma variável desordenada de forma, com um tempo de relaxação muito grande. O diagrama de fases obtido por Henriques e Henriques apresenta uma fase nemática biaxial estável para diversas distribuições das variáveis de desordem (distribuição gaussiana ou bimodal de formas, por exemplo). Por outro lado, o trabalho de Palffy-Muhoray apresenta uma teoria para uma mistura de discos e cilindros, formas já previamente definidas, que produz um diagrama de fases desprovido de uma fase nemática biaxial, ou seja, nesse diagrama não existe uma fase nemática biaxial termodinamicamente estável). Os mesmos autores (Sharma et al., 1985), pouco depois, afirmam que a mesma teoria pode produzir a elusiva fase biaxial quando uma condição de "média geométrica"das interações moleculares (considerada no trabalho anterior) não é obedecida. Pretendemos contribuir para esclarecer essas questões.

4.2 Um modelo estatístico para uma mistura de discos e cilindros

Nessa seção consideramos um modelo estatístico para uma mistura binária de discos e cilindros. Nossa abordagem é feita em linguagem moderna de física estatística, de acordo com a referência (Henriques e Henriques, 1997) (H-H). Consideramos um conjunto de "variáveis de forma" que indica a presença de um disco ou um cilindro em um dado sítio da rede. Além disso consideramos um conjunto de "variáveis de orientação", de acordo com as aplicações usuais da teoria de Maier e Saupe. No trabalho de H-H as variáveis

de forma são fixas, congeladas, e sujeitas a dois tipos de distribuição de probabilidades. É claro que nós podemos reproduzir todos os resultados obtidos por H-H, inclusive mostrando a existência de uma fase nemática biaxial (que continua presente no caso mais simples de uma distribuição binária de forma). No nosso modelo de misturas binárias podemos também tratar o caso de uma distribuição de formas móvel ou termalizada. No caso termalizado - com o mesmo acoplamento orientacional - podemos realizar uma análise termodinâmica cuidadosa a fim de mostrar que a fase nemática biaxial é instável, de acordo com Palffy-Muhoray. Nesse sentido, nosso modelo concilia os resultados de H-H e de Palffy-Muhoray - dependendo do nível de tratamento das variáveis de forma, podemos estabilizar essa fase nemática biaxial.

Passemos à definição do modelo. Consideremos uma rede com N sítios em que cada sítio pode acomodar uma molécula na forma de disco ou de cilindro. Devido ao seu caráter uniaxial essas moléculas podem ser associadas a elementos de uma matriz de orientação da forma

$$S_i^{\mu\nu} = \frac{1}{2}(3n_i^\mu n_i^\nu - \delta_{\mu\nu}), \tag{4.1}$$

em que n_i^μ é a componente $\mu = x, y, z$ do vetor unitário solidário ao eixo de simetria da partícula i. Na linha do trabalho de H-H fazemos a escolha de Zwanzig para as possíveis orientações das partículas: $\vec{n}_i = \pm(0,0,1), \pm(0,1,0), \pm(1,0,0)$.

No contexto mais geral para uma mistura binária, consideramos que elementos de natureza diferente possuem afinidades diferentes, ou seja, que, independente das orientações relativas, a interação entre dois discos é diferente da interação entre dois cilindros e diferente da interação entre um disco e um cilindro. Essa característica é contemplada por um modelo que incorpora diferentes energias para a interação de diferentes espécies: $w_{dd} \neq w_{cc} \neq w_{cd}$, onde, por exemplo, w_{cd} é a energia de interação entre um cilindro (c) e um disco (d). Resta ainda considerar os graus de liberdade orientacionais. Devemos incluir no modelo a interação quadrupolar efetiva característica de um modelo baseado na teoria de Maier e Saupe. Finalmente, o hamiltoniano que contempla todas essas características é dado por

$$\mathcal{H} = -\sum_{(i,j)} \left[J\lambda_i\lambda_j + \frac{K}{2}(\lambda_i + \lambda_j) + L \right] \sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}, \tag{4.2}$$

sendo a primeira soma realizada sobre todos os pares de primeiros vizinhos mais próximos

na rede. As constantes J, K, L definem as escalas de energia do sistema e os graus de liberdade λ_i dizem se no sítio i há um cilindro/bastão ($\lambda_i = +1$) ou um disco ($\lambda_i = -1$).

Com a escolha de Zwanzig, o termo que envolve os graus de liberdade orientacionais ($\sum_{\mu\nu} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}$) é igual a 3/2 quando os dois elementos interagentes apresentam eixos de simetria paralelos ou igual $-3/4$ quando os dois eixos de simetria estiverem perpendiculares. Na tabela 4.4 temos as possíveis energias de interação de nosso modelo.

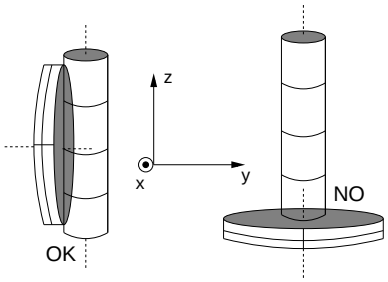

Figura 4.3: A fim de reproduzir um ordenamento nemático biaxial localmente, deve-se favorecer a orientação perpendicular entre discos e cilindros.

Figura 4.4: Energias de interação.

$w_{cc}^{\parallel}$	$\lambda_i = \lambda_j = +1$	$\vec{n}_i \parallel \vec{n}_j$	$-\frac{3}{2}(J+K+L)$
$w_{cc}^{\perp}$	$\lambda_i = \lambda_j = +1$	$\vec{n}_i \perp \vec{n}_j$	$\frac{3}{4}(J+K+L)$
$w_{dd}^{\parallel}$	$\lambda_i = \lambda_j = -1$	$\vec{n}_i \parallel \vec{n}_j$	$-\frac{3}{2}(J-K+L)$
$w_{dd}^{\perp}$	$\lambda_i = \lambda_j = -1$	$\vec{n}_i \perp \vec{n}_j$	$\frac{3}{4}(J-K+L)$
$w_{cd}^{\parallel}$	$\lambda_i \neq \lambda_j = -1$	$\vec{n}_i \parallel \vec{n}_j$	$-\frac{3}{2}(-J+L)$
$w_{cd}^{\perp}$	$\lambda_i \neq \lambda_j = -1$	$\vec{n}_i \perp \vec{n}_j$	$\frac{3}{4}(-J+L)$

Como no caso da mistura binária de magnetos na rede, o modelo para a mistura binária de nematógenos possui dois conjuntos de graus de liberdade: $\{S_i^{\mu\nu}\}$, conjunto de graus de liberdade orientacionais, e $\{\lambda_i\}$, o conjunto de graus de liberdade de forma. Novamente a questão a ser levantada é se esses dois conjuntos podem ser considerados em pé de igualdade, ou seja, qual a relação entre os tempos de relaxação das variáveis desordenadas λ_i e $\mathbf{S}_i$? Com uma abordagem focada no papel dos tempos de relaxação dessas variáveis, mostramos que a mobilidade dos mesógenos pode mudar completamente o diagrama de fases desse modelo.

A fim de possibilitar a formação de um ordenamento biaxial, nosso modelo deve localmente favorecer a orientação perpendicular entre os eixos de simetria dos discos e dos cilindros (Figuras 4.2c e 4.3). A maneira mais simples de permitir esse arranjo é escolhendo $K = L = 0$, que garante a atração entre um disco e um cilindro orientados perpendicularmente ($w_{dc} = -(3J)/4$). Essa escolha corresponde a uma mistura binária com energias de interação simétricas, isto é, a interação entre dois discos é idêntica à

interação entre dois cilindros. O hamiltoniano com essa escolha toma a forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \lambda_i \lambda_j \sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}. \tag{4.3}$$

Esse hamiltoniano foi utilizado no trabalho de Henriques e Henriques. Com a escolha de Zwanzig, vamos denominá-lo "modelo de Henriques e Henriques" (H-H). O trabalho de H-H apresenta um diagrama de fases com uma fase biaxial estável quando a variável desordenada λ_i é do tipo *quenched*. No presente contexto isso corresponde a considerar que as partículas estão fixas. Contudo, uma das características fundamentais da mesofase líquido-cristalina é a fluidez dos líquidos. Torna-se então apropriado considerar também um conjunto de variáveis aleatórias $\{\lambda_i\}$ do tipo *annealed*.

Nas próximas seções apresentamos os cálculos para a versão de Curie-Weiss do modelo H-H considerando primeiramente as variáveis desordenadas de forma como sendo do tipo *quenched* e em seguida como sendo do tipo *annealed*. Os diagramas de fases são obtidos nos dois casos. Também mostramos as diferenças nos diagramas de fases por meio de uma conexão com a teoria fenomenológica de Landau-de Gennes, indicando a característica básica que permite uma fase nemática biaxial no caso *quenched*, mas que proíbe essa ocorrência no caso *annealed*. Fazendo contato com a parametrização utilizada no capítulo 3, $K = 2L = 2\alpha J$, o modelo de H-H corresponde à escolha $\alpha = 0$ (mistura binária com interações simétricas). No final apresentamos o caso $\alpha = 1$, que corresponde a um modelo de Maier-Saupe-Zwanzig diluído em que as variáveis de ocupação do tipo *annealed* seriam mais adequadas para representar a fluidez das moléculas na fase líquido-cristalina. Essa escolha abre a possibilidade de encontrar um comportamento efetivo do tipo tricrítico na transição nemática (Gramsbergen et al., 1986).

Os cálculos da versão completa do modelo definido através do hamiltoniano (4.2) foram realizados seguindo os passos apresentados no capítulo anterior para a mistura binária de magnetos na rede. Evitamos registrar as expressões mais longas visando maior fluidez para a leitura desse trabalho.

4.2.1 Versão *quenched* do modelo de Henriques e Henriques

Consideremos uma mistura binária de elementos uniaxiais na forma de discos e cilindros com interações simétricas, ou seja, $w_{cc} = w_{dd} = -w_{cd}$. Esse sistema pode ser

investigado através do hamiltoniano (4.2) fazendo $K = L = 0$ ($\alpha = 0$). Considerando o formalismo apropriado a sólidos, onde as moléculas estão fixas, a posição das partículas está associada a uma distribuição de probabilidade $p(\lambda_i)$ que não muda com o tempo. Na versão de campo médio, para uma dada configuração dos graus de liberdade de ocupação $\{\lambda_i\}$, a função canônica de partição é dada por

$$Z_{\{\lambda_i\}} = \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left\{\frac{\beta J}{N} \sum_{1\leq i<j\leq N} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} \lambda_i \lambda_j S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}\right\} = \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left\{\frac{\beta J}{2N} \sum_{\mu,\nu} \left(\sum_{i=1}^{N} \lambda_i S_i^{\mu\nu}\right)^2\right\}. \tag{4.4}$$

A expressão acima é válida no limite $N \to \infty$. Estamos permitindo que cada molécula interaja da mesma forma com todas as demais $N-1$ moléculas do sistema, mas com uma intensidade muito pequena ($J/2N$).

Para fatorizar a soma no argumento da exponencial utilizamos identidades gaussianas,

$$e^{a_{\mu\nu}^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_{\mu\nu}}{\sqrt{\pi}} e^{-x_{\mu\nu}^2 + 2a_{\mu\nu}x_{\mu\nu}}, \tag{4.5}$$

onde identificamos $a_{\mu\nu}^2$ com $[\beta J(\sum_i \lambda_i S_i^{\mu\nu})^2]/(2N)$. Então a função de partição toma a forma

$$Z_{\{\lambda_i\}} = \sum_{\{\vec{n}_i\}} \left[\prod_{\mu,\nu=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_{\mu\nu}}{\sqrt{\pi}}\right] \exp\left\{-\sum_{\mu,\nu} x_{\mu\nu}^2 + 2\sqrt{\frac{\beta J}{2N}} \sum_{\mu,\nu} x_{\mu\nu} \sum_i \lambda_i S_i^{\mu\nu}\right\}. \tag{4.6}$$

Consideremos a mudança de variáveis

$$2\sqrt{\frac{\beta J}{2N}} x_{\mu\nu} = \beta J Q_{\mu\nu}. \tag{4.7}$$

Então temos

$$Z_{\{\lambda_i\}} = \left[\prod_{\mu,\nu} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} dQ_{\mu\nu}\right] \exp\left\{-\frac{\beta J N}{2} \sum_{\mu,\nu} Q_{\mu\nu}^2\right\} \underbrace{\sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left[\beta J \sum_{\mu,\nu} Q_{\mu\nu} \sum_{i=1}^{N} \lambda_i S_i^{\mu\nu}\right]}_{\mathcal{T}}. \tag{4.8}$$

A expressão para $\mathcal{T}$ contém a soma sobre todas as possíveis orientações das moléculas,

e é dada por

$$\begin{aligned}
\mathcal{T} &= \prod_{i=1}^{N}\sum_{\vec{n}_i}\exp\left[\beta J\sum_{\mu,\nu}Q_{\mu\nu}\lambda_i S_i^{\mu\nu}\right] \\
&= \prod_{i}\sum_{\vec{n}_i}\exp\left[\beta J\lambda_i\sum_{\mu,\nu}Q_{\mu\nu}\frac{1}{2}(3n_i^{\mu}n_i^{\nu}-\delta_{\mu\nu})\right] \\
&= \prod_{i}e^{-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_{\mu}Q_{\mu\mu}}\sum_{\substack{(\pm1,0,0)\\(0,\pm1,0)\\(0,0,\pm1)}}e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\sum_{\mu,\nu}Q_{\mu\nu}n_i^{\mu}n_i^{\nu}} \\
&= \prod_{i=1}^{N}2e^{-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_{\mu}Q_{\mu\mu}}\sum_{\mu=x,y,z}e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}}. \qquad (4.9)
\end{aligned}$$

Vale enfatizar que já estamos lidando com o referencial que diagonaliza a matriz **S**. Dessa forma somente os termos da diagonal principal da variável tensorial **Q** é que não serão nulos. Novamente é imediato identificar a variável **Q** com o parâmetro de ordem tensorial do sistema,

$$Q_{\mu\mu} = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\lambda_i S_i^{\mu\mu}\right\rangle, \qquad (4.10)$$

onde $\langle\cdots\rangle$ designa a média térmica. Cada uma das três componentes da diagonal principal desse parâmetro de ordem tensorial pode ser interpretada como a diferença entre o número de cilindros e de discos com eixos de simetria solidários à direção μ $(= x, y, z)$.

Temos então

$$\begin{aligned}
Z_{\{\lambda_i\}} &= \left[\prod_{\mu,\nu}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{\beta JN}{2\pi}}dQ_{\mu\nu}\right]\exp\left[-\frac{\beta JN}{2}\sum_{\mu}Q_{\mu\mu}^2\right. \\
&\qquad \left.+\sum_{i=1}^{N}\ln\left(2e^{-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_{\mu}Q_{\mu\mu}}\sum_{\mu}e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}}\right)\right] \\
&\sim e^{-\beta JNf_q}. \qquad (4.11)
\end{aligned}$$

No limite $N \to \infty$ a integral nas variáveis $Q_{\mu\mu}$ pode ser calculada pelo método de Laplace com f_q sendo o funcional energia livre de Helmholtz para uma configuração qualquer das partículas.

As variáveis aleatórias λ_i são independentes e identicamente distribuídas, o que permite, no limite $N \to \infty$, utilizar a lei dos grandes números. Então

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\ln\left[2e^{-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_{\mu}Q_{\mu\mu}}\sum_{\mu}e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}}\right]\to\left\langle\ln\left[2e^{-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_{\mu}Q_{\mu\mu}}\sum_{\mu}e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}}\right]\right\rangle_{p(\lambda_i)}. \qquad (4.12)$$

Finalmente, o funcional energia livre de Helmholtz é dado por

$$f_q = \frac{1}{2}\sum_{\mu} Q_{\mu\mu}^2 + \frac{\langle\lambda_i\rangle}{2}\sum_{\mu} Q_{\mu\mu} - \frac{1}{\beta J}\left\langle \ln\left[2\sum_{\mu} e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}}\right]\right\rangle_{p(\lambda_i)} . \tag{4.13}$$

Esse funcional energia livre realiza a conexão com a termodinâmica do sistema através das variáveis $Q_{\nu\nu}$ que são soluções das equações $\partial f_q/\partial Q_{\nu\nu} = 0, \quad \forall\nu = x, y, z$. Então, temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_q}{\partial Q_{\nu\nu}} &= 0 \\ Q_{\nu\nu} &= -\frac{\langle\lambda_i\rangle}{2} + \frac{3}{2}\left\langle \frac{\lambda_i e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\nu\nu}}}{\sum_{\mu}\exp\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}\right)}\right\rangle_{p(\lambda_i)} . \end{aligned} \tag{4.14}$$

Essas três equações de extremo imediatamente satisfazem a imposição de traço nulo referente ao parâmetro de ordem tensorial da fase nemática.

No processo de "resfriamento abrupto" (*quenching*) não temos acesso à posição das partículas e pode ser que haja um arranjo que possibilite o aparecimento de uma fase biaxial. Para contemplar essa possibilidade utilizamos a parametrização mais geral para o parâmetro de ordem tensorial da fase líquido-cristalina,

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{(S+\eta)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{(S-\eta)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} . \tag{4.15}$$

Devemos lembrar que o parâmetro S descreve o ordenamento nemático uniaxial enquanto que o parâmetro η está ligado a um ordenamento nemático biaxial.

Em termos das variáveis S e η o funcional energia livre f_q é dado por

$$f_q = \frac{1}{4}(3S^2 + \eta^2) - \frac{1}{\beta J}\left\langle \ln\left[4e^{-\frac{3\beta J\lambda_i}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J\lambda_i\eta}{4}\right) + 2e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}S}\right]\right\rangle_{p(\lambda_i)} , \tag{4.16}$$

e as equações de extremo são

$$S = -\frac{\langle\lambda_i\rangle}{2} + \frac{3}{2}\left\langle \frac{\lambda_i e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}S}}{2e^{-\frac{3\beta J\lambda_i}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J\lambda_i\eta}{4}\right) + e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}S}}\right\rangle_{p(\lambda_i)} \tag{4.17}$$

e

$$\eta = \left\langle \frac{3\lambda_i e^{-\frac{3\beta J\lambda_i}{4}S}\sinh\left(\frac{3\beta J\lambda_i\eta}{4}\right)}{2e^{-\frac{3\beta J\lambda_i}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J\lambda_i\eta}{4}\right) + e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}S}}\right\rangle_{p(\lambda_i)} . \tag{4.18}$$

Considerando uma distribuição aleatória das partículas na rede é justo que a probabilidade de um sítio acomodar um cilindro deve ser proporcional ao número de cilindros. Assim, a distribuição duplo delta é adequada para nossa mistura binária de moléculas na forma de disco e cilindros,

$$p(\lambda_i) = c\delta(\lambda_i - 1) + (1-c)\delta(\lambda_i + 1), \tag{4.19}$$

onde c é a concentração de cilindros.

Façamos uma pequena pausa para enfatizar algumas diferenças com formulação original de Henriques e Henriques. A distribuição bimodal utilizada por H-H tem a forma

$$p(\lambda_i) = \frac{1}{2}\delta(\lambda_i - \lambda_0 + \sigma_0) + \frac{1}{2}\delta(\lambda_i - \lambda_0 - \sigma_0). \tag{4.20}$$

Nesse caso, a variável de forma também assume dois valores, $\lambda_i = \lambda_0 \pm \sigma_0$, indicando a presença de duas espécies no sistema, com concentrações fixas e iguais, $c = 1/2$. Para H-H, as duas espécies se diferenciam pela dispersão da distribuição (σ_0), enquanto o valor médio das variáveis de forma corresponde a λ_0. Toda a análise é então feita em termos do quociente $d \propto \lambda_0/\sigma_0$. Em nosso caso, o valor médio da variável de forma e a dispersão de sua distribuição são dados,$\lambda_0 = 0$ e $\sigma_0 = 1$, mas a concentração dos componentes da mistura binária varia. Uma análise que comtemplasse os dois enfoques deveria envolver tanto a concentração quanto o quociente d.

Voltemos aos nossos cálculos realizando a média

$$\begin{aligned} f_q = \frac{1}{4}(3S^2 + \eta^2) - \frac{1}{\beta J}\Bigg\{ & c \ln\left[2e^{-\frac{3\beta J}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right) + e^{\frac{3\beta J}{2}S}\right] + \\ & (1-c)\ln\left[2e^{\frac{3\beta J}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right) + e^{-\frac{3\beta J}{2}S}\right] + \ln 2\Bigg\}, \end{aligned} \tag{4.21}$$

$$S = -\frac{2c-1}{2} + \frac{3}{2}\left\{\frac{ce^{\frac{3\beta J}{2}S}}{2e^{-\frac{3\beta J}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right) + e^{\frac{3\beta J}{2}S}} - \frac{(1-c)e^{-\frac{3\beta J}{2}S}}{2e^{\frac{3\beta J}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right) + e^{-\frac{3\beta J}{2}S}}\right\} \tag{4.22}$$

e

$$\eta = \frac{3ce^{-\frac{3\beta J}{4}S}\sinh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right)}{2e^{-\frac{3\beta J}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right) + e^{\frac{3\beta J}{2}S}} + \frac{3(1-c)e^{\frac{3\beta J}{4}S}\sinh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right)}{2e^{\frac{3\beta J}{4}S}\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right) + e^{-\frac{3\beta J}{2}S}}. \tag{4.23}$$

Soluções possíveis

- *Fase isotrópica*

Na fase isotrópica não há ordenamento preferencial dos elementos uniaxiais. Então $S = \eta = 0$, que sempre é solução das equações de consistência. A energia livre dessa fase é dada por

$$f_q^{ISO} = -\frac{1}{\beta J}\ln 6. \tag{4.24}$$

- *Fase nemática uniaxial*

Um ordenamento nemático uniaxial apresenta $S \neq 0$ e $\eta = 0$. Nesse caso

$$f_q^{UNI} = \frac{3}{4}S^2 - \frac{1}{\beta J}\left\{c\ln[2e^{-\frac{3\beta J}{4}S} + e^{\frac{3\beta J}{2}S}] + (1-c)\ln[2e^{\frac{3\beta J}{4}S} + e^{-\frac{3\beta J}{2}S}]\right\}, \tag{4.25}$$

e

$$S = -\frac{2c-1}{2} + \frac{3}{2}\left\{\frac{ce^{\frac{3\beta J}{2}S}}{2e^{-\frac{3\beta J}{4}S} + e^{\frac{3\beta J}{2}}} - \frac{(1-c)e^{-\frac{3\beta J}{2}S}}{2e^{\frac{3\beta J}{4}S} + e^{-\frac{3\beta J}{2}S}}\right\}. \tag{4.26}$$

Ressaltamos que, pela simetria quadrupolar do parâmetro de ordem, a transição entre a fase isotrópica e a fase nemática uniaxial é de primeira ordem. A linha de transição será obtida comparando a magnitude das energias livres.

- *Fase nemática biaxial*

Em uma eventual fase biaxial, tanto S quanto η são diferentes de zero e devemos considerar todas as relações (4.21), (4.22) e (4.23).

- *Fase com $S = 0$ e $\eta \neq 0$*

Das relações (4.22) e (4.23) é imediato observar que essa fase não poderá ocorrer.

Diagrama de fases

Por argumentos de simetria a transição entre as fases nemática uniaxial e biaxial é de segunda ordem (de Gennes e Prost, 1983; Chaikin e Lubensky, 1997). Esse fato fica evidente através de uma conexão com a teoria de Landau-de Gennes. De fato, nesse caso

podemos escrever uma expansão para o funcional energia livre em termos de potências pares do parâmetro η, implicando um comportamento crítico para a transição UNI-BI. Esse comportamento crítico permite obter a linha crítica por meio de uma expansão para $\eta \to 0$ da equação (4.23), resultando em

$$r\frac{2+\cosh\left(\frac{9\beta JS}{4}\right)+(1-2c)\sinh\left(\frac{9\beta JS}{4}\right)}{5+4\cosh\left(\frac{9\beta JS}{4}\right)}-\frac{4}{9\beta J}=0, \tag{4.27}$$

onde S é a variável que satisfaz a relação (4.26) para uma dada temperatura e concentração. Resta ainda investigar a estabilidade das soluções das equações (4.22) e (4.23). Estamos interessados nas soluções das equações de extremo que minimizam o funcional energia livre f_q. Dessa forma devemos ter as relações

$$\left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial S^2}\right]_{S^*,\eta^*}+\left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial \eta^2}\right]_{S^*,\eta^*}>0 \quad \text{e} \quad \left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial S^2}\right]_{S^*,\eta^*}\left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial \eta^2}\right]_{S^*,\eta^*}-\left[\frac{\partial^2 f_q}{\partial S\partial \eta}\right]^2_{S^*,\eta^*}>0, \tag{4.28}$$

sendo S^* e η^* soluções das equações de extremo (4.22) e (4.23).

No que concerne à transição de primeira ordem entre as fases isotrópica e nemática uniaxial, a linha de transição é obtida comparando as energias livres das diversas soluções das equações de autoconsistência para uma dada temperatura e concentração.

Por meio de métodos numéricos fomos capazes de realizar o estudo de todos os aspectos mencionados no parágrafo anterior e obter o diagrama de fases apresentado na figura 4.5, em que c é a concentração de moléculas prolatas (cilindros) e $T = 1/\beta J$ é uma temperatura adimensional. Nesse diagrama a linha contínua indica a transição de fases de primeira ordem entre a fase isotrópica (ISOTROPIC), de altas temperaturas, e as fases nemáticas uniaxiais, uma delas rica em moléculas na forma de cilindros (N_c) e outra rica em discos (N_d). As linhas tracejadas, que são obtidas através da relação (4.27), indicam a linha de transição de fases de segunda ordem entre as fases nemáticas uniaxiais e a fase nemática biaxial (BIAXIAL). Nesse diagrama obviamente o ponto mais interessante é o ponto de Landau onde há o encontro das duas linhas das transições contínuas com a linha de transição descontínua. Esse é o único ponto onde temos uma transição direta da fase isotrópica para a fase biaxial.

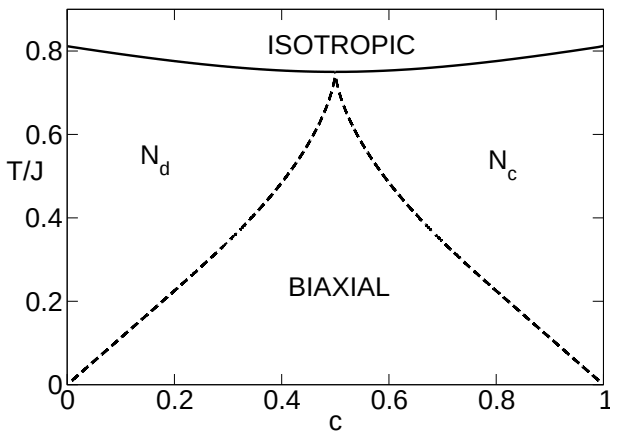

Figura 4.5: Diagrama para a formulação *quenched* do modelo H-H. O ponto de junção das duas linhas tracejadas com a linha contínua é denominado ponto de Landau.

Conexão com a expansão de Landau-de Gennes

Considerando as ideias do capítulo inicial, realizamos a conexão entre o nosso modelo estatístico na formulação adequada a sólidos com a expansão fenomenológica de Landau-de Gennes (Allender e Longa, 2008).

Consideremos a expressão (4.13). Inicialmente definimos os invariantes rotacionais do parâmetro tensorial $\mathbf{Q}$,

$$I_1 = \sum_{\mu} Q_{\mu\mu} \equiv 0, \quad I_2 = \sum_{\mu} Q_{\mu\mu}^2, \quad I_3 = \sum_{\mu} Q_{\mu\mu}^3, \quad \cdots . \tag{4.29}$$

A conexão com a teoria fenomenológica de Landau-de Gennes é possível se o sistema estiver nas imediatas vizinhanças do ponto de Landau, justificando uma expansão do funcional f_q em potências do parâmetro de ordem tensorial $\mathbf{Q}$. Seguindo os mesmos passos da seção 2.4, após alguma álgebra, temos

$$\begin{aligned} f_q &= -\frac{1}{\beta J}\ln 6 + \left\langle \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{3\beta J}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^2\right) I_2 - \frac{1}{\beta J}\left[\frac{1}{2\cdot 3^2}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^3 I_3\right.\right. \\ &+ \frac{1}{2^3\cdot 3^2}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^4 I_4 + \frac{1}{2^3\cdot 3^2\cdot 5}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^5 I_5 + \frac{1}{2^4\cdot 3^3\cdot 5}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^6 I_6 \\ &- \frac{1}{2^3\cdot 3^2}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^4 I_2^2 - \frac{1}{2^3\cdot 3^4}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^6 I_3^2 - \frac{1}{2^2\cdot 3^3}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^5 I_2 I_3 \\ &- \left.\left.\frac{1}{2^4\cdot 3^3}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^6 I_2 I_4 + \frac{1}{2^3\cdot 3^4}\left(\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\right)^6 I_2^3 \cdots\right]\right\rangle_{p(\lambda_i)} . \end{aligned} \tag{4.30}$$

Enfatizamos que a expressão acima foi obtida através da relação (4.13), que vale

para qualquer distribuição de probabilidades $p(\lambda_i)$. Dessa maneira a conexão com a teoria de Landau-de Gennes pode ser realizada independentemente da distribuição de probabilidades a que a variável de forma λ_i está sujeita. No tocante às misturas binárias, a distribuição de forma dada pela expressão (4.19) (distribuição de Bernouli), é a que se torna adequada. Assim, temos

$$\langle \lambda_i^n \rangle = \begin{cases} 1 & \rightarrow \quad \text{n par,} \\ 2c-1 & \rightarrow \quad \text{n impar.} \end{cases} \tag{4.31}$$

Então, depois de algumas simplificações, escrevemos a expansão para o funcional energia livre na forma

$$\begin{aligned} f_q &= -\frac{1}{\beta J}\ln 6 + \frac{1}{2}\left(1-\frac{3\beta J}{4}\right) I_2 - \frac{3}{2^4}(\beta J)^2(2c-1)I_3 - \frac{3^2}{2^7}(\beta J)^3 I_4 \\ &- \frac{3^3}{2^8\cdot 5}(\beta J)^4(2c-1)I_5 - \frac{3^3}{2^{10}\cdot 5}(\beta J)^5 I_6 + \frac{3^2}{2^7}(\beta J)^3 I_2^2 + \frac{3^2}{2^9}(\beta J)^5 I_3^2 \\ &+ \frac{3^2}{2^7}(\beta J)^4(2c-1)I_2 I_3 + \frac{3^3}{2^{10}}(\beta J)^5 I_2 I_4 - \frac{3^2}{2^9}(\beta J)^5 I_2^3 + \cdots . \end{aligned} \tag{4.32}$$

Como apresentado no apêndice A, qualquer invariante rotacional I_n com $n \geqslant 4$ pode ser escrito em termos dos invariantes I_2 e I_3. Até sexta ordem, o que é suficiente para a análise, temos

$$I_4 = \frac{1}{2}I_2^2, \qquad I_5 = \frac{5}{6}I_2 I_3 \;\text{ e }\; I_6 = \frac{1}{3}I_3^2 + \frac{1}{4}I_2^3. \tag{4.33}$$

Antes de fazermos uso dessa propriedade, devemos lembrar que nas expansões fenomenológicas de Landau-de Gennes a dependência com os campos termodinâmicos deve aparecer apenas nos coeficientes dos invariantes de segunda (I_2) e de terceira (I_3) ordem. Uma vez que o ponto de Landau é obtido quando os coeficientes dos termos de segunda e de terceira ordem se anulam, temos $T_L = (\beta_L J)^{-1} = 3/4$ e $c_L = 1/2$. Substituindo esses valores nos coeficientes de quarta, quinta e sexta ordem da expansão, temos

$$f_q = -\frac{3}{4}\ln 6 + \frac{1}{2}\left(1-\frac{3}{4}\beta J\right) I_2 - \frac{1}{3}(2c-1)I_3 + \frac{1}{12}I_2^2 - \frac{13}{540}I_2^3 + \frac{1}{15}I_3^2. \tag{4.34}$$

A partir desse ponto faremos uso constante dos resultados presentes nas ótimas referências (Gramsbergen et al., 1986) e (Allender e Longa, 2008) que são como um manual para essas expansões fenomenológicas. A teoria de Landau-de Gennes garante uma fase nemática biaxial estável sempre que o coeficiente do termo I_3^2 for positivo, exatamente o

que acontece na expressão (4.34), em concordância com o diagrama de fases presente na figura 4.5. Na próxima seção mostraremos que o simples fato de considerar a mobilidade das partículas altera completamente esse comportamento.

4.2.2 Versão *annealed* do modelo de Henriques e Henriques

Na versão *annealed* do nosso modelo para a mistura binária de discos e cilindros supomos que as variáveis de forma (λ_i) e as variáveis de orientação ($S_i^{\mu\nu}$) se termalizam ao mesmo tempo, devendo ser consideradas em pé de igualdade durante o cálculo da função de partição. Dessa forma, a função de partição para a versão de campo médio *annealed* do modelo H-H é dada por

$$Z = \sum_{\{\lambda_i\}}{}' \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left\{ \frac{\beta J}{N} \sum_{1\leq i<j\leq N} \sum_{\mu,\nu} \lambda_i \lambda_j S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu} \right\}. \tag{4.35}$$

O índice primo na primeira soma representa o vínculo ao qual o sistema está sujeito: uma vez que o número de mesógenos na rede é fixo (N) e a concentração da partículas na forma de cilindro ($\lambda_i = +1$) é dada, o número de partículas na forma de disco ($\lambda_i = -1$) também está fixo. A restrição do sistema é traduzida através das relações

$$N_c - N_d = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i \quad \text{e} \quad N_c + N_d = N, \tag{4.36}$$

onde N_c é o número de moléculas na forma de cilindro (prolatas) e N_d é o número de moléculas na forma de disco (oblatas).

O cálculo da soma restrita presente na função canônica de partição não é um trabalho trivial. Então, por comodidade algébrica, migramos para o *ensemble* grande canônico, fazendo uso de um potencial químico que controla o número relativo de partículas na rede. A grande função de partição é então dada por

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N_c - N_d = -N}^{N} e^{\beta\mu(N_c - N_d)} Z(\beta J, N_c - N_d) \\ &= \sum_{\{\lambda_i\}} \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left\{ \beta\mu \sum_{i=1}^{N} \lambda_i + \frac{\beta J}{2N} \sum_{\mu,\nu} \left(\sum_i \lambda_i S_i^{\mu\nu} \right)^2 \right\}. \end{aligned} \tag{4.37}$$

Novamente fazemos uso de identidades gaussianas para fatorizar a soma. O procedimento a partir desse ponto é completamente análogo ao da seção anterior; por isso,

suprimimos algumas etapas intermediárias. Sem grande dificuldade, a grande função de partição toma a forma

$$\Xi = \left[\prod_{\mu,\nu=x,y,z}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{\beta JN}{2\pi}}dQ_{\mu\nu}\right]e^{-\frac{\beta JN}{2}\sum_{\mu,\nu}Q_{\mu\nu}^2}\left\{\underbrace{\sum_{\lambda_i=\pm1}\sum_{\vec{n}_i}\exp\left[\beta J\lambda_i\sum_{\mu,\nu}Q_{\mu\nu}S^{\mu\nu}+\beta\mu\lambda_i\right]}_{\mathcal{T}}\right\}^N . \tag{4.38}$$

Usando a discretização de Zwanzig, temos

$$\begin{aligned}\mathcal{T} &= \sum_{\lambda_i=\pm1}e^{\beta\mu\lambda_i}\sum_{\vec{n}_i}e^{\beta J\lambda_i\sum_{\mu,\nu}\frac{Q_{\mu\nu}}{2}(3n_i^\mu n_i^\nu-\delta_{\mu\nu})},\\ &= \sum_{\lambda_i=\pm1}e^{\beta\mu\lambda_i-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}}\sum_{\substack{(\pm1,0,0)\\(0,\pm1,0)\\(0,0,\pm1)}}e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}\sum_{\mu,\nu}Q_{\mu\nu}n_i^\mu n_i^\nu}\\ &= 2\sum_{\lambda_i=\pm1}e^{\beta\mu\lambda_i-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}}\sum_{\mu=x,y,z}e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}}.\end{aligned} \tag{4.39}$$

Finalmente temos a grande função de partição,

$$\Xi \sim \left[\prod_{\mu}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{\beta JN}{2\pi}}dQ_{\mu\mu}\right]e^{-\beta JN\phi}, \tag{4.40}$$

em que ϕ é o funcional para o grande potencial termodinâmico por partícula,

$$\phi = \frac{1}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}^2 - \frac{\ln 2}{\beta J} - \frac{1}{\beta J}\ln\sum_{\lambda_i=\pm1}e^{\beta\mu\lambda_i-\frac{\beta J\lambda_i}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}}\sum_\mu e^{\frac{3\beta J\lambda_i}{2}Q_{\mu\mu}}. \tag{4.41}$$

No limite $N\to\infty$, realizamos a conexão com a termodinâmica do sistema através dos valores das variáveis $Q_{\mu\mu}$ que minimizam o funcional ϕ. As variáveis $Q_{\mu\mu}$ que extremizam esse funcional são obtidas através das relações $(\partial\phi)/(\partial Q_{\nu\nu}) = 0$, com $\nu = x, y, z$. Ainda é necessário realizar um estudo das segundas derivadas do funcional ϕ, calculadas nas soluções das equações de autoconsistência, para verificarmos quais das soluções correspondem a mínimos. Porém, antes de realizarmos essa análise, vamos utilizar a parametrização padrão para o parâmetro de ordem tensorial em termos das variáveis S e η definidas através da matriz (4.15). O funcional para o grande potencial termodinâmico fica dado por

$$\phi = \frac{1}{4}(3S^2+\eta^2) - \frac{\ln 4}{\beta J} - \frac{1}{\beta J}\ln\left[2\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right)\cosh\left(\beta\mu - \frac{3\beta J}{4}S\right) + \cosh\left(\beta\mu + \frac{3\beta J}{2}S\right)\right]. \tag{4.42}$$

Os valores dos parâmetros S e η que minimizam esse funcional são dados pelas relações $\partial\phi/\partial S = 0$ e $\partial\phi/\partial\eta = 0$. Nesse ponto se inicia um estudo numérico dessas relações que permite construir o diagrama de fases apresentado na figura 4.6. Notemos que nesse diagrama não há uma fase nemática biaxial. As soluções $S \neq 0$ e $\eta \neq 0$ obtidas das relações de extremização de ϕ apresentam energia livre maior que a energia livre de duas fases nemáticas uniaxiais coexistindo (uma rica em cilindros N_c e outra rica em discos N_d). O diagrama de fases na figura 4.6 envolve dois campos termodinâmicos: a temperatura e o potencial químico. Em diagramas de fase desse tipo, transições de fase de primeira ordem são representadas por linhas, pois duas fases coexistindo obviamente têm a mesma temperatura, por exemplo. Assim, além da linha de transição de primeira ordem entre as fases isotrópica ($S = \eta = 0$) (ISOTROPIC) e nemática uniaxial ($\eta = 0$ e $S \neq 0$), também temos uma linha de transição de primeira ordem (linha de coexistência) entre a fase nemática calamítica (rica em cilindros) e a fase nemática discótica (rica em discos).

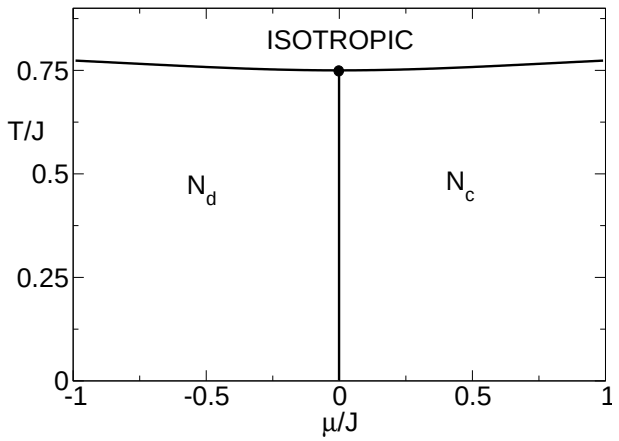

Figura 4.6: Diagrama da temperatura adimensional $T = (\beta J)^{-1}$ contra o potencial químico adimensional μ/J. As linhas indicam transições de fase de primeira ordem.

Do ponto de vista experimental, um diagrama da temperatura contra a concentração de uma das espécies é mais interessante. Isso pode ser realizado efetuando a "volta ao *ensemble* canônico" (ver apêndice B). Novamente não nos preocuparemos com o rigor

matemático e escrevemos

$$\begin{aligned} Z &\sim \int d\mu e^{-\beta\mu(N_c-N_d)}\Xi(\beta;\mu) \\ &\sim \int d\mu \int dS d\eta e^{-\beta N f_a}, \end{aligned} \tag{4.43}$$

sendo f_a o funcional energia livre de Helmholtz para a formulação *annealed* do modelo H-H, que é dado por

$$\begin{aligned} f_a = \mu(2c-1) + \frac{1}{4}(3S^2+\eta^2) - \frac{\ln 4}{\beta J} &- \frac{1}{\beta J}\ln\left[2\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right)\cosh\left(\beta\mu - \frac{3\beta J}{4}S\right)\right. \\ &+ \left.\cosh\left(\beta\mu + \frac{3\beta J}{2}S\right)\right], \end{aligned} \tag{4.44}$$

em que c é a concentração de cilindros na mistura.

Ainda é necessário minimizar esse funcional com respeito às variáveis S, η e μ a fim de fazer contato com a termodinâmica do sistema. A equação de extremização da variável μ é dada por

$$\frac{\partial f_a}{\partial \mu} = 0 \rightarrow 2c-1 = \frac{2\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right)\sinh\left(\beta\mu - \frac{3\beta J}{4}S\right) + \sinh\left(\beta\mu + \frac{3\beta J}{2}S\right)}{2\cosh\left(\frac{3\beta J}{4}\eta\right)\cosh\left(\beta\mu - \frac{3\beta J}{4}S\right) + \cosh\left(\beta\mu + \frac{3\beta J}{2}S\right)}. \tag{4.45}$$

Com um pouco de esforço algébrico, é possível isolar o potencial químico dessa relação e inseri-lo na expressão para o funcional energia livre f_a, obtendo

$$f_a = f_q + \frac{1}{\beta}[c\ln c + (1-c)\ln(1-c)]. \tag{4.46}$$

Novamente demonstramos que a energia livre da formulação *annealed* é a energia livre da formulação *quenched* mais o termo de entropia de mistura, que nesse caso influencia o diagrama de fases do modelo (Mazo, 1963). Acreditamos que esse resultado seja geral para sistemas com variáveis desordenadas que se automediam. Através da expressão (4.45) podemos construir o diagrama de fases $T \times c$ mostrado na figura 4.7. Nesse diagrama de fases explicitamos a região de coexistência de fases indicada pelas linhas de conjugação (*tie lines*) tanto para a transição nemática uniaxial-isotrópica quanto para as transições entre as duas fases nemáticas uniaxiais. Na região de coexistência das duas fases nemáticas uniaxiais temos domínios ricos em partículas na forma de cilindros e domínios ricos em partículas na forma de discos.

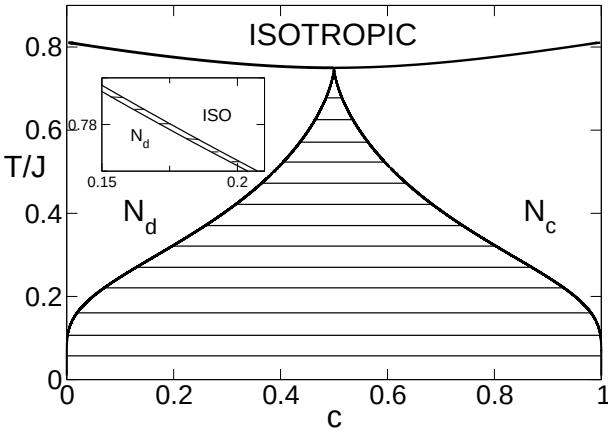

Figura 4.7: Diagrama da temperatura T, em escala de J, pela concentração de moléculas na forma de cilindro c. Nesse diagrama explicitamos as linhas de conjugação características em diagramas de fases que envolvem densidades termodinâmicas.

Conexão com a expansão de Landau-de Gennes

Novamente podemos realizar a conexão com a teoria de Landau-de Gennes e verificar se os ingredientes que proíbem a fase nemática biaxial aparecem na expansão para o funcional energia livre ϕ dado pela relação (4.41). No contexto da teoria de Landau-de Gennes devemos ter o sistema na fase isotrópica, mas muito próximo do ponto de Landau, justificando uma expansão para $Q_{\mu\mu}$ pequeno. Recorrendo aos procedimentos já apresentados temos

$$\begin{aligned}
\phi &= \frac{1}{2}\left(1-\frac{3}{4}\beta J\right) I_2 - \frac{3}{2^4}(\beta J)^2 \tanh\left(\frac{\beta\mu}{2}\right) I_3 - \frac{3^2}{2^7}(\beta J)^3 I_4 \\
&- \frac{3^3}{2^8\cdot 5}(\beta J)^4 \tanh\left(\frac{\beta\mu}{2}\right) I_5 - \frac{3^3}{2^{10}\cdot 5}(\beta J)^5 I_6 + \frac{3^2}{2^7}(\beta J)^3 I_2^2 + \frac{3^2}{2^9}(\beta J)^5 \tanh^2\left(\frac{\beta\mu}{2}\right) I_3^2 \\
&+ \frac{3^2}{2^7}(\beta J)^4 \tanh\left(\frac{\beta\mu}{2}\right) I_2 I_3 + \frac{3^3}{2^{10}}(\beta J)^5 I_2 I_4 - \frac{3^2}{2^9}(\beta J)^5 I_2^3 + \cdots . \qquad (4.47)
\end{aligned}$$

Notemos que os termos que não dependem dos invariantes do parâmetro de ordem não foram explicitados na expansão por serem irrelevantes para a análise. O ponto de Landau é localizado fazendo os coeficientes dos invariantes de segunda (I_2) e terceira (I_3) ordem nulos. Com isso é imediato localizá-lo no diagrama $T\times\mu$ em $T_L = (\beta J)^{-1} = 3/4$ e $\mu_L = 0$. Considerando a grande proximidade do ponto de Landau, permitimos a variação explícita com a temperatura e com o potencial químico apenas nos coeficientes dos invariantes I_2 e I_3. Para os demais coeficientes fazemos $T = T_L$ e $\mu = \mu_L$. Considerando a relação entre

os invariantes I_n com $n \geqslant 4$ e os invariantes I_2 e I_3 (Apêndice A), finalmente temos a expansão

$$\phi = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3}{4t}\right) I_2 - \frac{2\mu}{9J} I_3 + \frac{1}{12} I_2^2 - \frac{13}{540} I_2^3 - \frac{1}{135} I_3^2. \tag{4.48}$$

Nesse ponto, recorremos às referências (Gramsbergen et al., 1986) e (Allender e Longa, 2008). Como o coeficiente do termo I_3^2 é negativo, uma eventual fase nemática biaxial fica proibida, pois é termodinamicamente instável.

Notamos a total concordância entre os resultados da teoria fenomenológica de Landau-de Gennes e os resultados numéricos para os nossos diagramas de fases 4.5 e 4.6. A vantagem de nosso modelo estatístico é que temos conhecimento da natureza microscópica das interações dos elementos da mistura, permitindo um controle completo sobre todos os coeficientes da expansão. Enfatizemos ainda que o nosso tratamento permite uma distinção entre variáveis de forma fixas (*quenched*) ou termalizadas (*annealed*). Variáveis de forma fixas permitem a existência de uma fase nemática biaxial (Henriques e Henriques, 1997), mas variáveis termalizadas, que acreditamos serem mais apropriadas à fluidez das moléculas nemáticas, proíbem a fase nemática biaxial, de acordo com os trabalhos anteriores de Palffy-Muhoray e colaboradores.

O leitor ainda pode indagar se uma escolha adequada de parâmetros de energia, J, K e L, não poderia gerar uma fase nemática biaxial estável mesmo em uma formulação *annealed* do modelo. A resposta é sim, sendo esse um trabalho já iniciado. Note que no caso da mistura binária com interações simétricas, que acabamos de apresentar, e que também é considerada na abordagem de Palffy-Muhoray (Palffy-Muhoray e de Bruyn, 1985), é mais favorável energeticamente o emparelhamento de dois elementos da mesma espécie com a mesma orientação ($w_{dd}^{\parallel} = w_{cc}^{\parallel} = -3J/2$) do que dois elementos de espécies distintas com orientação perpendicular ($w_{dc}^{\perp} = -3J/4$). Assim, uma escolha particular dos parâmetros J, K e L, que favoreça globalmente o emparelhamento entre dois elementos de espécies distintas com orientação perpendicular ($w_{dc}^{\perp} < w_{dd}^{\parallel}$ e/ou $w_{dc}^{\perp} < w_{cc}^{\parallel}$) certamente produzirá uma diagrama de fases com uma fase biaxial estável.

4.3 Uma abordagem intermediária

Para completar nosso objetivo de demonstrar como os tempos de relaxação das variáveis aleatórias de um problema estatístico de interesse físico podem influenciar seu diagrama de fases, nesta seção, de forma bastante resumida, apresentamos um formalismo adequado a sistemas com desordem intermediária, ou seja, entre os limites de partículas totalmente móveis *(annealed)* e totalmente fixas *(quenched)*. Um tratamento mais detalhado dos resultados mencionados nessa seção pode ser encontrado na tese de doutoramento de Danilo B. Liarte (Liarte, 2011).

Passemos a seguir à abordagem da referência (Allahverdyan e Petrosyan, 2006). Consideremos um hamiltoniano $\mathcal{H}$ que seja função de duas variáveis estocásticas l e r ($\mathcal{H}(l,r)$). Supõe-se que essas duas variáveis aleatórias estejam em contato térmico com dois reservatórios a temperaturas diferentes, T_l e $T_r \equiv T$, respectivamente. Ainda se considera que cada variável possua um tempo característico de relaxação: a variável l é classificada como sendo *lenta* por apresentar um tempo de relaxação (τ_l) muito grande, e a variável r é classificada como sendo *rápida* por ter um tempo característico de relaxação τ_r que é muito menor que τ_l. Esse é o denominado limite adiabático, em que isoladamente as duas variáveis estão em equilíbrio termodinâmico.

Nesse sentido, para a escala de tempo relevante às variáveis r, é intuitivo considerar que as variáveis l sejam constantes, ou seja, para cada realização da variável l a variável r se termaliza. Assim, podemos definir a probabilidade gibbssiana condicional para a variável rápida, dada uma realização da variável lenta,

$$P(r|l) = \frac{e^{-\beta_r \mathcal{H}(l,r)}}{Z_r}, \tag{4.49}$$

onde $Z_r = Z_r(l) = Tr_r \exp[-\beta_r \mathcal{H}(l,r)]$, com o traço realizado sobre as variáveis rápidas (r). Mas, de fato, as variáveis lentas também evoluem no tempo e essa evolução pode ser descrita através de uma equação de Langevin,

$$\Gamma \frac{\partial l}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial l} + \eta(t), \tag{4.50}$$

onde Γ é uma constante de amortecimento e η é a variável aleatória de ruído que obedece às relações

$$\langle \eta(t) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2\Gamma T_l \delta(t-t'), \tag{4.51}$$

que permitem recuperar a distribuição de equilíbrio de Gibbs. Na escala de tempo relevante à variável l, a variável r já se termalizou. Dessa forma é possível substituir a força $(\partial\mathcal{H})/(\partial l)$ por uma média com respeito à distribuição das variáveis rápidas,

$$\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial l} \to \left\langle \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial l} \right\rangle_{P(r|l)} = \frac{\partial\mathcal{H}_{eff}}{\partial l}, \tag{4.52}$$

onde o hamiltoniano efetivo é dado por

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H}_{eff}(l) = -k_B T_r \ln Tr_r e^{-\beta_r \mathcal{H}}. \tag{4.53}$$

Finalmente, podemos escrever a probabilidade gibbssiana associada à variável lenta l,

$$P(l) = \frac{e^{-\beta_l \mathcal{H}_{eff}}}{\mathcal{Z}(\beta_l, \beta_r)}, \tag{4.54}$$

sendo $\beta_l = (k_B T_l)^{-1}$, $\beta_r = (k_B T_r)^{-1}$ e

$$\mathcal{Z}(\beta_l, \beta_r) = Tr_l e^{-\beta_l \mathcal{H}_{eff}} = Tr_l [Tr_r \exp(-\beta_r \mathcal{H})]^{\frac{\beta_l}{\beta_r}}. \tag{4.55}$$

Fazendo $\beta_l/\beta_r = T_r/T_l = n$, a relação acima se torna semelhante à expressão encontrada na literatura de vidros de spin, onde se faz uso do truque de réplicas para obter a função de partição de um sistema com desordem *quenched*. Naquele contexto, n corresponde ao número de réplicas do sistema. Aqui, n é o quociente das duas temperaturas dos distintos banhos térmicos das variáveis rápidas e lentas ($n = T_r/T_l$). No caso $n = 1$, temos o limite *annealed* em que as duas variáveis se termalizam à mesma temperatura, um real equilíbrio termodinâmico. No limite de $n \to 0$ recuperamos o limite *quenched* em que os dois graus de liberdade nunca atingirão o equilíbrio térmico.

Podemos então fazer uso do formalismo acima para tratar a mistura de discos e cilindros. Nesse contexto, o conjunto de variáveis de forma $\{\lambda_i\}$ corresponde às variáveis lentas, e o conjunto de variáveis de orientação $\{\vec{n}_i\}$ corresponde às variáveis rápidas. O procedimento é essencialmente o mesmo, sendo agora necessário um conjunto de N equações de Langevin para as N variáveis estocásticas do conjunto $\{\lambda_i\}$, as quais ainda devem conter um multiplicador de Lagrange para garantir o número de fixo de partículas na mistura (potencial químico). Nessa formulação, temos uma grande função de partição, [ver (do Carmo, Liarte e Salinas, 2010)]

$$\Xi = \sum_{\{\lambda_i=\pm 1\}} \left\{ \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left[-\beta_{\vec{n}} (\mathcal{H} - \mu \sum_i \lambda_i) \right] \right\}^{\frac{\beta_\lambda}{\beta_{\vec{n}}}}, \tag{4.56}$$

com $\mathcal{H}$ sendo o hamiltoniano de campo médio do modelo de H-H apresentado na relação (4.3) com a escolha de Zwanzig para as orientações das partículas. Não apresentaremos os detalhes algébricos, mas somente a expressão para o funcional do grande potencial termodinâmico (para todos os detalhes algébricos ver (Liarte, 2011)), que nesse contexto intermediário entre as formulações *annealed* e *quenched* é dado por

$$-\beta\phi = \frac{\beta\mu}{2} - \frac{\beta J}{2}\sum_{\mu} Q_{\mu\mu}^2 \quad + \quad \frac{1}{n}\ln\left[\left(e^{\frac{\beta}{2}(\mu - J\sum_{\mu} Q_{\mu\mu})}\sum_{\mu} e^{\frac{3}{2}\beta J Q_{\mu\mu}}\right)^n \right.$$
$$\left. + \quad \left(e^{-\frac{\beta}{2}(\mu - J\sum_{\mu} Q_{\mu\mu})}\sum_{\mu} e^{-\frac{3}{2}\beta J Q_{\mu\mu}}\right)^n\right], \tag{4.57}$$

onde $n = \beta_\lambda/\beta_{\vec{n}} = T_{\vec{n}}/T_\lambda$.

Nesse ponto damos início ao estudo desse funcional realizando contato com a teoria fenomenológica de Landau-de Gennes em termos dos invariantes do parâmetro de ordem tensorial. A expansão de ϕ nas vizinhanças do ponto de Landau possui o coeficiente do termo de sexta ordem (E'), que é responsável pela estabilidade da fase nemática biaxial, dado por

$$E' = \frac{9}{512}\beta^5 J^5\left[\frac{9}{10} - n \;\; sech^2\left(\frac{\beta\mu n}{2}\right)\right]. \tag{4.58}$$

Para $E' > 0$ existe uma fase nemática biaxial estável, e com energia livre menor que a das duas fase nemáticas uniaxiais que podem coexistir. Isso ocorrerá quando

$$n < \frac{9}{10}\cosh^2\left(\frac{\beta\mu n}{2}\right). \tag{4.59}$$

Para $\mu = 0$, linha do ponto de Landau, por exemplo, sempre que o quociente entre as temperaturas dos dois banhos térmicos for menor que 9/10, teremos a estabilidade da fase nemática biaxial garantida. Em conclusão, para um pequeno distanciamento do caso completamente termalizado ($n = 1$) já é possível estabilizar a fase nemática biaxial, estabelecendo assim uma ponte entre as duas formulações.

4.4 O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig diluído

Em nossa primeira abordagem para as misturas binárias de discos e cilindros consideramos um modelo com interações simétricas ($\alpha = 0$), ou seja, $w_{cc} = w_{dd} = -w_{dc}$, que dá origem ao hamiltoniano do modelo H-H. Outra escolha possível de parâmetros de

energia é a que define um modelo de Maier-Saupe-Zwanzig diluído, que corresponde a ter uma mistura onde, por exemplo, os discos não interagem com outros discos e com outros cilindros ($\alpha = 1$): $w_{cc} = -4J$ e $w_{dd} = w_{cd} = 0$. Assim, o hamiltoniano (4.2) fica dado por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} (\lambda_i + 1)(\lambda_j + 1) \sum_{\mu,\nu} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}, \tag{4.60}$$

com $J > 0$ e $S_i^{\mu\nu}$ sendo uma componente da matriz de orientação dada pelas relações (4.1). A fim de utilizarmos uma linguagem mais próxima aos modelos diluídos, fazemos a mudança de variáveis

$$t_i = \frac{\lambda_i + 1}{2}, \tag{4.61}$$

onde $t_i = 1$ para $\lambda_i = +1$ e $t_i = 0$ para $\lambda_i = -1$. Passamos então a considerar o hamiltoniano

$$\mathcal{H}_N = -J \sum_{(i,j)} t_i t_j \sum_{\mu\nu = x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}. \tag{4.62}$$

Podemos então dizer que estamos considerando N moléculas acomodadas em $V > N$ sítios de uma rede. Devido à fluidez das moléculas nos cristais líquidos, nossos cálculos serão feitos para um modelo em que as variáveis de diluição se termalizam ao mesmo tempo que as variáveis de orientação.

A partir da versão de Curie-Weiss do hamiltoniano acima, a função canônica de partição é dada por

$$Z(N, \beta J, V) = \sum_{\{t_i\}}{}' \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left[\frac{\beta J}{2V} \sum_{\mu,\nu} \left(\sum_{i=i}^{V} t_i S_i^{\mu\nu}\right)^2\right]. \tag{4.63}$$

Notemos que a primeira soma contém uma restrição que se refere ao fato de que N é fixo. Dessa forma, devemos considerar apenas as configurações tal que $\sum_{i=1}^{V} t_i = N$ seja fixo. No caso de um tratamento mais cuidadoso deveríamos considerar a segunda soma sendo também restrita, já que em princípio ela só deveria ser realizada sobre os sítios ocupados. Entretanto, essa consideração introduz apenas um termo constante, não alterando os nossos resultados.

A fim de realizarmos um tratamento mais simples desses vínculos, faremos os cálculos

no *ensemble* grande canônico,

$$\begin{aligned}\Xi(V,\beta J,\mu) &= \sum_{N=0}^{V} e^{\beta\mu N} \sum_{\{t_i\}}{}' \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left[\frac{\beta J}{2V}\sum_{\mu,\nu}\left(\sum_{i=i}^{V} t_i S_i^{\mu\nu}\right)^2\right], \\ &= \sum_{\{t_i\}}\sum_{\{\vec{n}_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}_{eff}}, \end{aligned} \tag{4.64}$$

com o hamiltoniano efetivo dado por

$$-\beta\mathcal{H}_{eff} = \frac{\beta J}{2V}\sum_{\mu,\nu}\left(\sum_{i=1}^{V} t_i S_i^{\mu\nu}\right)^2 + \beta\mu\sum_{i=1}^{V} t_i. \tag{4.65}$$

Através de uma análise preliminar, percebemos que no limite $\mu \to -\infty$ a configuração com $t_i \equiv 0$ ($\forall i = 1, \cdots, V$) é a que maximiza o expoente de Ξ, e que realiza a conexão com a termodinâmica do sistema, implicando ausência de ordem nemática por não haver um número suficiente de partículas. No outro extremo ($\mu \to +\infty$), o termo dominante no traço da grande função de partição ocorre quando $t_i \equiv 1$, recuperando o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig usual (rede totalmente cheia) com a transição nemática isotrópica de primeira ordem. Mas é evidente que deve haver um ponto onde se dá a mudança entre esses dois regimes. Consideremos então uma análise à temperatura nula ($T = 0$). Nesse caso haverá uma região onde os dois estados fundamentais do sistema [rede completamente vazia ($t_i \equiv 0$, $\forall i$) e rede completamente cheia com partículas alinhadas na mesma direção ($t_i \equiv 1$ e $S_i^{\mu\nu} = S_i^{\mu\nu}$, $\forall i, j$)] competem. No ponto onde as energias desses dois estados fundamentais são iguais se dá a transição de fases de primeira ordem entre um estado ordenado e outro completamente desordenado. Tal ponto é dado por $\mu = -3J/4$. Esperamos também encontrar a transição para valores maiores que zero da temperatura.

Vamos ao cálculo da grande função de partição desse modelo. Novamente utilizamos a técnica das identidades gaussianas que agora adicionam a variável $Q_{\mu\nu}$ que será identificada com o parâmetro de ordem do modelo,

$$Q_{\mu\nu} = \left\langle \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{V} t_i S_i^{\mu\nu} \right\rangle. \tag{4.66}$$

Uma vez que os cálculos são totalmente análogos aos das seções anteriores, apenas apresentamos o funcional para o grande potencial termodinâmico,

$$\phi = \frac{1}{2}\sum_{\mu} Q_{\mu\mu}^2 - \frac{\ln 2}{\beta J} - \frac{1}{\beta J}\ln\left[3 + e^{\beta\mu - \frac{\beta J}{2}\sum_{\mu} Q_{\mu\mu}} \sum_{\mu} e^{\frac{3\beta J}{2} Q_{\mu\mu}}\right]. \tag{4.67}$$

Estamos interessados nas variáveis $Q_{\mu\mu}$ que minimizam o funcional ϕ. As relações de extremo são dadas por

$$\frac{\partial\phi}{\partial Q_{\nu\nu}} = 0 \rightarrow Q_{\nu\nu} = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{1 + e^{\beta\mu - \frac{\beta J}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu} + \frac{3\beta J}{2}Q_{\nu\nu}}}{3 + e^{\beta\mu - \frac{\beta J}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}}\sum_\mu e^{\frac{3\beta J}{2}Q_{\mu\mu}}}. \tag{4.68}$$

Dessa relação é imediato verificar que a condição de traço nulo é satisfeita pelas relações de autoconsistência das componentes do parâmetro de ordem tensorial.

Após identificadas as soluções das equações acima que extremizam o funcional ϕ, podemos obter uma relação para a densidade de partículas nemáticas na rede,

$$c = \frac{N}{V} = -\frac{\partial\phi(T,\mu)}{\partial\mu} \rightarrow c = \frac{e^{\beta\mu - \frac{\beta J}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}}\sum_\mu e^{\frac{3\beta J}{2}Q_{\mu\mu}}}{3 + e^{\beta\mu - \frac{\beta J}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}}\sum_\mu e^{\frac{3\beta J}{2}Q_{\mu\mu}}}. \tag{4.69}$$

Através dessas relações construímos o diagrama de fases do modelo de Maier-Saupe-Zwanzig diluído. Na figura 4.8 apresentamos o diagrama de fases em termos dos campos termodinâmicos temperatura e potencial químico, ambos em escala de J. Ainda nesse diagrama apresentamos as linhas espinodais das fases nemática e isotrópica. Como esperado, a transição de primeira ordem, em que as energias livres são iguais, ocorre na região onde as duas fases são estáveis. Novamente, um diagrama da temperatura em termos da concentração c das partículas possui maior interesse experimental. Assim, realizando a volta ao *ensemble* canônico, podemos obter o diagrama de fases da figura 4.9. A região com as linhas de conjugação corresponde à região de coexistência de fases.

Conexão com a expansão de Landau-de Gennes

Ao investigar um modelo MSZ diluído, temos a possibilidade de observar o papel das flutuações na densidade, ou seja, como o comportamento da transição nemática isotrópica é influenciado por tais flutuações.

Para dar um tratamento padrão aos nossos estudos, investigamos também a conexão do modelo MSZ diluído com a expansão fenomenológica de Landau-de Gennes. Definindo uma temperatura adimensional $T = (\beta J)^{-1}$ e um potencial químico adimensional $\mu = \mu/J$, temos

$$\phi = \frac{1}{2}\sum_\mu Q_{\mu\mu}^2 - T\ln\left[3 + e^{\frac{\mu}{T} - \frac{1}{2T}\sum_\mu Q_{\mu\mu}}\sum_\mu e^{\frac{3}{2T}Q_{\mu\mu}}\right]. \tag{4.70}$$

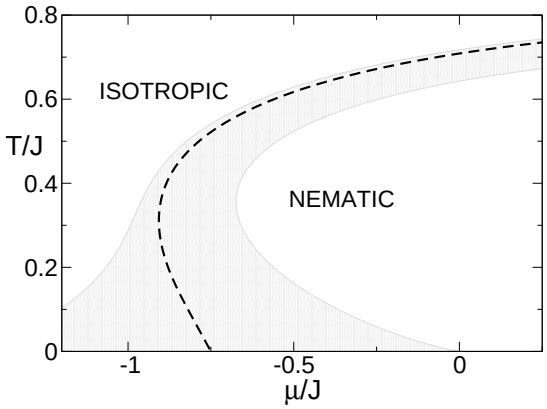

Figura 4.8: Diagrama de fases da temperatura pelo potencial químico, em unidades de J, do modelo MSZ diluído. A linha tracejada indica a transição de fase de primeira ordem entre as fases nemática e isotrópica. A região hachurada indica os limites de estabilidade das fases (espinodais).

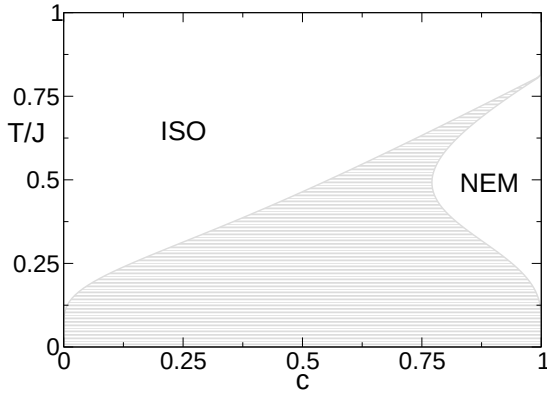

Figura 4.9: Diagrama de fases da temperatura, em unidade de J, pela concentração de nematógenos do modelo MSZ diluído. A região hachurada indica a região de coexistência de fases.

Note que não escrevemos o termo irrelevante $-T\ln 2$.

Considerando valores pequenos das variáveis $Q_{\mu\mu}$ para $\mu = x, y, z$ e utilizando os procedimentos já apresentados temos a expansão

$$\phi = -T\ln(1+6e^{\frac{\mu}{T}}) + \frac{A}{2}I_2 + \frac{B}{2}I_3 + \frac{C}{4}I_2^2 + \frac{D}{5}I_2I_3 + \frac{E'}{6}I_3^2 + \frac{E}{6}I_2^3\cdots, \tag{4.71}$$

com

$$\begin{aligned} A &= 1 - \frac{3}{4T(1+e^{-\frac{\mu}{T}})}, \qquad B = -\frac{9e^{\frac{\mu}{T}}}{16T^2(1+e^{\frac{\mu}{T}})}, \text{e} \\ C &= \frac{9e^{\frac{\mu}{T}}(e^{\frac{\mu}{T}}-1)}{64T^3(1+e^{\frac{\mu}{T}})^2}. \end{aligned} \tag{4.72}$$

Os demais coeficientes não apresentamos por não serem necessários para a análise.

Notemos que o coeficiente B é sempre diferente de zero ($B \neq 0$) para qualquer valor de T e μ, indicando a existência da transição de fases de primeira ordem entre as fases nemática e isotrópica. No entanto, pode existir um dado par (T_{tc}, μ_{tc}) em que os coeficientes A e C se anulem simultaneamente, assinalando um comportamento tricrítico efetivo para a transição nemática-isotrópica. Fazendo $A(T^*, \mu) = 0$, temos

$$\mu = T^*\ln\left(\frac{4T^*}{3-4T^*}\right). \tag{4.73}$$

Obviamente, dessa relação devemos ter $T^* < 3/4$. Substituindo o potencial químico, encontrado na relação acima, na expressão para $C = 0$, encontramos um ponto tricrítico virtual dado por $T_{tc} = 3/8$ e $\mu_{tc} = 0$. É imediato mostrar que para $3/8 \leq T^* \leq 3/4$ há uma linha virtual de pontos críticos, $A = 0$ e $C > 0$, que termina no ponto tricrítico. Esse ponto tricrítico virtual não pode ser atingido uma vez que $B \neq 0$. Contudo, sua presença exerce forte influência nos dados experimentais, constituindo uma justificativa possível para a associação de um expoente crítico efetivo $\beta \approx 1/4$ à transição nemática isotrópica (Gramsbergen et al., 1986).

Capítulo 5

Mistura binária de nematógenos na árvore de Cayley

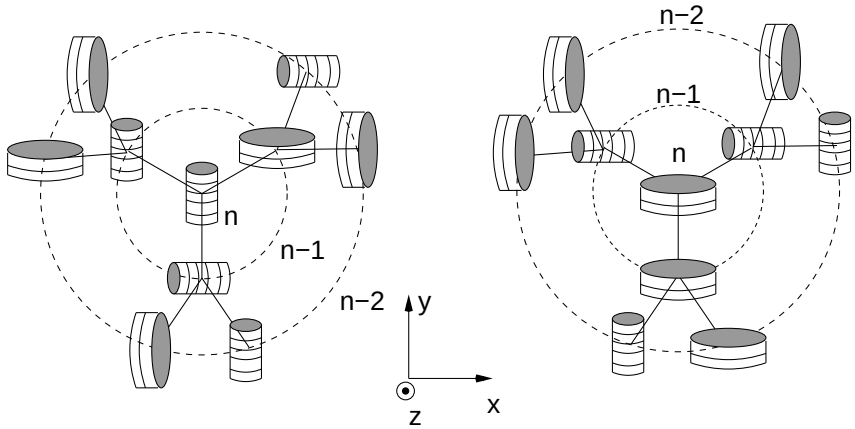

Figura 5.1: Duas possíveis configurações de uma mistura binária de moléculas nemáticas na árvore de Cayley.

A formulação de modelos estatísticos na árvore de Cayley constitui uma alternativa para ir além dos resultados de campo médio, permitindo ainda um tratamento analítico que leve em conta algumas correlações de curto alcance. Os cálculos para o modelo de Ising na árvore de Cayley são bem conhecidos: o problema estatístico pode ser formulado em termos de um mapeamento não linear, cujos atratores correspondem às soluções físicas, em geral idênticas a uma aproximação de Bethe-Peierls. Nesse capítulo apresentamos o diagrama de fases do modelo para uma mistura binária de moléculas nemáticas na árvore de Cayley.

5.1 Introdução

Seguindo a tradição da física estatística, passamos a considerar o modelo de Henriques e Henriques (H-H), na versão *annealed*, em uma árvore de Cayley (Thompson, 1982; Baxter, 1982). Nosso objetivo é dar o passo imediatamente seguinte na direção do refinamento dos resultados da formulação de campo médio do problema da mistura binária de moléculas líquido-cristalinas. Esse refinamento é esperado, pois a estrutura hierárquica da árvore de Cayley conserva pequenas correlações espaciais de curto alcance suprimidas no tratamento de campo médio.

Denomina-se árvore de Cayley um grafo hierárquico que não contém caminhos fechados. Esse grafo é formado a partir de um sítio central ao qual ligamos q ramos. A cada ramo, então, ligamos mais $q-1$ outros ramos e esse processo se repete um número n de vezes. Assim, dizemos que a árvore de Cayley possui coordenação q e n camadas ou gerações. No lado esquerdo da figura 5.2 apresentamos um exemplo de uma árvore de Cayley de coordenação $q = 3$ e com n camadas, e do lado direito mostramos um ramo dessa árvore com m gerações. Note que efetuamos a contagem das camadas a partir da superfície da árvore.

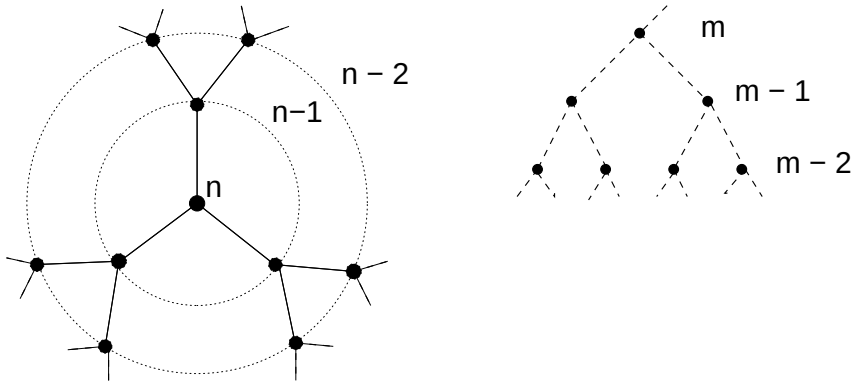

Figura 5.2: Exemplo de uma árvore de Cayley com n gerações de um de seus ramos com $m < n$ gerações.

O principal problema da formulação de modelos estatísticos na árvore de Cayley vem do fato que essa estrutura apresenta um número de sítios superficiais da mesma ordem de grandeza do número de sítios internos. Esse fato ocasiona o surgimento de algumas patologias termodinâmicas (Baxter, 1982; Eggarter, 1974). Para evitar esses problemas

buscamos estudar o comportamento termodinâmico apenas de sítios nas camadas mais profundas da estrutura, o que constitui a rede de Bethe. De fato, vamos nos focar nas propriedades do sítio central de uma árvore de Cayley com n gerações, que nos fornece as soluções corretas da rede de Bethe quando $n \to \infty$.

A primeira seção desse capítulo é dedicada ao tratamento do modelo MSZ. Uma vez que a transição nemática-isotrópica é de primeira ordem, necessitamos da comparação entre as energias livres das fases para identificar o ponto de transição. A partir dessa necessidade apresentamos o engenhoso método de Gujrati para a obtenção da energia livre de um modelo definido em uma árvore de Cayley (Gujrati, 1995). Tal método é muito interessante por evitar as possíveis aberrações termodinâmicas, isto é, por fornecer a energia livre por partícula apenas dos sítios mais profundos da árvore de Cayley. Em seguida, o problema da mistura binária de nematógenos na forma de discos e cilindros é abordado. Os principais resultados desse capítulo são obtidos para uma árvore de coordenação $q = 3$. Apesar de na natureza as moléculas serem circundadas por várias outras, o que justificaria uma escolha de q muito maior, a opção $q = 3$ descreve a situação mais distante de uma formulação de campo médio, mas que pode ainda apresentar transições de fase.

No apêndice D, a título de ilustração, descrevemos a solução do modelo Blume-Capel na árvore de Cayley de acordo com o trabalho de (Oliveira e Salinas, 1985). Esse estudo foi realizado para ganharmos intimidade com as técnicas envolvidas nos cálculos do presente capítulo. Contudo, fizemos uma contribuição, localizando exatamente a linha de transição de primeira ordem entre as fases ordenada e desordenada através do método de Gujrati.

5.2 O modelo MSZ na árvore de Cayley

O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}, \tag{5.1}$$

em que J é um parâmetro positivo, a primeira soma é realizada sobre sítios primeiros vizinhos de uma rede com N sítios, e $S_i^{\mu\nu}$ são os elementos do tensor de traço nulo

$$S_i^{\mu\nu} = \frac{1}{2}(3n_i^{\mu} n_i^{\nu} - \delta_{\mu\nu}), \tag{5.2}$$

em que n_i^μ é a μ-ésima componente do vetor unitário de orientação do agregado molecular i. Com a discretização de Zwanzig restringimos os vetores de orientação aos eixos cartesianos, $\vec{n}_i = \pm(1,0,0), \pm(0,1,0), \pm(0,0,1)$, de um referencial do laboratório. Com essa escolha, a energia de interação de duas partículas vizinhas, $w_{i,j} = -J\sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}$, será igual a $-3J/2$ quando os dois agregados moleculares estiverem paralelos, ou $3J/4$ quando estiverem perpendiculares.

A função canônica de partição é dada por

$$Z = \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left[\beta J \sum_{(i,j)} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu}\right], \tag{5.3}$$

onde $\beta = 1/k_B T$. Uma vez que $S_i^{\mu\nu}$ é invariante pela transformação $\vec{n}_i = -\vec{n}_i$, o problema se reduz à análise de um sistema de três estados: partícula paralela ao eixo x, partícula paralela ao eixo y e partícula paralela ao eixo z (ver a figura 5.3).

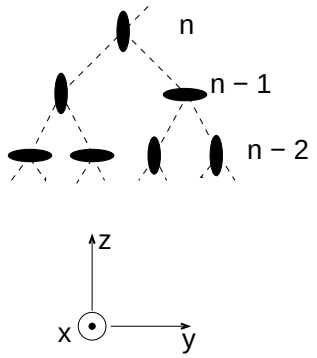

Figura 5.3: Possível estado microscópico dos nematógenos em um ramo de uma árvore de Cayley.

A função de partição do modelo MSZ formulado em uma árvore de Cayley é dada por

$$\mathcal{Z}_n = \mathcal{Z}_n^x + \mathcal{Z}_n^y + \mathcal{Z}_n^z, \tag{5.4}$$

onde $\mathcal{Z}_n^\mu$ ($\mu = x, y, z$) é a função de partição parcial obtida quando o agregado molecular que ocupa o sítio central está com seu eixo de simetria paralelo ao eixo μ.

Notemos que as funções de partição parciais $\mathcal{Z}_n^\mu$ (de toda a árvore) dependem das funções de partição parciais dos q ramos ligados ao sítio central. Dessa forma podemos escrever (Oliveira e Salinas, 1985; Eggarter, 1974)

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_n^x &= [e^{\frac{3\beta J}{2}}\mathcal{Q}_n^x + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_n^y + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_n^z]^q, \\
\mathcal{Z}_n^y &= [e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_n^x + e^{\frac{3\beta J}{2}}\mathcal{Q}_n^y + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_n^z]^q, \\
\mathcal{Z}_n^z &= [e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_n^x + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_n^y + e^{\frac{3\beta J}{2}}\mathcal{Q}_n^z]^q,
\end{aligned} \tag{5.5}$$

onde $\mathcal{Q}_n^\mu$ é a função parcial de partição de um ramo com n camadas quando o sítio mais interno acomoda uma molécula com seu eixo de simetria paralelo ao eixo μ. Para a

configuração arbitrária do ramo apresentado na figura 5.3, a função parcial de partição é $\mathcal{Q}_n^z$. Essa diferenciação explícita entre as funções de partição de toda a árvore $\mathcal{Z}_n$ e dos ramos $\mathcal{Q}_n$ se faz necessária para tratarmos o modelo através de métodos iterativos. Enfatizamos que uma árvore de Cayley *completa*, de coordenação q e com n gerações, é obtida ligando q ramos de n gerações ao sítio central. Enquanto isso, um ramo dessa árvore com n gerações é obtido ligando $q-1$ ramos com $n-1$ gerações ao sítio mais interno de tal ramo. Assim é possível escrever as funções parciais de partição desse ramo por meio das relações de recorrência

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}_n^x &= [e^{\frac{3\beta J}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^x + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_{n-1}^y + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_{n-1}^z]^{q-1}, \\
\mathcal{Q}_n^y &= [e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_{n-1}^x + e^{\frac{3\beta J}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^y + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_{n-1}^z]^{q-1}, \\
\mathcal{Q}_n^z &= [e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_{n-1}^x + e^{\frac{-3\beta J}{4}}\mathcal{Q}_{n-1}^y + e^{\frac{3\beta J}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^z]^{q-1}. \qquad (5.6)
\end{aligned}$$

Agora definimos as razões

$$\rho_n^x = \frac{\mathcal{Q}_n^x}{\mathcal{Q}_n^z} = \left(\frac{r\rho_{n-1}^x + \rho_{n-1}^y + 1}{\rho_{n-1}^x + \rho_{n-1}^y + r}\right)^{q-1} \equiv g_x(\rho_{n-1}^x, \rho_{n-1}^y) \qquad (5.7)$$

e

$$\rho_n^y = \frac{\mathcal{Q}_n^y}{\mathcal{Q}_n^z} = \left(\frac{\rho_{n-1}^x + r\rho_{n-1}^y + 1}{\rho_{n-1}^x + \rho_{n-1}^y + r}\right)^{q-1} \equiv g_y(\rho_{n-1}^x, \rho_{n-1}^y), \qquad (5.8)$$

onde $r = \exp(\frac{9}{4}\beta A)$.

As conexões com as estruturas nemáticas de sistemas líquido-cristalinos provêm do parâmetro de ordem tensorial,

$$Q^{\mu\nu} = \langle S_0^{\mu\nu}\rangle = \frac{3}{2}\langle n_0^\mu n_0^\nu\rangle - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}, \qquad (5.9)$$

onde $\langle\cdots\rangle$ indica a média térmica e o subscrito 0 indica que estamos considerando o sítio central da árvore de Cayley. Já que as orientações das moléculas estão restritas às direções dos três eixos cartesianos, $\langle n_0^\mu n_0^\nu\rangle$ e por consequência $Q^{\mu\nu}$ se anulam para $\mu \neq \nu$. Notemos que termos da forma $\langle (n_0^\mu)^2\rangle$ estão relacionados com a densidade de moléculas nemáticas (na rede de Bethe) cujo eixo de simetria se orienta paralelamente à direção μ. Assim, podemos adotar a correspondência

$$\langle (n_0^\mu)^2\rangle \to \lim_{n\to\infty} \frac{\mathcal{Z}_n^\mu}{\mathcal{Z}_n}, \qquad (5.10)$$

e escrever

$$Q_n^{\mu\mu} = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{\mathcal{Z}_n^{\mu}}{\mathcal{Z}_n}, \tag{5.11}$$

obedecendo a propriedade de traço nulo para o parâmetro de ordem,

$$Q_n^{xx} + Q_n^{yy} + Q_n^{zz} = 0. \tag{5.12}$$

Para esse parâmetro de ordem é interessante definir as variáveis

$$S_n = Q_n^{zz}, \tag{5.13}$$

que caracteriza a fase nemática uniaxial, e

$$\eta_n = Q_n^{yy} - Q_n^{xx}, \tag{5.14}$$

adequada para identificar a fase nemática biaxial.

Através das relações 5.7 e 5.8 temos a conexão entre os parâmetros de ordem S e η e os quocientes ρ_n^{μ},

$$S_n = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{1}{[g_x(\rho_n^x, \rho_n^y)]^{\frac{q}{q-1}} + [g_y(\rho_n^x, \rho_n^y)]^{\frac{q}{q-1}} + 1}, \tag{5.15}$$

$$\eta_n = \frac{3}{2}\frac{[g_x(\rho_n^x, \rho_n^y)]^{\frac{q}{q-1}} + [g_y(\rho_n^x, \rho_n^y)]^{\frac{q}{q-1}}}{[g_x(\rho_n^x, \rho_n^y)]^{\frac{q}{q-1}} + [g_y(\rho_n^x, \rho_n^y)]^{\frac{q}{q-1}} + 1}. \tag{5.16}$$

Nosso problema consiste na análise das duas relações de recorrência não lineares 5.7 e 5.8. As soluções fisicamente aceitáveis na rede de Bethe correspondem aos pontos fixos desse problema de mapeamento que são dinamicamente estáveis (Eggarter, 1974; Oliveira e Salinas, 1985). Os pontos fixos são soluções na forma

$$\rho^x = g_x(\rho^x, \rho^y) \quad \text{e} \quad \rho^y = g_y(\rho^x, \rho^y). \tag{5.17}$$

Uma fase nemática isotrópica, $S = \eta = 0$, caracteriza-se pelo ponto fixo trivial, $\rho^x = \rho^y = 1$, correspondendo em média ao mesmo número de mesógenos em cada uma das três direções permitidas. Uma fase nemática uniaxial, $S \neq 0$ e $\eta = 0$, corresponde a um ponto fixo de ordenação com $\rho^x = \rho^y \neq 1$, ou seja, em média há o mesmo número de moléculas nas direções x e y, mas um número diferente na direção z. Nessa formulação preliminar, é fácil notar que não há um ordenamento biaxial, $S \neq 0$ e $\eta \neq 0$, o que requer $\rho^x \neq \rho^y$ com ambas densidades relativas diferentes da unidade.

5.2.1 Análise de estabilidade

A existência de uma transição de fase de primeira ordem é indicada pela existência de uma faixa de temperaturas em que dois pontos fixos são dinamicamente estáveis. Em outras palavras, qualquer um dos pontos fixos pode ser obtido nessa faixa, dependendo das condições iniciais usadas no mapa dinâmico (Oliveira e Salinas, 1985; Tamashiro e Salinas, 1994). Essa situação de fato ocorre na transição nemática uniaxial-isotrópica, e pode ser confirmada por uma simples análise de estabilidade linear, isto é, calculando os auto-valores da matriz das derivadas,

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial g_x}{\partial \rho^x} & \frac{\partial g_x}{\partial \rho^y} \\ \frac{\partial g_y}{\partial \rho^x} & \frac{\partial g_y}{\partial \rho^y} \end{pmatrix}, \tag{5.18}$$

com as derivadas sendo calculadas nos pontos fixos em questão. Sempre que o módulo de todos os auto-valores (Λ) encontrados (que podem ser degenerados) for menor que a unidade o ponto fixo é um atrator estável do mapa dinâmico.

O autovalor associado ao ponto fixo trivial (fase isotrópica) é dado por

$$\Lambda_{iso} = (q-1)\frac{1-\exp(-\frac{9}{4}\beta J)}{1+2\exp(-\frac{9}{4}\beta J)}. \tag{5.19}$$

Essa solução é estável para $|\Lambda_{iso}| < 1$. Uma simples análise numérica nos permite encontrar uma expressão para o autovalor associado ao ponto fixo relacionado à fase nemática uniaxial, Λ_{uni}. Quando $|\Lambda_{uni}| < 1$ existe uma solução uniaxial que é dinamicamente estável. Na figura 5.4 apresentamos gráficos de Λ_{iso} e Λ_{uni} como funções da temperatura, para um modelo MSZ formulado em uma árvore de Cayley de coordenação característica $q = 3$. Na região onde ambos pontos fixos são dinamicamente estáveis, há necessidade de uma análise termodinâmica para identificar o ponto fixo com menor energia livre, que corresponderá à solução termodinamicamente aceitável.

5.2.2 O método de Gujrati

A análise termodinâmica mencionada anteriormente é razoavelmente complicada. Devido ao fato de o número de sítios na borda de uma árvore de Cayley ser da ordem de grandeza do número de sítios internos, uma análise termodinâmica descuidada pode gerar

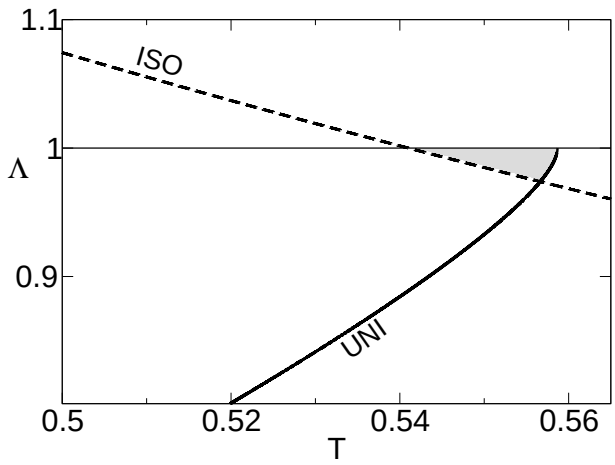

Figura 5.4: Dependência dos autovalores com a temperatura, em unidades de J, associados à análise linear de estabilidade dos pontos fixos do modelo MSZ em uma árvore de Cayley de coordenação $q = 3$. A região em cinza indica a faixa de temperaturas onde os pontos fixos isotrópico e nemático uniaxial são estáveis simultaneamente ($|\Lambda_{iso}| < 1$ e $|\Lambda_{uni}| < 1$).

comportamentos não esperados e errados (Baxter, 1982; Eggarter, 1974). Por outro lado, um resultado bem conhecido para o modelo de Ising formulado em uma árvore de Cayley mostra que a solução de equilíbrio em sítios nas camadas mais profundas (rede de Bethe) deve coincidir com a conhecida aproximação de Bethe-Peierls (Salinas, 1997). Assim, se pudermos eliminar a contribuição dos sítios da superfície ficando apenas com a termodinâmica dos sítios das camadas mais internas, nenhum comportamento inconveniente deve emergir. De fato é nesse contexto que se usa o método de Gujrati para o cálculo da energia livre de Helmholtz de modelos formulados na árvore de Cayley (Gujrati, 1995; Oliveira, Stilck e Serra, 2009).

A ideia do método de Gujrati é calcular a energia livre dos sítios mais profundos da árvore de Cayley subtraindo de forma engenhosa a contribuição dos sítios da superfície. O primeiro passo na descrição do método é considerar a energia livre de uma árvore com M camadas,

$$F_M = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_M, \tag{5.20}$$

em que $\mathcal{Z}_M$ é a função de partição da árvore, definida na relação 5.4. Consideremos, agora, que todos os sítios pertencentes à $j-$ésima geração possuem a mesma energia livre definida por $f_j^{(M)}$, o que não implica nenhuma objeção, pois um ramo é totalmente

equivalente a outro. Assim podemos escrever

$$F_M = f_0^{(M)} + qf_1^{(M)} + q(q-1)f_2^{(M)} + \cdots + q(q-1)^{M-1}f_M^{(M)}, \tag{5.21}$$

sendo os coeficientes dos termos $f_j^{(M)}$ o número de sítios na j-ésima geração do grafo de Cayley.

Podemos escrever essa última relação na forma

$$F_M = f_0^{(M)} + q\sum_{j=1}^{M}(q-1)^{j-1}f_j^{(M)}. \tag{5.22}$$

Se considerarmos agora uma árvore de Cayley com $M-1$ camadas, temos

$$F_{M-1} = f_0^{(M-1)} + q\sum_{j=1}^{M-1}(q-1)^{j-1}f_j^{(M-1)}. \tag{5.23}$$

A engenhosidade do método de Gujrati está em identificar que $q-1$ árvores de Cayley de $M-1$ camadas possuem o mesmo número de sítios de superfície que uma única árvore de Cayley com M camadas. Podemos assim escrever

$$(q-1)F_{M-1} = (q-1)f_0^{(M-1)} + q\sum_{j=1}^{M-1}(q-1)^{j}f_j^{(M-1)}. \tag{5.24}$$

Tomando $M \to \infty$, as energias livres por sítio na superfície de árvores com M ou $M-1$ gerações devem se tornar idênticas, $f_M^{(M)} = f_{M-1}^{(M-1)}$. Na verdade esperamos que $f_j^{(M)} - f_{j-1}^{(M-1)} \to 0$ para todos os valores de j. Então temos

$$F_M - (q-1)F_{M-1} \to f_0^{(M)} + f_0^{(M-1)}. \tag{5.25}$$

Lembrando que $f_0^{(M)}$ é a energia livre associada ao sítio central de uma árvore de Cayley com M camadas e considerando M grande, as propriedades termodinâmicas desse sítio são governadas pelos pontos fixos das relações de recorrência 5.7 e 5.8. Dessa maneira podemos escrever

$$\lim_{M\to\infty} f_0^{(M)} = \lim_{M\to\infty} f_0^{(M-1)} \equiv f_b, \tag{5.26}$$

onde f_b representa a energia livre por sítio de todos os sítios na rede de Bethe. Finalmente, das relações 5.20 e 5.25, temos

$$f_b = -\frac{1}{2\beta}\lim_{M\to\infty}\ln\frac{\mathcal{Z}_M}{(\mathcal{Z}_{M-1})^{q-1}}. \tag{5.27}$$

Fazendo uso das relações 5.4, 5.5 e 5.6, e tomando o limite $M \to \infty$, estamos aptos a escrever uma expressão para a energia livre de Helmholtz, que depende da coordenação da rede, de uma temperatura adimensional T/J, e dos parâmetros ρ^x e ρ^y. Assim temos

$$\frac{\mathcal{Z}_M}{(\mathcal{Z}_{M-1})^{q-1}} = e^{\frac{-3q\beta J}{4}}[r+\rho^x_{M-1}+\rho^y_{M-1}]^{q(q-1)} \times \\ \frac{[r+\rho^x_M+\rho^y_M]^q+[r\rho^x_M+1+\rho^y_M]^q+[r\rho^y_M+\rho^x_M+1]^q}{[[r+\rho^x_{M-1}+\rho^y_{M-1}]^q+[r\rho^x_{M-1}+1+\rho^y_{M-1}]^q+[r\rho^y_{M-1}+\rho^x_{M-1}+1]^q]^{q-1}} \quad (5.28)$$

No limite $M \to \infty$, temos $\rho^x_M = \rho^x_{M-1} = \rho^x$ e $\rho^y_M = \rho^y_{m-1} = \rho^y$, em que ρ^x e ρ^y correspondem aos pontos fixos das relações de recorrência 5.7 e 5.8. Finalmente, escrevemos

$$f_b = -\frac{1}{2\beta J}\left\{\frac{-3q\beta J}{4} + q(q-1)\ln[r+\rho^x+\rho^y] - (q-2)\ln\{[r+\rho^x+\rho^y]^q \right. \\ \left. + [r\rho^x+1+\rho^y]^q + [r\rho^y+\rho^x+1]^q\}\right\}, \quad (5.29)$$

lembrando que $r = \exp(9\beta J/4)$.

De posse de uma relação para a energia livre, podemos identificar a linha de transição de fase de primeira ordem entre as estruturas isotrópica e nemática uniaxial. Na figura 5.5 apresentamos um gráfico para o parâmetro de ordem uniaxial S em termos da temperatura. A linha tracejada corresponde à coexistência das soluções ordenada ($S \neq 0$) e desordenada ($S = 0$).

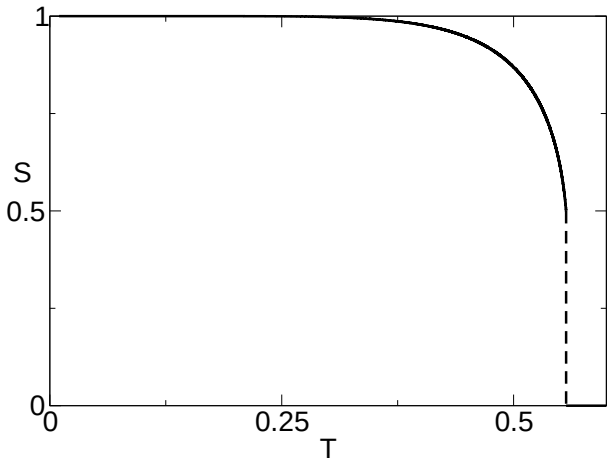

Figura 5.5: Gráfico do parâmetro de ordem uniaxial contra a temperatura ($1/T = \beta Jq$) para o modelo MSZ em uma rede de Bethe de coordenação $q = 3$. A linha vertical tracejada indica o salto do parâmetro de ordem durante a transição de fases de primeira ordem.

5.3 Mistura binária de moléculas na forma de discos e cilindros

Com os desenvolvimentos apresentados na seção precedente, estamos aptos a estudar a mistura binária de discos e cilindros (figura 5.1). Como já discutido, a fim de modelar uma eventual fase nemática biaxial, a interação entre discos e cilindros deve favorecer localmente arranjos tais que esses objetos estejam ortogonais entre si (ver a figura 5.6). Consideramos o modelo de interações simétricas para a mistura binária de discos e cilindros definido no capítulo anterior, o modelo de (Henriques e Henriques, 1997), que é a maneira mais simples para uma energia de interação com essas características. O hamiltoniano do modelo é dado por

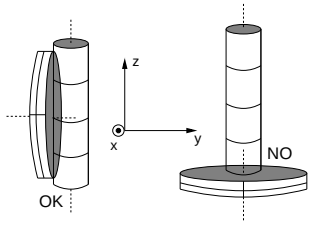

Figura 5.6: Orientações relativas que devem (esquerda) e que não devem (direita) ser favorecidas em um modelo que pretende descrever uma fase biaxial.

$$\mathcal{H}\{\lambda_i\} = -J \sum_{(i,j)} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} \lambda_i S_i^{\mu\nu} \lambda_j S_j^{\mu\nu}, \tag{5.30}$$

onde as variáveis λ_i distinguem agregados moleculares na forma de discos ($\lambda_i = -1$) ou de cilindros ($\lambda_i = +1$). Para uma formulação em que as variáveis de forma se termalizam juntamente com as variáveis de orientação (formulação *annealed*) temos a função canônica de partição

$$Z(T, N_b, N) = \sum_{\{\lambda_i\}}{}' \sum_{\{\vec{n}_i\}} \exp\left\{ \beta J \sum_{(i,j)} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} \lambda_i \lambda_j S_i^{\mu\nu} S_j^{\mu\nu} \right\}. \tag{5.31}$$

A soma sobre o conjunto de variáveis $\{\lambda_i\}$ é restrita pelas concentrações fixas das partículas de tipos diferentes,

$$N_b - N_d = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i, \quad N_d = N - N_b, \tag{5.32}$$

onde N_b (N_d) é o número de agregados moleculares na forma de bastões (discos) e N é o número total de moléculas. Com essas restrições, é interessante introduzir um potencial químico μ e obter as propriedades termodinâmicas do modelo através do *ensemble* grande-canônico,

$$\Xi = \sum_{N_b=0}^{N} \exp(\beta\mu N_b) Z(T, N_b, N) = \sum_{\{\lambda_i\}} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} \exp[-\beta \mathcal{H}_{eff}], \tag{5.33}$$

onde as somas não mais apresentam restrições e o hamiltoniano efetivo é dado por

$$\mathcal{H}_{eff} = -\frac{\mu}{2}\sum_{i=1}^{N}(\lambda_i + 1) - J\sum_{(i,j)}\sum_{\mu,\nu=x,y,z}\lambda_i\lambda_j S_i^{\mu\nu}S_j^{\mu\nu}. \tag{5.34}$$

Seguindo as linhas gerais da seção anterior, cada sítio de uma árvore de Cayley de coordenação q com n camadas poderá ter agora 6 estados: cada sítio terá um bastão ou um disco os quais terão seus eixos de simetria orientados segundo as três direções perpendiculares cartesianas [figura de abertura do capítulo (fig. 5.1)]. Esses seis estados definem um conjunto de seis grandes funções de partição parciais, $\Xi_n^{b,x}$, $\Xi_n^{b,y}$, $\Xi_n^{b,z}$, $\Xi_n^{d,x}$, $\Xi_n^{d,y}$, $\Xi_n^{d,z}$. A notação empregada é tal que $\Xi_n^{d,y}$ representa a grande função de partição parcial de toda uma árvore de Cayley com n camadas e coordenação q, tal que o sítio central acomoda um disco orientado segundo a direção y, $\vec{n}_i = \pm(0,1,0)$. De forma equivalente às equações 5.5, podemos escrever as relações

$$\begin{aligned}
\Xi_n^{b,x} &= e^{\beta\mu}\left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{b,x} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{b,y} + \mathcal{Q}_n^{b,z}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{d,x} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{d,y} + \mathcal{Q}_n^{d,z})\right]^q, \\
\Xi_n^{b,y} &= e^{\beta\mu}\left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{b,y} + e^{-\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{b,z} + \mathcal{Q}_n^{b,x}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{d,y} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{d,z} + \mathcal{Q}_n^{d,x})\right]^q, \\
\Xi_n^{b,z} &= e^{\beta\mu}\left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{b,z} + e^{-\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{b,x} + \mathcal{Q}_n^{b,y}) + e^{-\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{d,z} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{d,x} + \mathcal{Q}_n^{d,y})\right]^q, \\
\Xi_n^{d,x} &= \left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{d,x} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{d,y} + \mathcal{Q}_n^{d,z}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{b,x} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{b,y} + \mathcal{Q}_n^{b,z})\right]^q, \\
\Xi_n^{d,y} &= \left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{d,y} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{d,z} + \mathcal{Q}_n^{d,x}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{b,y} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{b,z} + \mathcal{Q}_n^{b,x})\right]^q, \\
\Xi_n^{d,z} &= \left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{d,z} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{d,x} + \mathcal{Q}_n^{d,y}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_n^{b,z} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_n^{b,x} + \mathcal{Q}_n^{b,y})\right]^q,
\end{aligned} \tag{5.35}$$

onde $\mathcal{Q}_n^{d,x}$ é a grande função de partição parcial de um ramo com n camadas, tal que o sítio mais interno desse ramo possui um disco com eixo de simetria paralelo à direção x. A grande função de partição total é dada por

$$\Xi_n = \Xi_n^{b,x} + \Xi_n^{b,y} + \Xi_n^{b,z} + \Xi_n^{d,x} + \Xi_n^{d,y} + \Xi_n^{d,z}. \tag{5.36}$$

Devido à estrutura recorrente dos ramos, podemos construir relações de recorrência para as grandes funções parciais de partição, que basicamente são dadas pelas relações anteriores 5.35 com $q \to q-1$,

$$
\begin{aligned}
\mathcal{Q}_n^{b,x} &= e^{\beta\mu}\left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{b,x} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{b,y}+\mathcal{Q}_{n-1}^{b,z}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{d,x} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{d,y}+\mathcal{Q}_{n-1}^{d,z})\right]^{q-1},\\
\mathcal{Q}_n^{b,y} &= e^{\beta\mu}\left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{b,y} + e^{-\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{b,z}+\mathcal{Q}_{n-1}^{b,x}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{d,y} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{d,z}+\mathcal{Q}_{n-1}^{d,x})\right]^{q-1},\\
\mathcal{Q}_n^{b,z} &= e^{\beta\mu}\left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{b,z} + e^{-\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{b,x}+\mathcal{Q}_{n-1}^{b,y}) + e^{-\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{d,z} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{d,x}+\mathcal{Q}_{n-1}^{d,y})\right]^{q-1},\\
\mathcal{Q}_n^{d,x} &= \left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{d,x} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{d,y}+\mathcal{Q}_{n-1}^{d,z}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{b,x} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{b,y}+\mathcal{Q}_{n-1}^{b,z})\right]^{q-1},\\
\mathcal{Q}_n^{d,y} &= \left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{d,y} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{d,z}+\mathcal{Q}_{n-1}^{d,x}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{b,y} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{b,z}+\mathcal{Q}_{n-1}^{b,x})\right]^{q-1},\\
\mathcal{Q}_n^{d,z} &= \left[e^{\frac{3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{d,z} + e^{\frac{-3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{d,x}+\mathcal{Q}_{n-1}^{d,y}) + e^{\frac{-3\beta A}{2}}\mathcal{Q}_{n-1}^{b,z} + e^{\frac{3\beta A}{4}}(\mathcal{Q}_{n-1}^{b,x}+\mathcal{Q}_{n-1}^{b,y})\right]^{q-1}.
\end{aligned}
\tag{5.37}
$$

De forma equivalente aos cálculos da primeira seção, é interessante definir variáveis $\rho_n^{b,x}$, por exemplo, associadas à concentração relativa de agregados moleculares de um certo tipo, orientados segundo uma dada direção. Assim temos as razões

$$
\begin{aligned}
\rho_n^{b,x} = \frac{\mathcal{Q}_n^{b,x}}{\mathcal{Q}_n^{b,z}} = g_{b,x}, \qquad \rho_n^{b,y} = \frac{\mathcal{Q}_n^{b,y}}{\mathcal{Q}_n^{b,z}} = g_{b,y}, \quad \rho_n^{d,x} = \frac{\mathcal{Q}_n^{d,x}}{\mathcal{Q}_n^{b,z}} = g_{d,x},\\
\rho_n^{d,y} = \frac{\mathcal{Q}_n^{d,y}}{\mathcal{Q}_n^{b,z}} = g_{d,y}, \qquad \rho_n^{d,z} = \frac{\mathcal{Q}_n^{d,z}}{\mathcal{Q}_n^{b,z}} = g_{d,z},
\end{aligned}
\tag{5.38}
$$

com $g \equiv g(\rho_{n-1}^{b,x}, \rho_{n-1}^{b,y}, \rho_{n-1}^{d,x}, \rho_{n-1}^{d,y}, \rho_{n-1}^{d,z})$.

O parâmetro de ordem apropriado a essa mistura de discos e cilindros é dado por

$$
\begin{aligned}
Q^{\mu\nu} &= \left\langle \frac{1}{N}\sum_i \lambda_i S_i^{\mu\nu} \right\rangle,\\
&= \frac{3}{2}\left\langle \frac{1}{N}\sum_i \lambda_i n_i^{\mu} n_i^{\nu} \right\rangle - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}\left\langle \frac{1}{N}\sum_i \lambda_i \right\rangle,
\end{aligned}
\tag{5.39}
$$

onde $\langle\cdots\rangle$ indica médias térmicas no *ensemble* grande-canônico. Notemos que o fator $\langle(\sum_i \lambda_i)/N\rangle$ nos dá a diferença entre as concentrações de discos e bastões. Dessa maneira é natural estabelecer a correspondência

$$
\left\langle \frac{1}{N}\sum_i \lambda_i \right\rangle \to \lim_{n\to\infty} \frac{1}{\Xi_n} \sum_{\nu=x,y,z} [\Xi_n^{b,\nu} - \Xi_n^{d,\nu}]. \tag{5.40}
$$

Reconhecemos a razão $\Xi_n^{b,z}/\Xi_n$ como a densidade de bastões orientados segundo a direção z. Por outro lado, os termos da forma $\langle(\sum_i \lambda_i (n_i^{\mu})^2)/N\rangle$ nos dão a diferença entre as concentrações de bastões e discos ao longo da direção μ. Assim temos

$$
\left\langle \frac{1}{N}\sum_i \lambda_i (n_i^{\mu})^2 \right\rangle \to \lim_{n\to\infty} \frac{\Xi_n^{b,\mu} - \Xi_n^{d,\mu}}{\Xi_n}. \tag{5.41}
$$

As componentes da diagonal principal do parâmetro de ordem tensorial (as demais são nulas em virtude da escolha de Zwanzig) são dadas por

$$Q_n^{\mu\mu} = -\frac{1}{2\Xi_n} \sum_{\nu=x,y,z} (\Xi_n^{b,\nu} - \Xi_n^{d,\nu}) + \frac{3}{2} \frac{\Xi_n^{b,\mu} - \Xi_n^{d,\mu}}{\Xi_n}, \tag{5.42}$$

valendo a propriedade do traço nulo, $\sum_\mu Q_n^{\mu\mu} = 0$. Novamente podemos definir os parâmetros S ($S_n = Q_n^{zz}$) e η ($\eta_n = Q_n^{yy} - Q_n^{xx}$) para fazer a distinção entre as fases nemática uniaxial e nemática biaxial. Optamos por escrever apenas a relação para o parâmetro de ordem da fase nemática uniaxial,

$$S_n = \frac{2(1 - g_{d,z}^{\frac{q}{q-1}}) - (g_{b,y}^{\frac{q}{q-1}} - g_{d,y}^{\frac{q}{q-1}}) - (g_{b,x}^{\frac{q}{q-1}} - g_{d,x}^{\frac{q}{q-1}})}{2[1 + g_{b,x}^{\frac{q}{q-1}} + g_{b,y}^{\frac{q}{q-1}} + g_{d,x}^{\frac{q}{q-1}} + g_{d,y}^{\frac{q}{q-1}} + g_{d,z}^{\frac{q}{q-1}}]}, \tag{5.43}$$

em que agora as funções g são dependentes das variáveis ρ de sítios na geração n.

As relações 5.38 definem um problema de mapeamento de 5 dimensões que é análogo ao da seção anterior (ver as equações 5.7 e 5.8). Uma análise de estabilidade dos pontos fixos desse problema de mapeamento deve ser realizada através dos auto-valores de uma matriz 5×5 análoga à matriz 5.18.

Dependendo dos valores de temperatura e potencial químico, para essa mistura de discos e cilindros em uma rede de coordenação q (particularmente $q = 3$), uma análise numérica cuidadosa indica a existência de pontos fixos associados a uma fase nemática biaxial ($S \neq 0$ e $\eta \neq 0$), duas fases nemáticas uniaxiais ($S \neq 0$ e $\eta = 0$), uma das quais com $S > 0$ indicando um excesso de bastões e outra com $S < 0$, indicando predominância de discos, além de, é claro, pontos fixos associados a uma fase isotrópica ($S = \eta = 0$). No diagrama do potencial químico contra a temperatura apresentado na figura 5.7, temos as regiões de estabilidade das fases do sistema. Note que a baixas temperaturas aparece uma grande região em que os pontos fixos correspondentes às duas fases nemáticas uniaxiais são estáveis. Por outro lado, o ponto fixo associado à fase nemática biaxial se mostra dinamicamente instável.

A existência de regiões comuns de estabilidade dinâmica de pontos fixos associados a fases físicas diferentes torna necessária uma análise da energia livre desse sistema a fim de localizar a fronteira de coexistência (transição de fase de primeira ordem). Novamente

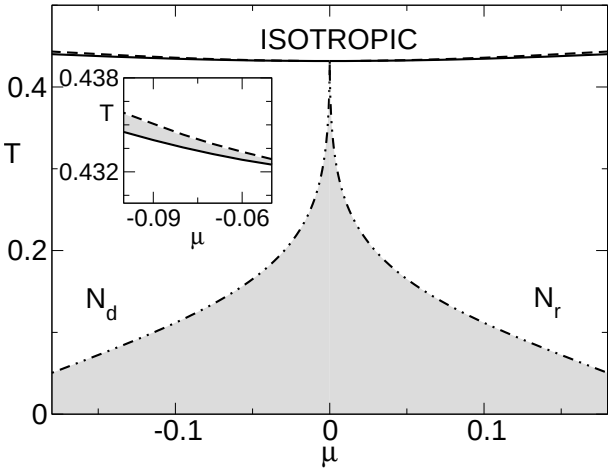

Figura 5.7: Linhas de estabilidade no plano $T \times \mu$ para uma mistura de partículas na forma de discos e cilindros em uma árvore de Cayley de coordenação $q = 3$. Acima da linha contínua a fase isotrópica é dinamicamente estável; abaixo da linha tracejada alguma das fases nemáticas uniaxiais é dinamicamente estável; entre as duas linhas pontilhadas-tracejadas as duas fases nemáticas uniaxiais são dinamicamente estáveis. A fase nemática biaxial se mostra sempre dinamicamente instável.

recorremos ao método de Gujrati para escrever a energia livre na rede de Bethe, sem as anomalias da superfície da árvore de Cayley. Adotando o mesmo raciocínio da seção anterior, escrevemos a energia livre da mistura,

$$f_b^{mix} \equiv f_b^{mix}(q, T/J, \mu; \rho^{b,x}, \rho^{b,y}, \rho^{d,x}, \rho^{d,y}, \rho^{d,z}). \tag{5.44}$$

Aqui não escreveremos explicitamente a relação para a energia livre de Helmholtz, por se tratar de uma expressão grande e que é totalmente equivalente, com a adição dos graus de liberdade de forma, à expressão 5.29.

Uma análise numérica cuidadosa permite encontrar os pontos fixos das relações 5.38, e comparar as energias livres das fases termodinâmicas, culminando na construção do diagrama de fases da mistura de agregados moleculares na forma de bastões e discos dispostos em uma árvore de Cayley de coordenação $q = 3$ (figura 5.8). A altas temperaturas existe uma fase isotrópica (*ISOTROPIC*) ($S = \eta = 0$). Duas fases nemáticas uniaxiais aparecem para baixas temperaturas: N_r, com $S > 0$ e $\eta = 0$, e um excesso de bastões; e N_d, com $S < 0$ e $\eta = 0$, e um excesso de discos. No que concerne aos pontos fixos associados a uma eventual fase biaxial, nessa formulação termalizada do modelo MSZ (em que o tempo de relaxação das variáveis desordenadas de forma é da mesma ordem

de grandeza do tempo de relaxação das variáveis desordenadas de orientação), além de serem dinamicamente instáveis (figura 5.7), eles também apresentam energia livre maior que a das soluções nemáticas uniaxiais nas mesmas condições de temperatura e potencial químico. Dessa forma a fase nemática biaxial também é termodinamicamente instável e não aceitável para um modelo termalizado formulado em uma árvore com coordenação $q \geqslant 3$. Naturalmente, quando realizamos o limite de coordenação infinita ($J \to 0$, com Jq fixo), recuperamos todos os resultados da formulação de campo médio.

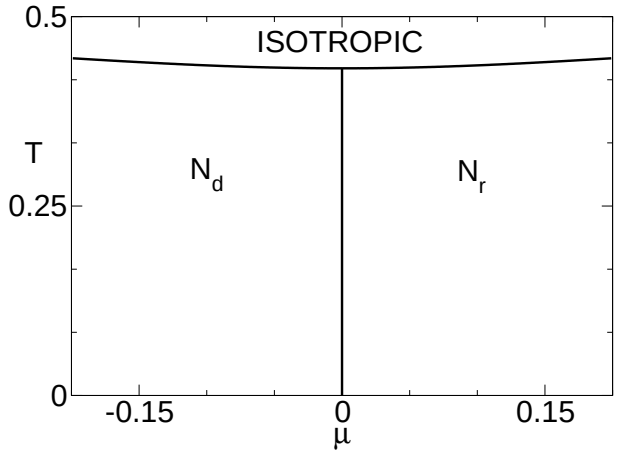

Figura 5.8: Diagrama de fases em termos da temperatura e do potencial químico de um modelo MSZ para uma mistura de discos e cilindros em uma rede de Bethe de coordenação $q = 3$. No diagrama indicamos a fase isotrópica (*ISOTROPIC*) e duas fases nemáticas uniaxiais (N_r e N_d) que por sua vez são separadas por linhas de transição de primeira ordem.

A fim de dar ainda mais confiança a essa análise na rede de Bethe e ao método de Gujrati, na figura 5.9 apresentamos as linhas de limite de estabilidade dinâmica das fases isotrópica e nemática uniaxial, como também a linha de transição de primeira ordem que de fato separa as fases. Como esperado, a linha de transição está localizada na região compartilhada de estabilidade. O ponto ao longo da linha $\mu = 0$ comum às duas linhas de estabilidade é conhecido como ponto de Landau. Já que numa transição de fases de segunda ordem as linhas de estabilidade coincidem, percebemos que o ponto de Landau é o único ponto do diagrama de fases onde a transição nemática-isotrópica é de segunda ordem (de Gennes e Prost, 1983).

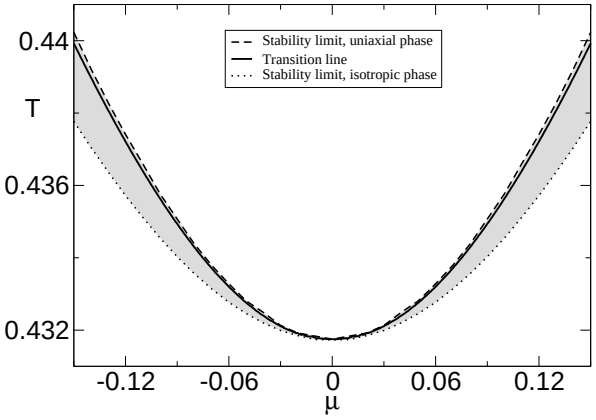

Figura 5.9: Diagrama de fases apresentando a linha de transição de primeira ordem entre as fases nemática e isotrópica e as duas linhas que indicam o limite de estabilidade dinâmica dessas duas fases. Como esperado, a linha de transição ocorre dentro da região hachurada, onde as duas soluções são dinamicamente estáveis.

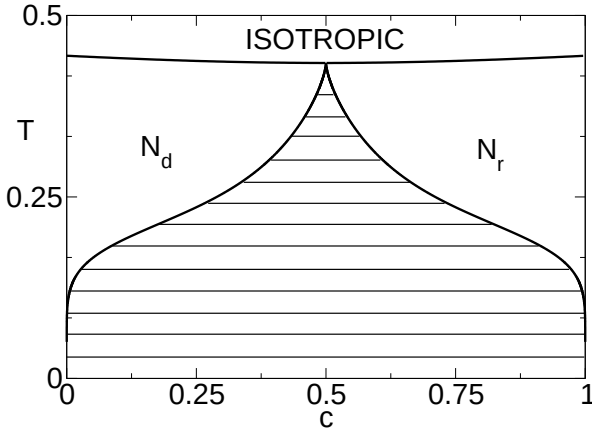

Figura 5.10: Diagrama de fases da concentração pela temperatura de uma mistura de agregados moleculares na forma de discos e cilindros em uma rede de Bethe de coordenação $q = 3$. As linhas de conjugação (*tie lines*) indicam coexistência da fase nemática uniaxial rica em bastões (N_r) com a fase nemática uniaxial rica em discos (N_d).

Do ponto de vista experimental, um diagrama que envolve a concentração das partículas contra a temperatura é mais interessante do que em termos do potencial químico. Assim, notando que $c = -(\partial f_b)/(\partial \mu)$, em que c é a concentração de bastões, realizamos uma transformada de Legendre para eliminar o potencial químico. Na figura 5.10, esse diagrama $T \times c$ é apresentado. Nesse caso surgem as características linhas de conjugação (*tie lines*) entre as fases nemáticas coexistentes. As regiões de coexistência entre as fases isotrópica e nemática uniaxial são muito estreitas para serem desenhadas nessa escala. O ponto de Landau nesse contexto agora se localiza sobre a linha de transição, com $c = 1/2$.

Capítulo 6

Considerações finais

Os principais resultados desta tese foram obtidos tendo como base o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig (MSZ) que é suficientemente simples para permitir muitos desdobramentos. Além disso, a abordagem nesta tese possibilita um contato entre os tratamentos dos sistemas desordenados e a mecânica estatística dos nemáticos.

Nossa principal motivação durante esse período de doutoramento foi a busca pela fase nemática biaxial em misturas de moléculas uniaxiais. Sob a luz de vários trabalhos teóricos com resultados controversos e de alguns resultados experimentais que indicam a real possibilidade de observação da fase nemática biaxial, é que foi desenvolvida nossa análise estatística. O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig desordenado possui dois conjuntos de graus de liberdade, os graus de liberdade orientacionais e os graus de liberdade desordenados de forma. Através de uma investigação focada no papel dos tempos de relaxação das variáveis desordenadas de forma, mostramos que para uma formulação onde as formas moleculares estão fixas existe uma fase nemática biaxial estável, mas para uma formulação com partículas que podem termalizar a fase nemática biaxial não se realiza. Além disso, através de uma interessante formulação de "duas temperaturas", fomos capazes de mostrar que um pequeno desvio do caso completamente termalizado já é capaz de estabilizar a fase biaxial.

Essa possível mudança na topologia do diagrama de fases de modelos estatísticos desordenados quando suas variáveis desordenadas são "lentas" ou "rápidas" também foi demonstrada para o caso mais convencional do modelo de Ising. Esse modelo para uma mistura binária de magnetos na rede pode ser utilizado para descrever um sólido,

quando o tempo de relaxação das variáveis de forma for muito maior que o tempo de relaxação das variáveis de spin, mas também pode ser utilizado para descrever um "ferro-fluido de Ising" quando as variáveis de forma forem do tipo *annealed*. O estudo desse modelo nos garantiu traquejo para lidarmos com o problema mais envolvido das misturas de moléculas prolatas e oblatas.

Para investigar a robustez das nossas conclusões, formulamos o modelo MSZ para uma mistura binária de discos e cilindros em uma árvore de Cayley. Os cálculos necessários nesse estágio exigiram uma grande cautela, sobretudo no sentido de evitar as aberrações termodinâmicas que podem surgir devido ao grande número de sítios superficiais de um grafo de Cayley. Pela necessidade de uma expressão para a energia livre que permita localizar a transição de fases de primeira ordem (nemática-isotrópica), fizemos uso de um engenhoso esquema proposto por P. Gujrati que elimina qualquer contribuição indesejada da superfície do grafo. Utilizando o formalismo grande-canônico, adequado aos líquidos, obtivemos relações de recorrência para os parâmetros de ordem do sistema. Ao analisar a estabilidade dinâmica linear das soluções das equações de recorrência encontramos grandes regiões de estabilidade simultânea de duas fases nemáticas uniaxiais, mas não observamos nenhuma região em que as soluções referentes à fase nemática biaxial são estáveis. Dessa forma mostramos a concordância completa com os resultados de campo médio, havendo uma linha de transição de primeira ordem entre duas fases nemáticas uniaxiais num diagrama $T \times \mu$.

Por fim, é necessário dizer que ainda há muito trabalho a ser realizado. Já demos início a um estudo do modelo de Maier-Saupe-Zwanzig desordenado na versão *annealed* através de simulações computacionais, mas devido ao seu estágio primitivo não achamos conveniente incluir aqui o relato dessas investigações. Em um contexto mais geral de nosso modelo para a mistura de moléculas nemáticas, estamos convencidos de que uma escolha particular das energias de interação entre discos e cilindros, traduzidas pelos parâmetros J, K, L, pode estabilizar a fase nemática biaxial, mesmo em uma formulação com completa termalização. Todo o trabalho analítico referente ao modelo mais geral para as misturas já foi realizado, restando agora uma análise numérica das equações a fim de construir os diagramas de fase.

Apêndice A

Relação entre os invariantes do parâmetro de ordem

Nesse apêndice mostraremos de forma resumida que, dada uma matriz 3×3 simétrica $\mathbf{Q}$, qualquer invariante rotacional do tipo $I_n = Tr\mathbf{Q}^n$, com $n \geqslant 4$, pode ser expresso em termos de polinômios cujos elementos são combinações da forma $I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3}$ com $N_1 + 2N_2 + 3N_3 = n$ e $n, N_1, N_2, N_3 \in \mathbb{N}$. Para um tratamento mais completo ver o apêndice A do trabalho de (Gramsbergen et al., 1986).

Em nossas expansões para o funcional energia livre surgem termos do tipo $I_2 = Tr(\mathbf{Q}^2)$, $I_3 = Tr(\mathbf{Q}^3)$, $I_4 = Tr(\mathbf{Q}^4)$, $I_5 = Tr(\mathbf{Q}^5)$, e $I_6 = Tr(\mathbf{Q}^6)$. Contudo, quando usamos a parametrização clássica em termos dos parâmetros de ordem uniaxial (S) e biaxial (η), apenas essas duas variáveis determinam as fases do sistema nas proximidades da transição. Dessa forma passa a ser evidente que deve haver uma relação entre os invariantes I_2, I_3, $I_4 \cdots$ de forma que apenas dois sejam independentes.

Por ser uma matriz simétrica $\mathbf{Q}$ pode ser escrita em uma forma diagonal

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}. \tag{A.1}$$

Qualquer produto na forma, $I_{m_1}^{n_1} I_{m_2}^{n_2} \cdots I_{m_k}^{n_k}$ é uma soma de termos na forma $\Lambda_{N_a,N_b,N_c} a^{N_a} b^{N_b} c^{N_c}$ com $N_a + N_b + N_c = N \equiv \sum_{i=1}^{k} n_i m_i$, com $N_a, N_b, N_c = 0, 1, 2, \cdots$. Qualquer invariante I_m não muda por permutações de a, b, c, implicando que termos

com permutações dos expoentes N_a, N_b, N_c têm o mesmo coeficiente. Por isso, nossa variável de trabalho será a soma das permutações que denotamos por P. Como exemplo, consideremos para $N = 4$, $P(a^3b) = a^3b + a^3c + b^3a + b^3c + c^3a + c^3b$, ou $P(a^2b^2) = a^2b^2 + a^2c^2 + b^2c^2$; ou ainda, para $N = 3$, $P(a^2b) = a^2b + a^2c + b^2a + b^2c + c^2a + c^2c$. Fica explícito que a combinação de termos como $I_{m_1}^{n_1} I_{m_2}^{n_2} \cdots$, da mesma ordem N, pode ser escrita como a soma de termos do tipo $\Lambda_{N_a N_b N_b} P(a^{N_a}, b^{N_b}, c^{N_c})$ com $N_a \geqslant N_b \geqslant N_c$.

Nosso objetivo é utilizar a discussão acima para escrever invariantes na forma $I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3}$ em termos da soma de permutações. Consideremos as possíveis combinações de $I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3}$ de ordem $N = N_1 + 2N_2 + 3N_3 = 4$,

$$\begin{aligned} I_1^4 = (a+b+c)^4 &= (a^4+b^4+c^4) + 4(a^3b + a^3c + b^3a + b^3c + c^3a + c^3b) \\ &+ 6(a^2b^2 + a^2c^2 + b^2c^2) + 12(a^2bc + ab^2c + abc^2) \\ &= P(a^4) + 4P(a^3b) + 6P(a^2b^2) + 12P(a^2bc), \end{aligned} \tag{A.2}$$

$$I_1^2 I_2 = (a+b+c)^2(a^2+b^2+c^2) = P(a^4) + 2P(a^3b) + 2P(a^2b^2) + 2P(a^2bc), \tag{A.3}$$

$$I_1 I_3 = (a+b+b)(a^3+b^3+c^3) = P(a^4) + 1P(a^3b) + 0P(a^2b^2) + 0P(a^2bc), \tag{A.4}$$

$$I_2^2 = (a^2+b^2+c^2)^2 = P(a^4) + 0P(a^3b) + 2P(a^2b^2) + 0P(a^2bc). \tag{A.5}$$

Para todos os termos $I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3}$ temos a condição $(1 \cdot N_1) + (2 \cdot N_2) + (3 \cdot N_3) = 4$. Em uma forma matricial, temos

$$\begin{pmatrix} I_1^4 \\ I_1^2 I_2 \\ I_1 I_3 \\ I_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 4 & 6 & 12 \\ 1 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(a^4) \\ P(a^3b) \\ P(a^2b^2) \\ P(a^2bc) \end{pmatrix}. \tag{A.6}$$

Calculando a inversa dessa matriz temos a soma das permutações P em termos dos produtos dos invariantes I_1, I_2 e I_3. Por outro lado temos que $P(a^4) = a^4 + b^4 + c^4 = I_4$. Assim,

$$P(a^4) = I_4 = \frac{1}{6} I_1^4 - I_1^2 I_2 + \frac{4}{3} I_1 I_3 + \frac{1}{2} I_2^2, \tag{A.7}$$

mas, como no caso dos cristais líquidos, o traço do parâmetro de ordem é nulo, $I_1 = 0$. Obtemos

$$I_4 = \frac{1}{2} I_2^2. \tag{A.8}$$

De forma análoga podemos mostrar que

$$I_5 = \frac{5}{6} I_2 I_3 \quad \text{e} \quad I_6 = \frac{1}{4} I_2^3 + \frac{1}{3} I_3^2. \tag{A.9}$$

Apêndice B

A "volta" ao *ensemble* canônico

A grande função de partição é dada por

$$\Xi = \Xi(\beta, z) = \sum_{N=0}^{V} z^N Z(\beta, N), \tag{B.1}$$

em que $z = \exp(\beta\mu)$ é a fugacidade. Se considerarmos $z \in \mathcal{C}$, Ξ pode ser expressa como uma série do tipo Laurent, em que $Z(\beta, N)$ é o N-ésimo coeficiente. Dessa forma é possível escrever

$$\oint_\Gamma \Xi(\beta, z) z^{-N'} dz = \oint_\Gamma z^{-N'} dz \sum_{N=0}^{V} z^N Z(\beta, N) = I, \tag{B.2}$$

em que Γ é o círculo unitário em torno da origem do plano complexo.

Então

$$\begin{aligned} I &= \oint_\Gamma z^{-N'} dz \{ Z(\beta, 0) + zZ(\beta, 1) + z^2 Z(\beta, 2) + z^{N'-1} Z(\beta, N'-1) \cdots \\ &+ z^{N'} Z(\beta, N') + z^{N'+1} Z(\beta, N'+1) + \cdots + z^V Z(\beta, V) \} \qquad \text{(B.3)} \\ &= \oint dz \Bigg\{ \frac{Z(\beta, 0)}{z^{N'}} + \frac{Z(\beta, 1)}{z^{N'-1}} + \cdots \\ &+ \frac{Z(\beta, N'-1)}{z} + Z(\beta, N') + zZ(\beta, N'+1) + \cdots + z^{V-N'} Z(\beta, V) \Bigg\}. \qquad \text{(B.4)} \end{aligned}$$

Agora a integral pode ser calculada termo a termo através do teorema dos resíduos.

Os termos que apresentam pólo em $z = 0$ com ordem entre 2 e N' possuirão integrais identicamente nulas, pois, pelo teorema dos resíduos temos

$$2\pi i \mathrm{Res} f(a) = \oint_\Gamma dz f(z) = \frac{1}{(m-1)!} \lim_{z \to a} \left\{ \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} [(z-a)^m f(z)] \right\}. \tag{B.5}$$

Como Z não depende da fugacidade, $dZ/dz = 0$ para qualquer ordem.

Os termos que não apresentam singularidades dentro do contorno escolhido também não contribuem para o cálculo da integral I. Assim, o único termo que contribuirá para o cálculo de I é dado por

$$I = \oint_\Gamma \frac{Z(\beta, N'-1)}{z} = 2\pi i \mathrm{Res} f(z=0) = 2\pi i \lim_{z\to 0}(z-0)\frac{Z(\beta, N'-1)}{z} = 2\pi i Z(\beta, N'-1). \tag{B.6}$$

Finalmente,

$$2\pi i Z(\beta, N'-1) = \oint_\Gamma \Xi(\beta, z) z^{-N'} dz. \tag{B.7}$$

Fazendo $N'-1 = N$, obtemos

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{2\pi i}\oint_\Gamma \frac{\Xi(\beta, z)}{z^{N+1}} dz. \tag{B.8}$$

A particularização para a reta real pode ser feita sem problemas.

Apêndice C

Soluções binárias e ternárias concentradas

De forma sucinta, nesse apêndice apresentamos um modelo para uma mistura binária concentrada na rede. Utilizamos técnicas modernas de física estatística que em geral não são encontradas nos textos clássicos de físico-química em que esses sistemas são estudados [ver, por exemplo, (Hill, 1986) e (Dill e Bromberg, 2003)]. O objetivo dessa exposição é fundamental às abordagens apresentadas nos capítulos 3 e 4 para as misturas binárias de magnetos e de moléculas nemáticas, mostrando a origem dos hamiltonianos utilizados nessa tese.

Consideremos uma rede com N sítios completamente ocupada por partículas de dois tipos, A e B, cada um dos sítios podendo acomodar uma única partícula. Assim, é evidente que $N_A + N_B = N$, sendo N_A (N_B) o número de partículas do tipo A (B). Nosso estudo visa uma situação muito simples onde as moléculas são esfericamente simétricas, não há nenhum tipo de reação química e também nenhum outro tipo de grau de liberdade interno. Com essa abordagem visamos descrever a possibilidade de miscibilidade entre as duas espécies. Além de uma dependência entrópica, também supomos que a existência de energias de interação u entre pares de partículas situadas em sítios

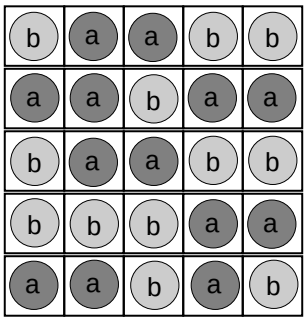

Figura C.1: Exemplo de uma mistura binária concentrada na rede.

vizinhos mais próximos seja outro fator limitante para a miscibilidade.

Nessa mistura há três tipos de pares de primeiros vizinhos, AA, BB e AB, com energias de interação u_{AA}, u_{BB} e u_{AB}, respectivamente. Essas interações devem ser função da distância entre as partículas, é comum usar um potencial de Lennard-Jones, e da temperatura. Em nosso tratamento supomos uma rede regular, isto é, com a mesma distância entre duas partículas vizinhas qualquer que seja o par, e também consideramos que as energias de interação não dependem da temperatura. Podemos, então, fazer, $u_{AA} = w_{AA}$, $u_{BB} = w_{BB}$ e $u_{AB} = w_{AB}$, que são constantes. Na verdade, devido à generalidade do modelo, não nos preocuparemos com a natureza nem com a origem microscópica dessas energias de interação. A energia total da mistura é dada por

$$U = N_{AA}w_{AA} + N_{BB}w_{BB} + N_{AB}w_{AB}, \tag{C.1}$$

onde N_{AA}, N_{BB} e N_{AB} são os números de pares de primeiros vizinhos compostos por duas partículas do tipo A, ou duas do tipo B ou por uma partícula do tipo A e outra do tipo B, respectivamente.

Para uma formulação do problema em linguagem mais moderna de mecânica estatística, associamos a cada sítio i da rede uma variável λ_i que pode ser $+1$, quando o sítio i acomodar uma partícula da espécie A, ou -1, quando o sítio i acomodar uma partícula da espécie B. Essa abordagem permite uma conexão direta com o modelo de Ising. Nesse sentido, vamos escrever a interação ε_{ij} entre dois sítios vizinhos da rede,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= \frac{w_{AA}}{4}(1+\lambda_i)(1+\lambda_j) + \frac{w_{BB}}{4}(1-\lambda_i)(1-\lambda_j) \\ &+ \frac{w_{AB}}{4}[(1+\lambda_i)(1-\lambda_j) + (1-\lambda_i)(1+\lambda_j)]. \end{aligned} \tag{C.2}$$

Se os sítios vizinhos acomodarem partículas do tipo A, temos $1-\lambda_i = 1-\lambda_j = 0$, e $\varepsilon_{ij} = w_{AA}$; se acomodarem duas partículas do tipo B, temos $1+\lambda_i = 1+\lambda_j = 0$, e $\varepsilon_{ij} = w_{BB}$; e se acomodarem uma partícula do tipo A e uma partícula do tipo B, temos $(1+\lambda_i)(1+\lambda_j) = (1-\lambda_i)(1-\lambda_j) = 0$, e assim $\varepsilon_{ij} = w_{AB}$. Considerando toda a rede é conveniente escrever

$$\mathcal{H} = -\sum_{(i,j)}[J\lambda_i\lambda_j + \frac{K}{2}(\lambda_i + \lambda_j) + L], \tag{C.3}$$

em que a soma deve ser feita sobre todos os pares de primeiros vizinhos da rede, e

$$\begin{aligned} J &= -(w_{AA} + w_{BB} - 2w_{AB})/4, \\ K &= -(w_{AA} - w_{BB})/2, \\ L &= -(w_{AA} + w_{BB} + 2w_{AB})/4. \end{aligned} \tag{C.4}$$

A partir desse hamiltoniano, temos a função canônica de partição,

$$Z(\beta, N_A - N_B, N) = \sum_{\{\lambda_i\}}{}' e^{\beta\mathcal{H}}. \tag{C.5}$$

Notemos que a soma sobre as possíveis configurações do sistema é restrita. Uma vez que a concentração de uma das espécies é dada, automaticamente a concentração da outra também está fixa. Assim devemos considerar somente configurações que respeitam o vínculo $N_A - N_B = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i$ e $N_A + N_B = N$. A maneira mais natural de lidar com essa soma restrita é migrar para um *ensemble* grande canônico, em que utilizamos um potencial químico (multiplicador de Lagrange) para controlar o número relativo de partículas. Esse potencial químico será eliminado quando novamente fixarmos a concentração de uma das espécies. Na verdade esse potencial químico μ se relaciona com os potenciais químicos das espécies A e B através da relação $\mu = (\mu_A - \mu_B)/2$ o que facilmente pode ser mostrado através de uma formulação tipo Bragg-Williams. A grande função de partição será dada por

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu, N) &= \sum_{N_A - N_B = -N}^{N} e^{\beta\mu(N_A - N_B)} Z(\beta, N_A - N_B, N), \\ &= \sum_{\{\lambda_i\}} \exp\left\{ \beta\mu \sum_i \lambda_i + \beta \sum_{(i,j)} [J\lambda_i\lambda_j + \frac{K}{2}(\lambda_i + \lambda_j) + L] \right\}. \end{aligned} \tag{C.6}$$

Agora podemos considerar qualquer configuração para as variáveis λ_i, fazendo um contato direto com o modelo de Ising.

A partir desse ponto consideramos a versão de Curie-Weiss desse modelo. Por serem conhecidos, omitimos os cálculos referentes à grande função de partição. Então temos

$$\Xi \sim e^{-\beta N \phi}, \tag{C.7}$$

onde ϕ é o funcional para o grande potencial termodinâmico por partícula,

$$\phi = \frac{J}{2}y^2 - \frac{L}{2} - \frac{1}{\beta} \ln\left\{ 2\cosh\left[\beta J y + \beta\left(\frac{K}{2} + \mu\right)\right]\right\}. \tag{C.8}$$

A conexão com a termodinâmica é feita através dos valores da variável y que minimizam o funcional ϕ. Assim devemos ter

$$\frac{d\phi}{dy} = 0 \rightarrow y = \tanh\left[\beta J y + \beta\left(\frac{K}{2} + \mu\right)\right], \tag{C.9}$$

com $(d^2\phi)/(dy^2) > 0$.

Notemos que a variável y nos dá a diferença entre as concentrações das espécies A (c_A) e B (c_B) da mistura,

$$c_A - c_B = \frac{N_A - N_B}{N} = y = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\lambda_i \right\rangle, \tag{C.10}$$

sendo $\langle\cdots\rangle$ é a média térmica.

Tendo calculado o funcional ϕ, que depende do potencial químico μ, podemos realizar a volta ao *ensemble* canônico e escrever uma expressão para o funcional energia livre de Helmholtz em termos de variáveis mais interessantes sob o ponto de vista experimental. Com o auxílio do teorema de Cauchy podemos obter a função canônica de partição, uma vez que Ξ é a função primitiva de Z (ver o apêndice B). Novamente, sem nos preocuparmos com o rigor matemático, temos

$$\begin{aligned} Z &\sim \int d\mu e^{-\beta\mu(N_A - N_B)}\Xi(\beta,\mu;y), \\ &\sim \int d\mu dy e^{-\beta N f}, \end{aligned} \tag{C.11}$$

sendo f o funcional energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = \mu(2c-1) + \frac{J}{2}y^2 - \frac{L}{2} - \frac{1}{\beta}\ln\left\{2\cosh\left[\beta J y + \beta\left(\frac{K}{2} + \mu\right)\right]\right\}. \tag{C.12}$$

Nessa relação, c corresponde à concentração de partículas A ($c = c_A = N_A/N$) e $c_B = 1-c$. Esse funcional deve ser minimizado com respeito às variáveis y e potencial químico. As equações de extremo são

$$y = \tanh\left[\beta J y + \beta\left(\frac{K}{2} + \mu\right)\right] \tag{C.13}$$

e

$$2c - 1 = \tanh\left[\beta J y + \beta\left(\frac{K}{2} + \mu\right)\right]. \tag{C.14}$$

Dessas duas equações temos

$$\mu = -J(2c-1) - \frac{K}{2} + \frac{1}{2\beta}\ln\left(\frac{c}{1-c}\right). \tag{C.15}$$

Substituindo essa relação na expressão para a energia livre f, temos

$$f = \underbrace{-2Jc^2 + (2J - K)c - \frac{J - K + L}{2}}_{f_{int}} + \underbrace{\frac{1}{\beta}[c \ln c + (1 - c)\ln(1 - c)]}_{f_{mix}}. \tag{C.16}$$

Nos livros de físico-química uma expressão muito parecida para f é encontrada para as misturas binárias na rede tratadas através da aproximação de campo médio de Bragg-Williams. É imediato mostrar a igualdade entre essas expressões para f por meio das relações C.4.

Para investigar a miscibilidade das espécies A e B da mistura devemos olhar para as duas partes de energia livre de Helmholtz da relação C.16: a parte entrópica (f_{mix}) e a parte energética (f_{int}).

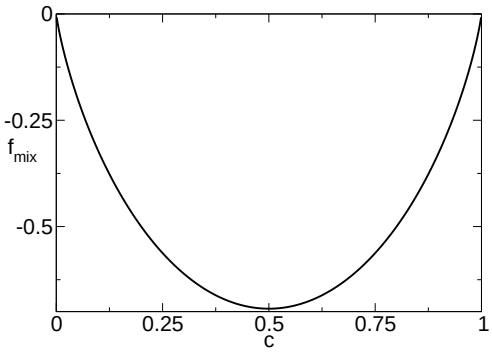

Figura C.2: Contribuição entrópica para a energia livre.

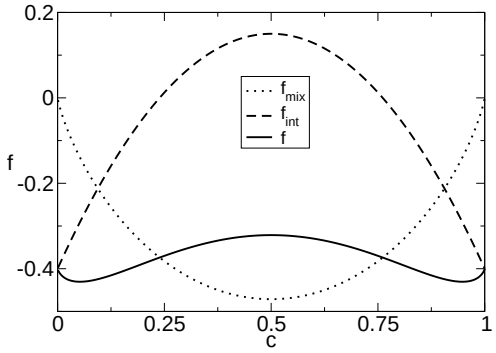

Figura C.3: Perfis de f, f_{int} e f_{mix} versus c, para uma baixa temperatura.

O comportamento da parte entrópica da energia livre pode ser verificado através da figura C.2. Notamos que f_{mix} é uma função côncava com mínimo em $c = 1/2$.

Por outro lado, f_{int} é uma função polinomial quadrática em c que pode ser côncava ou convexa de acordo com o sinal de J. Se $J < 0$, f_{int} será uma função côncava assim como f_{mix}. Isso significa que a formação de pares AB é mais favorável que a formação de pares AA ou BB, implicando miscibilidade. No caso de $J > 0$, f_{int} é uma função convexa em c e há conflito com a convexidade de f_{mix}. Esse fato pode acarretar separação de fases já que energeticamente a formação de pares de partículas de mesma espécie é favorecida. Esse comportamento é representado na figura C.3. Os dois mínimos na função f indicam a concentração das duas fases que coexistem em domínios diferentes.

Uma outra forma de mostrar a separação de fases ($J > 0$) se dá através de uma curva $\mu \times c$. Para não haver nenhuma anomalia termodinâmica o potencial químico deve sempre aumentar com o número de partículas. Mas, devido à limitação de nossos modelos estatísticos, curvas de $\mu \times C$ podem apresentar regiões de concavidade proibida que estão relacionadas à separação de fases. Para contornar esse problema deve-se realizar uma construção de Maxwell indicando o envelope convexo (Callen, 1985). Na figura C.4 apresentamos o comportamento do potencial químico μ em termos da concentração c para três temperaturas (relação C.15): 1°) uma temperatura alta onde há miscibilidade entre as duas espécies ($T > T_c$); 2°) uma temperatura crítica T_c abaixo da qual passa a existir a possibilidade de separação de fases; 3°)uma temperatura $T < T_c$ onde observamos as alças de Van der Waals (concavidade proibida) que indicam separação de fases.

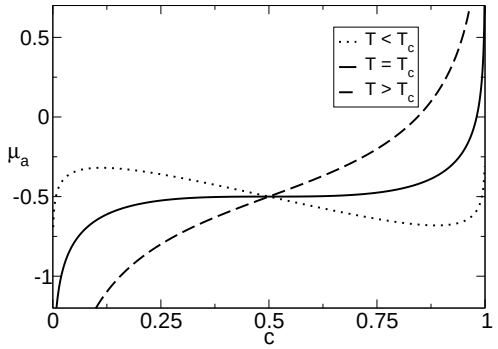

Figura C.4: Potencial químico *versus* concentração de moléculas do tipo A.

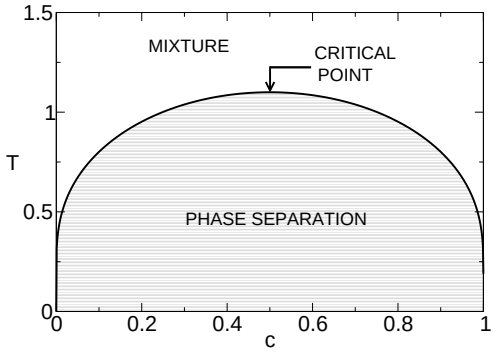

Figura C.5: Diagrama de fases da temperatura em termos da concentração de moléculas do tipo A para energias de interação, tal que $2w_{AB} > w_{AA} + w_{BB}$ ($J > 0$).

Finalmente, com o estudo da convexidade de f é possível construir o diagrama característico de fases da figura C.5 para uma mistura com a possibilidade de separação de fases, $2w_{AB} > w_{AA} + w_{BB}$ ($J > 0$). Na região hachurada temos duas fases distintas (PHASE SEPARATION). Acima dessa região as duas espécies se encontram completamente misturadas (MIXTURE). Ainda notamos a presença de um ponto crítico (CRITICAL POINT) indicando a maior temperatura para a qual há mudança de regimes.

★ Mistura ternária concentrada

O tratamento aplicado às misturas binárias na rede pode ser estendido para uma mistura ternária. Apesar do problema ser mais complicado, as generalizações são imediatas. A inclusão de mais um grau de liberdade produz um diagrama de fases muito mais rico contendo linhas críticas e pontos tricríticos (Griffiths, 1974; Furman, Dattagupta e Griffiths, 1977).

Consideremos uma mistura de N_A moléculas do tipo A, N_B moléculas do tipo B e N_C moléculas do tipo C acomodadas em uma rede com N sítios, tal que $N = N_A + N_B + N_C$. Novamente considerando apenas interações entre partículas localizadas em sítios primeiros vizinhos. Seguindo as ideias previamente apresentadas, a energia da mistura é dada por

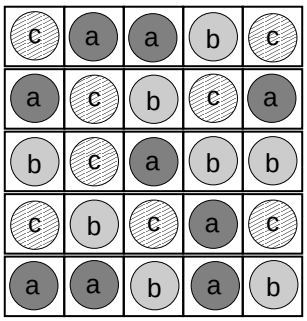

Figura C.6: Exemplo de uma mistura ternária concentrada na rede.

$$U = w_{AA}N_{AA} + w_{BB}N_{BB} + w_{CC}N_{CC} + w_{AB}N_{AB} + w_{AC}N_{AC} + w_{BC}N_{BC}. \tag{C.17}$$

A fim de tratar o problema estatístico da mistura ternária em termos de um hamiltoniano tipo Ising, novamente associamos uma variável λ_i a cada sítio da rede. Agora $\lambda_i = +1$, se o sítio i acomodar uma partícula do tipo A; $\lambda_i = -1$, se o sítio i acomodar uma partícula do tipo B; ou $\lambda_i = 0$, se o sítio i acomodar uma partícula do tipo C. De forma geral a energia de interação ε_{ij} entre dois sítios primeiros vizinho é dada por

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{ij} &= \frac{w_{AA}}{4}\lambda_i(1+\lambda_i)\lambda_j(1+\lambda_j) + \frac{w_{BB}}{4}\lambda_i(1-\lambda_i)\lambda_j(1-\lambda_j) + w_{CC}(1-\lambda_i^2)(1-\lambda_j^2) \\
&+ \frac{w_{AB}}{4}[\lambda_i(1+\lambda_i)\lambda_j(1-\lambda_j) + \lambda_i(1-\lambda_i)\lambda_j(1+\lambda_j)] \\
&+ \frac{w_{AC}}{2}[(1-\lambda_i^2)\lambda_j(1+\lambda_j) + \lambda_i(1+\lambda_i)(1-\lambda_j^2)] \\
&+ \frac{w_{BC}}{2}[(1-\lambda_i^2)\lambda_j(1-\lambda_j) + \lambda_i(1-\lambda_i)(1-\lambda_j^2)].
\end{aligned} \tag{C.18}$$

Notemos que quando um par for formado por duas partículas do tipo A, $\lambda_i(1-\lambda_i) = (1-\lambda_i^2) = 0$ e assim $\varepsilon_{ij} = w_{AA}$; no caso de um par formado por duas partículas do tipo B, $\lambda_i(1+\lambda_i) = (1-\lambda_i^2) = 0$ e assim $\varepsilon_{ij} = w_{BB}$, e assim por diante . Considerando todos

os possíveis pares de primeiros vizinhos e após algumas simplificações, o hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} \left[-J\lambda_i\lambda_j - K\lambda_i^2\lambda_j^2 + \frac{D}{2}(\lambda_i^2 + \lambda_j^2) - \frac{H}{2}(\lambda_i + \lambda_j) - \frac{H_3}{2}\lambda_i\lambda_j(\lambda_i + \lambda_j) - F \right], \tag{C.19}$$

onde

$$\begin{aligned}
-J &= \frac{w_{AA} + w_{BB} - 2w_{AB}}{4}, \\
-K &= \frac{w_{AA} + w_{BB} + 4w_{CC} + 2w_{AB} - 4w_{AC} - 4w_{BC}}{4}, \\
\frac{D}{2} &= 2(w_{AC} + w_{BC} - 2w_{CC}), \\
-\frac{H}{2} &= \frac{w_{AC} - w_{BC}}{2}, \\
-F &= w_{CC}, \\
-\frac{H_3}{2} &= \frac{w_{AA} - w_{BB} - 2w_{AC} + 2w_{BC}}{4}.
\end{aligned} \tag{C.20}$$

A riqueza do diagrama de fases de uma mistura ternária é demonstrada através do hamiltoniano C.19 que corresponde à forma completa do modelo de Blume, Emery e Griffiths (Blume, Emery e Griffiths, 1971). Recordamos que originalmente o modelo BEG foi propostos para lidar com a transição nas misturas de ^{3}He $-^4$ He, mas ele possui aplicações em diversos outros contextos. Esse modelo ainda é conhecido pelo seu diagrama de fases, com linhas críticas e pontos multicríticos. Dessa forma, com ajustes adequados para os parâmetros de energia, podemos utilizar a vasta quantidade de resultados para o modelo BEG na literatura a fim de investigar o comportamento de misturas ternárias concentradas na rede.

Apêndice D

Modelo Blume-Capel na árvore de Cayley

O modelo de Blume e Capel (BC) é um dos mais famosos e mais simples modelos de rede em mecânica estatística que apresenta, mesmo na aproximação de campo médio, transições de fase de primeira e segunda ordem além de um ponto tricrítico. Trata-se de um caso particular do modelo de Blume-Emery-Griffiths, BEG, que foi utilizado em diversos contextos, como na modelagem da água, de misturas de Hélio-3 e Hélio-4 e em sistemas de vários componentes (Blume et al., 1971). Utilizamos o modelo BC para ganhar intimidade com as técnicas matemáticas empregadas na formulação de modelos estatísticos em árvores de Cayley. Os resultados a seguir são baseados na referência (Oliveira e Salinas, 1985).

O modelo BC é descrito pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{\{S_i\}} = -J \sum_{(i,j)} S_i S_j + D \sum_{i=1}^{N} S_i^2 - H \sum_{i=1}^{N} S_i, \tag{D.1}$$

sendo a primeira soma realizada sobre todos os pares de primeiros vizinhos de uma rede com N sítios; $S_i = -1, 0, +1$, e J, D, $H > 0$. Os três valores possíveis para a variável S_i podem, por exemplo, corresponder a ter um dado sítio vazio ($S_i = 0$), ou ocupado por uma partícula, que pode ter spin ou $S_i = +1$, ou $S_i = -1$ (ver figura D.2). O modelo BC na rede pode ser então utilizado na descrição de um ferro-fluido (obviamente artificial).

As propriedades termodinâmicas desse modelo são obtidas através do cálculo da função

canônica de partição

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\{S_i\}}}, \tag{D.2}$$

sendo a soma realizada sobre todas as configurações $\{S_i\}$ possíveis dos N sítios da rede.

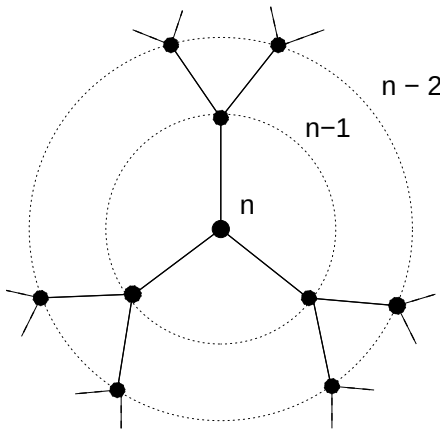

Figura D.1: Exemplo de uma árvore de Cayley de coordenação característica $q = 3$ com n camadas.

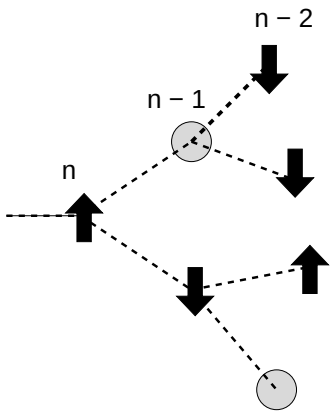

Figura D.2: Possível configuração de um dos ramos da árvore de Cayley ao lado.

Formulamos o modelo BC em uma árvore de Cayley de coordenação q e n camadas, através de métodos iterativos para o cálculo da função de partição. A função de partição para toda a árvore é dada por (Thompson, 1982)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_n &= \sum_{S_i} \exp\left\{ \beta J \sum_{(i,j)} S_i S_j - \beta D \sum_i S_i^2 + \beta H \sum_i S_i \right\} \\ &= \sum_{S_0=\pm 1,0} e^{-\beta D S_0^2 + \beta H S_0} \sum_{\{S_1\}} e^{\beta J S_0 (S_1^1 + S_1^2 + \cdots + S_1^q)} \mathcal{Q}_n(S_1^1) \cdots \mathcal{Q}_n(S_1^q), \end{aligned} \tag{D.3}$$

onde S_0 designa o spin do sítio central, $\sum_{\{S_1\}}$ é a soma sobre todas as configurações possíveis dos q sítios da primeira camada ligados diretamente ao sítio central; a variável S_1^j identifica a variável de spin do $j-$ésimo sítio dessa primeira camada. Os fatores $\mathcal{Q}_n(S_1^j)$ correspondem às funções de partição de cada um dos q ramos ligados ao sítio central quando os estados dos sítios da primeira camada são dados. Note que $\mathcal{Z}_n$ é a função de partição de um árvore de n camadas e $\mathcal{Q}_n$ é a função de partição de um ramo com n camadas. Essa distinção é necessária pois estamos construindo um método iterativo para

o qual as propriedades de um sítio dependem das propriedades dos sítios imediatamente mais externos ligados a ele. Observemos também que a origem é o único sítio ligado a q sítios mais externos, enquanto que qualquer sítio em um dos ramos está ligado a $q-1$ sítios mais externos, justificando assim a diferença de notação. Por fim, de forma geral notamos que podemos definir uma função de partição para qualquer ramo da árvore de Cayley. Por exemplo, é possível definir uma função de partição $\mathcal{Q}_{n-1}(S_{n-1})$, tal que o sítio mais interno desse ramo está separado por $n-1$ gerações dos sítios da superfície.

A função de partição deve ser escrita na forma

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_n &= \sum_{S_0} e^{-\beta(D-H)S_0} \prod_{k=1}^{q} \sum_{S_1^k} e^{\beta J S_0 S_1^k} \mathcal{Q}_n(S_1^k), \\ &= e^{-\beta(D-H)} \prod_k \sum_{S_1^k} e^{\beta J S_1^k} \mathcal{Q}_n(S_1^k) + e^{-\beta(D+H)} \prod_k \sum_{S_1^k} e^{-\beta J S_1^k} \mathcal{Q}_n(S_1^k) + \prod_k \sum_{S_1^k} \mathcal{Q}_n(S_1^k).\end{aligned} \tag{D.4}$$

Cada termo dessa última expressão é a função de partição de todo o sistema quando o sítio central está em um dos três estados permitidos. Cada termo dessa relação é conhecido como função de partição canônica parcial. Dessa forma, a função de partição canônica de toda a árvore é dada por

$$\mathcal{Z}_n = \mathcal{Z}_n^+ + \mathcal{Z}_n^- + \mathcal{Z}_n^0, \tag{D.5}$$

sendo $\mathcal{Z}_n^+$ a função de partição parcial do sistema quando a variável de spin do sítio central é $S_0 = +1$.

Considerando todos os estados possíveis para os q sítios da primeira geração, podemos mostrar que cada função de partição parcial é dada por (Eggarter, 1974)

$$\mathcal{Z}_n^+ = e^{-\beta(D-H)}[e^{\beta J}\mathcal{Q}_n^+ + \mathcal{Q}_n^0 + e^{-\beta J}\mathcal{Q}_n^-]^q, \tag{D.6a}$$

$$\mathcal{Z}_n^0 = [\mathcal{Q}_n^+ + \mathcal{Q}_n^0 + \mathcal{Q}_n^-]^q, \tag{D.6b}$$

$$\mathcal{Z}_n^- = e^{-\beta(D+H)}[e^{-\beta J}\mathcal{Q}_n^+ + \mathcal{Q}_n^0 + e^{\beta J}\mathcal{Q}_n^-]^q. \tag{D.6c}$$

Considerando o caso particular de uma árvore de Cayley de coordenação $q = 3$, as relações acima podem ser obtidas de forma explícita, com a sua generalização sendo imediata. A notação $\mathcal{Q}_n^+$ indica a função de partição parcial de um ramo com n camadas para o qual o sítio mais interno possui uma partícula com variável de spin $S_i = +1$ ($\mathcal{Q}_n^+ \equiv \mathcal{Q}_n(S = +1)$).

Como já mencionamos, devido à estrutura hierárquica do grafo cada sítio de um dado ramo da árvore de Cayley está conectado a $q-1$ sítios da camada imediatamente mais externa. Aplicando o procedimento acima para um ramo de n camadas notamos a estrutura recorrente na expressão de suas funções de partição (Oliveira e Salinas, 1985), (ver figura D.2)

$$\mathcal{Q}_n^+ = e^{-\beta(D+H)}[e^{\beta J}\mathcal{Q}_{n-1}^+ + \mathcal{Q}_{n-1}^0 + e^{-\beta J}\mathcal{Q}_{n-1}^-]^{q-1}, \tag{D.7a}$$

$$\mathcal{Q}_n^0 = [\mathcal{Q}_{n-1}^+ + \mathcal{Q}_{n-1}^0 + \mathcal{Q}_{n-1}^-]^{q-1}, \tag{D.7b}$$

$$\mathcal{Q}_n^- = e^{-\beta(D-H)}[e^{-\beta J}\mathcal{Q}_{n-1}^+ + \mathcal{Q}_{n-1}^0 + e^{\beta J}\mathcal{Q}_{n-1}^-]^{q-1}. \tag{D.7c}$$

Sendo $\mathcal{Q}_n^+$ a função parcial de partição de um ramo com n gerações e $\mathcal{Q}_{n-1}^+$ a função parcial de partição de um ramo com $n-1$ gerações.

A função canônica de partição total de um ramo com n gerações é dada por

$$\mathcal{Q}_n = \mathcal{Q}_n^+ + \mathcal{Q}_n^0 + \mathcal{Q}_n^-. \tag{D.8}$$

As propriedades termodinâmicas desse modelo são obtidas de acordo com o trabalho de (Oliveira e Salinas, 1985). Definimos a magnetização m por sítio e uma densidade k de sítios ocupados, para um dos ramos dessa árvore com n camadas,

$$m_n = \frac{\mathcal{Q}_n^+ - \mathcal{Q}_n^-}{\mathcal{Q}_n^+ + \mathcal{Q}_n^0 + \mathcal{Q}_n^-} \quad \text{e} \quad k_n = \frac{\mathcal{Q}_n^+ + \mathcal{Q}_n^-}{\mathcal{Q}_n^+ + \mathcal{Q}_n^0 + \mathcal{Q}_n^-}. \tag{D.9}$$

Isso é um pouco diferente do que foi realizado na capítulo 5 onde definimos parâmetros de ordem para toda a árvore, ou seja, considerando o sítio central.

Definamos os parâmetros

$$x_n = \frac{\mathcal{Q}_n^+}{\mathcal{Q}_n^0} \quad \text{e} \quad y_n = \frac{\mathcal{Q}_n^-}{\mathcal{Q}_n^0}. \tag{D.10}$$

Dessa forma é imediato escrever as seguintes relações de recorrência

$$x_{n+1} = e^{-\beta D+\beta H}\left(\frac{e^{\beta J}x_n + 1 + e^{-\beta J}y_n}{x_n + 1 + y_n}\right)^{q-1}, \tag{D.11}$$

$$y_{n+1} = e^{-\beta D-\beta H}\left(\frac{e^{-\beta J}x_n + 1 + e^{\beta J}y_n}{x_n + 1 + y_n}\right)^{q-1}, \tag{D.12}$$

e reduzir o problema ao estudo do mapa dinâmico definido por essas expressões. Para esse problema de mapeamento os pontos fixos ($n \to \infty$) que forem dinamicamente estáveis correspondem às soluções físicas do problema (Oliveira e Salinas, 1985).

As relações entre os parâmetros m_n e k_n e x_n e y_n são obtidas imediatamente. Com um pouco de manipulação algébrica escrevemos os quocientes x_n e y_n em termos da magnetização e da densidade,

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_{n+1}(m_n, k_n) = e^{-\beta D+\beta H}[m_n \sinh(\beta J) + k_n \cosh(\beta J) - k_n + 1]^{q-1}, \\ y_{n+1} &= y_{n+1}(m_n, k_n) = e^{-\beta D-\beta H}[-m_n \sinh(\beta J) + k_n \cosh(\beta J) - k_n + 1]^{q-1}, \end{aligned}$$

que possuem interpretação física muito mais direta.

Finalmente obtemos relações de recorrência para os parâmetros com significado físico,

$$m_{n+1} = \frac{x_{n+1}(m_n, k_n) - y_{n+1}(m_n, k_n)}{x_{n+1}(m_n, k_n) + 1 + y_{n+1}(m_n, k_n)} \quad \text{e} \quad k_{n+1} = \frac{x_{n+1}(m_n, k_n) + y_{n+1}(m_n, k_n)}{1 + x_{n+1}(m_n, k_n) + y_{n+1}(m_n, k_n)}. \tag{D.13}$$

• *Uma expressão para a energia livre*

O estudo da estabilidade dinâmica desse problema de mapeamento está muito claro e detalhado no trabalho de (Oliveira e Salinas, 1985). Contudo, por não utilizarem nenhum método para obter a energia livre, os autores não puderam apresentar as fronteiras de fase da transição ferromagnética-paramagnética de primeira ordem, identificando no diagrama de fases apenas os limites de estabilidade. Fazemos aqui o uso do método de Gujrati para localizar a linha de transição de primeira ordem, confirmando que tal linha deve estar contida na região de estabilidade dinâmica simultânea das soluções ferromagnética e paramagnética. A expressão para a energia livre é dada por

$$-2\beta f_b = \lim_{M\to\infty} \ln\left[\frac{\mathcal{Z}_M}{(\mathcal{Z}_{M-1})^{q-1}}\right], \tag{D.14}$$

sendo f_b a energia livre por sítio da rede de Bethe de uma árvore de Cayley com coordenação q.

Não é difícil mostrar que

$$\begin{aligned} \lim_{M\to\infty} \frac{\mathcal{Z}_M^{(0)}}{(\mathcal{Z}_{m-1}^{(0)})^{q-1}} &= (x+1+y)^{q(q-1)} \left\{ e^{-\beta D+\beta H}(e^{\beta J}x + 1 + e^{-\beta J}y)^q \right. \\ &+ \left. (x+1+y)^q + e^{-\beta D-\beta H}(e^{-\beta J}x + 1 + e^{\beta J}y)^q \right\}^{2-q}. \end{aligned} \tag{D.15}$$

Na expressão acima foi utilizado o fato de que para $M \to \infty$, $x_M = x_{M-1} = x$ e $y_M = y_{M-1} = y$, que são os pontos fixos das relações de recorrência.

Assim, a energia livre do *bulk* da árvore de Cayley, ou seja, da rede de Bethe, é dada por

$$-2\beta f_b = -q(q-1)\ln(x+1+y) - (q-2)\ln\left[e^{-\beta D+\beta H}(e^{\beta J}x+1+e^{-\beta J}y)^q + (x+1+y)^q + e^{-\beta D-\beta H}(e^{-\beta J}x+1+e^{\beta J}y)^q\right]. \tag{D.16}$$

Podemos, também, fazer uso das relações D.13 e escrever a energia livre do modelo em termos dos parâmetros m e k, obtendo

$$-2\beta f_b = -q\ln(1-k) - (q-2)\ln\Big\{1 + e^{-\beta D+\beta H}[m\sinh(\beta J) + k\cosh(\beta J) - k + 1]^q + e^{-\beta D-\beta H}[-m\sinh(\beta J) + k\cosh(\beta J) - k + 1]^q\Big\}. \tag{D.17}$$

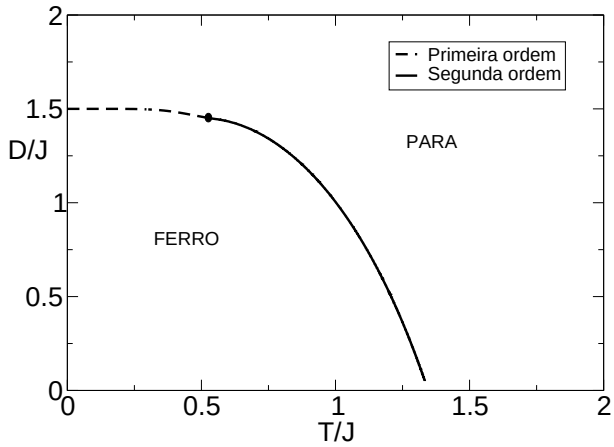

Figura D.3: Diagrama de fases para um modelo BC a campo nulo formulado em uma árvore de Cayley de coordenação $q = 3$. A linha sólida localiza a transição de fases (FERRO/PARA) de segunda ordem; a tracejada a de primeira ordem. As duas linhas se encontram em um ponto tricrítico.

Com essa expressão para a energia livre dispomos de todas as ferramentas necessárias para construir o diagrama de fases de um modelo de Blume-Capel formulado em uma árvore de Cayley de coordenação q qualquer. Optamos apenas por ilustrar o diagrama de fases para o modelo BC formulado em uma árvore de Cayley de coordenação característica $q = 3$, por ser o caso que mais se distancia de uma formulação de campo médio e que ainda tem uma transição de fases (veja a figura D.3).

Os nossos resultados estão em perfeito acordo com os apresentados na referência (Oliveira e Salinas, 1985). Comparando nosso diagrama com o diagrama para $q = 3$ de (Oliveira e Salinas, 1985) é explícito que a linha de primeira ordem do diagrama acima se localiza na região simultânea de estabilidade dinâmica das fases ferromagnética (FERRO) e paramagnética (PARA). Ainda vale acrescentar que fizemos um estudo do limite de coordenação infinita recuperando exatamente os resultados de campo médio.

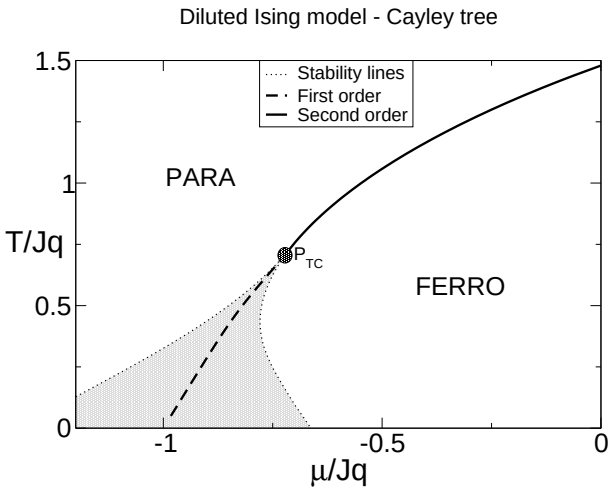

Figura D.4: Diagrama de fases da temperatura contra o potencial químico, em unidades de qJ, de um modelo de Ising com diluição tipo *annealed* ($q = 3$). Notamos que qualitativamente temos o mesmo comportamento apresentado pelo modelo BC. Em adição nesse diagram apresentamos as linhas de estabilidade linear das fases paramagnética e ferromagnética confirmando que a linha de transição de fases de primeira ordem recai na região de estabilidade simultânea.

Segundo o trabalho de (Wortis, 1974) esse mesmo comportamento tricrítico deve surgir num modelo de Ising com diluição de sítios na versão *annealed*. Nesse sentido, nos voltamos aos desenvolvimentos considerados no capítulo 3, onde apresentamos um modelo para uma mistura de magnetos na rede. No caso onde fazíamos $\alpha = 1$, obtínhamos um modelo de Ising diluído e fomos capazes de construir um diagrama de fases $T \times \mu$. Assim, para explicitar tal correspondência, principalmente entre os parâmetros D e μ, terminamos essa exposição com um diagrama de fases de um modelo de Ising diluído na versão *annealed* em uma árvore de Cayley de coordenação $q = 3$. No diagrama da figura D.4 além das linhas de transição de fases, também apresentamos os limites de estabilidade linear das fases paramagnética e ferromagnética.

Referências Bibliográficas

Alben, R. (1973). "Liquid crystal phase transitions in mixtures of rodlike and platelike molecules". *J. Chem. Phys.*, **59**(8), 4299-4304.

Allahverdyan, A. E. e Nieuwenhuizen, T. M. (2000). "Steady adiabatic state: Its thermodynamics, entropy production, energy dissipation, and violation of Onsager relations". *Phys. Rev. E*, **62**(1), 845–850.

Allahverdyan, A. E. e Petrosyan, K. G. (2006). "Anomalous latent heat in nonequilibrium phase transitions". *Phys. Rev. Lett.*, **96**(6), 065701.

Allender, D. e Longa, L. (2008). "Landau-de Gennes theory of biaxial nematics reexamined". *Phys. Rev. E*, **78**(1), 011704.

Apreutesei, D. e Mehl, G. H. (2006). "Completely miscible disc and rod shaped molecules in the nematic phase". *Chem. Commun.*, **609**, 609-611.

Ausloos, M., Clippe, P., Kowalski, J. M., Pekalska, J. e Pekalski, A. (1983). "Simple model of a disordered magnetic lattice gas". *Phys. Rev. A*, **28**(5), 3080–3084.

Baxter, R. J. (1982). *Exactly solved models in statistical mechanics.* Academic Press.

Belli, S., Patti, A., Dijkstra, M. e van Roij, R. (2011). "Polydispersity stabilizes biaxial nematic liquid crystals". *ArXiv: cond-mat/1106.5200.*

Berardi, R., Muccioli, L., Orlandi, S., Ricci, M. e Zannoni, C. (2008). "Computer simulations of biaxial nematics". *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 463101.

Blume, M., Emery, V. J. e Griffiths, R. B. (1971). "Ising model for the λ transition and phase separation in He^3-He^4 mixtures". *Phys. Rev. A*, **4**(3), 1071–1077.

Brout, R. (1959). "Statistical mechanical theory of a random ferromagnetic system". *Phys. Rev.*, **115**(4), 824–835.

Callen, H. B. (1985). *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics* (second ed.). Wiley.

Castellani, T. e Cavagna, A. (2005). "Spin-glass theory for pedestrians". *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment*, **2005**(05), P05012.

Chaikin, P. M. e Lubensky, T. C. (1997). *Principles of condensed matter physics* (first ed.). Cambridge University Press.

Chandrasekhar, S. (1992). *Liquid crystals* (second ed.). Cambridge University Press.

Cuetos, A., Galindo, A. e Jackson, G. (2008). "Thermotropic biaxial liquid crystalline phases in a mixture of attractive uniaxial rod and disk particles". *Phys. Rev. Lett.*, **101**(23), 237802.

de Gennes, P. G. e Prost, J. (1983). *The physics of liquid crystals* (second ed.). Oxford.

Dill, K. e Bromberg, S. (2003). *Molecular driving forces: Statistical thermodynamics in chemistry and biology.* Garland Science.

do Carmo, E., Liarte, D. B. e Salinas, S. R. (2010). "Statistical models of mixtures with a biaxial nematic phase". *Phys. Rev. E*, **81**(6), 062701.

do Carmo, E., Vieira, A. P. e Salinas, S. R. (2011). "Phase diagram of a model for a binary mixture of nematic molecules on a Bethe lattice". *Phys. Rev. E*, **83**(1), 011701.

Dominicis, C. e Giardina, I. (2006). *Random fields and spin glasses: A field theory approach.* Cambridge University Press.

Eggarter, T. P. (1974). "Cayley trees, the Ising problem, and the thermodynamic limit". *Phys. Rev. B*, **9**(7), 2989–2992.

Figueiredo Neto, A. M. e Salinas, S. R. (2005). *The physics of lyotropic liquid crystals.* Oxford University Press.

Flory, P. J. e Ronca, G. (1979). "Theory of systems of rodlike particles: I. Athermal systems". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 289–309.

Freiser, M. J. (1970). "Ordered states of a nematic liquid". *Phys. Rev. Lett.*, **24**(19), 1041–1043.

Furman, D., Dattagupta, S. e Griffiths, R. B. (1977). "Global phase diagram for a three-component model". *Phys. Rev. B*, **15**(1), 441–464.

Gramsbergen, E. F., Longa, L. e Jeu, W. H. de. (1986). "Landau theory of the nematic-isotropic phase transition". *Physics Rep.*, **135**(4), 195 - 257.

Griffiths, R. (1974). "Critical phenomena and tricritical points in multicomponent systems". *Physica*, **73**(1), 174 - 183.

Gujrati, P. D. (1995). "Bethe or Bethe-like lattice calculations are more reliable than conventional mean-field calculations". *Phys. Rev. Lett.*, **74**(5), 809–812.

Hashim, R., Luckhurst, G. R., Prata, F. e Romano, S. (1993). "Computer simulation studies of anisotropic systems. XXII. An equimolar mixture of rods and discs: A biaxial nematic?". *Liq. Cryst.*, **15**(3), 283-309.

Henriques, E. F. e Henriques, V. B. (1997). "Biaxial phases in polydisperse mean-field model solution of uniaxial micelles". *J. Chem. Phys.*, **107**(19), 8036-8040.

Henriques, E. F., Passos, C. B., Henriques, V. B. e Amaral, L. Q. (2008). "Mixture of changing uniaxial micellar forms in lyotropic biaxial nematics". *Liq. Cryst.*, **35**(5), 555-568.

Hill, T. L. (1986). *An introduction to statistical thermodynamics.* Dover.

Huang, K. (1987). *Statistical mechanics* (second ed. ed.). John Wiley.

Inawashiro, S., Frankel, N. E. e Thompson, C. J. (1981). "Magnetic lattice gas". *Phys. Rev. B*, **24**(11), 6524–6531.

Kurchan, J. (2005). "In and out of equilibrium". *Nature*, **433**, 222–225.

Landau, L. D. e Lifshitz, E. M. (1969). *Statistical physics* (second ed.). Oxford.

Lasher, G. (1972). "Monte Carlo results for a discrete-lattice model of nematic ordering". *Phys. Rev. A*, **5**(3), 1350–1354.

Lebwohl, P. A. e Lasher, G. (1972). "Nematic-liquid-crystal order—A Monte Carlo calculation". *Phys. Rev. A*, **6**(1), 426–429.

Liarte, D. B. (2011). *Modelos estatísticos de campo médio para vidros de spin e fluidos complexos.* IFUSP - Tese de doutoramento.

Liu, T. e Bundschuh, R. (2005). "Quantification of the differences between quenched and annealed averaging for RNA secondary structures". *Phys. Rev. E*, **72**(6), 061905.

Longa, L., Pajak, G. e Wydro, T. (2007). "Stability of biaxial nematic phase for systems with variable molecular shape anisotropy". *Phys. Rev. E*, **76**(1), 011703.

Luckhurst, G. R. (2001). "Biaxial nematic liquid crystals: fact or fiction?". *Thin Solid Films*, **393**(1-2), 40 - 52.

Luckhurst, G. R. (2004). "Liquid crystals: A missing phase found at last?". *Nature.*

Luckhurst, G. R. e Zannoni, C. (1977). "Why is the Maier-Saupe theory of nematic liquid crystals so successful?". *Nature*, **267**, 412–414.

Madsen, L. A., Dingemans, T. J., Nakata, M. e Samulski, E. T. (2004). "Thermotropic biaxial nematic liquid crystals". *Phys. Rev. Lett.*, **92**(14), 145505.

Maier, W. e Saupe, A. (1958). "Eine einfache molekulare theorie des nematischen kristallinflüssigen zustandes". *Z. Naturforsch*, **13**, 564-566.

Mathews, L. e Walker, R. L. (1970). *Mathematical methods of physics* (2nd edition ed.). W.A. Benjamin.

Mazo, R. M. (1963). "Free energy of a system with random elements". *The Journal of Chemical Physics*, **39**(5), 1224-1225.

Mézard, M., Parisi, G. e Virasoro, M. (1987). *Spin glass theory and beyond.* World Scientific.

Oliveira, M. J. de e Figueiredo Neto, A. M. (1986). "Reentrant isotropic-nematic transition in lyotropic liquid crystals". *Phys. Rev. A*, **34**(4), 3481–3482.

Oliveira, M. J. de e Salinas, S. R. (1985). "The Blume-Emery-Griffiths model as a mapping problem". *Rev. Bras. Fís.*, **15**, 189–201.

Oliveira, T. J., Stilck, J. F. e Serra, P. (2009). "Grand-canonical and canonical solution of self-avoiding walks with up to three monomers per site on the Bethe lattice". *Phys. Rev. E*, **80**(4), 041804.

Onsager, L. (1949). "The effects of shape on the interaction of colloidal particles". *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627–659.

Palffy-Muhoray, P. e de Bruyn, J. J. (1985). "Mean field theory of binary mixtures of nematic liquid crystals". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **127**, 301–319.

Pol, E. van den, Petukhov, A. V., Thies-Weesie, D. M. E., Byelov, D. V. e Vroege, G. J. (2009). "Experimental realization of biaxial liquid crystal phases in colloidal dispersions of boardlike particles". *Phys. Rev. Lett.*, **103**(25), 258301.

Rabin, Y., McMullen, W. E. e Gelbart, W. M. (1982). "Phase diagram behaviors for rod/plate liquid crystal mixtures". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **89**, 67–76.

Reichl, L. (2009). *A modern course in statistical physics.* Wiley-VCH.

Salinas, S. R. (1997). *Introdução à física estatística.* Edusp.

Sauerwein, R. A. (1990). *Modelo discreto para cristais líquidos biaxiais.* IFUSP - Dissertação de mestrado.

Sharma, S. R., Palffy-Muhoray, P., Bergersen, B. e Dunmur, D. A. (1985). "Stability of a biaxial phase in a binary mixture of nematic liquid crystals". *Phys. Rev. A*, **32**(6), 3752–3755.

Tamashiro, M. e Salinas, S. (1994). "A spin-s model on a Bethe lattice". *Physica A*, **211**(1), 124 - 146.

Taylor, T. R., Fergason, J. L. e Arora, S. L. (1970). "Biaxial liquid crystals". *Phys. Rev. Lett.*, **24**(8), 359–362.

Thompson, C. J. (1982). "Local properties of an Ising model on a Cayley tree". *J. Stat. Phys.*, **27**, 441-456.

Tschierske, C. e Photinos, D. J. (2010). "Biaxial nematic phases". *J. Mat. Chem.*, **20**, 4263?4294.

van Hemmen, J. L. (1982). "Classical spin-glass model". *Phys. Rev. Lett.*, **49**(6), 409–412.

Wensink, H. H., Vroege, G. J. e Lekkerkerker, H. N. W. (2002). "Biaxial versus uniaxial nematic stability in asymmetric rod-plate mixtures". *Phys. Rev. E*, **66**(4), 041704.

Wortis, M. (1974). "Tricritical behavior in the dilute Ising ferromagnet". *Physics Letters A*, **47**(6), 445 - 446.

Wu, F. Y. (1982). "The Potts model". *Rev. Mod. Phys.*, **54**(1), 235–268.

Yu, L. J. e Saupe, A. (1980). "Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures". *Phys. Rev. Lett.*, **45**(12), 1000–1003.

Zwanzig, R. (1963). "First order phase transition in a gas of long thin rods". *J. Chem. Phys.*, **39**, 1714–1722.