

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ANÁLOGO QUADROPOLAR DO MODELO DE ISING NA  
APROXIMAÇÃO DO CAMPO DE REAÇÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

**Susana Lauck**

Outubro - 1985

ANÁLOGO QUADRUPOLAR DO MODELO DE ISING NA  
APROXIMAÇÃO DO CAMPO DE REAÇÃO

Susana Lauck

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de

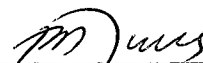
"Mestre em Ciências"

especialização Físico-Química e aprovada em sua forma final pelo  
Curso de Pós-Graduação.



---

Prof. Vitor Hugo F. dos Santos, Dr.  
Orientador



---

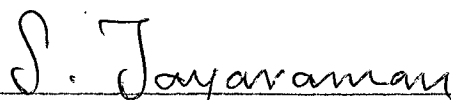
Prof. Rosendo Yunes, Dr.  
Coordenador

Banca Examinadora



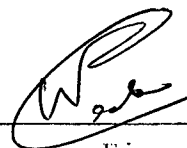
---

Prof. Vitor Hugo F. dos Santos, Dr.



---

Prof. Subramania Jayaraman, Ph.D.



---

Prof. Wagner Figueiredo, Dr.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade concedida.

Ao Professor Vitor Hugo F. dos Santos, pela orientação.

Aos Professores Subramania Jayaraman e Wagner Figueiredo, pelas discussões esclarecedoras.

Aos colegas do Departamento de Física pelo interesse demonstrado.

Ao funcionário Carlos Duarte, pelo serviço de datilografia.

## RESUMO

Descrivemos a fase nemática dos cristais líquidos através de um modelo análogo ao modelo de Ising que, no limite contínuo, descreve a interação quadrupolar entre as moléculas, cujos quadrupolos são supostos ocupar posições fixas no espaço. Suas orientações são descritas pela variável discreta de spin através das suas projeções sobre uma direção de orientação que na fase nemática é caracterizada pelo vetor diretor e consideramos um campo magnético aplicado na mesma direção. Tratamos esse sistema através da aproximação da fase aleatória (RPA), que fornece resultados melhorados em relação aos obtidos pela teoria de campo médio de Maier-Saupe. Tratamos o modelo na aproximação do campo de reação (RFA), introduzindo as correlações de curto alcance, melhorando os resultados de RPA com a obtenção de uma temperatura crítica mais baixa. Por fim, comparamos nossos resultados com outros trabalhos apresentados na literatura, envolvendo outros métodos e aproximações.

## ABSTRACT

We describe the nematic phase of liquid crystals by a model analog to the Ising model which in the continuum limit describe the quadrupolar interaction between molecules, whose dipoles are supposed to occupy fixed positions in space. Their orientations are described by the discrete spin variable through their projections on the orientation direction characterized in the nematic phase by the director vector. We consider a magnetic field applied in the same direction. We apply to this system the random phase approximation (RPA) whose results are better than those obtained by the Maier-Saupe mean field theory. We treat the model within the reaction field approximation (RFA) introducing the short range correlations and obtain better results than those obtained by RPA, with a lower critical temperature. Finally, we compare our results with other ones presented in the literature involving other methods and approximations.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| CAPÍTULO 1 - GENERALIDADES SOBRE CRISTAIS LÍQUIDOS .....  | 4  |
| 1.1 - Conceito, Propriedades e Mesofases dos<br>Cristais Líquidos .....                               | 4  |
| 1.2 - Parâmetro de Ordem para a Fase Nemática.  | 6  |
| 1.3 - Teoria de Maier-Saupe .....   | 10 |
| 1.4 - Fenômenos Pré-Transicionais .....   | 14 |
| CAPÍTULO 2 - TEORIA DA RESPOSTA LINEAR .....  | 21 |
| 2.1 - Função Resposta e Susceptibilidade .....  | 21 |
| 2.2 - Teorema da Flutuação e Dissipação .....   | 25 |
| 2.3 - Aplicação a Sistemas com Interação Qua-<br>drupolar .....                                       | 27 |
| CAPÍTULO 3 - ANÁLOGO QUADROPOLAR DO MODELO DE ISING NA APRO-<br>XIMAÇÃO DA FASE ALEATÓRIA (RPA) ..... | 30 |
| 3.1 - Apresentação do Modelo .....  | 30 |
| 3.2 - Cálculos para a Aproximação da Fase Alea-<br>tória (RPA) .....                                  | 32 |
| CAPÍTULO 4 - ANÁLOGO QUADROPOLAR DO MODELO DE ISING NA APRO-<br>XIMAÇÃO DO CAMPO DE REAÇÃO .....      | 42 |
| 4.1 - Apresentação do Modelo .....  | 42 |
| 4.2 - Cálculos para a Aproximação do Campo de<br>Reação (RFA) .....                                   | 43 |
| 4.3 - Teoria de Lin Lei <sup>[4]</sup> para a Transição Ne-<br>mático-isotrópica .....                | 49 |
| CONCLUSÃO .....   | 54 |
| REFERÊNCIAS .....   | 56 |

## INTRODUÇÃO

Cristais líquidos são substâncias que apresentam diversas transições de fase de primeira ordem. Dentre essas diversas mesofases interessa-nos a transição líquido isotrópico-nemático, que ocorre quando as moléculas, supostas rígidas e de forma cilíndrica, passam a apresentar uma ordenação de longo alcance segundo uma direção preferencial caracterizada pelo vetor diretor. Não há, contudo, qualquer ordenação para os centros de massa das moléculas.

A primeira teoria elaborada para descrever a fase nemática é a de Maier-Saupe<sup>[1]</sup>, uma teoria de campo médio na qual se substitui a interação dipolo-dipolo entre as moléculas, responsável pela ordenação apresentada pelas mesmas, por um potencial efetivo que é função do ângulo  $\theta$  que o eixo das moléculas faz com a direção do vetor diretor. Essa ordenação é descrita por um parâmetro de ordem que varia com a temperatura. Essa teoria dá como resultado uma transição nemático-isotrópica de primeira ordem à temperatura  $T_c = 0,22019 J_0$ , sendo  $J_0$  a constante de interação entre as moléculas.

Os nemáticos são fluidos e não apresentam estrutura de rede. Contudo, no Hamiltoniano de Maier-Saupe,  $H = - \sum_{i,j} J_{ij} P_2(\cos\theta_i) P_2(\cos\theta_j)$ , a constante de interação  $J_{ij}$  é suposta definida e a mesma para todos os pares de moléculas, sugerindo um espaçamento regular entre elas. Portanto, propomos um modelo em que vamos substituir as moléculas que constituem um nemático por uma rede de spins, com  $2S+1$  variáveis discretas, cujas projeções sobre a direção preferencial variam de  $+S$  a  $-S$  e considerar o Hamiltoniano  $H = -J \sum_{i,j} \left[ 3\left(\frac{s_i}{S}\right)^2 - \frac{S+1}{S} \right] \left[ 3\left(\frac{s_j}{S}\right)^2 - \frac{S+1}{S} \right]$ , onde  $s_i$  e  $s_j$

são as projeções do spin  $S$  sobre a direção do vetor diretor. Este modelo é análogo ao modelo de Ising<sup>[2]</sup>, proposto para estudar as transições de fase ferromagnéticas com a interação de spin substituída pela interação quadrupolar.

Na teoria de Maier-Saupe o parâmetro de ordem  $S$  é dado pelo valor médio do polinômio de Legendre de segunda ordem, ou seja,  $S = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$ . Na fase completamente ordenada devemos ter  $S = 1$  e para a fase isotrópica, na qual não há qualquer ordenação, temos  $S = 0$ . Na temperatura da transição de fase nessa teoria,  $S$  vale  $S_c = 0.4289$ . No nosso caso, o parâmetro de ordem será definido por  $Q = \langle \frac{1}{2}[3(\frac{s_i}{S})^2 - \frac{S+1}{S}] \rangle$ , normalizado de tal forma que, quando tomamos o limite  $S \rightarrow \infty$ , recuperamos os resultados de Maier-Saupe.

No nosso trabalho trataremos o sistema descrito pelo Hamiltoniano proposto no nosso modelo na aproximação da fase alcatória (RPA), na qual consideramos independentes cada uma das componentes de Fourier  $\langle Q(\vec{q}) \rangle$ , todas sujeitas a um campo tensorial efetivo produzido pelas demais componentes. Usaremos também a aproximação do campo de reação (RFA), que consiste em descontar do campo efetivo que atua sobre o quadrupolo  $Q_i$  a parcela que corresponda ao alinhamento do quadrupolo  $Q_j$  devido ao próprio  $Q_i$ . Nesta aproximação estaremos considerando as correlações de curto alcance entre os quadrupolos, que se estabelecem próximo à temperatura de transição de fase. Em ambos os casos consideraremos o sistema inicialmente na fase isotrópica ( $T > T_c$ ), mas próximo à temperatura de transição.

No capítulo 1 apresentamos um resumo sobre a classificação e algumas propriedades das diversas mesofases de cristais líquidos existentes, bem como uma breve revisão da teoria de



Maier-Saupe para a fase nemática. Incluímos nesse capítulo uma seção que descreve alguns dos mais relevantes efeitos pré-transiçionais apresentados pelos nemáticos na transição nemático-isotrópica. No capítulo 2, apresentamos a teoria da resposta linear de Kubo<sup>[3]</sup>, aplicável a sistemas sujeitos a uma perturbação externa fraca. Um resultado importante e muito geral, obtido diretamente da teoria da resposta linear, é o teorema da flutuação e dissipação (TFD), do qual apresentamos algumas formas que nos serão úteis nos cálculos dos capítulos posteriores. Acrescentamos neste capítulo uma aplicação da teoria da resposta linear e do teorema da flutuação e dissipação a um sistema com interação quadrupolar, que é do nosso interesse. No capítulo 3, aplicamos ao nosso sistema, sujeito a um campo magnético estático, externo e fraco, a aproximação da fase aleatória (RPA), para obter a susceptibilidade estática, a temperatura de superesfriamento e as funções de correlação de pares de quadrupolos. No capítulo 4, tratamos o sistema pela aproximação do campo de reação, para obter as mesmas grandezas mencionadas acima, com resultados melhorados. Por fim, estabelecemos uma comparação dos resultados obtidos através dessas aproximações com os resultados obtidos por Lin Lei<sup>[4]</sup>, desenvolvidos a partir do Hamiltoniano de Maier-Saupe.

## CAPÍTULO 1

### GENERALIDADES SOBRE CRISTAIS LÍQUIDOS

#### 1.1 - Conceito, Propriedades e Mesofases dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos constituem um estado da matéria in intermediário entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico. Desse último, conservam a propriedade de fluido, uma vez que não existe uma estrutura de rede. Dos sólidos, conservam a anisotropia das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas.

Cristais líquidos obtidos pela fusão de um sólido cristalino são chamados de termotrópicos. Certas soluções coloidais e certos polímeros também apresentam o comportamento de um cristal líquido. Estes são os cristais líquidos liotrópicos e seu parâmetro relevante é a concentração, tal como a temperatura o é para os termotrópicos.

Algumas características estruturais, geralmente encontradas nas moléculas que constituem um cristal líquido, podem assim ser resumidas:

- (a) as moléculas são alongadas; entre os cristais líquidos encontramos muitos compostos cujas moléculas apresentam segmentos planos, como, por exemplo, os anéis benzênicos;
- (b) ligações fortes, duplas ou triplas, na parte central da molécula, definem o eixo da mesma;
- (c) para a orientação das moléculas são importantes os fortes dipolos, já existentes ou induzíveis.

Uma classificação dos cristais líquidos quanto à estrutura das diversas fases foi primeiro proposta por G. Friedel, em 1922, e elas são, em geral, divididas em três classes principais:

1. **NEMÁTICOS** - Esta fase é caracterizada pela apresentação de uma ordem orientacional de longo alcance, isto é, os eixos das moléculas tendem a se alinhar com uma direção preferencial que pode ser descrita por um campo vetorial direcional local  $\hat{n}$ , chamado diretor. Este campo diretor pode ser facilmente distorcido ou alinhado por campos elétricos e magnéticos. Não há ordenação de longo alcance nas posições dos centros de massa das moléculas. Estas podem girar em torno do seu longo eixo e parece não haver um arranjo preferencial das suas extremidades, quando estas diferem. Portanto, opticamente, um nemático comporta-se como um material uniaxial, com um centro de simetria.

2. **COLESTÉRICOS** - Esta fase, tal como a nemática, apresenta ordem orientacional de longo alcance, mas não apresenta ordenação de longo alcance das posições dos centros de massa das moléculas. A diferença entre as duas fases está no fato de que, na colestérica, a direção do vetor diretor varia regularmente através do meio. Sua configuração é a de um conjunto de planos paralelos que se distinguem pelo alinhamento das moléculas. Em cada plano, as moléculas apresentam um alinhamento caracterizado por um vetor  $\hat{n}$ . Um colestérico pode ser obtido girando-se em torno do eixo x um nemático inicialmente alinhado com o eixo y. Essa estrutura é caracterizada pela distância medida ao longo do eixo de rotação que corresponde à uma rotação completa do diretor. Essa distância é chamada de passo do colestérico. Um nemático seria um colestérico de passo infinito.

3. **ESMÉTICOS** - Esses cristais líquidos apresentam diversas fases e, dentre elas, pelo menos três já foram caracterizadas e são conhecidas por fases A, B e C. Elas têm em comum a estrutura de camadas e apresentam um grau de liberdade de ordenação translacional, que os torna mais viscosos que os nemáticos e colestéricos. Na fase A, as moléculas estão alinhadas perpendicularmente às camadas e apresentam ordenação de curto alcance dos centros de massa das moléculas. As camadas individuais podem deslizar umas sobre as outras. Na fase C, a direção preferencial não é perpendicular, sendo que o ângulo que o eixo das moléculas faz com essa direção perpendicular é dependente da temperatura. Tal como na fase A, as camadas fluidas são individuais. A fase B apresenta ordenação cristalina de forma hexagonal dentro das camadas, que já não podem fluir como acontece com as fases A e C. Estudos feitos através de raios-X mostram que outras fases existentes apresentam ainda maior grau de ordenação das moléculas no interior das camadas. A figura 1.1 apresenta esquematicamente cada uma das fases acima descritas.

### 1.2 - Parâmetro de Ordem para a Fase Nemática

Como vimos antes, na fase nemática, as moléculas tendem a se alinhar ao longo de uma direção preferencial, apresentando uma simetria cilíndrica, constatada pelas propriedades óticas. Há um eixo ao longo do qual as propriedades óticas apresentam um conjunto de valores, enquanto obtemos outro conjunto de valores para qualquer direção perpendicular a esse eixo. Esse eixo de simetria dá a direção do campo vetorial direcional que chamamos de diretor.

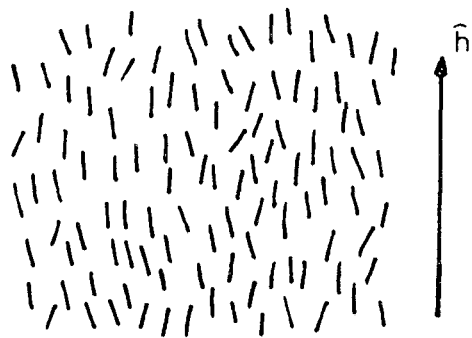


Fig. 1.1(a) - fase nemática

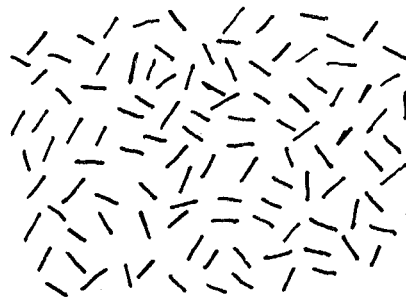


Fig. 1.1(c) - fase isotrópica

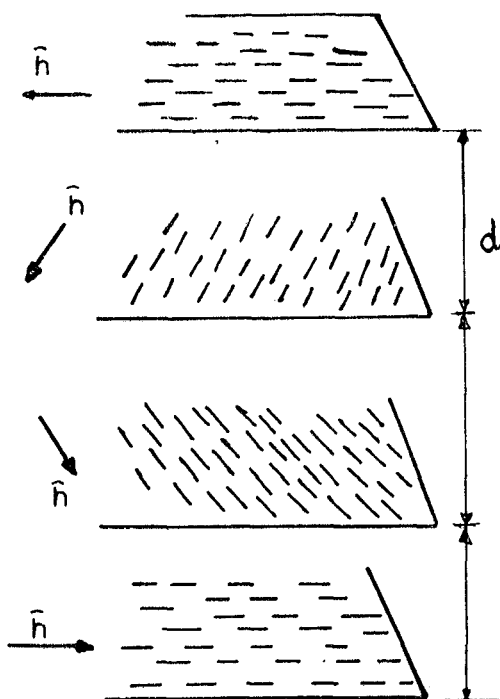


Fig. 1.1(b) - fase colestérica

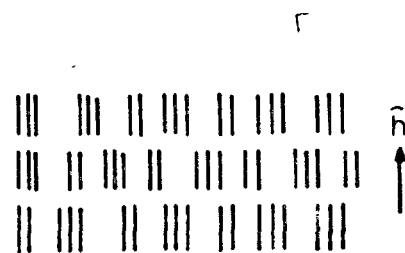


Fig. 1.1(d) - fase esmética A

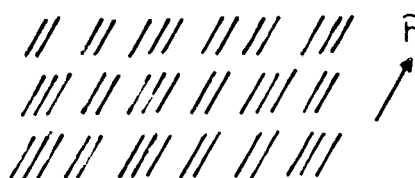


Fig. 1.1(e) - fase esmética C

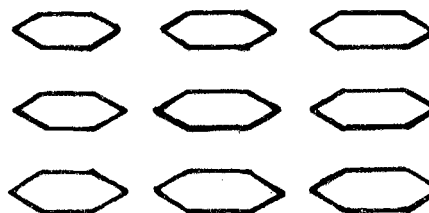


Fig. 1.1(f) - fase esmética B

Fig. 1.1 - Representação esquemática das fases isotrópica, nemática, esmética e colestérica dos cristais líquidos.

A anisotropia observada na fase nemática indica que essa fase é mais ordenada do que o líquido isotrópico. A simetria cilíndrica possibilita descrever a estrutura através de um parâmetro de ordem, que deve anular-se na fase mais simétrica, a do líquido isotrópico.

Supomos que as moléculas que constituem um nemático são de forma cilíndrica e rígidas. Considerando uma molécula, façamos o diretor coincidir com o eixo  $z$  de um sistema fixo de coordenadas retangulares. A orientação da molécula pode ser descrita pelos ângulos de Euler  $\phi$ ,  $\gamma$  e  $\theta$ ; conforme a figura 1.2.

Devido à agitação térmica das moléculas a temperaturas finitas, elas estão distribuídas angularmente em torno do diretor, que representa a direção mais provável, ou seja, a direção segundo a qual encontramos o maior número de moléculas.

O ângulo  $\theta$  é o único para o qual observamos algum grau de ordenação, pois pela simetria cilíndrica não pode haver qualquer ordem preferencial para os ângulos  $\gamma$  e  $\phi$ . Portanto, a ordenação pelo ângulo  $\theta$  é bastante para distinguir a fase nemática da isotrópica. O próprio ângulo  $\theta$  não é, porém, um parâmetro de ordem conveniente. Também a projeção das moléculas sobre  $\hat{n}$ , o  $\cos\theta$ , não é conveniente, uma vez que elas são apolares, pois não se distinguem para elas uma "cabeça" e uma "cauda", como para os spins dos elétrons em magnetismo, que tem polaridade bem definida. A escolha  $\cos^2\theta$  parece-nos então a mais razoável e, especialmente, a média sobre todas as moléculas,  $\langle \cos^2\theta \rangle$ . Quando as moléculas estão todas perfeitamente alinhadas,  $\theta = 0^\circ$  e  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ . Se as moléculas estão aleatoriamente distribuídas, todos os valores de  $\theta$  são igualmente prováveis e  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ .

O parâmetro de ordem é usualmente tomado como a unidade

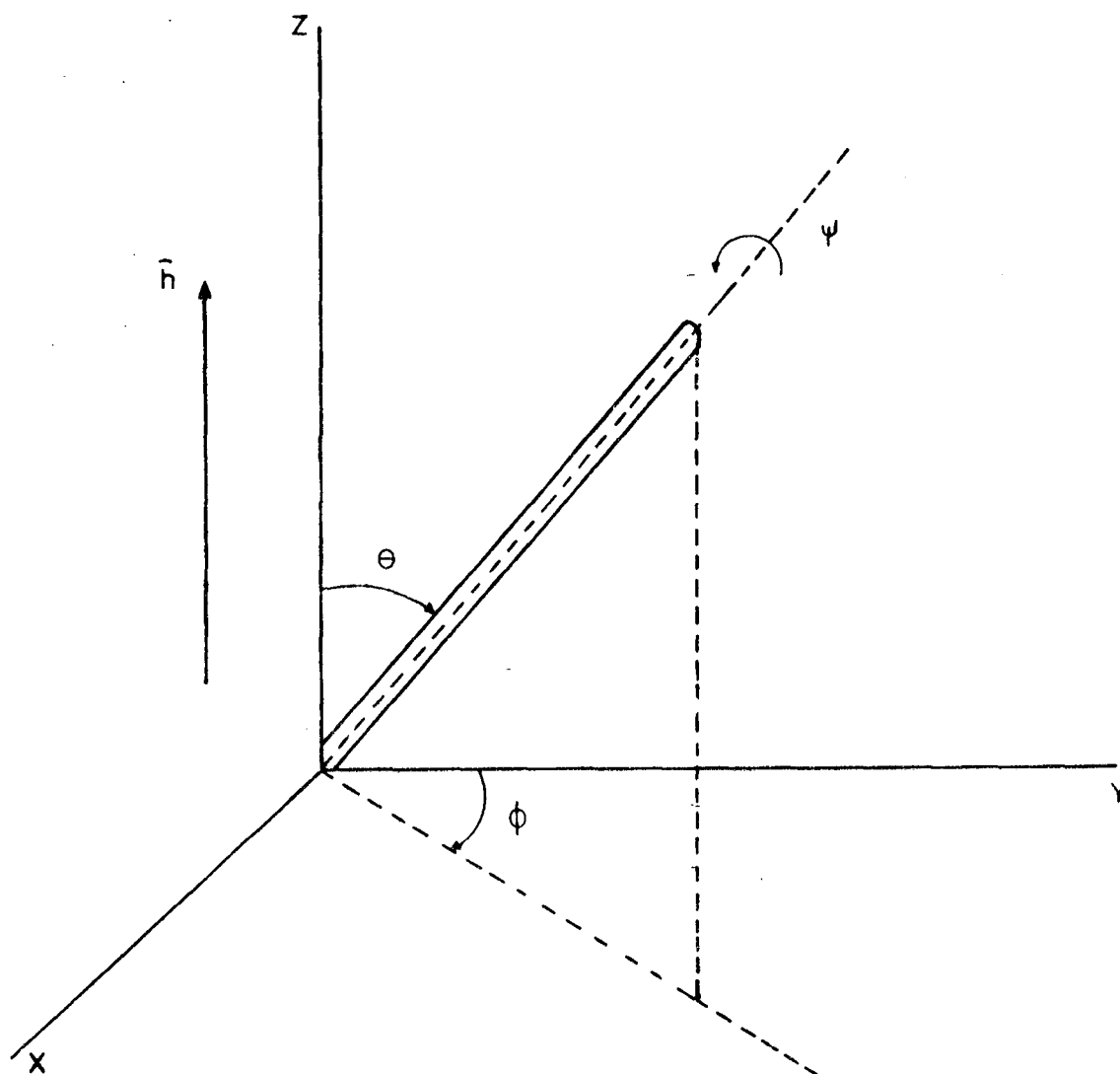


Fig. 1.2 - Ângulos de Euler para descrever a orientação de uma molécula da fase nemática.

na fase perfeitamente ordenada e, por isso, para a fase nematica é expresso na forma

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1.1.1)$$

que podemos identificar com o polinômio de Legendre de segunda ordem e que satisfaz as condições de  $\langle P_2 \rangle = 1$  para a fase mais ordenada e  $\langle P_2 \rangle = 0$  para a fase isotrópica.

### 1.3 - Teoria de Maier-Saupe (MFA)

O parâmetro de ordem apresenta dependência com a temperatura, de modo que propriedades termodinâmicas podem ser expressas em termos de  $\langle P_2 \rangle$ . A forma pela qual se processam as transições de fase que levam  $\langle P_2 \rangle$  de um valor finito até zero é o objeto de algumas teorias de campo molecular para os cristais líquidos, dentre elas, a teoria de Maier e Saupe<sup>[1]</sup>, proposta em 1958.

Nessa teoria, as interações intermoleculares são representadas por um potencial efetivo que atua sobre cada molécula, devido a todas as outras moléculas presentes. Este potencial efetivo constitui a aproximação do campo médio (MFA) e, no presente caso, deve dar conta da dependência orientacional, ou seja, deve ter um mínimo quando a molécula está alinhada com o diretor e um máximo quando a molécula está alinhada perpendicularmente com o diretor. A dependência angular de  $P_2(\cos\theta)$  provê essa condição. Também deverá ser proporcional ao parâmetro de ordem  $\langle P_2 \rangle$ , tendo um mínimo na fase de maior ordenação e deve se anular na fase desordenada. O potencial deve conter ainda um fator  $V$  para descrever a intensidade das interações intermoleculares nessa aproximação. O potencial será então da forma



$$V(\cos\theta) = -VP_2(\cos\theta)\langle P_2 \rangle \quad (1.3.1)$$

Da mecânica estatística clássica buscamos a função distribuição orientacional,  $\rho(\cos\theta)$ , que descreve a distribuição das moléculas nas direções possíveis em torno do vetor  $\hat{n}$ , e que, em termos do potencial, é expressa por

$$\rho(\cos\theta) = \frac{e^{-\beta V(\cos\theta)}}{Z} \quad (1.3.2)$$

sendo  $Z$  a função partição

$$Z = \int_0^1 e^{-\beta V(\cos\theta)} d(\cos\theta)$$

$$\text{e} \quad \beta = 1/k_B T$$

Da equação (1.3.2) podemos obter a dependência com a temperatura do parâmetro  $\langle P_2 \rangle$ :

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^1 P_2(\cos\theta) \rho(\cos\theta) d(\cos\theta) \quad (1.3.3)$$

ou, mais precisamente,

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos\theta) e^{\beta V P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle} d(\cos\theta)}{\int_0^1 e^{\beta V P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle} d(\cos\theta)} \quad (1.3.4)$$

A equação (1.3.4) é uma equação auto-consistente para a determinação da dependência de  $\langle P_2 \rangle$  com a temperatura.  $\langle P_2 \rangle$  aparece em ambos os lados da equação e para cada  $T$  podemos obter, através do computador, valores de  $\langle P_2 \rangle$  que satisfaçam a equação.

$\langle P_2 \rangle = 0$  é uma solução para todas as temperaturas e corresponde à fase isotrópica. O gráfico apresentado na figura 1.3 mostra outras duas soluções. A linha cheia indica soluções estáveis e o critério para determinar qual delas realmente existe, pelas leis da termodinâmica, é aquela que minimiza a energia livre

$$A = E - TS \quad (1.3.5)$$

onde  $E$  é a energia interna e  $S$  é a entropia. Os resultados numéricos da equação (1.3.4) revelam uma transição de fase de primeira ordem à temperatura  $T_c = 0,22019 \text{ v/k}$  para  $\langle P_2 \rangle = 0.4289$ .

A energia livre é obtida a partir da função distribuição orientacional e a energia interna, através do valor médio do potencial

$$E = \frac{1}{2} N \langle V \rangle = \frac{1}{2} N \int_0^1 V(\cos\theta) \rho(\cos\theta) d(\cos\theta) \quad (1.3.6)$$

$N$  é o número de moléculas e o fator  $1/2$  evita que contemos as interações intermoleculares por duas vezes. A entropia é obtida do valor médio do logaritmo da função distribuição

$$S = -Nk \langle \ln \rho \rangle = \frac{N}{T} \langle V \rangle + Nk \ln Z \quad (1.3.7)$$

e a energia livre vem da combinação de (1.3.6) e (1.3.7):

$$A = - \frac{1}{2} N \langle V \rangle - NkT \ln Z \quad (1.3.8)$$

O primeiro termo, no lado direito da equação (1.3.8), dá conta da substituição das interações de pares de moléculas pelo potencial efetivo de uma molécula, dependente da temperatura. Tomando a derivada  $(\partial A / \partial \langle P_2 \rangle)_T = 0$ , obtemos de volta a equação .8)

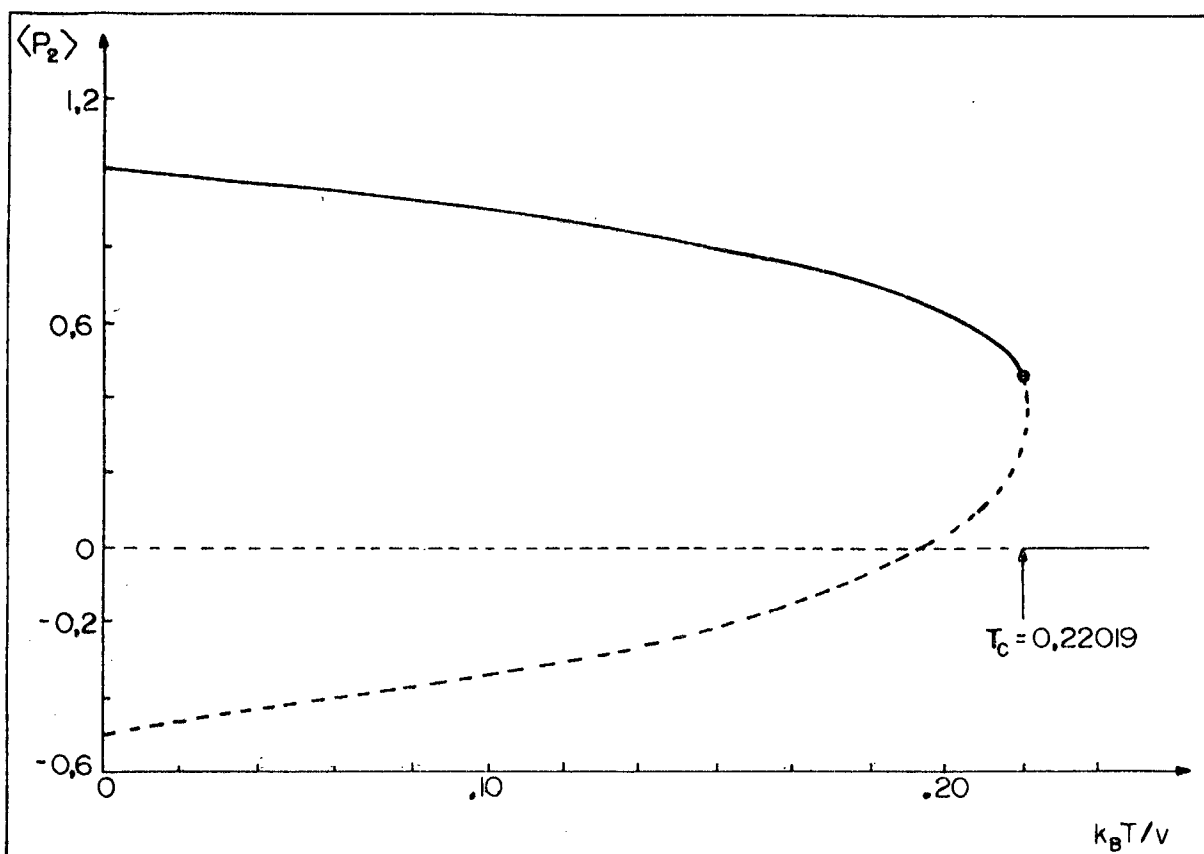


Fig. 1.3 - Dependência com a temperatura do parâmetro de ordem obtida da eq. (1.3.4). Nos três ramos, a linha cheia representa as soluções estáveis<sup>[5]</sup>.

auto-consistente (1.3.4), o que nos confirma a necessidade da existência desse termo na equação (1.3.8).

A equação (1.3.8) fornece a energia livre para cada um dos ramos do parâmetro de ordem  $\langle P_2 \rangle$  (que aparecem no gráfico da fig. 1.3) pela substituição de valores diferentes de  $\langle P_2 \rangle$  para cada  $T$ . Observamos que o ramo positivo de  $\langle P_2 \rangle$  fornece os menores valores de energia livre até a temperatura  $T_c = 0.22019 v/k$ . No intervalo de  $T = 0$  a  $T = T_c$  a fase nemática é estável. Para  $T > T_c$ , a fase isotrópica, com  $\langle P_2 \rangle = 0$  é estável.

A teoria de campo médio exposta da maneira simplificada acima pode ser generalizada para um potencial de interação de pa

res de moléculas expandido em termos de harmônicos esféricos apropriados. Deste potencial, pela aproximação do campo médio, obtemos um potencial de molécula única ou efetivo. A teoria de Maier-Saupe resulta da retenção do primeiro termo desse potencial generalizado e fornece uma descrição qualitativa muito boa da fase nemática e da transição para a fase isotrópica, mas não dá conta das diferenças no parâmetro de ordem de um material para outro. O fato de  $T_c$ , a temperatura de transição, ser diferente para cada material pode ser explicado através de uma constante multiplicativa diferente no potencial de interação de cada material. Mas a diferença nos parâmetros de ordem de uma substância para outra só pode ser entendida admitindo que os respectivos potenciais são diferentes e essas diferenças são providas pela presença de termos de mais altas ordens no potencial de interação.

#### 1.4 - Fenômenos Pré-Transicionais

Fenômenos pré-transicionais são característicos em sistemas que apresentam diversas mesofases, tal como os cristais líquidos. As variações na ordenação das moléculas são distribuídas entre diversas transições de fase de primeira ordem fracas, cujos calores latentes e entropias são pequenos.

Tal como nas transições de fase de segunda ordem, nas transições de primeira ordem fracas como as dos cristais líquidos, ocorrem fenômenos pré-transicionais devido aos efeitos da ordenação de curto alcance das moléculas. Variações anômalas das grandezas físicas próximo da transição de fase foram observadas no calor específico, na constante dielétrica, na birrefringência magnética, na intensidade da luz espalhada e outras. Os efeitos pré-

transicionais ocorrem em ambas as fases, próximo do ponto de transição, mas são mais proeminentes do lado da fase desordenada.

A teoria de Landau, complementada por de Gennes<sup>[6]</sup>, é uma teoria de campo médio que não leva em conta as grandes flutuações próximo à temperatura de transição, mas permite estimar as temperaturas às quais se manifestam as anomalias nas propriedades físicas. T.W. Stinson e J.D. Litster<sup>[7]</sup> realizaram um estudo experimental dos fenômenos pré-transicionais na fase isotrópica do cristal líquido nemático p-methoxy benzylidene p-n-butylaniline (MBBA) e usaram pela primeira vez a teoria de Landau-de-Gennes para interpretar seus resultados.

No modelo de Landau é preciso, antes de tudo, especificar um parâmetro de ordem. Numa aproximação microscópica, em que se considera um nemático constituído por moléculas rígidas, o parâmetro de ordem é  $S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo da molécula e a direção de ordenação do nemático. Numa aproximação macroscópica, também pode-se descrever a ordenação das moléculas através de uma propriedade macroscópica, sem levar em conta a rigidez das moléculas. Essa propriedade pode ser a anisotropia da susceptibilidade magnética, caso em que o parâmetro de ordem é escrito na forma  $Q_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - 1/3 \chi_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}$ , sendo  $Q$  um tensor simétrico de traço nulo. Qualquer outra propriedade tensorial, como a constante dielétrica  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , por exemplo, poderia ser igualmente escolhida para definir o parâmetro  $Q_{\alpha\beta}$ .

Próximo da transição de fase, a energia livre pode ser escrita em termos de potências de  $Q$

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A Q^2 - \frac{1}{3} B Q^3 + \frac{1}{4} C Q^4 + \dots \quad (1.4.1)$$

e no modelo o coeficiente do termo quadrático é tomado como

$A(T) = a(T - T^*)$ , que se anula na temperatura de superesfriamento  $T^*$ , cujo valor está um pouco abaixo de  $T_c$ , a temperatura à qual se realiza a transição de fase.

Minimizando a energia livre com relação a  $Q$ , obtemos uma equação de estado cujas raízes fornecem os valores de equilíbrio de  $Q$ . Próximo da transição, na fase isotrópica, tem-se  $F = F_0$ , pois  $Q = 0$ . O valor finito de  $Q$  que minimiza a energia livre é  $Q_c = 2B/3C$ , que corresponde à fase ordenada. O gráfico da figura 1.5 mostra essa descontinuidade do parâmetro de ordem na transição nemático-isotrópica. Para a temperatura de transição obtém-se  $T_c = T^* + 2B^2/9aC$ . Os resultados obtidos por Stinson e Litster dão  $T_c - T^* = 1^{\circ} \text{K}$ . Se, na equação (1.4.1), o coeficiente  $B$  for nulo, o sistema sofre uma transição de fase de segunda ordem à temperatura  $T_c = T^*$ .

Apresentaremos aqui, brevemente, algumas das experiências mais relevantes para o estudo dos efeitos pré-transicionais.

### 1. Birrefringência magnética induzida

As moléculas num cristal líquido nemático apresentam anisotropia uniaxial e a susceptibilidade é geralmente maior ao longo do eixo das moléculas. Na fase isotrópica, elas podem ser alinhadas por um campo magnético e a birrefringência pode ser medida através da anisotropia do índice de refração

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = C(T)H^2$$

onde  $C(T)$  é o coeficiente de Cotton-Mouton. O fenômeno da birrefringência induzida por um campo magnético é chamado de efeito Cotton-Mouton.

A energia livre, na fase isotrópica, considerando-se o parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$ , tem a forma

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\chi H_{\alpha} H_{\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (1.4.2)$$

onde  $\Delta\chi$  é a anisotropia na susceptibilidade. Os termos B e C são omitidos aqui porque na fase isotrópica o parâmetro de ordem é muito pequeno. Se o campo magnético está dirigido ao longo do eixo Z, a equação (1.4.2) torna-se

$$F = F_0 + \frac{A}{2} \left( \frac{3}{2} Q_{ZZ}^2 \right) - \frac{1}{3} \Delta\chi H_Z^2 Q_{ZZ}$$

Considerando que  $n = n_{\parallel} - n_{\perp} = (\epsilon_{ZZ})^{1/2} - (\epsilon_{\perp})^{1/2}$ , obtemos

$$\Delta n = \frac{1}{9} \frac{\Delta\epsilon}{A\epsilon^{-1/2}} H^2 = C(T) H^2$$

Se  $\bar{\epsilon}$  tem dependência fraca da temperatura,  $C(T)$  é proporcional a  $A^{-1} = [a(T - T^*)]^{-1}$  e diverge para  $T = T^*$ . O gráfico da figura 1.4,  $C^{-1} \times T$ , mostra um desvio da linearidade próximo à temperatura de transição. O prolongamento da reta sobre o eixo T, fornece o valor de  $T^*$ .

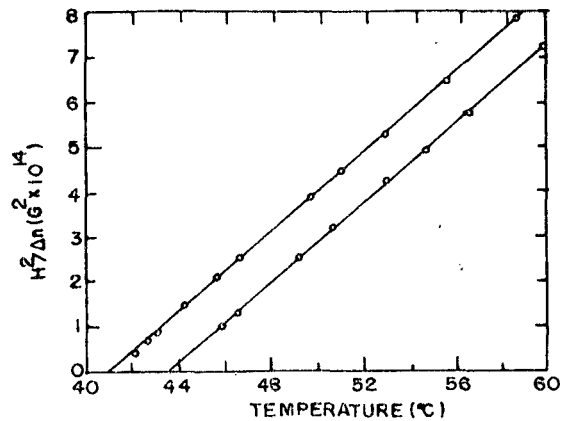


Fig. 1.4 - O inverso do coeficiente de Cotton-Mouton em função da temperatura para duas amostras de MBBA. As linhas cheias indicam os resultados do MFA<sup>[7]</sup>.

## 2. Flutuações no parâmetro de ordem

Na fase isotrópica, o parâmetro de ordem  $\bar{c}$  é nulo, mas, devido às flutuações, ele varia de ponto a ponto, de modo que se tenha para  $\langle Q^2 \rangle$  um valor finito não nulo. Estas variações tem um comprimento característico definido pelo comprimento de coerência  $\xi$ . Podemos acrescentar à energia livre termos que dêem conta das variações do parâmetro de ordem como

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A Q^2 + \frac{1}{2} L |\nabla Q|^2$$

onde  $\nabla Q$  representa as variações espaciais de  $Q$  e  $L$  é uma constante elástica para a fase isotrópica.

Tomando a transformada de Fourier de  $Q_{\alpha\beta}$ , temos para a variação da energia livre



$$\Delta F = F - F_0 = V \int d^3q \left\{ \frac{\Lambda}{2} + \frac{L}{2} |q|^2 \right\} Q^2(q)$$

e a contribuição de uma componente de Fourier de vetor de onda  $\vec{q}$  para a energia livre é

$$\Delta F(\vec{q}) = \frac{\Lambda V}{2} (1 + \xi^2 q^2) Q^2(q)$$

onde  $\xi^2 = L/\Lambda$ .

Usando a equipartição da energia temos a expressão

$$\langle Q^2(q) \rangle = \frac{k_\beta T}{VA(1 + \xi^2 q^2)} = \frac{k_\beta T}{Va(T - T^*)(1 + \xi^2 q^2)}$$

cuja transformada de Fourier define a função de correlação

$$\langle Q(0) Q(R) \rangle = \text{cte} \frac{k_\beta T}{LR} e^{-R/\xi}$$

$\xi$  é o comprimento de coerência. Na aproximação de Landau a função de correlação tem a forma

$$\langle Q(0) Q(R) \rangle \approx \frac{e^{-R/\xi}}{R}$$

Na região de transição, as correlações são muito fortes, os comprimentos de coerência são muito grandes e as flutuações no parâmetro de ordem são grandes.

### 3. Intensidade de luz espalhada

As flutuações no parâmetro de ordem dão origem a flutuações na constante dielétrica. Um feixe de luz incidente é espalhado pelas flutuações na constante dielétrica. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento de Rayleigh e a intensidade da luz

espalhada  $\vec{e}$  é proporcional a

$$I(\vec{k}) = \int \langle Q(o) Q(R) \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{R}$$

onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda de espalhamento,  $k = 2\pi/\lambda$ . Para luz visível,  $\xi \ll \lambda$  e  $k\xi \approx 0$ . Nesse caso, tomamos  $e^{ikR} \sim 1$  e  $I = 4\pi\xi^2$ . Como  $\xi^2 = 1/A$ , temos para a intensidade da luz espalhada

$$I = \frac{4\pi L}{a} \left( \frac{1}{T - T^*} \right)$$

À temperatura  $T = T^*$ , o comprimento de coerência  $\xi$  e a intensidade da luz espalhada  $I$  divergem. O gráfico da figura 1.5,  $I^{-1} \times T$ , mostra o desvio da linearidade de  $I^{-1}$  próximo de  $T_c$ .

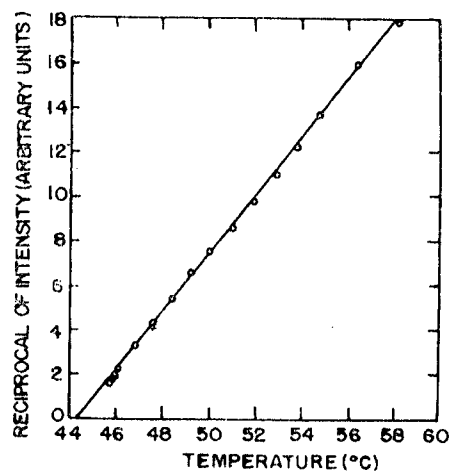


Fig. 1.5 - O inverso da intensidade de luz espalhada por flutuações contra a temperatura para a fase isotrópica de MBBA<sup>[7]</sup>.

## CAPÍTULO 2

TEORIA DA RESPOSTA LINEAR2.1 - Função Resposta e Susceptibilidade

A susceptibilidade  $\epsilon$ , de um modo geral, a resposta de um sistema à uma perturbação aplicada. Esta resposta pode ser diretamente proporcional ou envolver termos de mais altas ordens na perturbação, dependendo da natureza do sistema. Se a perturbação for fraca, a resposta do sistema à sua aplicação é dada em boa aproximação por uma resposta linear.

Nos próximos capítulos, nossos cálculos envolverão a obtenção da susceptibilidade de um sistema ao qual aplicaremos um campo fraco, dependente da posição. Este é, portanto, um tipo de problema para o qual a teoria da resposta linear é bastante adequada. Também o teorema da flutuação e dissipação, tal como a susceptibilidade, é um resultado direto da teoria da resposta linear<sup>[3]</sup> e nos será útil ao longo do nosso trabalho, razão pela qual fazemos nesse capítulo uma breve apresentação desses assuntos.

Consideremos um sistema quântico em equilíbrio termodinâmico, descrito pelo Hamiltoniano  $H_0$ , ao qual aplicamos uma perturbação externa  $F(t)$ , cujo efeito podemos representar pelo Hamiltoniano de perturbação

$$H^1(t) = - \sum_j B_j F_j(t) \quad (2.1.1)$$

onde  $B_j$  são operadores associados a quantidades físicas do sistema. A resposta é observada através da variação de uma grandeza

ã qual associamos o operador  $A$ .

Supomos que a perturbação  $\tilde{c}$  aplicada adiabaticamente no instante  $t = -\infty$ , quando o sistema se encontrava em equilíbrio, descrito pela matriz densidade  $\rho_0$ . Temos, então, a equação de movimento

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H_0 + H_t^1, \rho] \quad (2.1.2)$$

com a condição inicial  $\rho(-\infty) = \rho_0$ .

Com a transformação canônica

$$\rho_1 = e^{i H t / \hbar} \rho e^{-i H t / \hbar}$$

a equação (II.1.2) passa à forma

$$i\hbar \frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} = [H_t^1(t), \rho_1] \quad (2.1.3)$$

onde

$$H_t^1(t) = e^{i H t / \hbar} H_t^1 e^{-i H t / \hbar}$$

é o Hamiltoniano da perturbação expresso na representação de Heisenberg. Para  $\rho_1$  temos também a condição

$$\rho_1(-\infty) = \rho_0 \quad (2.1.4)$$

A equação (2.1.3), junto com a condição inicial (2.1.4) podem ser escritas na forma de uma equação integral do tipo

$$\rho_1(t) = \rho_0 + \int_{-\infty}^t \frac{1}{i\hbar} [H_{t'}^1(t'), \rho_1(t')] dt' \quad (2.1.5)$$

ou

$$\rho(t) = \rho_0 + \int_{-\infty}^t e^{-iH(t-t')/\hbar} \frac{1}{i\hbar} [H_t^1, \rho(t')] e^{iH(t-t')/\hbar} dt'$$

Como a perturbação  $H_t^1$  é pequena, a solução da equação (2.1.5) pode ser obtida por iteração, usando  $\rho_0$  como aproximação de ordem zero, como segue

$$\rho = \rho_0 + \int_{-\infty}^t \frac{1}{i\hbar} [H_t^1(t-t'), \rho_0] dt' \quad (2.1.6)$$

A equação (2.1.6) permite calcular, na aproximação linear em  $H_t^1$ , o valor médio de qualquer quantidade observável, representada pelo operador  $\Lambda$ :

$$\langle \Lambda \rangle = \text{Tr}(\rho \Lambda) \quad (2.1.7)$$

Substituindo a equação (2.1.6) na (2.1.7) e usando a propriedade de invariância do traço ante a permutação cíclica dos operadores, obtemos

$$\langle \Lambda(t) \rangle = \langle \Lambda \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [\Lambda(t), H_t^1(t')] \rangle_0 dt' \quad (2.1.8)$$

onde  $\Lambda(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \Lambda e^{-iH_0 t/\hbar}$  é o operador  $\Lambda$  na representação de Heisenberg.

A equação (2.1.8) descreve a resposta retardada do valor médio do operador  $\Lambda$  ao estabelecimento da perturbação  $H_t^1$ .

Substituindo na equação (2.1.8) a expressão (2.1.1) para a perturbação, temos

$$\langle \Lambda(t) \rangle = \langle \Lambda \rangle_0 - \frac{1}{i\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^t \langle [\Lambda(t), B_j(t')] \rangle_0 F_j(t') dt' \quad (2.1.9)$$

Podemos expandir a integração na equação anterior para

$+\infty$ , introduzindo a função descontínua  $\theta(t-t')$ , obtendo

$$\langle A(t) \rangle = \langle A \rangle_0 - \frac{1}{i\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t) B_j(t') \rangle \rangle F_j(t') dt'$$

onde

$$\langle \langle A(t) B_j(t') \rangle \rangle = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} \langle [A(t), B_j(t')] \rangle_0 \quad (2.1.10)$$

é a função de Green retardada<sup>[8]</sup>, que descreve o efeito de perturbações externas sobre valores médios de operadores acoplando os mesmos à perturbação.

Na equação (2.1.10)

$$\frac{1}{i\hbar} \langle [A(t), B_j(t')] \rangle_0 = \phi_{AB_j}(t-t') \quad (2.1.11)$$

é a chamada função resposta, que difere da função de Green pelo fator descontínuo  $\theta(t-t')$ .

A susceptibilidade é definida como a transformada de Fourier da função resposta, dada por

$$\chi_{AB_j}(\omega) = \int_0^{\infty} \phi_{AB_j}(t-t') e^{-i\omega(t-t')} dt \quad (2.1.12)$$

Podemos também trabalhar com funções do tipo

$$F_{AB}(t, t') = \langle A(t) B(t') \rangle_0$$

que envolvem valores médios de produtos de operadores na representação de Heisenberg. Estas são as chamadas funções de correlação que, tal como as funções de Green dependem da diferença  $t-t'$ , o que se pode mostrar através da permutação cíclica dos operadores sob o traço

$$\langle A(t) B(t') \rangle_0 = \langle A(t-t') B \rangle_0 = \langle AB(t-t') \rangle_0$$

Como vimos, a resposta linear de um sistema quântico su jeito a perturbações externas tanto pode ser descrita pelas funções de correlação como pelas funções de Green, sendo que estas últimas constituem uma generalização das primeiras, uma vez que estão associadas ao cálculo de observáveis, apresentando, além disso, vantagens na formulação e solução para as suas equações.

## 2.2 - Teorema da Flutuação e Dissipação

O teorema da flutuação e dissipação estabelece uma relação entre a função de correlação e a parte imaginária da susceptibilidade. Existem várias formas para expressar esse teorema, que é um resultado muito geral e aplicável em muitas situações.

A susceptibilidade foi definida na eq. (2.1.12) como sendo a transformada de Fourier da função resposta. Ela também pode ser escrita na forma

$$\chi_{AB}(\omega) = \chi'_{AB}(\omega) + i \chi''_{AB}(\omega)$$

sendo  $\chi'_{AB}(\omega)$  e  $\chi''_{AB}(\omega)$  as partes real e imaginária da susceptibilidade  $\chi_{AB}(\omega)$ , respectivamente. Em termos da definição (2.1.12), a parte imaginária pode ser expressa por

$$i\chi''_{AB}(\omega) = -i \int_0^{\infty} \phi_{AB}(t) \sin \omega t dt \quad (2.2.2)$$

Como na maioria dos casos de interesse a função resposta  $\phi_{AB}(t)$  é ímpar no tempo, a eq. (2.2.2) também pode ser escrita como

$$i\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{AB}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.2.3)$$

Com o uso da relação

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \langle BA(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} dt &= Z^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} B e^{i H_0 t/\hbar} A e^{-i H_0 t/\hbar} \right\} e^{-i\omega t} dt \\ &= Z^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} e^{i H_0 (t-i\hbar\beta)/\hbar} A e^{-i H_0 (t-i\hbar\beta)/\hbar} B \right\} e^{-i\omega t} dt \\ &= e^{-\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t)B \rangle_0 e^{-i\omega t} dt \end{aligned}$$

reescrevemos a susceptibilidade  $\chi_{AB}(\omega)$

$$i\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [\langle A(t)B \rangle_0 - \langle BA(t) \rangle_0] e^{-i\omega t} dt$$

em termos das funções de correlação como segue

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t)B \rangle_0 e^{-i\omega t} dt = - \frac{2\hbar}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \chi''_{AB}(\omega)$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle BA(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} dt = \frac{2\hbar}{1-e^{\beta\hbar\omega}} \chi''_{AB}(\omega) \quad (2.2.4)$$

que é a forma do teorema que utilizaremos no capítulo 3.

Somando as duas expressões (2.2.4) obtemos uma forma do teorema em termos de uma função de correlação simetrizada, dada por

$$\langle \{A(t)B\} \rangle_0 = \frac{1}{2} [\langle A(t)B \rangle_0 + \langle BA(t) \rangle_0]$$



e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \{A(t)B\} \rangle_0 e^{-i\omega t} dt = \hbar \chi''_{AB}(\omega) \left[ \frac{1}{1-e^{\beta\hbar\omega}} - \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \right]$$

ou

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \{A(t)B\} \rangle_0 e^{-i\omega t} dt = \hbar \chi''_{AB}(\omega) \cotg h \frac{\beta\hbar\omega}{2}$$

### 2.3 - Aplicação a Sistemas com Interação Quadrupolar

É do nosso interesse neste trabalho a interação quadrupolar, importante nos cristais líquidos nemáticos, com um campo externo de natureza tensorial  $\Omega^{\alpha\beta} = h^\alpha h^\beta$ , onde  $h^\alpha$  e  $h^\beta$  são as componentes do campo magnético. Essa interação é representável por um Hamiltoniano geral da forma

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} Q_i^{\alpha\beta} Q_j^{\alpha\beta} - \sum_i h_i^\alpha Q_i^{\alpha\beta} h_i^\beta \quad (2.3.1)$$

onde  $Q^{\alpha\beta} = \cos\theta_\alpha \cos\theta_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}$  é componente do tensor quadrupolo e  $\theta_\alpha$  e  $\theta_\beta$  são os ângulos que o eixo da molécula faz com os eixos coordenados  $\alpha, \beta$  e  $J_{ij}$  é a constante de interação.

Santos e Lauck<sup>[9]</sup> propuseram um modelo de interação quadrupolar para uma variável discreta de spin e mostraram que, para  $S \rightarrow \infty$ , seu modelo recupera a teoria de Maier-Saupe para os cristais líquidos nemáticos. O Hamiltoniano proposto é

$$H = \alpha \sum_{i,j} \left\{ 3 \left( \frac{s_i^Z}{S} \right)^2 - \frac{S(S+1)}{S^2} \right\} \left\{ 3 \left( \frac{s_j^Z}{S} \right)^2 - \frac{S(S+1)}{S^2} \right\}$$

onde  $s_i^Z = S_i^Z$  é a componente Z do spin S.

Se o campo tensorial  $\vec{e}$  aplicado na direção Z, a eq. (2.3.1) reduz-se ao Hamiltoniano proposto por Lin Lei<sup>[4]</sup>:

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} P_2(\cos\theta_i) P_2(\cos\theta_j) - h \sum_i P_2(\cos\theta_i)$$

Para aplicar a teoria da resposta linear a esse sistema, consideramos um campo tensorial externo fraco, estabelecido adiabaticamente, cuja componente de Fourier é

$$\Omega^{\alpha\beta}(\vec{q}, t) = h^\alpha(t) h^\beta(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

O Hamiltoniano de interação é dado por

$$H_I(t) = - \sum_i \Omega^{\alpha\beta} Q_i^{\alpha\beta}$$

e a função resposta da componente  $Q^{\alpha\beta}(\vec{k}, t)$  do tensor quadrupolo à aplicação da componente do campo tensor  $\Omega^{\alpha\beta}(\vec{q}, t)$  é

$$Q^{\alpha\beta; \alpha'\beta'}(\vec{k}, -\vec{q}, t) = \frac{1}{i\hbar V} \langle [Q^{\alpha\beta}(-\vec{q}), Q^{\alpha'\beta'}(\vec{k}, t)] \rangle_0 \quad (2.3.2)$$

onde  $\langle \rangle_0$  é a média térmica na ausência do campo externo. A transformada de Fourier da função resposta dá a susceptibilidade

$$\chi^{\alpha\beta; \alpha'\beta'}(\vec{q}, \omega) = \int_0^\infty \langle [Q^{\alpha\beta}(-\vec{q}), Q^{\alpha'\beta'}(\vec{q}, t)] \rangle_0 e^{-i\omega t} dt$$

Tomando a função resposta e a susceptibilidade numa forma simetrizada e considerando a invariância do traço ante uma permutação cíclica, obtemos a expressão do teorema da flutuação e dissipação

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \{Q^{\alpha'\beta'}(\vec{q}, t), Q^{\alpha\beta}(-\vec{q})\}_{\alpha\beta; \alpha'\beta'} \rangle_0 e^{-i\omega t} dt$$

$$= \frac{2\hbar V}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \text{Im} \chi_s^{\alpha\beta; \alpha'\beta'}(\vec{q}, \omega) \quad (2.3.3)$$

onde  $\{ \}_{\alpha\beta; \alpha'\beta'}$  significa a simetrização da função resposta e da susceptibilidade com relação a  $(\alpha, \beta)$  e  $(\alpha', \beta')$ .

Para frequências  $\omega \ll k_B T$  a parte imaginária da susceptibilidade é significativamente diferente de zero. Expandindo  $e^{\beta\hbar\omega} = 1 + \beta\hbar\omega$  e usando as relações de Kramers-Krönig em (2.3.3) obtemos

$$\langle \{Q^{\alpha\beta}(\vec{q}); Q^{\alpha'\beta'}(-\vec{q})\}_{\alpha\beta; \alpha'\beta'} \rangle_0 = \frac{V}{\beta} \chi^{\alpha\beta; \alpha'\beta'}(\vec{q})$$

Para a frequência  $\omega = 0$ , a função de correlação é proporcional à susceptibilidade, já que para essa frequência a parte imaginária é nula. A transformada de Fourier da equação acima dá

$$\langle \{Q_i^{\alpha\beta}; Q_i^{\alpha'\beta'}\}_{\alpha\beta; \alpha'\beta'} \rangle_0 = \frac{V}{\beta N^2} \sum_q \chi^{\alpha\beta; \alpha'\beta'}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$$

Para facilitar a notação usada ao longo do trabalho, os índices  $\alpha\beta = xy, xz, \text{ etc.}$ , dos componentes tensoriais serão reunidos num só índice  $\mu$ . Assim, escreveremos, por exemplo,  $\chi_{\mu\nu}$  em vez de  $\chi_{\alpha\beta; \alpha'\beta'}$ , sendo  $\alpha\beta = \mu$  e  $\alpha'\beta' = \nu$ .

## CAPÍTULO 3

### ANÁLOGO QUADROPOLAR DO MODELO DE ISING NA APROXIMAÇÃO DA FASE ALEATÓRIA (RPA)

#### 3.1 - Apresentação do Modelo

Na teoria de Maier-Saupe, o parâmetro de ordem para a fase nemática dos cristais líquidos é  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ , onde  $\theta$  é o ângulo que a molécula faz com a direção preferencial caracterizada pelo vetor diretor  $\hat{n}$ . Neste capítulo propomos, para descrever a orientação das moléculas, um conjunto de variáveis discretas em contraposição à variável contínua  $\cos\theta$ . Essas orientações serão indicadas pelas projeções da variável sobre uma direção escolhida. Tarceva<sup>[10]</sup> propôs um modelo similar para spin  $S=1$  e resolveu-o na aproximação de Bragg-Williams. O modelo apresentado aqui vale para qualquer spin  $S$ , e quando tomamos o limite  $S \rightarrow \infty$ , obtemos os mesmos resultados da teoria contínua de Maier-Saupe.

Trataremos, portanto, de um sistema descrito por um conjunto de variáveis discretas, que podem representar o quadrupolo molecular ou o dipolo magnético, com  $2S + 1$  componentes na direção  $Z$ , sobre  $N$  pontos com posições fixas no espaço. A cada ponto está associado um valor da variável discreta  $s_i$  ( $i=1,2,\dots,N$ ) cujo componente  $Z$  pode assumir qualquer valor entre  $+S$  e  $-S$ .

Se cada ponto com componente  $s_i^Z$  da variável discreta interage com os pontos vizinhos através de uma interação quadrupolar e se considerarmos ainda a presença de um campo magnético estático e fraco, nosso sistema será descrito pelo Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
H = & - \sum_{i,j} J_{ij} \left\{ \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{s_i}{S} \right)^2 - \frac{S(S+1)}{S^2} \right] \right\} \left\{ \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{s_j}{S} \right)^2 - \frac{S(S+1)}{S^2} \right] \right\} + \\
& - h \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{s_i}{S} \right)^2 - \frac{S(S+1)}{S^2} \right] \right\} \quad (3.1.1)
\end{aligned}$$

$s_i$  é a componente Z da variável discreta;  $J_{ij}$ , a constante de interação, é suposta a mesma para qualquer par de vizinhos, ou seja, não depende da posição do par  $i, j$ .  $h$  representa o quadrado da componente Z do campo magnético, já que a interação quadrupolar se dá com o tensor de campo  $H_Z^2$  [4].

Consideremos primeiro o caso em que não há interação entre vizinhos. Nesse caso, do Hamiltoniano (3.1.1) retemos apenas o segundo termo para descrever o sistema sem interação. Queremos obter a resposta do mesmo à presença de um campo magnético  $\vec{H}$ , fraco. Definimos, então, o parâmetro de ordem

$$\begin{aligned}
\langle Q \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{s_i}{S} \right)^2 - \frac{S+1}{S} \right] \right\rangle \\
\langle Q \rangle &= \frac{N}{V} \frac{\sum_{s=-S}^{+S} e^{\beta h \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{s_i}{S} \right)^2 - \frac{S+1}{S} \right]} \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{s_i}{S} \right)^2 - \frac{S+1}{S} \right]}{\sum_{s=-S}^{+S} e^{\beta h \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{s_i}{S} \right)^2 - \frac{S+1}{S} \right]}}
\end{aligned}$$

Expandindo as exponenciais, obtemos

$$\langle Q \rangle = \frac{N}{V} \beta h \frac{\sum_{s=-S}^{+S} \frac{1}{4} \left[ 3 \left( \frac{s_i}{S} \right)^2 - \frac{S+1}{S} \right]^2}{2S+1} \quad (3.1.2)$$

Vemos que  $\langle Q \rangle$  é proporcional ao tensor de campo externo  $h = H_Z^2$  e o fator que o multiplica é a susceptibilidade

$$\begin{aligned} \chi_0 &= \frac{\beta N}{V} \frac{\frac{1}{4} \sum_{s=-S}^{+S} \left[ 3 \left( \frac{s}{S} \right)^2 - \frac{S+1}{S} \right]^2}{2S+1} \\ &= \frac{N}{k_B T V} \frac{1}{4} \left[ \frac{18(S+1)(3S^2+3S-1)}{30S^3} - \left( \frac{S+1}{S} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

onde  $\chi_0 = \chi_{ZZ,ZZ}^0$  é uma componente do tensor susceptibilidade conforme indicamos na seção 3 do capítulo anterior.

Tomando o limite  $S \rightarrow \infty$ , vemos que  $\chi_0 \rightarrow \frac{1}{5} \frac{N}{k_B T V}$ , não ocorrendo, nesse caso de ausência de interação, nenhuma transição de fase, pois não há aqui uma temperatura crítica, isto é, uma temperatura para a qual a susceptibilidade de  $\chi_0$  apresente uma divergência.

Escrevendo a susceptibilidade na forma

$$\chi_0 = \frac{C}{T} \quad (3.1.4)$$

temos para a constante  $C$  a expressão

$$C = \frac{N}{k_B V} \frac{1}{4} \left[ \frac{18}{30} \frac{(S+1)(3S^2+3S-1)}{S^3} - \left( \frac{S+1}{S} \right)^2 \right] \quad (3.1.5)$$

que, no limite  $S \rightarrow \infty$ , assume o valor  $\frac{1}{5} \frac{N}{k_B V}$ .

### 3.2 - Cálculos para a Aproximação da Fase Aleatória (RPA)

Consideramos o Hamiltoniano

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} Q_i Q_j + h \sum_i Q_i \quad (3.2.1)$$

onde

$$Q_i = \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{S_i}{S} \right)^2 - \frac{S+1}{S} \right] \quad (3.2.2)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano dá conta das interações entre os quadrupolos e o segundo, a interação do sistema com um campo magnético externo. Expressando esse Hamiltoniano em componentes de Fourier, temos

$$Q_i = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} Q(\vec{q}),$$

$$Q_j = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}'} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}_j} Q(\vec{q}')$$

e

$$H = - \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_i + \vec{q}' \cdot \vec{R}_j)} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j) Q(\vec{q}) Q(\vec{q}')$$

Pela invariança translacional temos  $\vec{q}' = -\vec{q}$  e, portanto,

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} J(\vec{q}) Q(\vec{q}) Q(-\vec{q}) \quad (3.2.3)$$

onde

$$J(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (3.2.4)$$

O tensor de campo aplicado é da forma

$$H_{ZZ}(\vec{r}) = h \cos(\vec{q} \cdot \vec{r})$$

onde  $\vec{q}$  é um vetor dentro da primeira zona de Brillouin da rede.

A partir deste ponto, consideramos todas as componen -

tes de Fourier independentes uma das outras, no que consiste a aproximação da fase aleatória (RPA). Essa aproximação é uma variante da aproximação do campo molecular (MFA), na qual se substitui a soma de todas as interações entre os quadrupolos pela soma das interações de cada quadrupolo com um campo efetivo médio, produzido pelos demais. No presente caso, o termo de interação do Hamiltoniano, uma vez considerado o desacoplamento das componentes, torna-se

$$\text{int} = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} J(\vec{q}) Q(\vec{q}) \langle Q(-\vec{q}) \rangle \quad (3.2.5)$$

A temperaturas mais altas do que aquela na qual se estabelece uma ordenação de longo alcance (fase isotrópica), podemos supor que as únicas componentes com valor médio não nulo, são aquelas orientadas na direção Z, a direção da componente  $H_{ZZ}$  do tensor de campo aplicado<sup>[11]</sup>. Assim, substituímos  $\langle Q(-\vec{q}) \rangle_{\mu\nu}$  por  $\langle Q(-\vec{q}) \rangle \delta_{\vec{q}, -\vec{q}}$ , e escrevemos o Hamiltoniano na aproximação da fase aleatória na forma

$$\begin{aligned} \text{RPA} = & - [J(\vec{q}) \langle Q(\vec{q}) \rangle Q(-\vec{q}) + J(\vec{q}) \langle Q(-\vec{q}) \rangle Q(\vec{q})] + \\ & + \frac{1}{2} h [Q(\vec{q}) + Q(-\vec{q})] \end{aligned}$$

a partir da qual definimos um tensor de campo efetivo total percebido pela  $\vec{q}$ -ésima componente e expresso por

$$H(\vec{q})_{\text{ef}} = J(\vec{q}) V \langle Q(\vec{q}) \rangle + \frac{1}{2} h V \quad (3.2.6)$$

Para o parâmetro de ordem teremos



$$\begin{aligned}\langle Q(\vec{q}) \rangle &= \chi_0(\vec{q}) H(\vec{q})_{ef} \\ &= J(\vec{q}) \chi_0(\vec{q}) V \langle Q(\vec{q}) \rangle + \frac{1}{2} \hbar V \chi_0(\vec{q})\end{aligned}$$

Resolvendo essa última equação para  $\langle Q(\vec{q}) \rangle$  obtemos

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi_0(\vec{q})}{1 - J(\vec{q})\chi_0(\vec{q})V} \quad (3.2.7)$$

onde  $\chi(\vec{q})$  é  $\chi_{ZZ,ZZ}(\vec{q})$ , conforme a seção 3 do capítulo II e  $\chi_0 = C/T$  é a susceptibilidade obtida na seção anterior para o caso de um sistema não interagente. Fazendo a substituição, obtemos para a susceptibilidade do sistema interagente a seguinte expressão

$$\chi(\vec{q}) = \frac{C}{T - J(\vec{q})CV} \quad (3.2.8)$$

onde

$$T^* = J(\vec{Q})CV \quad (3.2.9)$$

é a temperatura para a qual a susceptibilidade diverge.

Consideremos o exemplo simples em que a constante de interação é positiva e válida apenas para os primeiros vizinhos. Nesse caso,

$$J(\vec{q}) = \frac{J}{N} \sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{\delta}}$$

onde  $\vec{\delta}$  é o vetor posição até o vizinho mais próximo. Para uma rede cúbica simples, com parâmetro de rede  $a$ , teremos

$$J(\vec{q}) = \frac{2J}{N} (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)$$

O vetor  $\vec{Q}$  para o qual  $J(\vec{Q})$  é um máximo e para o qual ocorre a primeira divergência quando fazemos diminuir a temperatura é  $\vec{Q} = 0$ . Então

$$J(\vec{Q} = 0) = \frac{6J}{N}$$

e para a temperatura  $T^*$  teremos

$$T^* = J(0)CV = \frac{J_0}{4k_B} \left[ \frac{3}{5} \frac{(S+1)(3S^2+3S-1)}{S^3} - \left(\frac{S+1}{S}\right)^2 \right]$$

No limite em que  $S \rightarrow \infty$  encontramos para  $T^*$  o valor  $0,20 J_0/k_B$ , onde  $J_0 = \sum_j J_{ij}$ . Na teoria de Maier-Saupe o valor para esta temperatura é também  $T^* = 0,20 J_0/k_B$ . Esta temperatura corresponde à divergência do índice de anisotropia<sup>[7]</sup> e é determinada em medidas feitas para o estudo de fenômenos pré-transicionais<sup>[7]</sup>. A temperatura de transição de fase,  $T_c$ , é um pouco maior que  $T^*$  e vale  $0,22019 J_0/k_B$ <sup>[4]</sup>.

Na equação (3.1.2) expandimos o parâmetro de ordem  $Q$  em termos do campo externo  $H$ . Nessa expansão consideramos apenas o termo linear, cujo coeficiente é justamente a susceptibilidade magnética. De acordo com Lin Lei<sup>[4]</sup>, o coeficiente de Cotton-Mouton,  $C = \Delta n/h$ , sendo  $\Delta n = n_{||}^2 - n_{\perp}^2$  a anisotropia do índice de refração, na fase isotrópica, é proporcional a  $Q/h$ , isto é,

$$C \sim \frac{Q}{h} = Q_1 + \frac{1}{2} Q_2 h + \dots$$

ou

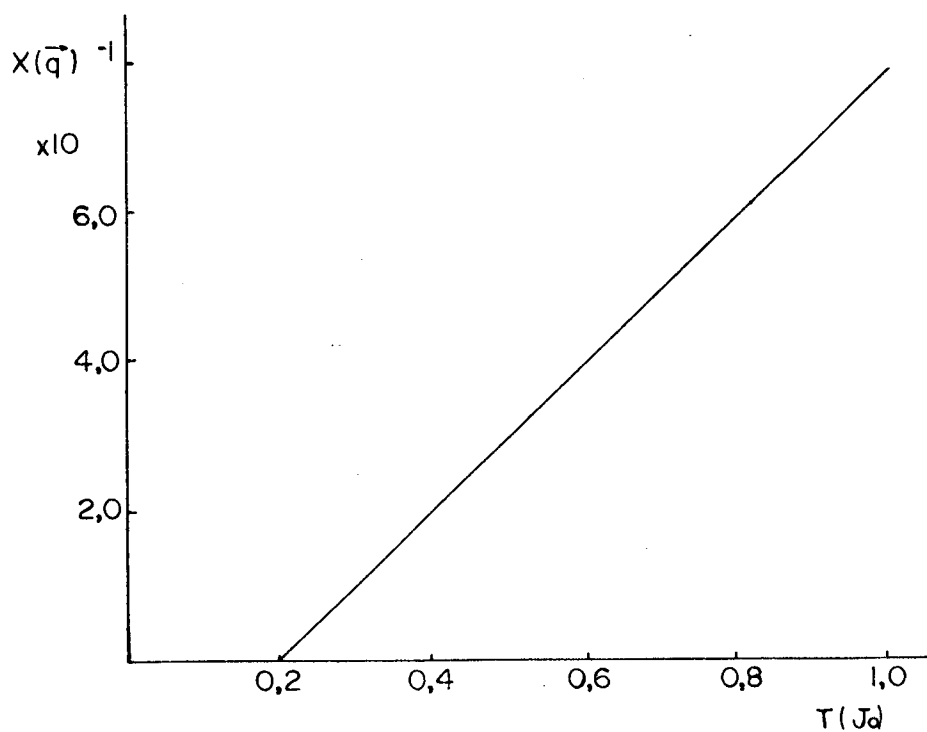
$$C \sim C_1 + C_2 h.$$

O coeficiente  $C_1$  é a susceptibilidade dada pela equação (3.2.7), multiplicada por  $J_0$ , e é usualmente plotado na for-

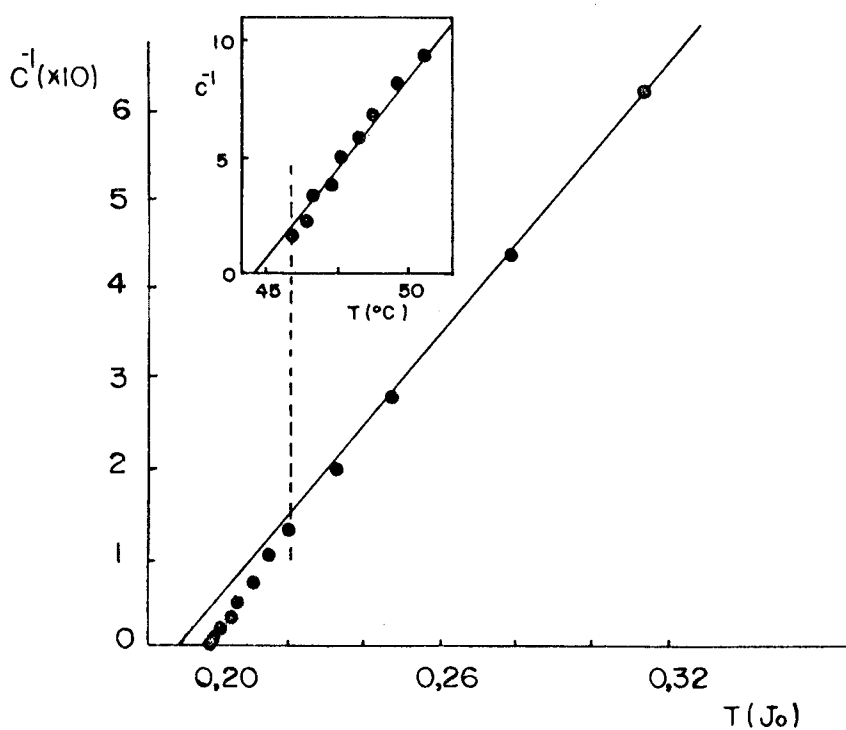
ma  $C_1^{-1} \times T$ . A figura 3.1(a) apresenta o gráfico para a equação (3.2.7),  $\chi^{-1}(q) \times T$ ; (b) mostra o resultado teórico obtido por Lin Lei<sup>[4]</sup>, comparado com a inserção, um resultado experimental obtido por P.H. Keyes et al<sup>[12]</sup>, acima da temperatura de transição. Os cálculos de Lin Lei se estendem para a fase nemática, na região entre  $T_c$  e  $T^*$ , para a qual não se conhecem resultados experimentais. Ambos os gráficos em (b) mostram que há um desvio da linearidade de  $C^{-1}$  próximo da temperatura de transição, como consequência dos efeitos pré-transicionais, conforme vimos na seção 3 do Capítulo 1. Vemos que a aproximação da fase aleatória descreve satisfatoriamente a região de mais altas temperaturas, mas não está em concordância com a experiência próximo da temperatura de transição devido ao tratamento inadequado da ordenação de curto alcance que se estabelece nessa região.

Até aqui consideramos apenas temperaturas mais altas que  $T_c$  e obtivemos, através da aproximação da fase aleatória, uma susceptibilidade magnética (equação (3.2.8)). Quando nos aproximamos de  $T_c$  a partir de temperaturas mais altas, os quadrupolos começam a se correlacionar uns com os outros, o que chamamos de ordenação de curto alcance. Neste ponto, para obter a função de correlação para os quadrupolos nos valem os do teorema da flutuação e dissipação, apresentado no capítulo 2, na forma (2.2.4). Se nessa região de altas temperaturas tivéssemos empregado a aproximação do campo médio (MFA), onde cada um dos quadrupolos é considerado independente dos demais, obteríamos uma energia nula para o nosso sistema, já que ela envolve a função de correlação  $\langle Q_i^Z Q_j^Z \rangle$ . Em consequência disso, também o calor específico seria nulo. Entretanto, esses resultados não estão de acordo com a experiência.

Considerando ainda as componentes de Fourier e supondo



(a)



(b)

Fig. 3.1 - (a) Gráfico do inverso da susceptibilidade contra a temperatura para a eq. (3.2.7); (b) inverso da susceptibilidade contra a temperatura calculada por Lin Lei<sup>[12]</sup> e resultado experimental de P.H. Keyes et al<sup>[12]</sup>.

que a função de correlação depende apenas das coordenadas relativas entre os quadrupolos temos

$$\langle Q_i^Z Q_j^Z \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \langle Q(\vec{q}) Q(-\vec{q}) \rangle_0 e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)},$$

e, pelo teorema da flutuação e dissipação,

$$\langle Q(\vec{q}, t) Q(-\vec{q}) \rangle_0 = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{2\hbar V \chi''(\vec{q}, \omega)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} e^{-i\omega t} \quad (3.2.10)$$

Para o caso de um sistema em que  $\chi''(\vec{q}, \omega)$  só é apreciavelmente diferente de zero numa região de frequências baixas comparadas com a energia térmica  $k_B T$  [10], consideramos  $\beta\hbar\omega \ll 1$  e tomamos  $e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$ . Fazendo  $t = 0$  na equação (3.2.10), temos

$$\langle Q(\vec{q}) Q(-\vec{q}) \rangle_0 = \frac{k_B T V}{\pi} \int \frac{\chi''(\vec{q}, \omega)}{\omega} d\omega \quad (3.2.11)$$

Usando aqui a relação de Kramers-Kronig, podemos identificar o lado direito da equação (3.2.11) com a parte real da susceptibilidade à frequência nula, ou seja,

$$\langle Q(\vec{q}) Q(-\vec{q}) \rangle_0 = k_B T V \chi(\vec{q})$$

e, finalmente,

$$\langle Q_i^Z Q_j^Z \rangle_0 = \frac{k_B T V}{N^2} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (3.2.12)$$

A susceptibilidade (3.2.7) pode ser reescrita na forma

$$\chi(\vec{q}) = \frac{C/T^*}{(T - T^*)/T^* + [1 - J(\vec{q})/J(\vec{Q})]}$$

e, considerando ainda uma rede cúbica simples, para a qual  $J(\vec{Q}=0) = J_0/N$  e  $J(\vec{q}) = J_0[6 - q^2 a^2]/N$ , temos para a função de correlação

$$\begin{aligned} \langle Q_i^Z Q_j^Z \rangle_0 &= \frac{6k_B CV}{N^2} \frac{T}{T^*} \sum_{\vec{q}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{6 \left( \frac{T-T^*}{T^*} \right) + q^2 a^2} \\ &= \frac{6k_B CV}{N^2 a^2} \frac{T}{T^*} \sum_{\vec{q}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{K^2 + q^2} \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

onde

$$K^{-1} = \xi = a \left( \frac{T^*}{6(T-T^*)} \right)^{1/2} \quad (3.2.14)$$

é o chamado comprimento de coerência, no limite de grandes comprimentos de onda.  $\xi$  diverge para  $T = T^*$ , pois as pequenas regiões que apresentam ordenação de curto alcance se estendem à medida que nos aproximamos de  $T^*$ , devido às fortes correlações aí presentes e, como consequência, as flutuações no parâmetro de ordem aumentam. A consideração de uma rede não é essencial. Se considerarmos uma estrutura líquida a forma de  $J(\vec{q})$  será diferente mas os resultados não serão alterados substancialmente<sup>[13]</sup>.

A partir da função de correlação (3.2.12) podemos obter a energia do sistema e desta, o calor específico na região de temperaturas acima de  $T^*$ . Para a energia temos

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i \neq j} J_{ij} \langle Q_i Q_j \rangle_0 \\ &= \frac{6k_B CV}{N^2 a^2} \frac{T}{T^*} \sum_{i \neq j} \sum_{\vec{q}} \frac{J_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{K^2 + q^2} \\ &= \frac{6k_B CV}{Na^2} \frac{T}{T^*} \sum_{\vec{q}} \frac{J(\vec{q})}{K^2 + q^2} \end{aligned}$$

Para uma rede cúbica simples,  $J(\vec{q}) = 2J(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)/N$ . Expandimos o cosseno para escrever

$$J(\vec{q}) = \frac{J}{N} (6 - q^2 a^2)$$

Expandindo também o denominador e integrando sobre  $\vec{q}$ , obtemos

$$\begin{aligned} E &= \frac{k_B C_V}{a^2} \frac{J}{N^2} \frac{T}{T^*} \frac{1}{K^2} \left[ \int_0^{\pi/a} d^3 \vec{q} \frac{6 - q^2 a^2}{1 + q^2/K^2} \right] \\ &= \frac{6k_B C_V}{a^2} \frac{J}{N^2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \left\{ \frac{6(T-T^*)T - \pi^2 T T^* - \pi^2 T(T-T^*)}{6(T-T^*)^2} \right\} \end{aligned}$$

Para temperaturas  $T \gg T^*$ , a energia tende para um valor constante. Se  $J$ , a constante de interação, for nula, teremos energia de interação nula e, conseqüentemente, também o calor específico,  $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ , nulo, resultados esses obtidos pela aproximação de campo médio (MFA). Pela aproximação da fase aleatória, obtemos  $C_V \rightarrow \infty$  para  $T \rightarrow T^*$  e  $C_V \rightarrow 0$  para  $T \gg T^*$ .

A aproximação da fase aleatória fornece para  $T^*$  e  $T_c$  os mesmos resultados obtidos pela teoria de Maier-Saupe, que são muito altos quando comparados com resultados experimentais. Também o intervalo  $T_c - T^*$  é muito grande, comparado com a experiência. Stinson e Litster<sup>[7]</sup>, usando a teoria de Landau - de Gennes<sup>[6]</sup>, obtiveram para  $T_c - T^*$  um intervalo de 1<sup>o</sup>K. Uma teoria melhorada deve levar em conta a ordenação de curto alcance que se estabelece próximo da transição de fase, quando esta é aproximada a partir de temperaturas mais altas, e obter valores mais baixos para  $T_c$  e  $T^*$ , bem como diminuir a diferença entre essas temperaturas.

## CAPÍTULO 4

ANÁLOGO QUADRUPOLAR DO MODELO DE ISING NA APROXIMAÇÃO DO CAMPO DE REAÇÃO

4.1 - Apresentação do Modelo

Neste capítulo trataremos o modelo apresentado no capítulo anterior, o da interação entre quadrupolos (ou spins) cuja orientação é representada por um conjunto de variáveis discretas, mas usando outra aproximação - a do campo de reação - visando melhorar os resultados obtidos através da aproximação da fase aleatória.

Na aproximação do campo de reação tornam-se relevantes as correlações de curto alcance entre os dipolos  $Q_i$  (eq. 3.2.2) na região próxima à temperatura de transição. Essas correlações não são levadas em conta na aproximação da fase aleatória. O conceito de campo de reação foi introduzido por Onsager, em 1936, e aplicado a sistemas magnéticos descritos pelos Hamiltonianos de Ising e de Heisenberg [14,15].

O campo de reação é, basicamente, uma parcela que devemos descontar do campo efetivo que atua sobre o dipolo  $Q_i$  devido à orientação do dipolo  $Q_j$  provocada pelo próprio  $Q_i$ . A contribuição para  $\langle Q_i \rangle$  provocada pela parte do campo efetivo proveniente do alinhamento de  $\langle Q_j \rangle$ , induzido por  $Q_i$ , a ser descontada é expressa por

$$H_i^{RF} = -\lambda \langle Q_i \rangle$$



onde  $\lambda = \sum_j J_{ij} \lambda_{ij}$  é um parâmetro de correlação a ser determinado de modo que a teoria seja consistente com o teorema da flutuação e dissipação. Os coeficientes  $\lambda_{ij}$  são dependentes da temperatura e mais adiante veremos que eles são a própria função de correlação entre os dipolos situados em  $i$  e  $j$ . Como o campo aplicado não é homogêneo,  $\lambda$  pode depender da posição na rede. Entretanto, estamos interessados apenas na resposta linear e como o campo é linear em  $\langle Q_i \rangle$ , podemos desprezar a dependência de campo em  $\lambda$ .

A seguir, obteremos a susceptibilidade, a energia e o calor específico nessa aproximação, procedendo como no capítulo anterior.

#### 4.2 - Cálculos para a aproximação do campo de reação (RFA)

O campo efetivo que atua sobre o dipolo  $Q_i$  é dado por

$$\vec{H}_i^{\text{ef}} = - \sum_j J_{ij} \langle \vec{Q}_j \rangle + \lambda \langle \vec{Q}_i \rangle + \vec{H}_i$$

Tomando a transformada de Fourier do campo efetivo, obtemos uma expressão análoga à eq. (3.2.5),

$$H_z^{\text{ef}} = - V [J(\vec{q}) - \lambda] \langle Q_z(\vec{q}) \rangle + \frac{1}{2} H_z V$$

a partir da qual obtemos a susceptibilidade

$$\begin{aligned} - \langle Q(\vec{q}) \rangle &= \chi_0(\vec{q}) H_z^{\text{ef}}(\vec{q}) \\ &= - \chi_0(\vec{q}) V J(\vec{q}) \langle Q(\vec{q}) \rangle + \lambda V \langle Q(\vec{q}) \rangle + \frac{1}{2} H V \chi_0(\vec{q}) \end{aligned}$$

Resolvendo para  $\langle Q(\vec{q}) \rangle$ , obtemos

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi_0}{1 - \chi_0 V [J(\vec{q}) - \lambda]} \quad (4.2.1)$$

Obtida a susceptibilidade, podemos determinar o parâmetro  $\lambda$  e, para tanto, nos valem da expressão (3.2.10) do capítulo anterior, expressão essa obtida a partir do teorema da flutuação e dissipação:

$$\langle Q_i^z Q_j^z \rangle_0 = \frac{k_B T V}{N^2} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (3.2.10)$$

Se  $i = j$ ,  $\langle Q_i^z Q_j^z \rangle_0 = \langle (Q_i^z)^2 \rangle$ . Usando a eq. (3.1.4) para a susceptibilidade de um sistema não interagente, obtemos, junto com a eq. (3.2.10) a seguinte regra de soma

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) = \chi_0 \quad (4.2.2)$$

A regra de soma (4.2.2) ser-nos-á útil mais tarde.

Podemos modificar a forma da eq. (4.2.1) multiplicando-a e dividindo-a pelo fator  $|\chi_0 V J(\vec{Q})|^{-1}$  para obter

$$\chi(\vec{q}) = \frac{1/VJ(\vec{Q})}{s - J(\vec{q})/J(\vec{Q})} \quad (4.2.3)$$

onde

$$s = \frac{T}{CVJ(\vec{Q})} + \frac{\lambda}{J(\vec{Q})}$$

ou

$$s = \frac{T}{T_{RPA}^*} + \frac{\lambda}{J(\vec{Q})}$$

Com essa transformação, com a regra de soma (4.2.2) e com a substituição

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{q}$$

temos

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{q} \frac{1/VJ(\vec{Q})}{s - J(\vec{q})/J(\vec{Q})} = \chi_0, \quad (4.2.5)$$

expressão essa que define a função de Green de rede,  $G(s)$ , como

$$G(s) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{q} \frac{1}{s - J(\vec{q})/J(\vec{Q})}$$

As funções  $G(s)$  para redes cúbicas foram calculadas e tabeladas por Morita e Horugushi<sup>[16]</sup> e permitem a obtenção imediata de  $s(T)$  e de  $\chi(\vec{q}, T)$ .

Usando a eq. (3.1.4) podemos reescrever a eq. (4.2.5) como

$$\begin{aligned} G(s) &= \frac{CVJ(\vec{Q})}{T} \\ &= \frac{T_0^*}{T} \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

Na eq. (4.2.3) podemos ver que  $\chi(\vec{Q})$  diverge na temperatura que corresponde a  $S = 1$  e, portanto, a temperatura de superesfriamento para a aproximação do campo de reação, usando a eq. (4.2.6), é dada por

$$T_{RFA}^* = \frac{T_{RPA}^*}{G(1)} \quad (4.2.7)$$

$T_{RFA}^*$  é mais baixa que  $T_{RPA}^*$  de um fator igual a  $G(1)$ . No capítulo 3 obtivemos  $T_{RPA}^* = 0,2 J_0$ . Para uma rede cúbica simples,  $G(1) = 1,516$  e  $T_{RFA}^* = 0,132 J_0$ . Assim, através da aproximação do campo de reação, baixamos o valor de  $T_{RPA}^*$ , que tem o mesmo valor de  $T^*$  obtida pela teoria de Maier-Saupe.

O parâmetro  $\lambda$  foi introduzido para dar conta das correlações entre os dipolos. Veremos agora como o mesmo se relaciona com as funções de correlação de pares de dipolos. A partir da eq. (4.2.1) escrevemos

$$\chi(\vec{q}) + \chi_0 \lambda V \chi(\vec{q}) - \chi_0 V J(\vec{q}) \chi(\vec{q}) = \chi_0$$

Somando sobre  $\vec{q}$  e utilizando a regra de soma (4.2.2) obtemos, após algumas simplificações,

$$\chi_0 \lambda = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) J(\vec{q}) \quad (4.2.8)$$

Usando agora a eq. (3.2.4) e lembrando que  $J_{ij} = J_{ji}$  da eq. (4.2.8), segue que

$$\chi_0 \lambda = \frac{1}{N^2} \sum_j J_{ij} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$$

Aplicando à esta última expressão o teorema da flutuação e dissipação na forma (3.2.12) e usando a definição (3.1.4), obtemos

$$\lambda = \frac{1}{k_B C V} \sum_j J_{ij} \langle Q_i^z Q_j^z \rangle_0$$

Somando sobre  $i$  e dividindo por  $N$  esta última expressão, resulta

$$\lambda = \frac{2}{N k_B C V} \left[ - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle Q_i^z Q_j^z \rangle_0 \right]$$

onde o fator entre colchetes é a energia  $E_0$  de interação entre os dipolos na ausência de campo, ou seja,

$$E_0 = - \frac{1}{2} N k_B C V \lambda.$$

Com isto, o calor específico é dado por

$$C_H = \frac{1}{N} \frac{dE_o}{dT} = - \frac{1}{2} k_B CV \frac{d\lambda}{dT} \quad (4.2.9)$$

Escrevemos  $C_H$  em termos de  $s$ , a partir das eq. (4.2.4) e (4.2.6)

$$\lambda = J(\vec{Q}) \left[ s - \frac{1}{G(s)} \right] \quad (4.2.10)$$

e

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{d\lambda}{ds} \frac{ds}{dT} = J(\vec{Q}) \left[ 1 + \frac{G'(s)}{[G(s)]^2} \right] \frac{ds}{dT} \quad (4.2.11)$$

onde  $G'(s) = dG(s)/ds$ .

É possível eliminar a temperatura, usando novamente a eq. (4.2.6)

$$\frac{ds}{dT} = \frac{1}{T_{RPA}^*} \frac{ds}{d[1/G(s)]} = \frac{1}{T_{RPA}^* d[1/G(s)]/ds} = \frac{1}{T_{RPA}^*} \frac{[G(s)]^2}{G'(s)} \quad (4.2.12)$$

Usando a eq. (4.2.9) e substituindo as eq. (4.2.10) e (4.2.11) na eq. (4.2.9), obtemos

$$C_H = \frac{1}{2} k_B \left[ 1 + \frac{[G(s)]^2}{G'(s)} \right] \quad (4.2.13)$$

Portanto, encontramos para o calor específico para temperaturas mais altas que  $T_{RFA}^*$ , uma expressão que depende apenas do tipo de estrutura de rede através da função de Green de rede  $G(s)$ . A aproximação do campo de reação nos dá como resultado a energia e o calor específico não nulos para  $T > T_c$ . A figura 4.2(a) mostra a curva  $C_H \times T/T_{RFA}^*$  calculada para uma rede cúbica simples e a figura 4.2(b) mostra uma curva experimental da capacidade térmica contra a temperatura obtida de medidas calorimétricas.

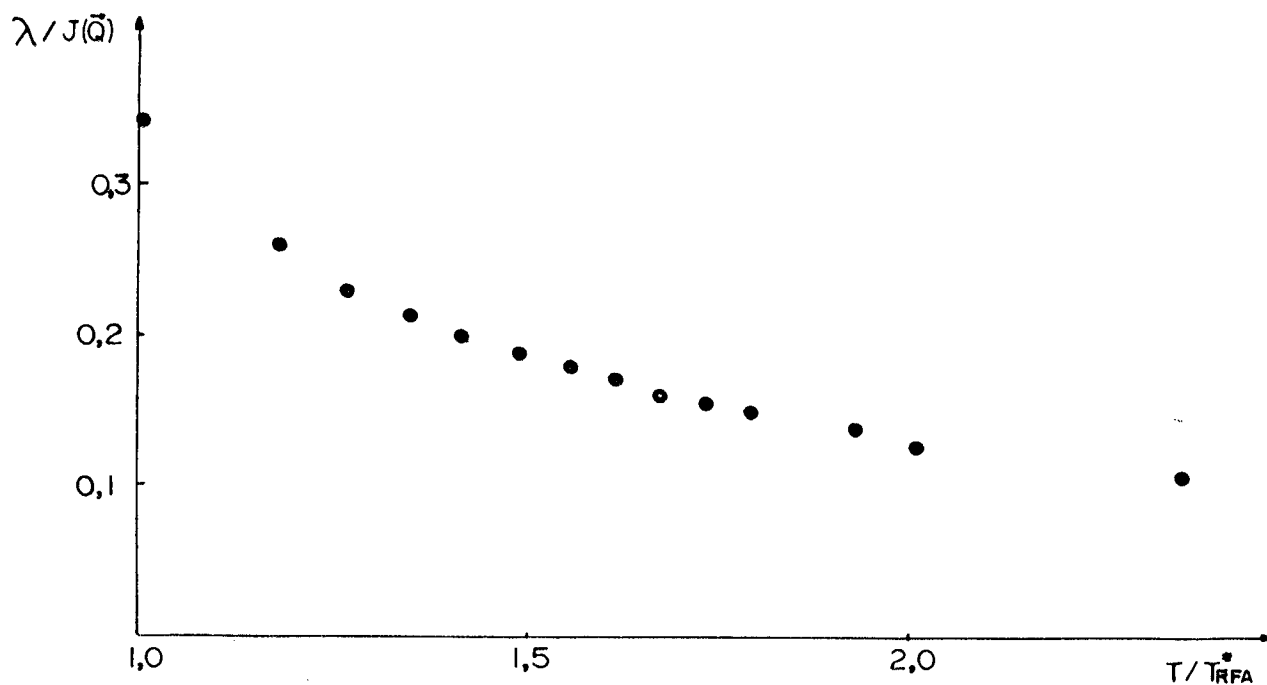


Fig. 4.1 - Gráfico do parâmetro  $\lambda$  contra  $T/T_{RFA}^*$  para a equação (4.2.10). As correlações são mais fortes próximo da temperatura de transição.

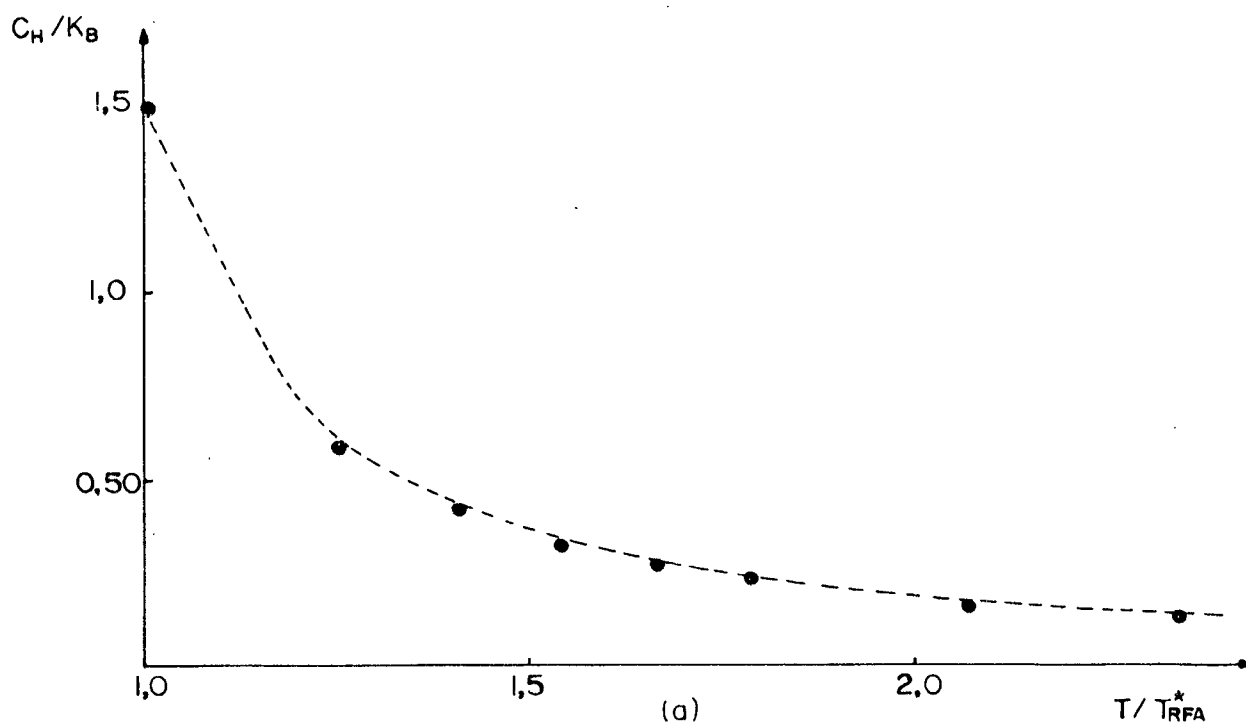


Fig. 4.2(a)-Gráfico do calor específico  $C_H$  contra  $T/T_{RFA}^*$  calculado através da eq. (4.2.10).

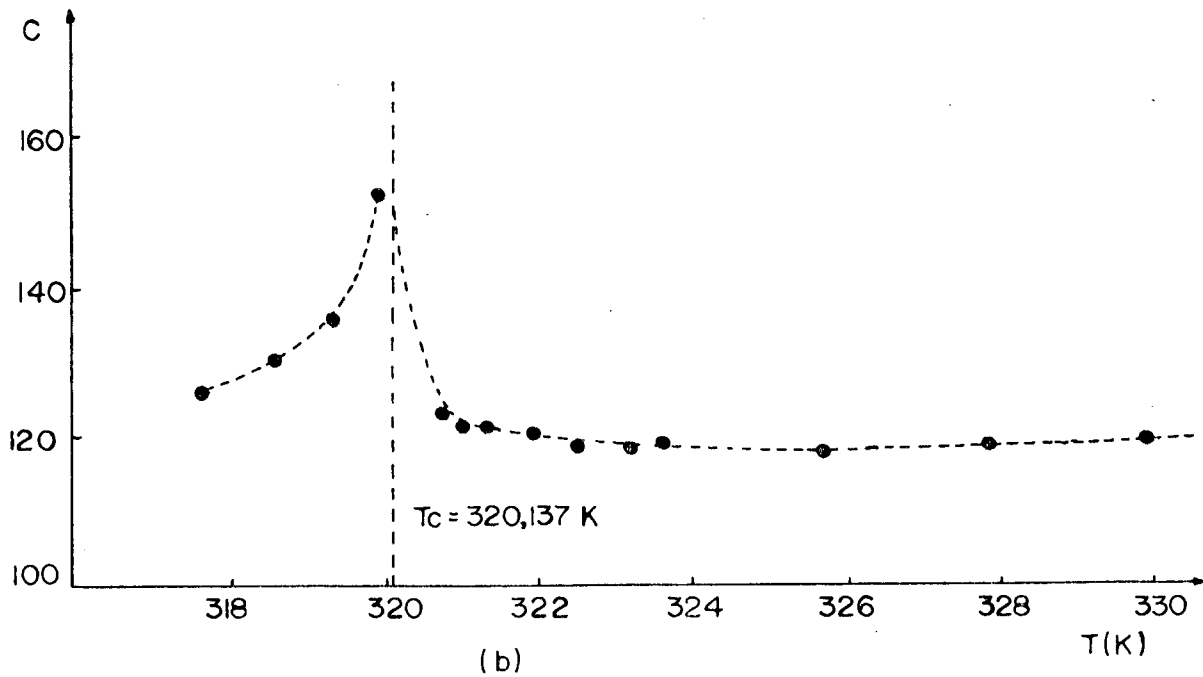


Fig. 4.2(b) - Curva experimental para MBBA obtida por Shinoda et al<sup>[17]</sup>.

#### 4.3 - Teoria de Lin Lei<sup>[4]</sup> para a transição nemático-isotrópica

Lin Lei considerou o Hamiltoniano de Maier-Saupe com o campo magnético externo

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} P_2(\cos\theta_i) P_2(\cos\theta_j) - h \sum_i P_2(\cos\theta_i)$$

onde  $h$  é proporcional ao quadrado do campo externo e  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle = Q$  é o parâmetro de ordem para a fase nemática. Definiu uma função de correlação  $G_{ij} = \langle Q_i Q_j \rangle + Q^2$  cuja transformada de Fourier,  $G_{\vec{k}} = N^{-1} \sum_{i,j} G_{ij} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$ , satisfaz a regra de soma

$$N^{-1} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}} = \langle \delta Q^2 \rangle = \langle Q_i^2 \rangle - Q^2 \quad (4.3.1)$$

Com o uso da fórmula de Suzuki<sup>[18]</sup> para sistemas clássicos, tem-se, quando  $i \neq j$ , o resultado

$$\langle Q_i Q_j \rangle = \langle Q_i F(\beta E_j) \rangle \quad (4.3.2)$$

com

$$E_j = \sum_i J_{ij} Q_i ,$$

$$F(\beta E_j) = \frac{\int d\theta_j \exp [\beta (E_j + h) Q_j] \sin \theta_j}{\int d\theta_j \exp [\beta (E_j + h) Q_j] \sin \theta_j}$$

Para obter uma expressão para a função de correlação  $\langle Q_i Q_j \rangle$ ,  $F(\beta E_j)$  é expandida em série de Taylor e a flutuação é considerada apenas até a ordem linear

$$F(\beta E_j) = F(\langle \beta E_j \rangle) + \langle \delta Q^2 \rangle (\beta E_j - \langle \beta E_j \rangle) + \dots \quad (4.3.3)$$

Considerando que  $F(\langle \beta E_j \rangle) = Q$ , obtêm-se através das equações (4.3.2) e (4.3.3) a função de correlação

$$\langle Q_i Q_j \rangle = Q^2 + \beta \langle \delta Q^2 \rangle \left( \sum_k J_{kj} \langle Q_i Q_k \rangle - \sum_k J_{kj} Q^2 \right), \quad i \neq j \quad (4.3.4)$$

Antes de tomar a transformada de Fourier da expressão (4.3.4) para se obter  $G_k^*$ , deve-se incluir na mesma os termos para os quais  $i = j$ :

$$[\langle Q_i Q_j \rangle - Q^2] = \langle Q^2 \rangle - Q^2 + \beta \langle \delta Q^2 \rangle \left[ \sum_k J_{kj} (\langle Q_i Q_k \rangle - Q^2) - \sum_k J_{kj} (\langle Q_j Q_k \rangle - Q^2) \right] \quad (4.3.4)$$

Transformando essa última expressão, fazendo uso da regra de soma (4.3.1) e explicitando  $G_k$ , tem-se



$$G_{\vec{k}} = \left[ \frac{\beta J_0 \langle \delta Q^2 \rangle / g(\beta J_0 \langle \delta Q^2 \rangle)}{1 - \beta \langle \delta Q^2 \rangle J_{\vec{k}}} \right] \langle \delta Q^2 \rangle$$

que, para  $\vec{k} = 0$ , reduz-se a

$$G_0 = \frac{x}{1-x} \frac{1}{g(x)} \langle \delta Q^2 \rangle \quad (4.3.5)$$

com  $x = \beta J_0 \langle \delta Q^2 \rangle$ ,  $g(x) = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \left( \frac{1}{x} - \frac{J_{\vec{k}}}{J_0} \right)^{-1}$ , que é a função de Green de rede definida pela equação (4.2.5).

Na fase isotrópica, na presença de campo externo, o coeficiente de Cotton-Mouton é proporcional a  $S/\alpha$ , com  $h = J_{0\alpha}$ , ou seja,  $C \sim S/\alpha = S_1 + 1/2 S_2 \alpha + \dots$  em que se identifica  $S_1$  com  $C_1$  e  $1/2 S_2$  com  $C_2$ . Para  $h = 0$ ,  $S = 0$ ,  $\langle SS^2 \rangle = 1/5$  e  $x = T^*/T$ ,  $C_1$  assume a forma

$$C_1 = \frac{x^2}{(1-x)g(x)} \quad (4.3.7)$$

Dessa expressão Lin Lei obteve a curva da figura 3.1(b), tomando valores da função  $g(x)$  para uma rede cúbica simples. Para  $T \gg T^*$ ,  $g(x) \approx x$  e, nesse caso,  $C_1 = T^*/T - T^*$ , resultado que se obteve no capítulo 3 usando a técnica de RPA. Quando  $T \sim T^*$ , a função  $g(x)$  é responsável pelo desvio da linearidade apresentado por  $C_1$  nessa região de temperatura. Contudo, só existem dados experimentais para o coeficiente  $C_1$  na fase isotrópica até temperaturas acima de  $T_c$ , de modo que para o intervalo  $T^*$  e  $T_c$  não há comprovação experimental para os cálculos de Lin Lei.

No gráfico da figura 4.3 mostramos as curvas obtidas para o inverso do coeficiente de Cotton-Mouton (ou inverso da susceptibilidade) para RPA, RFA e para Lin Lei. Para este último a reta foi traçada para guiar a vista. A teoria de Lin Lei mostrou

o comportamento não linear de  $C^{-1}$  próximo de  $T_c$ , mas não corrigiu a temperatura crítica  $T_0^*$ , que é muito alta. RFA, por outro lado, corrigiu a temperatura crítica, baixando seu valor, mas não concorda com o comportamento experimental de  $C^{-1}$  próximo de  $T_c$ .

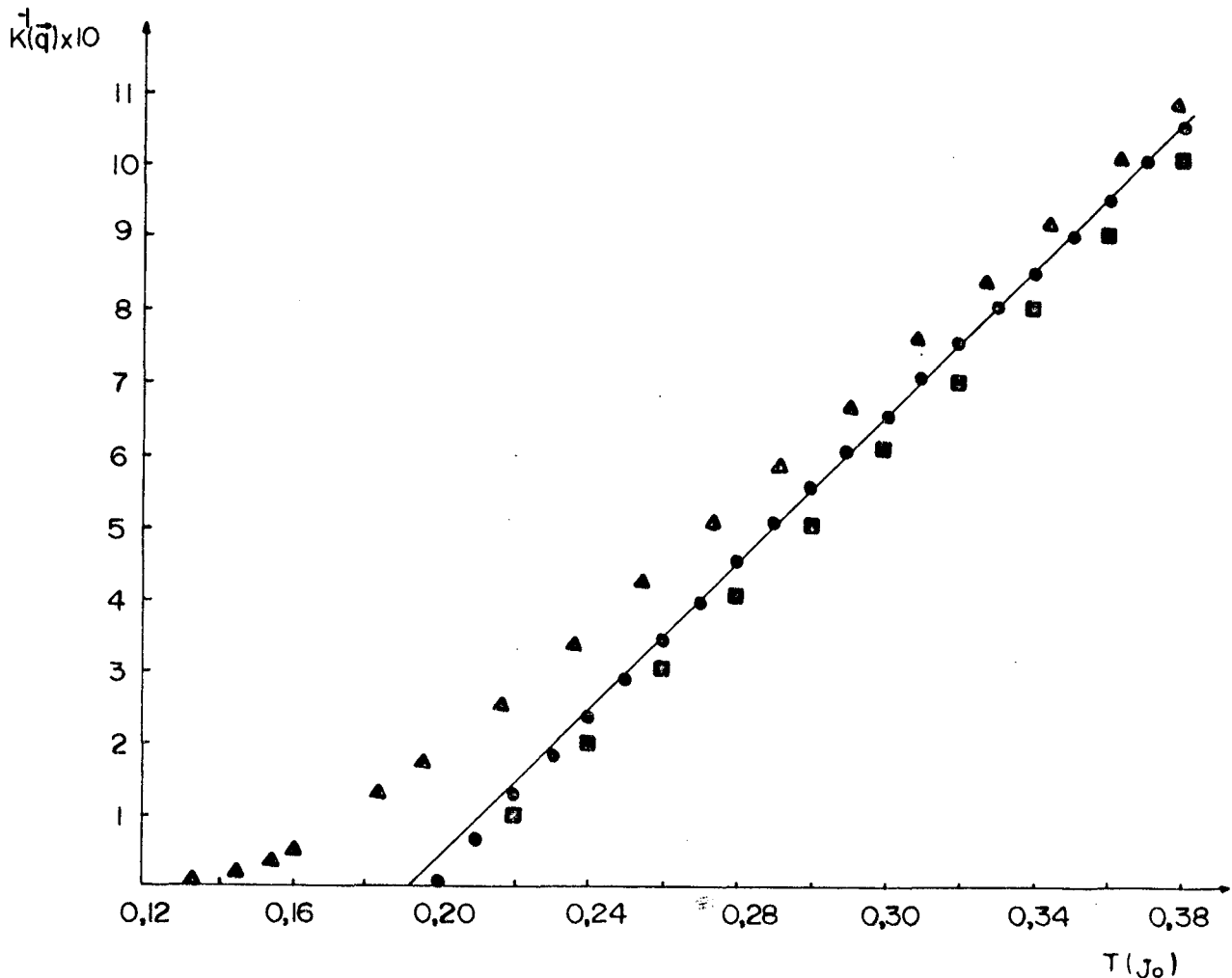


Figura 4.3 - O inverso da susceptibilidade  $\chi(\vec{q})$  contra a temperatura (ou inverso do coeficiente de Cotton-Mouton) obtido por RFA ( $\blacktriangle$ ), Lei ( $\bullet$ ) e RPA ( $\blacksquare$ ).

Na expansão (4.3.3) foi desprezado o termo quadrático  $\langle \delta Q^3 \rangle (\beta E_j - \langle \beta E_j \rangle)^2$  que na expressão (4.3.4) implicaria na presença de um termo da forma

$$\langle \delta Q^3 \rangle \beta^2 \left( \sum_{k_1} \sum_{k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle Q_{k_1} Q_{k_2} \rangle - J_0^2 \langle E_j \rangle^2 \right).$$

Multiplicando por  $J_{ij}$  e somando sobre  $i$  a equação (4.3.4), obtemos exatamente esse termo desprezado antes

$$\sum_i J_{ij} \langle Q_i Q_j \rangle = Q^2 + \beta \langle \delta Q^2 \rangle \left( \sum_k \sum_i J_{kj} J_{ij} \langle Q_i Q_k \rangle - J_0^2 Q^2 \right)$$

o que implicaria em desconsiderar também o último termo na expressão (4.3.4). Entretanto, a ausência desse termo torna a função de correlação  $G_k^{\rightarrow}$  incompatível com a regra de soma (4.3.1) e reproduz o resultado de RPA com a temperatura crítica não corrigida  $T_0^* = 0,20 J_0$ . A  $G_k^{\rightarrow}$  assim obtida seria da forma

$$G_k^{\rightarrow} = \frac{\langle SS^2 \rangle}{1 - \beta \langle \delta S^2 \rangle - J_k^{\rightarrow}}$$

e nos permitiria introduzir nela um parâmetro  $\lambda$  a ser determinado no final, tal como fizemos para RFA na seção anterior. A conservação na teoria de Lin Lei deste termo desprezado na expansão (4.3.3) constitui-se numa proposta de continuidade deste trabalho.

## CONCLUSÃO

No capítulo 2 foi proposto um modelo com interação quadrupolar, análogo ao modelo de Ising, para descrever a fase nemática dos cristais líquidos com a finalidade de melhorar os resultados da teoria de campo médio de Maier-Saupe pela introdução da função de correlação dos quadrupolos. A teoria de Maier-Saupe dá como resultado uma temperatura crítica  $T^* = 0,20 J_0$  mais alta do que o seu valor experimental e energia e calor específicos nulos para  $T > T_c$ , o que também não está de acordo com a experiência.

Tratamos nosso modelo primeiramente pela aproximação da fase aleatória (RPA), em que consideramos independentes as componentes de Fourier dos quadrupolos e obtivemos através dessa técnica a mesma temperatura crítica obtida por MFA. Mas, através do teorema da flutuação e dissipação, obtivemos a função de correlação de pares de quadrupolos, com a qual calculamos a energia e o calor específico para a fase isotrópica, obtendo resultados não nulos para essas grandezas, o que representa uma vantagem de RPA sobre MFA.

No tratamento do modelo pela aproximação do campo de reação (RFA), obtivemos resultados melhores que em RPA para as funções de correlação, baixamos a temperatura crítica para a qual o coeficiente de Cotton-Mouton<sup>[6]</sup> diverge, obtendo  $T_{RFA}^* = 0,132 J_0$ , mas não obtivemos o comportamento experimental do coeficiente de Cotton-Mouton próximo da temperatura crítica.

Lin Lei<sup>[4]</sup>, usando a fórmula de Suzuki<sup>[18]</sup>, obteve uma expressão que descreve corretamente o comportamento da função de correlação próximo da temperatura de transição. A temperatura crítica obtida por ele, entretanto, é a mesma que a obtida pela apro

ximação do campo médio, que é muito elevada. A aproximação usada por ele para o parâmetro de ordem também é a mesma de MFA.

Ambas as soluções, RFA e a proposta por Lin Lei, parecem descrever corretamente alguns aspectos da experiência. A solução mais correta poderia vir de uma combinação de RFA com o método desenvolvido por Lin Lei.

REFERÊNCIAS

- [1] MAIER, W. e SAUPE, A. - Z. Naturforschung 149, 882 (1959) e 159, 287 (1960).
- [2] ISING, E. - Z. Phys., 31, 253 (1925).
- [3] KUBO, R. - J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957).
- [4] LIN LEI. - Phys. Rev. Lett., 43, nº 21, 1604 (1979).
- [5] WOJTOWICZ, P.J. - "Introduction to the Molecular Theory of Nematic Liquid Crystals", RCA Rev., 35, nº 1, 105 (1974).
- [6] DE GENNES, P.G. - Mol. Crys. & Liq. Crys., 12, 193 (1971).
- [7] STINSON, T.W. e LITSTER, J.D. - Phys. Rev. Lett., 25, 503 (1970).
- [8] ZUBAREV, D.N. - Soviet Physics Uspekhi, 3, nº 3, 320 (1960).
- [9] SANTOS, V.H. e LAUCK, L. - "Quadrupole Analog of the Ising Model for Spin S; Linear Response Theory" - Notas em Física-Química, nº 004/85.
- [10] TAREEVA, E.E. - Soviet Phys. DKL 22, 256 (1977).
- [11] WHITE, R. - "Quantum Theory of Magnetism", McGraw-Hill, 1983.
- [12] KEYES, P.H. e SHANE, J.R. - Phys. Rev. Lett., 42, nº 11, 722 (1979).
- [13] VERTOGEN, G. e van der MEER, B.W. - Phys. Rev. A 19, nº 1, 370 (1979).
- [14] SCHERER, C. e AVELINE, I. - Phys. Stat. Sol.(b) 75, 465 (1976).
- [15] GUSMÃO, M.A.C. - "Campo de Reação em Magnetismo de Momentos Localizados", UFRGS (1977).
- [16] MORITA, T. e HORUGUSHI, T. - Table of Lattice Green's Functions for the Cubic Lattices, Tohoku University, Sendai, 1971.
- [17] SHINODA, T. et al. - J. Chem. Thermodynamics 6, 921 (1974).
- [18] SUZUKI, M. - Phys. Lett., 19, nº 4, 267 (1965).