

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

TRANSIÇÃO NEMÁTICO ISOTRÓPICO EM CRISTAIS LÍQUIDOS:  
CORRELAÇÕES EM TERCEIRA ORDEM

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

CLAUDIO SANT'ANA ALVES

FEVEREIRO - 1988

TRANSIÇÃO NEMÁTICO ISOTRÓPICO EM CRISTAIS LÍQUIDOS:  
CORRELAÇÕES EM TERCEIRA ORDEM

CLAUDIO SANT'ANA ALVES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA 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

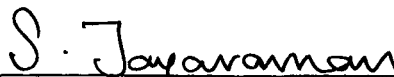


Prof. Hélio J. Müller, Dr.  
Coordenador

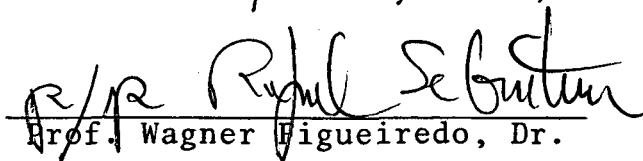
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Vitor Hugo F. dos Santos, Dr.



Prof. Subramania Jayaraman, Dr.



R/R Prof. Wagner Figueiredo, Dr.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade concedida.

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

A Olga Elisabete Mohr pela dedicação e incentivo.

Aos meus pais e amigos pela força.

## RESUMO

Descrevemos a fase nemática dos cristais líquidos através de um modelo de rede com interação de primeiros vizinhos em presença de campo magnético externo. Estudamos os efeitos pré-transicionais e sua influência sobre o comportamento do coeficiente de Cotton-Mouton que mede a anisotropia do índice de refração. Levamos em consideração correlações até terceira ordem melhorando a temperatura crítica para a divergência do coeficiente de Cotton-Mouton. Esclarecemos qual o efeito das correlações sobre o comportamento do inverso do coeficiente de Cotton-Mouton contra a temperatura próxima à temperatura crítica. Comparamos nosso resultado com o de outros autores e com medidas experimentais na fase desordenada.

## ABSTRACT

We describe the nematic phase of liquid crystals by a lattice model with first neighbours interaction in the presence of an external magnetic field. We study pretransitional effects and its influence on the Cotton-Mouton coefficient behaviour which measures the refraction index anisotropy. We considered correlations up to third order improving the critical temperature at which the Cotton-Mouton coefficient diverges. We elucidated the correlations influence on the inverse of the Cotton-Mouton coefficient versus temperature plot, near to the critical temperature. We compare our results with other authors and with experimental measurement in the disordered phase.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| INTRODUÇÃO .....  | 6  |
| CAPÍTULO 1 - CRISTAIS LÍQUIDOS .....  | 9  |
| 1.1 - Propriedades, Conceitos e Mesofases dos Cristais Lí-<br>quidos .....  | 9  |
| 1.2 - O Parâmetro de Ordem para a Fase Nemática .....   | 11 |
| 1.3 - Teoria de Maier-Saupe .....   | 16 |
| 1.4 - Fenômenos Pré-Transicionais .....   | 20 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 2 - ANISOTROPIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS CRISTAIS<br>LÍQUIDOS NEMÁTICOS EM PRIMEIRA ORDEM NAS CORRE<br>LAÇÕES ..... | 29 |
| 2.1 - Introdução .....  | 29 |
| 2.2 - Teorema de Suzuki .....   | 30 |
| 2.3 - Função de Correlação .....  | 32 |
| 2.4 - Análogo Quadrupolar do Modelo de Ising na Aproximação<br>do Campo de Reação .....                                       | 38 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 3 - ANISTROPIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS CRISTAIS<br>LÍQUIDOS NEMÁTICOS EM TERCEIRA ORDEM NAS CORRE<br>LAÇÕES .....  | 45 |
| 3.1 - Introdução .....  | 45 |
| 3.2 - Função de Correlação .....  | 46 |
| <br>  |    |
| CONCLUSÃO .....   | 51 |
| <br>  |    |
| APÊNDICE 1 .....  | 53 |
| <br>  |    |
| APÊNDICE 2 .....  | 67 |
| <br>  |    |
| REFERÊNCIAS .....   | 72 |

## INTRODUÇÃO

Cristais líquidos são substâncias que apresentam transições de fase de primeira ordem correspondentes a alinhamento molecular espontâneo à temperatura de mudança de fase ( $T_c$ ). As variações na ordenação das moléculas são distribuídas entre diversas transições de fase de ordem fraca cujos calores latentes e entropia são pequenos.

Embora as transições sejam de primeira ordem são observadas anomalias nas propriedades físicas próximo a temperatura de transição devido aos efeitos de ordenação de curto alcance das moléculas. Estas anomalias são observadas no calor específico, na constante dielétrica, na birrefringência magnética<sup>[6]</sup>. Na birrefringência magnética, por exemplo, os índices de refração da luz paralelo ( $n_{//}$ ) e perpendicular ( $n_{\perp}$ ) ao campo magnético externo, aplicado sobre o cristal líquido, não são iguais. A diferença entre os dois índices é proporcional ao quadrado do campo magnético.

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

A constante de proporcionalidade chamada coeficiente de cotton-mouton diverge a uma temperatura crítica ( $T^*$ ) devido a influência das correlações de curto alcance.

O gráfico experimental do inverso do coeficiente de cotton-mouton contra a temperatura é linear apresentando um desvio para valores mais próximos de zero em torno da temperatura crítica ( $T^*$ ) (veja Fig. 1.4). Este desvio experimental não pode

ser observado na temperatura crítica ( $T^*$ ) porque esta temperatura é mais baixa que a temperatura de transição ( $T_c$ ) e as medidas da birrefringência magnética são feitas na fase desordenada.

O cálculo teórico usando a aproximação da fase aleatória (A.F.A)<sup>|2|</sup> mostra um comportamento linear do inverso do coeficiente de Cotton-Mouton com a temperatura sendo  $T^* = 0,2 J_0$ . Onde  $J_0$  é a constante de interação entre as moléculas. O valor da temperatura de transição ( $T_c$ ) obtido neste caso é  $0,22019 J_0$ . Ambas as temperaturas são muito altas e a diferença  $\frac{T_c - T^*}{T_c}$  é muito maior que o valor experimental. Além disto não aparece nenhum desvio da linearidade próximo à temperatura de transição ( $T_c$ ).

Este resultado foi melhorado por Lin Lei<sup>|5|</sup> que introduzindo correlações em primeira ordem, usando o teorema de Suzuki<sup>|7|</sup>, obteve um desvio da linearidade para o gráfico  $C^{-1} \times T$  qualitativamente de acordo com os resultados experimentais. Não conseguiu entretanto melhorar o valor da temperatura crítica ( $T^* = 0,2 J_0$ ) também não calculou o valor para a temperatura de transição ( $T_c$ ). Na hipótese de que  $T_c$  tenha também o mesmo valor nesta teoria, a diferença  $\frac{T_c - T^*}{T_c}$  também não melhora.

Uma tentativa de baixar a temperatura crítica foi feita por Lauck<sup>|9|</sup> usando a aproximação do campo de reação (A.C.R) para tratar o hamiltoniano proposto por Lin Lei para cristais líquidos. A temperatura crítica foi efetivamente corrigida em cinquenta por cento, mas, o desvio da linearidade para o gráfico de  $C^{-1} \times T$  foi oposto ao resultado de Lin Lei não coincidindo com os dados experimentais. Também não foi possível obter um valor para a temperatura de transição ( $T_c$ ) deste cálculo.



O comportamento teórico do coeficiente de cotton-mouton calculado pelos dois métodos anteriores deve estar associado ao grau de correlações considerado em cada método. Se as correlações são muito fracas, no caso do Lin Lei, temos um desvio da linearidade correta, mas nenhuma correção de temperatura. Por outro lado se a aproximação do campo de reação for equivalente a considerar correlações até ordem muito alta, teremos um desvio de linearidade incorreto e forte baixa da temperatura crítica ( $T^*$ ). Vamos nos propor então a introduzir correlações de até terceira ordem no cálculo de Lin Lei para verificar se podemos obter alguma baixa na temperatura crítica e ao mesmo tempo obter um desvio da linearidade de  $C^{-1} \times T$  coerente com os resultados experimentais.

No primeiro capítulo apresentaremos um resumo sobre a classificação e algumas propriedades das diversas mesofases dos cristais líquidos existentes, também faremos uma breve revisão da teoria de Maier-Saupe<sup>|2|</sup> para a fase nemática. Nesse capítulo incluímos uma seção que descreve alguns dos mais relevantes efeitos pré-transicionais apresentados na transição nemático-isotrópico pelos cristais nemáticos. No segundo capítulo apresentamos a teoria de Lin Lei para cristais líquidos nemáticos com primeira ordem nas correlações; apresentamos também uma seção que trata de aproximação do campo de reação (A.C.R)<sup>|9|</sup>, que juntamente com a teoria de Lin Lei mostrará resultados que são de nosso interesse. No terceiro capítulo incluiremos correlações de até terceira ordem no cálculo de Lin Lei com auxílio do teorema de Suzuki<sup>|7|</sup>. Calcularemos a função de correlação  $G(q)$ , assim como expressões para  $\langle s^2 \rangle$  e  $\langle s^3 \rangle$ . Por fim, estabeceremos uma comparação dos resultados obtidos dessas teorias.

## CAPÍTULO 1

### CRISTAIS LÍQUIDOS

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

O termo cristal líquido é utilizado para descrever fases termodinamicamente estáveis que ocorrem quando certas substâncias orgânicas sofrem fusão. Estes estados intermediários entre a fase sólida e a fase líquida, também chamados de estados mesomórficos, ocorrem quando não foi fornecido suficiente calor para transformar a substância em um líquido isotrópico, significando que a entropia dos cristais líquidos localiza-se numa faixa intermediária entre a entropia dos sólidos e a entropia dos líquidos. Ou seja, cristal líquido é um estado da matéria intermediário entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico. Desse último, conserva a propriedade de fluído, uma vez que não existe uma estrutura de rede. Dos sólidos conserva a anisotropia das propriedades óticas, elétricas e magnéticas.

Podemos separá-los em dois grupos: os que são obtidos pela fusão de um sólido cristalino são chamados de termotrópicos. Algumas soluções coloidais e certos polímeros também apresentam o comportamento de um cristal líquido; dependendo da concentração; a este grupo denominamos liotrópicos.

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

1. As moléculas são alongadas.
2. Ligações fortes, duplas ou triplas, na parte central da molécula, definem o eixo da mesma.
3. Para a orientação das moléculas são importantes os fortes dipolos, já existentes ou induzíveis.

O primeiro a propor uma classificação para os cristais líquidos quanto à estrutura das diversas fases foi G. Friedel<sup>[1]</sup>, em 1922, e elas são, em geral, divididas em três classes principais.

**I-Nemáticos:** Fase caracterizada pela apresentação de uma ordem orientacional de longo alcance, ou seja, os eixos das moléculas tendem a se alinhar com uma direção preferencial que pode ser descrita por um campo vetorial direcional local  $\hat{n}$ , que é 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, um cristal líquido nemático comporta-se como um material uniaxial, com um centro de simetria (Fig. 1.1-B).

**II - 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 fase 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 molé-

culas. Em cada plano, as moléculas apresentam um alinhamento caracterizado por um vetor  $\hat{n}$ . Podemos obter um colestérico girando 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 a uma rotação completa do diretor. Essa distância é chamada de passo do colestérico. Então, um nemático seria um colestérico de passo infinito (Fig. 1.1-C).

III - Esméticos: Esses cristais líquidos apresentam diversas fases e, dentre elas, algumas já foram caracterizadas e são conhecidas por fases A, B, 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. Os esméticos podem ser vistos como um conjunto bidimensional de camadas com espaçamento bem definido (Fig. 1.1 D, E, F).

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

Vimos que os cristais líquidos podem exibir certas mesofases e que em muitos casos estas mesofases são estáveis até uma certa temperatura, a partir da qual ocorre uma transição de fase que leva o cristal líquido até uma estrutura de menor simetria. Neste sentido, podemos dizer que a fase nemática exibe uma simetria menor que a do líquido isotrópico. Posto isto em termos quantitativos, precisamos definir uma quantidade que seja não nula na fase nemática e nula por razões de simetria, na fase do

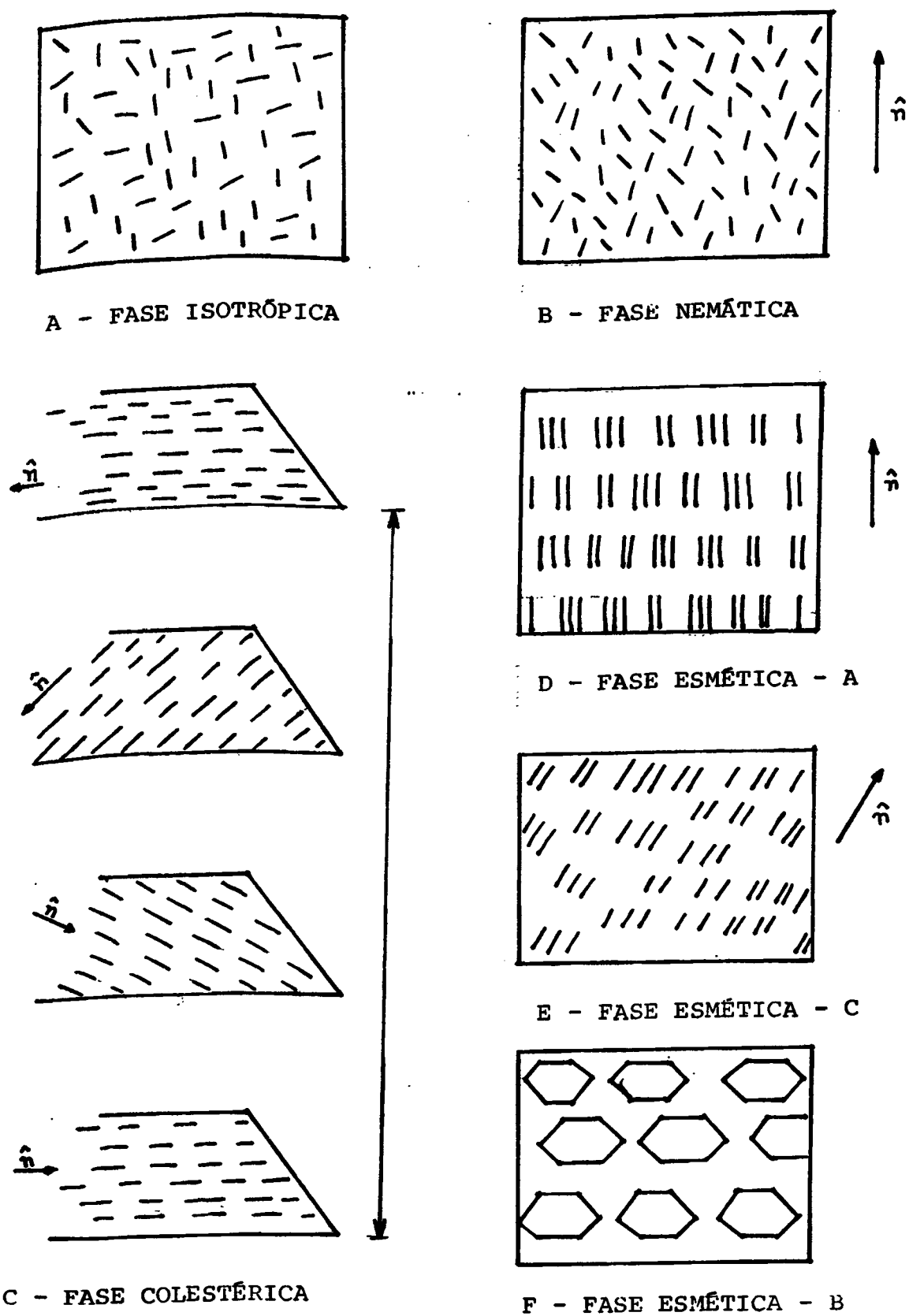


Fig. 1.1 - Representação esquemática das fases isotrópica, nemática, esmética, colestérica.

líquido isotrópico.

Muitas experiências, tais como as que mostram o nemático opticamente uniaxial e fortemente birrefringente demonstram que a anisotropia provem do fato do eixo das moléculas tenderem a se alinhar segundo a direção de um eixo preferencial, representado pelo vetor diretor  $\hat{n}$ .

É claro que a temperaturas finitas a agitação térmica das moléculas impede que estas se alinhem perfeitamente na direção do vetor diretor, mas, este representa o alinhamento mais provável, isto é, no qual um maior número de moléculas pode ser encontrado.

Consideremos um modelo microscópico, onde uma molécula, tomada como sendo uma barra rígida é orientada segundo um vetor unitário  $\hat{a}_i$ , dirigido ao longo do eixo maior da  $i$ -ésima molécula, formando um ângulo  $\theta_i$  com o diretor  $\hat{n}$ , que supomos orientado na direção do eixo +Z. A orientação das moléculas rígidas em relação a um sistema de coordenadas retangulares com eixos fixos no espaço pode então ser descrito pelos e ângulos de Euler,  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\psi$  (Fig. 1.2).

Devido a simetria cilíndrica das moléculas, nenhuma ordem nos ângulos  $\psi$  (rotação em torno do eixo da próxima molécula, dirigida segundo o vetor unitário  $\hat{a}_i$ ) e  $\phi$  (rotação no sentido azimutal) é possível, isto é, não existem ângulos  $\psi$  ou  $\phi$  que sejam de alguma forma preferenciais. Então resta o ângulo  $\theta$  como único através do qual poderia se exibir um certo grau de ordem, e a experiência mostra que se  $\theta=0$ , isto é, o vetor unitário  $\hat{a}_i$  paralelo a  $\hat{n}$ , como sendo a orientação preferencial ou mais provável das moléculas se orientarem. Se não houvesse nenhum  $\theta$  preferencial, então todos os ângulos  $\theta$  seriam equiprováveis e recaí-

ríamos na situação de total desordem, que é o caso do líquido isotrópico.

Necessitaremos apenas de um único parâmetro de ordem para descrever a estrutura orientacional dos cristais líquidos nemáticos. Este parâmetro deve ser capaz de distinguir entre a fase nemática e a fase isotrópica. O próprio ângulo  $\theta$  não seria um parâmetro conveniente;  $\cos \theta$  também não é um bom parâmetro, pois ao contrário da orientação de spins no ferromagnetismo, as moléculas dos cristais líquidos são apolares, de modo que as orientações em sentidos diferentes, são indistinguíveis, ou seja, o sistema fica invariante frente a troca de  $\theta$  por  $(\pi - \theta)$ . Isto sugere que  $\cos^2 \theta$  poderia ser um parâmetro de ordem razoável. Contudo não estamos interessados no valor de  $\cos^2 \theta$  de uma única molécula, mas, no valor médio de  $\cos^2 \theta$ , isto é,  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ , tomado sobre todas as moléculas do cristal líquido. Quando as moléculas estão completamente alinhadas na direção do diretor  $\hat{n}$ ,  $\theta = 0$  e,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ . Se as moléculas estão aleatoriamente dirigidas, todos os valores de  $\theta$  são possíveis, neste caso, sendo  $f(\theta, \phi)$  a função de distribuição que dá a possibilidade de encontrar as barras rígidas no ângulo sólido  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  em torno da direção  $(\theta, \phi)$  e, que naturalmente se reduz a uma constante no caso isotrópico; temos:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{isot}} = \frac{\int \cos^2 \theta f(\theta, \phi) d\Omega}{\int f(\theta, \phi) d\Omega} = \frac{\int_0^1 \cos^2 \theta d(\cos \theta)}{\int_0^1 d(\cos \theta)} = \frac{1}{3} \quad (1.1)$$

Por ser usual, o parâmetro de ordem é tomado normalmente como sendo igual a 1 na fase completamente ordenada e zero na fase isotrópica. Nestas condições em lugar de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  usamos o

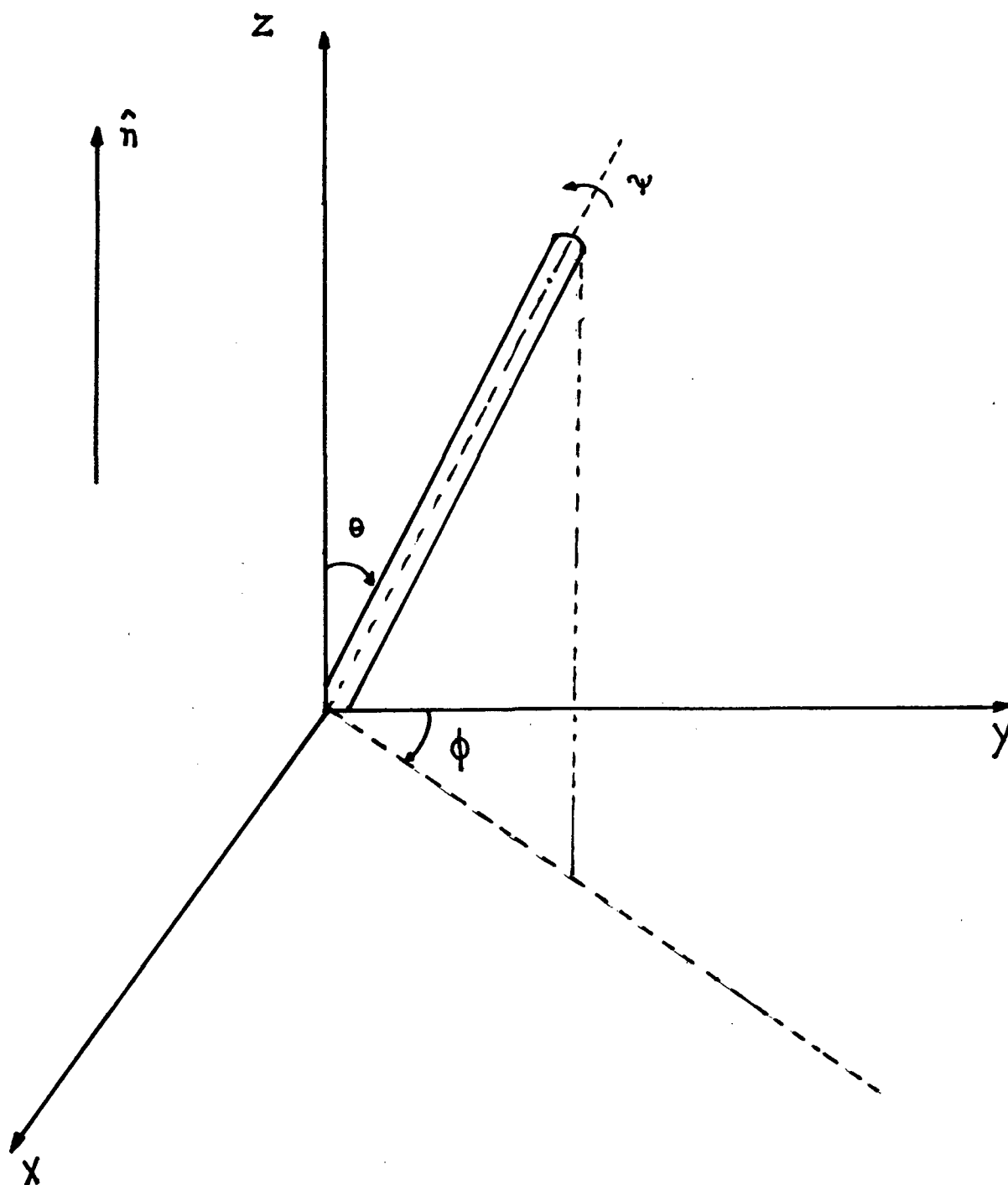


Fig. 1.2 - Ângulos de Euler para descrever a orientação de uma molécula da fase nemática.



parâmetro de ordem na forma

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = \eta = \frac{1}{2} ( 3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 ) \quad (1.2)$$

De modo que quando  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$  na fase completamente ordenada,  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle = 1$ , e, quando,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$  na fase isotrópica,  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle = 0$ . Os valores de  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$  entre 1 e 0, denotam diversos graus de ordenação intermediários entre as fases completamente ordenada e isotrópica. O próximo passo será determinar como  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$  varia com a temperatura e prever em que temperatura ocorre a transição de fase nemático-isotrópico.

### 1.3 - Teoria de Maier-Saupe

O parâmetro de ordem apresenta dependência com a temperatura, de tal modo que as propriedades termodinâmicas podem ser expressas em termos de  $\langle P_2 \rangle$ . Esta forma pela qual se processam as transições de fase que levam  $\langle P_2 \rangle$  de um valor finito até zero é objeto de algumas teorias de campo molecular para os cristais líquidos, dentre elas, a de Maier-Saupe<sup>[2]</sup>, que foi proposta em 1958.

Maier e Saupe<sup>[2]</sup>, propuseram que as interações intermoleculares são representadas por um potencial efetivo atuante sobre cada molécula, devido a todas as outras moléculas presentes. Este potencial constitui a aproximação do campo médio (A.C.M) e, neste caso, dará conta da dependência orientacional, isto é, deve ter um valor mínimo quando a molécula está alinhada com o di-

retor e um máximo quando a molécula está alinhada perpendicularmente com o diretor. A dependência angular de  $P_2(\cos\theta)$  prevê essa condição. Portanto, também deverá ser proporcional ao parâmetro de ordem  $\langle P_2 \rangle$ , tendo um mínimo na fase de maior ordenação e deve ser nulo na fase desordenada. Este potencial efetivo, deve conter uma constante de interação para descrever a intensidade das interações intermoleculares nessa aproximação. Teremos então, um potencial da forma:

$$V(\cos\theta) = -v P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle \quad (1.3)$$

onde  $\theta$  é o ângulo que a molécula faz com o diretor  $\hat{n}$ .  $V(\theta)$  será mínimo quando  $\theta=0$  e máximo quando  $\theta=90^\circ$  ou seja,  $V(\theta)$  é mínimo na fase completamente ordenada e nula na fase isotrópica.

$v$  é a constante que descreve a intensidade das interações moleculares na aproximação do campo médio.

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

$$\rho(\cos\theta) = \frac{e^{-\beta V(\cos\theta)}}{Z} \quad (1.4)$$

onde  $Z$  é a função de partição, dada por

$$Z = \int_0^1 e^{-\beta V(\cos\theta)} d(\cos\theta) \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_p T}$$

da equação (1.4), podemos obter a dependência do parâmetro  $\langle P_2 \rangle$

com a temperatura

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^1 P_2(\cos \theta) \rho(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (1.5)$$

ou, mais claramente:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos \theta) e^{\beta V P_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle} d(\cos \theta)}{\int_0^1 e^{\beta V P_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle} d(\cos \theta)} \quad (1.6)$$

A equação (1.6) é auto-consistente para determinar a dependência de  $\langle P_2 \rangle$  com a temperatura.  $\langle P_2 \rangle$  aparece em ambos os lados da equação, e, para cada temperatura (T) podemos obter 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 da Figura (1.3) mostra outras duas soluções. A linha cheia indica soluções estáveis e o critério para determinar qual delas realmente existe, através das leis da termodinâmica, é aquela que minimiza a energia livre.

$$A = E - TS \quad (1.7)$$

onde E é a energia interna, S é a entropia. Os resultados numéricos da equação (1.6) indicam uma transição de fase de primeira ordem à temperatura  $T_c = 0,22019 \text{ V/K}$  para  $\langle P_2 \rangle = 0,4289$ .

Obtemos a energia livre a partir da função distribuição orientacional e a energia interna, através do valor médio do potencial.

$$E = \frac{1}{2} N \langle V \rangle = \frac{1}{2} N \int_0^1 v(\cos \theta) \rho(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (1.8)$$

onde  $N$  é o número de moléculas e o fator  $1/2$  é para que evitemos de contar duas vezes as interações intermoleculares. Obtemos a entropia, do valor médio do logaritmo da função de distribuição.

$$S = - N K \langle \ln \rho \rangle = \frac{N}{T} \langle V \rangle + N K \ln Z \quad (1.9)$$

combinando as equações (1.8) e (1.9), obtemos a energia livre:

$$A = - \frac{1}{2} N \langle V \rangle - N K T \ln Z \quad (1.10)$$

O primeiro termo, no lado direito da equação (1.10) da conta da substituição das interações de pares de moléculas pelo potencial efetivo de uma molécula, dependente da temperatura. Se tomarmos a derivada  $(\frac{\partial A}{\partial \langle P_2 \rangle})_T = 0$ , obteremos de volta a equação autoconsistente (1.6), nos confirmando a necessidade da existência desse termo na equação (1.10).

A equação (1.10) fornece a energia livre para cada um dos ramos do parâmetro de ordem  $\langle P_2 \rangle$  (Fig. 1.3) pela substituição de valores diferentes de  $\langle P_2 \rangle$  para cada temperatura ( $T$ ). Vamos 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  $T = 0$  e  $T = T_c$  a fase nemática é estável. Para  $T > T_c$ , a fase isotrópica, com  $\langle P_2 \rangle = 0$  é estável.

A teoria do campo médio que foi exposta de maneira simplificada, pode ser generalizada para um potencial de interação

de pares de moléculas expandidos em termos de harmônicos esféricos apropriados. Deste potencial usando A.C.M, obtemos um potencial de molécula única ou efetivo. A teoria de Maier-Saupe é resultado da retenção do primeiro termo desse potencial generalizado e fornece uma descrição qualitativa ótima 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 crítica 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 dos 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, tais como os cristais líquidos. As variações na ordenação das moléculas são distribuídas entre diversas transições de fase de primeira ordem fracas, com calores latentes e entropias pequenos.

Tal como nas transições de fase de segunda ordem, nas transições de primeira ordem fraca 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

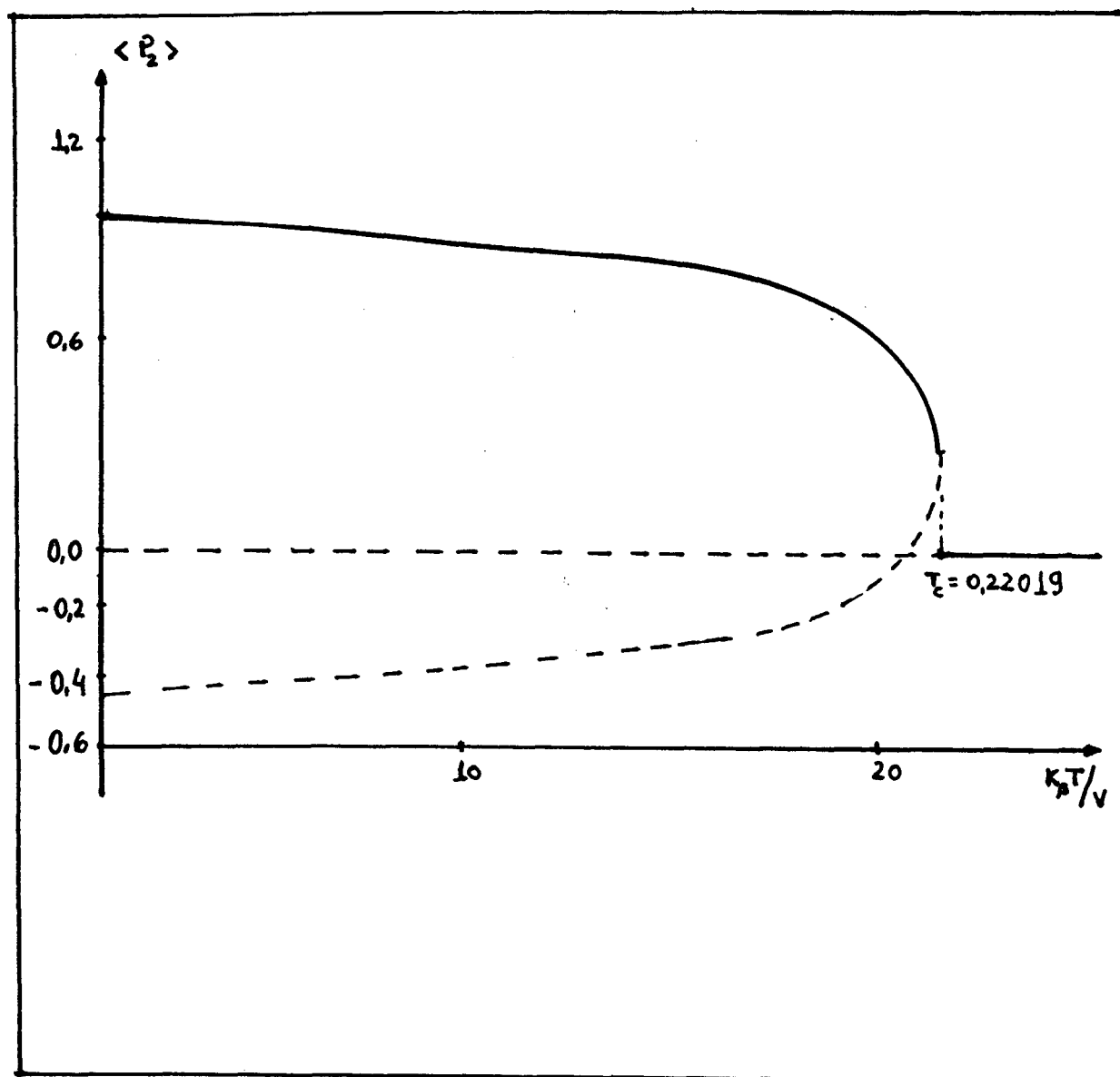


Fig. 1.3 - Gráfico da dependência da temperatura com o parâmetro de ordem obtido da equação (1.6). Dos três ramos, a linha cheia representa as soluções estáveis.

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>[3]</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. Stinson e Litster<sup>[4]</sup> realizaram um estudo experimental dos fenômenos pré-transicionais na fase isotrópica do cristal líquido MBBA e usaram pela primeira vez a teoria de Landau-De Gennes para interpretar seus resultados.

No modelo de Landau é preciso, antes de qualquer coisa, especificar um parâmetro de ordem. Numa aproximação microscópica, em que se considera um nemático constituído por moléculas rígidas, o parâmetro de ordem fica sendo  $S = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo da molécula e a direção de ordenação do nemático. Nesta aproximação microscópica, 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  $Q_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \chi_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}$ , 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 potenciais de  $Q$ .

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A Q^2 - \frac{1}{3} B Q^3 + \frac{1}{4} C Q^4 \dots\dots\dots (1.11)$$

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.

Se minimizarmos a energia livre em relação a  $Q$  obteremos 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 Fig. 1.3 mostra essa descontinuidade do parâmetro de ordem na transição nemático-isotrópico. Para a temperatura de transição obtém-se  $T_c = T^* + 2b^2/9 a C$ . Os resultados obtidos por Stinson-Litster dão  $T_c - T^* = 1^\circ K$ . Se na equação (1.11) o coeficiente  $B$  for nulo, o sistema sofre uma transição de segunda ordem à temperatura  $T_c = T^*$ .

Descrevemos abaixo algumas experiências relevantes para o estudo dos efeitos pré-transicionais.

#### A - Birrefringência Magnética Induzida

Num cristal líquido nemático as moléculas apresentam anisotropia uniaxial e a susceptibilidade, geralmente é 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.



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

$C(T)$  é o coeficiente de cotton-mouton:  $H$  é o campo magnético  $n_{//}$  e  $n_{\perp}$  são índices de refração paralelo e perpendicular ao eixo da rotação.

O fenômeno da birrefringência induzida por um campo magnético é chamado de efeito cotton-mouton.

Na fase isotrópica, a energia livre, considerando-se o parâmetro de ordem  $Q_{\alpha\beta}$  (tensorial), tem a forma:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\chi H_{\alpha} H_{\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (1.12)$$

$\Delta\chi$  é a anisotropia na susceptibilidade.

Os termos  $B, C, \dots$ , da equação (1.11), foram omitidos por que na fase isotrópica o parâmetro de ordem é muito pequeno. Se o campo magnético está dirigido ao longo do eixo  $X$ , a equação (1.12) fica:

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

se considerarmos que, a relação do índice de refração  $n$  com a constante dielétrica é:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = (\epsilon_{zz})^{1/2} - (\epsilon_{33})^{1/2}$$

obtemos :

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

se  $\hat{\epsilon}$  tem dependência fraca com a temperatura  $c(T)$  é proporcional

a  $A^{-1} = |a(T - T^*)|^{-1}$  e diverge para  $T = T^*$ . No gráfico  $C^{-1} \times T$ , um desvio da linearidade próximo à temperatura de transição é mostrado. Se prolongarmos a reta sobre o eixo T, encontramos o valor  $T^*$  (Fig. 1.4).

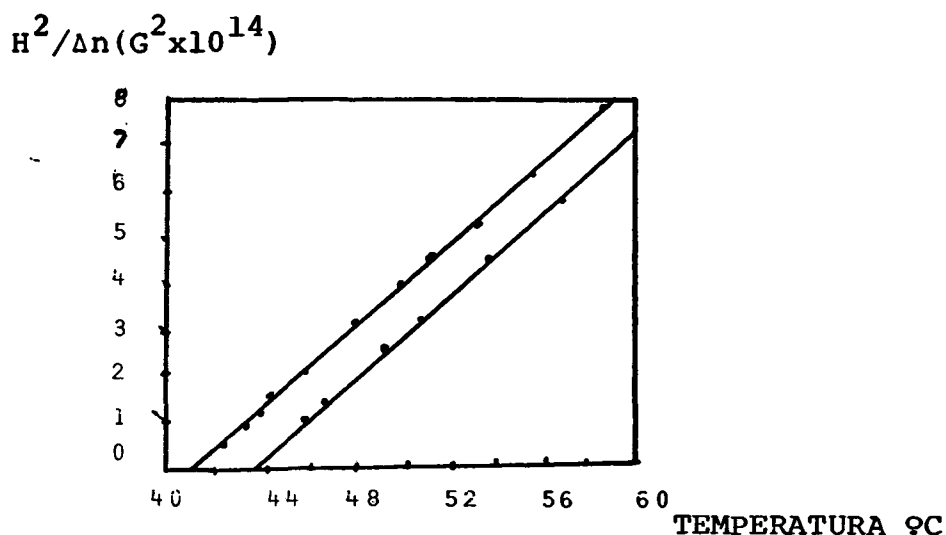


Fig. 1.4 - O inverso do coeficiente de cotton-mouton em função da temperatura para duas amostras de M.B.B.A. As linhas cheias indicam os resultados do A.C.M.

### B - Flutuações no Parâmetro de Ordem

O parâmetro de ordem, na fase isotrópica, é nulo, só que devido às flutuações, ele varia ponto a ponto, de tal modo que se tenha um valor finito para  $\langle Q^2 \rangle$  e não um valor 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:

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

onde  $\nabla Q$  são as variações espaciais de Q e L é a constante elástica

ca para a fase isotrópica.

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

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

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

$$\Delta F(\hat{q}) = \frac{AV}{2} (1 - \xi^2 q^2) Q^2(q)$$

$$\xi^2 = \frac{L}{A}$$

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.

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

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

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

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.

### C - Intensidade de Luz Espalhada

As flutuações no parâmetro de ordem são origem a flutuações na constante dielétrica. Um feixe de luz incidente é espalhado pelas flutuações na constante dielétrica. Fenômeno conhecido como espalhamento de Rayleigh e a intensidade da luz espalhada fica proporcional a:

$$I(\hat{k}) = \int \langle Q(0) Q(R) \rangle e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r}$$

onde  $\hat{k}$  é o vetor de onda de espalhamento ( $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ).

Para luz visível,  $\xi \ll \lambda$  e  $k\xi \approx 0$

Nesse caso tomamos  $e^{ikR} \approx 1$  e  $I = 4\pi\xi^2$

Como  $\xi^2 = \frac{L}{A}$ , temos para 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  $I$  diverge. O gráfico  $I^{-1} \times T$  mostra o desvio da linearidade de  $I^{-1}$  próximo de  $T_c$  (Fig. 1.5).

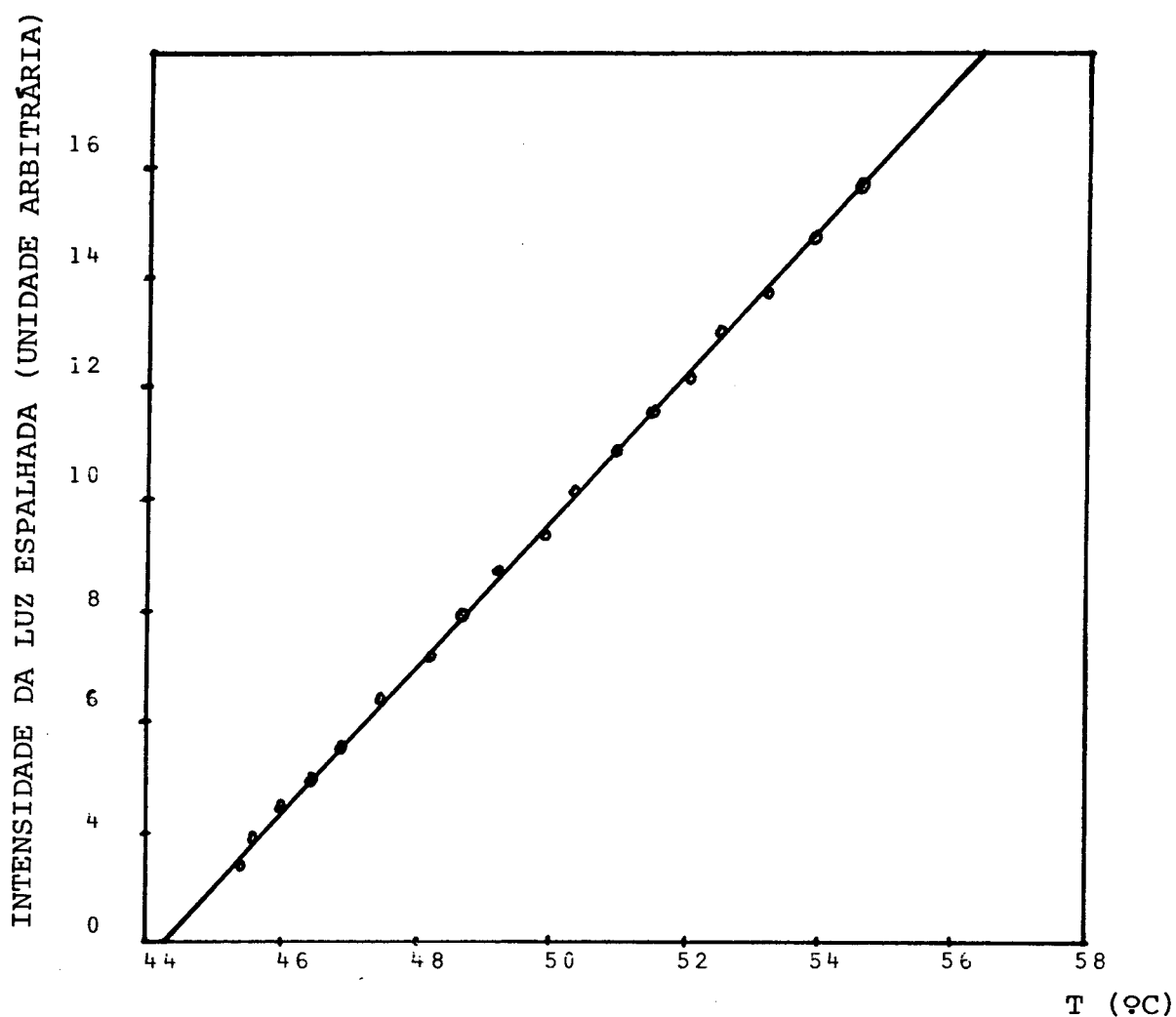


Fig. 1.5 - O inverso da intensidade de luz espalhada por flutuações contra a temperatura para a fase isotrópica de MBBA.

## CAPÍTULO 2

### ANISOTROPIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS EM 1<sup>a</sup> ORDEM NAS CORRELAÇÕES

#### 2.1 - Introdução

As funções de correlação do coeficiente de cotton-mouton foram calculadas para cristais-líquidos com valores muito longe dos valores calculados pelo método da aproximação do campo médio (A.C.M.).

Neste capítulo, trataremos da Anisotropia do índice de refração para cristais líquidos nemáticos em 1<sup>a</sup> ordem nas correlações, da mesma forma que Lin Lei<sup>|5|</sup>. Apresentaremos o gráfico do inverso do coeficiente de cotton-mouton em função da temperatura, comparado com os valores experimentais obtidos por Keyes e Shane<sup>|6|</sup> e, verificaremos um desvio da linearidade do inverso do coeficiente de cotton-mouton, próximo da temperatura de transição.

Nesta explanação mostraremos que, como a teoria do campo médio, esta teoria elaborada por Lin Lei não constitui uma verificação conclusiva de que a transição nemático-isotrópico não é um ponto crítico ordinário. Verificaremos que esta proposta de Lin Lei, parece descrever corretamente alguns aspectos da experiência; só que ainda encontramos valor alto para a temperatura de transição nemático-isotrópico e, a diferença  $\frac{T-T^*}{T}$ , comparado com a experimental não é melhorada. No capítulo três tentaremos suprir essas falhas com uma nova proposta.

## 2.2 - Teorema de Suzuki<sup>|8|</sup>

Este teorema procura mostrar um caminho simples. Para calcular as funções de correlação, sem usar as funções de green para sistemas clássicos ou com spin qualquer; com uma fórmula mais geral para o modelo de ising.

Consideraremos um sistema clássico com componentes cujos valores são:

$$e_1, e_2, e_3, \dots, e_n$$

e cujas variáveis associadas são:

$$S_f = e_1, e_2, \dots, e_n$$

Podemos escrever o hamiltoniano

$$H = \sum_{f>g} V(S_f, S_g, \dots) \quad (2.1)$$

que pode conter três corpos ou outras interações. Sendo  $-E_g(S_g)$  a contribuição da energia do  $e$ -gésimo átomo ou spin podemos escrever:

$$E_g(sg) = - \sum_{f,g,\dots} V(S_f, S_g, \dots) \quad (2.2)$$

Para facilitar os cálculos, usaremos os seguintes símbolos:

$$T_R = \sum_{S_1=e_1}^{e_n} \sum_{S_2=e_2}^{e_n} \dots \dots \dots = \sum_{\text{todos } S_f=e_1}^{e_n}$$

$$T_R = \sum_{S_g=e_1}^{e_n}$$

$$T'_R = \sum_{\text{todos } S_f=e_1}^{e_n} (f \neq g)$$

$$Z = T_R \exp(-\beta H) \quad \beta = \frac{1}{KT}$$

{f} = uma função qualquer de  $S_f$

Agora, vamos considerar a seguinte função de correlação, de forma geral:

$$\langle \{f\} S_g^p \rangle = \frac{1}{Z} T_R [\exp(-\beta H' + \beta E_g(S_g)) \{f\} (S_g)^p]$$

$H'$  é a parte de  $H$  que não contém  $S_g$ . Então:

$$Z \langle \{f\} (S_g)^p \rangle = T_R [\exp(-\beta H) \{f\}] \times T_{R_g} \exp(\beta E_g(S_g)) \\ \times \frac{T_{R_g} (S_g)^p \exp(\beta E_g(S_g))}{T_{R_g} \exp(\beta E_g(S_g))}]$$

Então:

$$\langle \{f\} (S_g)^p \rangle = \left\langle \frac{\{f\} T_{R_g} (S_g)^p \exp(\beta E_g(S_g))}{T_{R_g} \exp(\beta E_g(S_g))} \right\rangle \quad (2.3)$$

$p = 1, 2, 3, \dots$



Esta é a fórmula generalizada para correlações de sistemas clássicos. Para o caso do modelo de Ising de Spin S, podemos escrever:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{f,g} J_{(f-g)} S_g^z S_f^z$$

E nós vamos obter:

$$\langle \{S\} (S_g^z)^p \rangle = \langle \{S\} T_S^p(\beta E_g) \rangle \quad (2.4)$$

Que é a equação generalizada para o modelo de Ising com:

$$E_g = \mu \beta + \sum_f J_{(g-f)} S_f^z$$

$$T_S^p = \frac{\sum_{K \in \Omega} (K-S) \exp(x \cdot K)}{\sum_{K \in \Omega} \exp(x \cdot K)}$$

$$T_{\frac{1}{2}}^1(x) = \frac{1}{2} \tanh h \frac{1}{2} x$$

### 2.3 - Função de Correlação

Vamos considerar o Hamiltoniano de interação, onde  $J_{ij}$  é a constante de interação com  $J_{ij} = J_{ji}$  e  $J_{ii} = 0$ , e um campo externo adicionado, sendo  $h$  proporcional ao quadrado do campo externo:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} P_2(\cos \theta_i) P_2(\cos \theta_j) - h \sum_i P_2(\cos \theta_i) \quad (2.5)$$

Como na aproximação do campo médio não é considerada a interação também não haverá correlação. Então, quando  $h = 0$  ( $k = 1$ ) temos uma temperatura de transição ( $T_c$ )  $T_c = 0,22019 J_0$  e, uma temperatura crítica para correlações  $T^* = 0,2 J_0$  com  $J_0 = \sum_j J_{ij}$ . Assim as derivadas do parâmetro de ordem em relação ao campo ( $\alpha = h/J_0$ ) serão:

$$S_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = \frac{\frac{\beta J_0}{5}}{1 - \frac{\beta J_0}{5}} = \epsilon^{-1} \sim \epsilon^{-\gamma} \quad (2.6)$$

$$S_2 = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} \right) = \frac{10}{7} (1 + \epsilon) \epsilon^{-3} \sim \epsilon^{-(\gamma + \Delta)} \quad (2.7)$$

sendo o parâmetro de ordem  $S = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle$  e,  $h = J_0 \alpha$ ,  $\epsilon = \frac{T - T^*}{T^*}$  e  $\beta = \frac{1}{T}$ . Utilizando as equações (2.6) e (2.7), obtemos o valor do campo médio  $\Delta = 2$ , segundo a teoria de De Gennes-Landau<sup>[3]</sup>.

Vamos definir uma função de correlação da seguinte forma:  $G_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - S^2$ ; cuja transformada de Fourier é:

$$G_{\vec{k}} = N^{-1} \sum_{i,j} G_{ij} \exp [ i \vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j) ] \quad \text{onde:}$$

$\vec{R}_i$  é a posição da  $i$ -ésima molécula,  $N$  o número de moléculas e  $S$  é o parâmetro de ordem.

Por definição,  $G_{\vec{k}}$  satisfaz rigorosamente a regra da soma:

$$N^{-1} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}} = \langle \delta S^2 \rangle = \langle S_i^2 \rangle - S^2 \quad (2.8)$$

Usando o teorema de Suzuki<sup>[7]</sup> para sistemas clássicos, temos, quando  $i \neq j$ , o seguinte resultado:

$$\langle S_i S_j \rangle = \langle S_i F(\beta E_j) \rangle \quad (2.9)$$

sendo

$$E_j = \sum_i J_{ij} S_i$$

e

$$\langle F(\beta E_j) \rangle = \frac{\int d\theta_j S_j \exp[\beta(E_j + h) S_j] \sin \theta_j}{\int d\theta_j \exp[\beta(E_j + h) S_j] \sin \theta_j} \quad (2.10)$$

Vamos expandir  $F(\beta E_j)$  em série de Taylor para obtermos uma equação fechada para  $\langle S_i S_j \rangle$  sendo flutuação é considerada apenas até a ordem linear; então:

$$F(\beta E_j) = F(\langle \beta E_j \rangle) + \langle \delta S^2 \rangle (\beta E_j - \langle \beta E_j \rangle) + \dots \quad (2.11)$$

Considerando que  $F(\langle \beta E_j \rangle) = S$ , e, que as médias térmicas são tomadas na aproximação do campo médio. Combinando as equações (2.9) e (2.11), obtemos a função de correlação:

$$\langle S_i S_j \rangle = S^2 + \beta \langle \delta S^2 \rangle \left( \sum_k J_{kj} \langle S_i S_k \rangle - J_0 S^2 \right) \quad (2.12)$$

onde  $i \neq j$  ;  $J_0 = \sum_j J_{ij}$

Antes de calcular a transformada de Fourier da equação (2.12) para obtenção de  $G_k$ , deve-se incluir nesta equação os termos para os quais  $i \neq j$

$$[\langle s_i s_j \rangle - s^2] = \langle s^2 \rangle - s^2 + \beta \langle \delta s^2 \rangle \left[ \sum_k J_{kj} (\langle s_i s_k \rangle - s^2) - \sum_k J_{kj} (\langle s_j s_k \rangle - s^2) \right]$$

Agora, fazendo a transformada de Fourier desta última expressão, utilizando a regra da soma e explicitando  $G_k$ , temos:

$$G_{\vec{k}} = \left[ \frac{\beta J_0 \langle \delta s^2 \rangle}{1 - \beta \langle \delta s^2 \rangle} \frac{g(\beta J_0 \langle \delta s^2 \rangle)}{J_{\vec{k}}} \right] \langle \delta s^2 \rangle \quad (2.13)$$

onde:

$$g(y) = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \left( \frac{1}{y} - \frac{J_{\vec{k}}}{J_0} \right)^{-1}$$

Para  $\hat{K} = 0$ , a equação reduz-se a:

$$G_0 = \frac{\chi}{1 - \chi} \frac{1}{g(x)} \langle \delta s^2 \rangle \quad (2.14)$$

com:

$$\chi = \beta J_0 \langle \delta s^2 \rangle$$

Na fase isotrópica, na presença do campo externo  $H$ , o coeficiente de cotton-mouton  $C = \frac{\partial n}{H^2}$  onde,  $\partial_n$  é a anisotropia do índice de refração e proporcional a  $\frac{S}{h}$  ou  $\frac{S}{\alpha}$ , desde que:

$$C \sim \frac{S}{\alpha} = S_1 + \frac{1}{2} S_2 \alpha + \dots \quad (2.15)$$

onde  $\alpha = \frac{h}{J_0}$

Observamos que os resultados para  $S_1$  e  $S_2$  dados pelas equações (2.6) e (2.7) envolvem a aproximação do campo médio, assim, temos:

$$\frac{S_1}{J_0} = \beta (G_0)_{h=0, s=0} = \beta G_1$$

$$\frac{S_2}{J_0} = \beta \left( \frac{\partial G_0}{\partial h} \right)_{h=0, s=0} = \beta G_2$$

Conseqüentemente, podemos dizer que  $S_1$  se identifica com  $C_1$  e  $c_2$  se identifica com  $1/2 S^2$  e assim sucessivamente, então:

$$c \sim c_1 + c_2 \alpha + \dots \quad (2.16)$$

onde:

$$c_1 = G_1 \left( \frac{J_0}{T} \right)$$

$$c_2 = \frac{1}{2} G_2 \left( \frac{J_0^2}{T} \right)$$

Quando:  $h = 0$  e  $s = 0$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{S} \text{ para que } x = \frac{T^*}{T}$$

então,  $c_1$  assume a forma:

$$c_1 = \frac{x^2}{(1-x) g(x)} \quad (2.17)$$

Para facilitar, assumimos que as moléculas estão posicionadas numa rede cúbica simples. Neste caso,  $g(y)$  é um incremento da função monoatômica, com  $g(y) \geq y$   $g(0) = 0$  e  $g(1) = 1,516$ . Para  $T \gg T^*$  ( $x \ll 1$ )  $g(x) \approx x$  para que  $c_1 \approx \frac{x}{(1-x)} = \frac{T^*}{(T-T^*)}$  e assim recuperamos o resultado do campo médio.

Da equação (2.17), Lin Lei<sup>[5]</sup>, obteve a curva da figu-

ra 2.1, tomando valores da função  $g(x)$  para uma rede cúbica simples. Quando  $T \sim T^*$ , a função  $g(x)$  é responsável pelo desvio da linearidade apresentado por  $C_1^{-1} \times T$  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 no intervalo entre  $T^*$  e  $T_c$  não há comprovação experimental para os cálculos de Lin Lei.

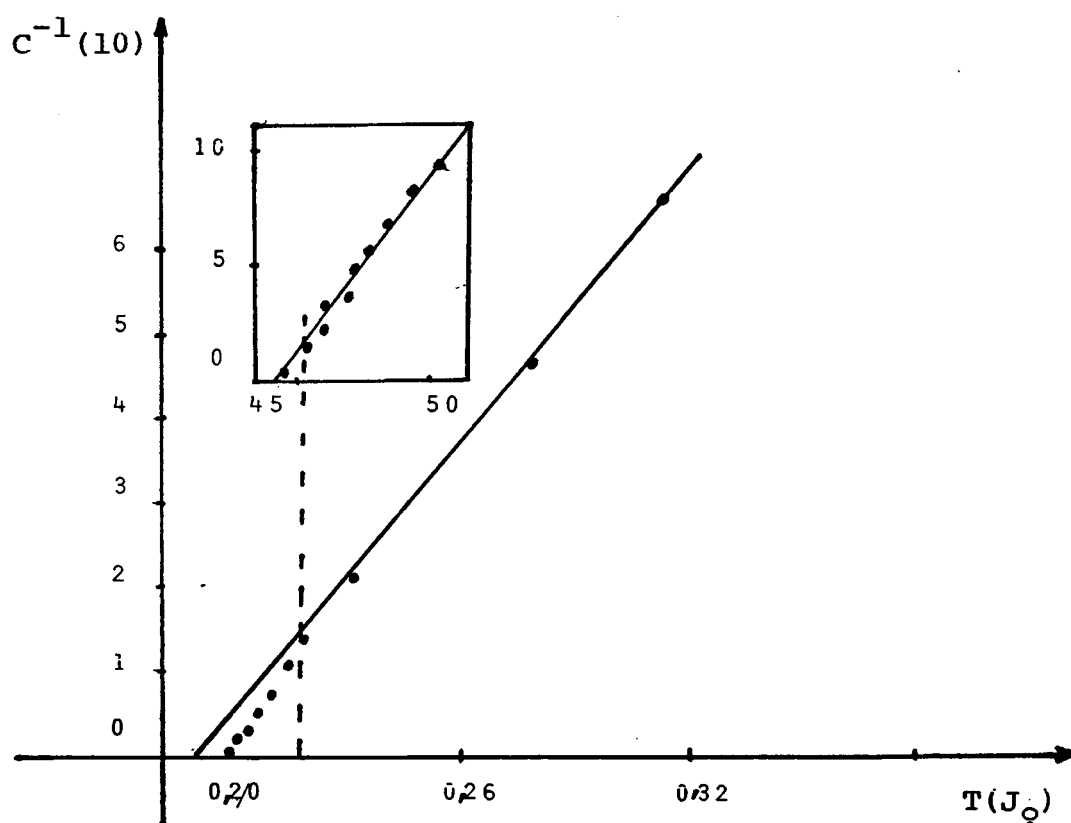


Fig. 2.1 - Gráfico do inverso do coeficiente de cotton-mouton  $(c_1)^{-1}$  em função da temperatura.

Este gráfico mostra o resultado teórico obtido por Lin Lei, comparado com a inserção de um resultado experimental obtido por Keyes e Shane, acima da temperatura de transição. Os cál-

culos de Lin Lei se estendem para a fase nemática, na região entre  $T_c$  e  $T^*$ , para a qual não se conhecem resultados experimentais. O gráfico mostra que há um desvio da linearidade de  $C_1^{-1} \times T$  próximo da temperatura de transição ( $T_c$ ) como consequência dos efeitos pré-transicionais, conforme vimos no capítulo I. 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, ou seja, quando nos aproximamos de  $T_c$  a partir de temperaturas altas, os quadrupolos começam se correlacionar uns com os outros.

#### 2.4 - Análogo Quadrupolar do Modelo de Ising na Aproximação do Campo de Reação

Nesta seção vamos tratar o problema da interação quadrupolar numa rede descrita por variáveis de Spin, mas usando a aproximação do campo de reação (A.C.R.)<sup>[9]</sup>. Objetivando melhorar os resultados obtidos através da aproximação da fase aleatória (A.F.A).

Na aproximação do campo de reação tornam-se relevantes as correlações de curto alcance entre os dipolos na região próxima à temperatura de transição. Correlações que não foram levadas em consideração na aproximação da fase aleatória. O campo de reação é, principalmente, uma parcela que devemos descontar do campo efetivo que atua sobre o dipolo  $S_i$  devido a orientação do dipolo  $S_j$  provocada pelo próprio  $S_i$ . Esta parcela a ser descontada

da é expressa por:

$$H_i^{ACR} = - \lambda \langle S_i \rangle$$

onde  $\lambda = \sum_j J_{ij} \lambda_{ij}$  é um parâmetro de correlação que será determinado de maneira que a teoria seja consistente com o teorema da flutuação e dissipação. Esses coeficientes  $\lambda_{ij}$  dependem da temperatura e são a própria função de correlação entre dipolos situados em  $i$  e  $j$ . Como não temos um campo aplicado homogeneamente,  $\lambda$  pode depender da posição na rede. Agora, veremos alguns cálculos para aproximação do campo de reação (A.C.R.)<sup>19</sup>.

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

$$H_i^{ef} = - \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle + \lambda \langle S_i \rangle + H_i$$

calculando a transformada de Fourier do campo efetivo, a susceptibilidade e resolvendo para  $\langle S(\hat{q}) \rangle$ , obtemos:

$$\chi_{(q)} = \frac{\chi_0}{1 - \chi_0 \sqrt{[J(q) - \lambda]}} \quad (2.18)$$

vamos escrever a regra da soma, que mais adiante nos será muito útil:

$$\chi_0 = \frac{1}{N} \sum_{\hat{q}} \chi(\hat{q}) \quad (2.19)$$

Podemos modificar a forma da equação (2.18) multiplicando-a e dividindo-a pelo fator para obtenção de:

$$\chi_{(q)} = \frac{\frac{1}{\sqrt{J(q)}}}{\lambda - \frac{J(q)}{\sqrt{J(q)}}} \quad (2.20)$$

onde:

$$\lambda = \frac{J}{\sqrt{J(q)}} + \frac{\lambda}{J(q)}$$



ou

$$\lambda = T/T^* + \lambda/J(\xi)$$

Com estas modificações e, utilizando a regra da soma escrita na equação (2.19) e fazendo a substituição

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

vamos obter:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{q} \frac{V J(\xi)}{\lambda - \frac{J(\vec{q})}{J(\xi)}} = \chi_0 \quad (2.21)$$

com essa expressão podemos escrever a função de Green de rede,  $G(s)$ , como:

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

Essas funções para rede cúbica simples foram calculadas e tabeladas por Morita e Horugushi<sup>[8]</sup> e que permitem a obtenção imediata de  $s(T)$  e de  $\chi(\vec{q}, T)$ . Então, podemos reescrever a equação (2.21) como:

$$G(s) = \frac{c v J(S)}{T}$$

$$G(s) = \frac{T^*}{T} \quad (2.22)$$

Na equação (2.20) observamos que  $\chi(\hat{S})$  diverge na temperatura que corresponde a  $s=1$  e, portanto, a temperatura de superesfriamento para a aproximação do campo de reação a equação (2.22) é:

$$T_{ACR}^* = \frac{T_{AFA}^*}{G(s)} \quad (2.23)$$

$T_{ACR}^*$  é mais baixa que  $T_{AFA}^*$  de um fator igual a  $G(1)$ . Na seção anterior, vimos que  $T_{AFA}^* = 0,2 J_0$ . Para uma rede cúbica simples,  $G(1) = 1,516$  e  $T_{AFA}^* = 0,132 J_0$ . Assim através da aproximação do campo de reação, baixamos o valor de  $T_{AFA}^*$ , que tem o mesmo valor de  $T^*$  obtido pela teoria de Maier-Saupe.

O parâmetro de ordem  $\lambda$  foi introduzido para dar conta das correlações entre os dipolos. Através de simples cálculos matemáticos chegamos a expressão:

$$\chi_0 \lambda = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) J(\vec{q}) \quad (2.29)$$

Com isso podemos escrever a expressão para  $\lambda$ , em termos de  $s$ .

$$\lambda = J(\vec{s}) \left[ s - \frac{1}{G(\lambda)} \right] \quad (2.30)$$

Com essa equação obtida, podemos fazer o gráfico do parâmetro  $\lambda$  contra  $T/T_{ACR}^*$ ; e, notamos claramente que as correlações são mais fortes quando próximas da temperatura de transição ( $T_c$ ).

Até este ponto estudamos dois métodos para introduzir o efeito das funções de correlação no coeficiente de cotton-mouton corrigindo os resultados de R.P.A. O primeiro deles descrito por Lin-Lei baseado na fórmula de Suzuki nos dá resultados para o inverso do coeficiente de cotton-mouton contra a temperatura próximo a temperatura crítica ( $T^*$ ) que se afastam de R.P.A. para valores mais próximos de zero (ver Fig. 2.3). A temperatura crítica não sofre nenhuma correção e continua a mesma do R.P.A ( $T^* = 0,2 J_0$ ). A hipótese básica do cálculo de Lin Lei é

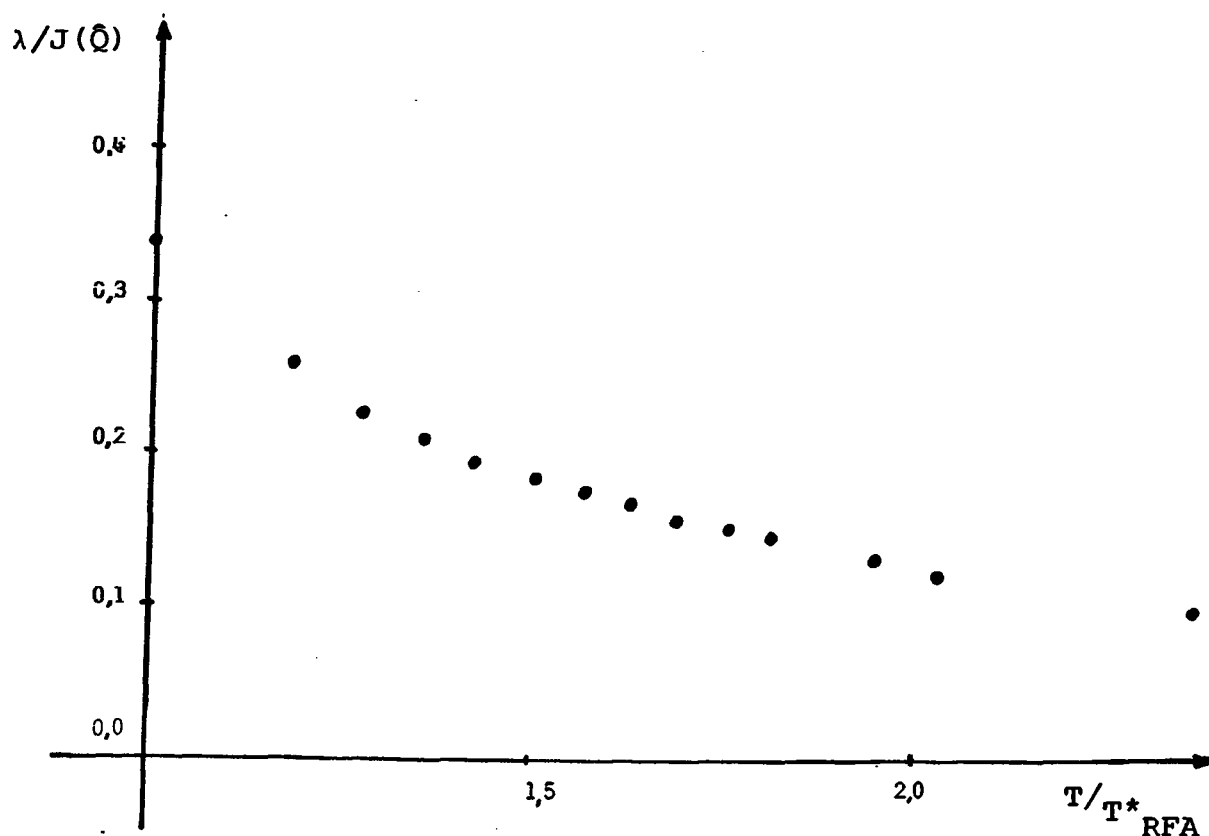


Fig. 2.2 - Gráfico do parâmetro  $\lambda$  contra  $T/T^*_{RFA}$  para a equação (2.31).

que as correlações são muito fracas. O outro método é a aproximação do campo de reação (RFA) que consiste em introduzir as correlações através de um parâmetro que é recuperado usando a regra de soma equação (2.19). Neste método não é feita nenhuma hipótese sobre as correlações. A temperatura crítica é corrigida em torno de cinquenta por cento. A curvatura do gráfico do inverso do coeficiente de cotton-mouton contra a temperatura, próximo a temperatura crítica, se afasta do resultado de RPA em sentido oposto aquele obtido por Lin Lei (ver Fig. 2.3).

Considerando que a diferença básica entre os dois cál-

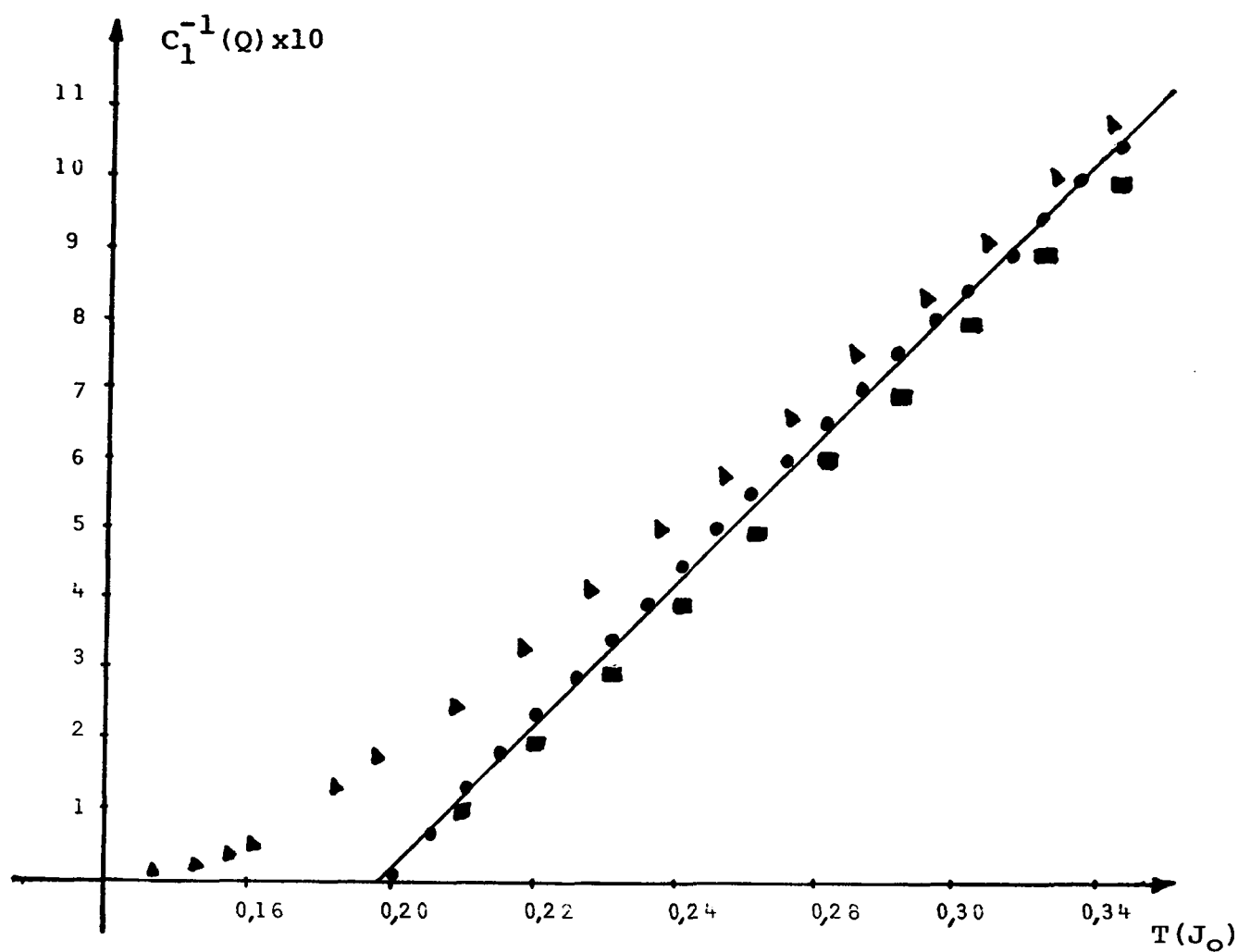


Fig. 2.3 - Gráfico do inverso do coeficiente de cotton-mouton contra a temperatura (obtido por ACR (▲), Lin Lei (●) e AFA (■)).

culos é a existência da hipótese de correlação fraca no caso de Lin Lei e a não existência desta hipótese no caso de RFA, cabe perguntar se não seria esta a razão das curvaturas diferentes? O esclarecimento deste ponto é relevante por que os sistemas magnéticos de Spin semi-inteiro apresentam experimentalmente desvio como prevista por A.F.A.<sup>[9]</sup> e os sistemas moleculares ou magnéticos de Spin inteiro apresentam o desvio previsto por Lin Lei<sup>[5]</sup>. No primeiro caso, em geral, temos transição de segunda ordem e

nos outros de primeira ordem.

No capítulo seguinte vamos desenvolver um cálculo do coeficiente de cotton-mouton usando a fórmula de Suzuki<sup>|7|</sup> e considerando correlações de até três moléculas. Esperamos poder decidir se a introdução de correlações de ordem mais alta melhorará a temperatura crítica do método de Lin Lei. Também esperamos esclarecer se a curvatura do gráfico do inverso do coeficiente de cotton-mouton contra a temperatura, próxima a  $T^*$  realmente depende do alcance das correlações e de que forma.

## CAPÍTULO III

### ANISOTROPIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS EM TERCEIRA ORDEM NAS CORRELAÇÕES

#### 3.1 - Introdução

Neste capítulo nós vamos calcular a função de correlação  $G(q)$ , que está relacionada com o coeficiente de cotton-mouton. Também calcularemos expressões para  $S^2$  e  $S^3$ ; usando o teorema de Suzuki e consideraremos expressões até terceira ordem nas correlações.

O cálculo do coeficiente de cotton-mouton em presença de correlações, usando o teorema de Suzuki, foi feito anteriormente por Lin Lei<sup>|5|</sup> considerando correlações até primeira ordem. O principal resultado daquele cálculo é mostrar que o comportamento do inverso do coeficiente de cotton-mouton com a temperatura não é retilíneo, como na A.F.A. nas proximidades da temperatura crítica ( $T^*$ ), mas, notadamente, sobre um desvio para valores mais próximos de zero (veja Fig. 2.3). Lin Lei interpretou este fato como uma tendência a aproximar a temperatura crítica ( $T^*$ ) da temperatura de transição ( $T_c$ ). No entanto a temperatura crítica obtida  $T^* = 0,2 J_0$  é a mesma do A.C.M., e, não é obtido um valor de temperatura de mudança de fase ( $T_c$ ).

Para calcular o coeficiente de cotton-mouton usou-se também o método da aproximação do campo de reação (A.C.R.)<sup>|9|</sup>; e o resultado mostra um desvio da linearidade, próxima da temperatura crítica ( $T^*$ ), para valores mais afastados de zero (ver

Fig. 2.3) tendo sido obtida uma temperatura crítica mais baixa. Entretanto, não foi possível obter a temperatura de transição ( $T_c$ ) para podermos comparar e verificar se as duas temperaturas, ou seja, se a temperatura crítica ( $T^*$ ) e a temperatura de transição ( $T_c$ ) se aproximavam.

Os desvios da linearidade, de acordo com os métodos descritos acima, completamente opostos, obtidos de um cálculo e outro, mostram que não podemos associar tais desvios a uma aproximação ou afastamento das temperatura crítica ( $T^*$ ) e temperatura de transição ( $T_c$ ).

Os cálculos desenvolvidos neste capítulo vão mostrar que tal desvio tende a ser atenuado quando correlações de mais alta ordem são introduzidas. O principal resultado desse cálculo, é que melhoramos a temperatura crítica ( $T^*$ ) além de calcularmos as funções de correlação  $\langle S^2 \rangle$  e  $\langle S^3 \rangle$  na fase desordenada (veja Apêndices A e B).

### 3.2 - Função de Correlação

No capítulo anterior escrevemos o teorema de Suzuki  $\langle \{f\} (S_g^Z)^P \rangle = \langle \{f\} T_S^P(\beta E_g) \rangle$ , agora, fazendo uso dele e, expandindo até terceira ordem a expressão

$$F_P(\beta E_j) = \frac{\int s_j^P e^{\beta(E_j + h) s_j} d(\cos \theta_j)}{\int e^{\beta(E_j + h) s_j} d(\cos \theta_j)}$$

e definindo:

$$F_P^n = \frac{A^n}{n!} \left. \frac{\partial^n F_P}{\partial E_j^n} \right|_{\langle E_j \rangle}$$

obteremos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} \langle s_j \rangle = & F_1^0 + \beta F_1^1 \sum_k J_{kj} \langle s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_1^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} \rangle \\ & + \frac{\beta^3}{3!} F_1^3 \sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} s_{k_3} \rangle \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \langle s_j^2 \rangle = & F_2^0 + \beta F_2^1 \sum_k J_{kj} \langle s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_2^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} \rangle \\ & + \frac{\beta^3}{3!} F_2^3 \sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} s_{k_3} \rangle \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \langle s_j^3 \rangle = & F_3^0 + \beta F_3^1 \sum_k J_{kj} \langle s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_3^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} \rangle \\ & + \frac{\beta^3}{3!} F_3^3 \sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} s_{k_3} \rangle \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\langle s_i s_j \rangle = F_i^0 \langle s_i \rangle + \beta F_i^1 \sum_k \langle s_i s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_i^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_i s_{k_1} s_{k_2} \rangle \quad (3.4)$$

$$\langle s_i s_j^2 \rangle = F_2^0 \langle s_i \rangle + \beta F_2^1 \sum_k J_{kj} \langle s_i s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_2^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_i s_{k_1} s_{k_2} \rangle \quad (3.5)$$

$$\langle s_i^2 s_j \rangle = F_1^0 \langle s_i^2 \rangle + \beta F_1^1 \sum_k J_{kj} \langle s_i^2 s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_1^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_i^2 s_{k_1} s_{k_2} \rangle \quad (3.6)$$

$$\langle s_i^2 s_j^2 \rangle = F_2^0 \langle s_i^2 \rangle + \beta F_2^1 \sum_k J_{kj} \langle s_i^2 s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_2^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_i^2 s_{k_1} s_{k_2} \rangle \quad (3.7)$$



Onde  $\langle s_i^2 s_j \rangle$  e  $\langle s_i^2 s_j^2 \rangle$  são funções obtidas do Teorema de Suzuki com  $p=2$ .

Agora fazendo uso da hipótese de que  $\langle s_j \rangle = 0$ , na fase desordenada, temos, conforme apêndices, A e B para:  $G(q)$ ,  $\langle s^2 \rangle$  e  $\langle s^3 \rangle$  as seguintes equações:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{(\langle s^4 \rangle_0 - \langle s^5 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0) (\langle s^3 \rangle - \langle s^3 \rangle_0)}{(\langle s^5 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0 - \langle s^3 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0)} + \langle s^2 \rangle_0 \quad (3.8)$$

$$\langle s^3 \rangle = \frac{\langle s^3 \rangle_0}{1 + \left(1 - \frac{y}{g(y)}\right) \frac{1}{C}} \quad (3.9)$$

$$G(q) = \frac{\langle s^2 \rangle_0}{s-1} \frac{1}{G(s)} \left[ 1 + \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle_0 \langle s^2 \rangle} \sim \left( \frac{G'(s)}{G(s)} + \frac{1}{s-1} \right) \right] \quad (3.10)$$

Na equação (3.10) se desprezarmos a parte que está dentro dos colchetes por serem números muito pequenos e conterem correlações de três partículas teremos:

$$G(q) = \frac{y}{1-y} \frac{1}{g(y)} \langle s^2 \rangle_0$$

Que é a equação (10) do Lin Lei<sup>6</sup>

Agora, para sabermos se a equação (3.10) tem validade para altas temperaturas teremos:

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow \beta \rightarrow 0 \Rightarrow y \rightarrow 0$$

Se

$$y \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} 1 - y \approx 1 \\ \frac{1}{y} = \infty \end{cases} \rightarrow \infty$$

então  $\frac{1}{y} - \frac{J_0}{J_0} \approx \frac{1}{y} \Rightarrow g(y) \approx y$

logo:  $G(q) \approx \frac{\langle S^2 \rangle_0}{\lambda - 1}$

E o coeficiente de Cotton - Mouton é

$$C_1 = \beta J_0 \langle S S^2 \rangle \Rightarrow G_0 \approx \frac{\beta J_0 \langle S^2 \rangle}{1 - y} = \frac{y}{1 - y}$$

como:  $y = \beta J_0 \langle S^2 \rangle_0 = \frac{J_0 \langle S^2 \rangle_0}{kT} = \frac{T_{ACM}^*}{T}$

onde  $T_{ACM}^* = \frac{J_0 \langle S^2 \rangle_0}{k}$  É a temperatura crítica de

A.C.M. podemos, escrever:

$$C_1 = \frac{T_{ACM}^*}{T - T_{ACM}^*}$$

Que é o resultado A.C.M.

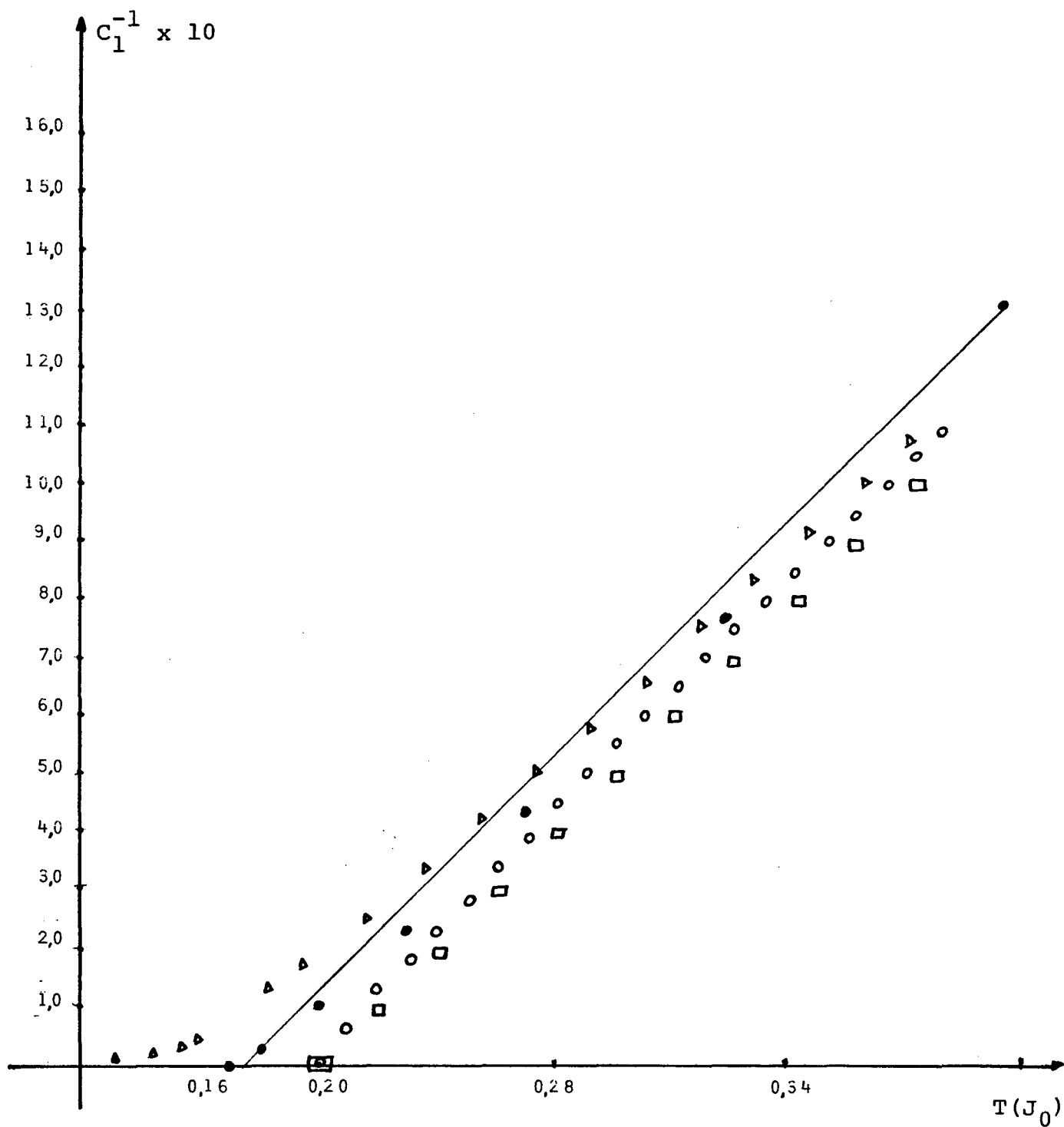


Fig. 3.1 - O inverso do coeficiente de cotton-mouton contra a temperatura obtido por ACR ( $\Delta$ ), Lin Lei ( $\circ$ ), AFA ( $\square$ ) nosso trabalho ( $\bullet$ ). A reta  $\bar{e}$  para guiar o olho.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho conseguimos mostrar que introduzindo correlação até terceira ordem no cálculo do coeficiente de cotton-mouton, em vez de correlações de primeira ordem, obtemos abaixamento da temperatura crítica  $T^*$  de  $0,2 J_0$  obtida por A.F.A. para  $0,165 J_0$  (Fig. 3.1). Esta correção não é tão acentuada como na A.C.R. que é da ordem de  $0,132 J_0$  mas mostra que a aproximação do campo de reação corresponde a considerarmos correlações em ordens muito mais altas. De modo geral a introdução de correlações de mais alta ordem deverá resultar em uma temperatura crítica situado entre os dois extremos AFA e ACR. No caso de sistemas moleculares as correlações são, em geral, fracas de modo que basta a consideração de correlações até terceira ordem. Para o caso do magnetismo, entretanto, as correlações são mais fortes e RFA dá um resultado melhor.

Um segundo aspecto a ser considerado é o desvio da linearidade apresentado pelo inverso do coeficiente de cotton-mouton em função da temperatura. Neste caso obtivemos um desvio da linearidade próximo a temperatura crítica para valores mais próximos de zero (Fig. 3.1). Este resultado é coerente com os resultados experimentais que mostram um desvio próximo a temperatura de mudança de fase (Fig. 1.4). O cálculo feito por Lin Lei também mostra este desvio, porém, no nosso caso ele é muito mais suave. É possível que a introdução de correlações de mais alta ordem venha a eliminar este desvio ou mesmo invertê-lo no sentido do desvio obtido da A.C.R. Para sistemas moleculares com fracas correlações é de se esperar portanto que o desvio seja

oposto aquele mostrado pela A.C.R. . Para sistemas magnéticos onde as correlações são fortes o desvio previsto pela A.C.R. é o mais correto.

## A - APÊNDICE 1

CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DE  $G(q)$ 

Neste Apêndice vamos escrever e desenvolver todas as equações necessárias para a determinação de  $G(q)$ .

$$\begin{aligned} \langle s_j \rangle = & F_1^0 + \beta F_1^1 \sum_K J_{Kj} \langle s_K \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_1^2 \sum_{K_1, K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} \rangle + \\ & + \frac{\beta^3}{3!} F_1^3 \sum_{K_1, K_2, K_3} J_{K_1 j} J_{K_2 j} J_{K_3 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} s_{K_3} \rangle \end{aligned} \quad (1.A)$$

$$\begin{aligned} \langle s_j^2 \rangle = & F_2^0 + \beta F_2^1 \sum_K J_{Kj} \langle s_K \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_2^2 \sum_{K_1, K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} \rangle + \\ & + \frac{\beta^3}{3!} F_2^3 \sum_{K_1, K_2, K_3} J_{K_1 j} J_{K_2 j} J_{K_3 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} s_{K_3} \rangle \end{aligned} \quad (2.A)$$

$$\begin{aligned} \langle s_j^3 \rangle = & F_3^0 + \beta F_3^1 \sum_K J_{Kj} \langle s_K \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_3^2 \sum_{K_1, K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} \rangle + \\ & + \frac{\beta^3}{3!} \sum_{K_1, K_2, K_3} J_{K_1 j} J_{K_2 j} J_{K_3 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} s_{K_3} \rangle \end{aligned} \quad (3.A)$$

$$\langle s_i s_j \rangle = F_1^0 \langle s_i \rangle + \beta F_1^1 \sum_K \langle s_i s_K \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_1^2 \sum_{K_1, K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} \rangle \quad (4.A)$$

$$\langle s_i s_j^2 \rangle = F_2^0 \langle s_i \rangle + \beta F_2^1 \sum_K J_{Kj} \langle s_i s_K \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_2^2 \quad *$$

$$\sum_{K_1 K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_i s_{K_1} s_{K_2} \rangle \quad (5.A)$$

$$\langle s_i^2 s_j \rangle = F_1^0 \langle s_i^2 \rangle + \beta F_1^1 \sum_K J_{Kj} \langle s_i^2 s_K \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_1^2 \quad *$$

$$\sum_{K_1 K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_i^2 s_{K_1} s_{K_2} \rangle \quad (6.A)$$

$$\langle s_i^2 s_j^2 \rangle = F_2^0 \langle s_i^2 \rangle + \beta F_2^1 \sum_K J_{Kj} \langle s_i^2 s_K \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_2^2 \quad *$$

$$\sum_{K_1 K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_i^2 s_{K_1} s_{K_2} \rangle \quad (7.A)$$

Assumindo a hipótese  $\langle s_j \rangle = 0$  e, colondo na equação (1.A)

temos:

$$\sum_{K_1 K_2 K_3} J_{K_1 j} J_{K_2 j} J_{K_3 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} s_{K_3} \rangle = - \frac{3}{\beta} \frac{F_1^2}{F_1^3} \sum_{K_1 K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} \rangle$$

Então, podemos escrever:

$$\sum_{K_1 K_2 K_3} J_{K_1 j} J_{K_2 j} J_{K_3 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} s_{K_3} \rangle = - \frac{3}{\beta} \frac{\langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle} \sum_{K_1 K_2} J_{K_1 j} J_{K_2 j} \langle s_{K_1} s_{K_2} \rangle \quad (8.A)$$

Substituindo a equação (8.A) na equação (2.A), teremos

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 + \left[ \frac{\beta^2}{2!} \langle S^4 \rangle_0 - \frac{\beta^3}{3!} \langle S^5 \rangle_0 - \frac{3}{\beta} \frac{\langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \right] \sum_{k_1 k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle$$

Logo, podemos escrever

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \left[ \langle S^4 \rangle_0 - \frac{\langle S^5 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \right] \sum_{k_1 k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle \quad (9.A)$$

Substituimos eq. (8.A) na eq. (3.A), temos

$$\langle S^3 \rangle = \langle S^3 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \left[ \langle S^6 \rangle_0 - \frac{\langle S^5 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \right] \sum_{k_1 k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle \quad (10.A)$$

Explicitando o termo que possui a soma nas equações (9.A) e (10.A), teremos

$$\sum_{k_1 k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle = \frac{\langle S^3 \rangle - \langle S^3 \rangle_0}{\frac{\beta^2}{2!} \left[ \langle S^5 \rangle_0 - \frac{\langle S^6 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \right]} \quad (11.A)$$

$$\sum_{k_1 k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle = \frac{\langle S^2 \rangle - \langle S^2 \rangle_0}{\frac{\beta^2}{2!} \left[ \langle S^4 \rangle_0 - \frac{\langle S^5 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \right]} \quad (12.A)$$

Dividindo a equação (11.A) pela equação (12.A), temos:

$$1 = \frac{\langle S^2 \rangle - \langle S^2 \rangle_0}{\langle S^3 \rangle - \langle S^3 \rangle_0} \times \frac{\langle S^5 \rangle_0 \langle S^4 \rangle_0 - \langle S^6 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0^2 - \langle S^5 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0} \quad (13.A)$$

Multiplicando a equação (5.A) por  $J_{ij}$  e somando em  $i$ , temos



$$\sum_i J_{ij} \langle s_i s_j^2 \rangle = \sum_i J_{ij} F_2^0 \langle s_i \rangle + \beta F_2^1 \sum_{i, k} J_{ij} J_{kj} \langle s_i s_k \rangle + \\ + \frac{\beta^2}{2!} F_2^2 \sum_{i, k_1, k_2} J_{ij} K_{ij} K_{2j} \langle s_i s_{k_1} s_{k_2} \rangle \quad (14.A)$$

Substituindo a equação (8.A) na equação (14.A), temos:

$$\sum_i J_{ij} \langle s_i s_j^2 \rangle = \left[ \beta \langle s^3 \rangle_0 - \frac{\beta^2}{2!} \langle s^4 \rangle_0 \frac{3}{\beta} \frac{\langle s^3 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} \rangle$$

Logo podemos escrever

$$\sum_i J_{ij} \langle s_i s_j^2 \rangle = \beta \langle s^3 \rangle_0 - \frac{3}{2} \frac{\langle s^4 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0} \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_{k_1} s_{k_2} \rangle \quad (15.A)$$

Substituindo a eq. (12.A) na eq. (15.A)

$$\sum_i J_{ij} \langle s_i s_j^2 \rangle = - \frac{1}{\beta} \left[ \frac{\langle s^4 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0 [\langle s^3 \rangle - \langle s^3 \rangle_0]}{\langle s^5 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0 - \langle s^6 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0} \right] \quad (16.A)$$

Fazendo a transformada de Fourier, temos:

$$\sum_q J_q g_q = - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0}{\beta} \left[ \frac{\langle s^3 \rangle - \langle s^3 \rangle_0}{(\langle s^5 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0 - \langle s^6 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0)} \right] \quad (17.A)$$

Explicitando o termo  $\sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_i s_{k_1} s_{k_2} \rangle$  da equação (5.A) e, substituindo na equação (4.A), teremos

$$\langle s_i s_j \rangle = \beta \left[ F_1^1 - \frac{F_1^2 F_2^1}{F_2^2} \right] \sum_k J_{kj} \langle s_i s_k \rangle + \frac{F_1^2}{F_2^2} \langle s_i s_j \rangle \quad (18.A)$$

Esta equação vale para  $i$  diferente de  $j$

fazendo, agora para  $i = j$

$$\langle s_i s_j \rangle - \langle s^2 \rangle = \beta \left[ F_1^1 - \frac{F_1^2 F_2^1}{F_2^2} \right] \sum_k J_{kj} \langle s_i s_k \rangle - \beta \left[ F_1^1 - \frac{F_1^2 F_2^1}{F_2^2} \right] \\ \times \sum_k J_{kj} \langle s_j s_k \rangle + \frac{F_1^2}{F_2^2} \langle s_i s_j^2 \rangle - \frac{F_1^2}{F_2^2} \langle s^3 \rangle \quad (19.A)$$

Fazendo a transformada de Fourier, temos:

$$G_{(q)} = \left\{ \langle s^2 \rangle - \frac{F_1^2}{F_2^2} \langle s^3 \rangle - \beta \left[ F_1^1 - \frac{F_1^2 F_2^1}{F_2^2} \right] \sum_q J_q G_q \right\} + \\ + \frac{F_1^2}{F_2^2} g_{(q)} + \beta \left[ F_1^1 - \frac{F_1^2 F_2^1}{F_2^2} \right] J_q G_q$$

Para facilitar vamos escrever

$$A = \langle s^2 \rangle - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle_0} - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_q J_q G_q \quad (20.A)$$

Então

$$G_{(q)} = \frac{A + \frac{F_1^2}{F_2^2} g_{(q)}}{1 - \left[ F_1^1 - \frac{F_1^2 F_2^1}{F_2^2} \right] J_q}$$

ou

$$G_{(q)} = \frac{A + \frac{\langle s^3 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0} g_{(q)}}{1 - \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}$$

E, podemos escrever  $G(q)$  na forma:

$$G(q) = \frac{A}{1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q} + \frac{\langle s^3 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0} \frac{g(q)}{1 - \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q} \quad (21.A)$$

Agora, vamos explicitar o último termo da equação (7.A)

$$\sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_i^2 s_{k_1} s_{k_2} \rangle = \frac{2}{\beta^2 F_2^2} \left[ \langle s_i^2 s_j^2 \rangle - F_2^0 \langle s_i \rangle - \beta F_2^1 \sum_k J_{k j} \langle s_i^2 s_k \rangle \right] \quad (22.A)$$

Substituindo na equação (6.A)

$$\langle s_i^2 s_j \rangle = F_1^0 \langle s_i^2 \rangle + \beta F_1^1 \sum_k J_{k j} \langle s_i^2 s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} F_1^2 \left[ \frac{2}{\beta^2 F_2^2} \times \left( \langle s_i^2 s_j^2 \rangle - F_2^0 \langle s_i^2 \rangle - \beta F_2^1 \sum_k J_{k j} \langle s_i^2 s_k \rangle \right) \right]$$

Para facilitar o cálculo, vamos fazer a seguinte substituição

$$\langle s_i^2 s_j^2 \rangle - F_2^0 \langle s_i^2 \rangle = \langle s^2 \rangle \langle s^2 \rangle - \langle s^2 \rangle_0 \langle s^2 \rangle = 0$$

Logo

$$\langle s_i^2 s_j \rangle = \beta \left[ F_1^1 - \frac{F_1^2 F_2^1}{F_2^2} \right] \sum_k J_{k j} \langle s_i^2 s_k \rangle$$

ou ainda, podemos escrever a expressão acima, na forma

$$\langle s_i^2 s_j \rangle = \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_k J_{k j} \langle s_i^2 s_k \rangle \quad (23.A)$$

A equação (23.A) é válida para  $i$  diferente de  $j$ . Agora, escreveremos uma equação válida para  $i$  igual a  $j$ .

$$\langle s_i^2 s_j \rangle = \left\{ \langle s^3 \rangle - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_k J_{kj} \langle s_j^2 s_k \rangle \right\} +$$

$$+ \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_k J_{kj} \langle s_i^2 s_k \rangle \quad (24.A)$$

Para facilitar vamos escrever

$$B = \left\{ \langle s^3 \rangle - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_k J_{kj} \langle s_j^2 s_k \rangle \right\} \quad (25.A)$$

Fazendo a transformada de Fourier da equação acima temos:

$$B = \left\{ \langle s^3 \rangle - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_q J_q g_q \right\}$$

Então, calculando a transformada de Fourier da equação (24.A)

$$g(q) = \frac{B}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} \quad (26.A)$$

Somando sobre  $q$ , a equação (26.A), teremos

$$\sum_q g(q) = B \sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} \quad (27.A)$$

Que também podemos escrever na forma

$$\langle s^3 \rangle = B \sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}$$

Então

Explicitando A da (31.A), teremos

$$\begin{aligned}
 A = & \left\{ \langle s^2 \rangle - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle_0} \sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} \right. \\
 & \times \left. \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \right\} \times \\
 & \times \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \quad (32.A)
 \end{aligned}$$

Agora vamos substituir o valor de A obtido na (32.A) na (30.A) para a obtenção do valor de G (q)

$$\begin{aligned}
 G_{(q)} = & \frac{\langle s^2 \rangle - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle_0} \sum_q \frac{1}{\left[ 1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q \right]^2}}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} \\
 & \times \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \times
 \end{aligned}$$

$$B = \frac{\langle s^3 \rangle}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \quad (28.A)$$

Substituindo a equação acima na equação (26.A)

$$g(q) = \frac{\langle s^3 \rangle}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} \times \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \quad (29.A)$$

Substituindo (29.A) na (21.A)

$$G(q) = \frac{A}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} + \frac{\langle s^3 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0} \frac{\langle s^3 \rangle}{\left[ 1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q \right]^2} \times \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \quad (30.A)$$

Somando  $G(q)$  sobre  $q$ , teremos

$$\langle s^2 \rangle = A \sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} + \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle_0} \sum_q \frac{1}{\left[ 1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q \right]} \quad (31.A)$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q}} \\
 \times & \frac{1}{1 - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_q} + \\
 & + \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle_0 \left[ 1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q \right]} \times \\
 \times & \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q}} \quad (33.A)
 \end{aligned}$$

Podemos escrever a expressão acima da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 G_{(q)} &= \frac{\langle s^2 \rangle}{1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q} \times \\
 \times & \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q}} \times
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \left[ 1 - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^2 \rangle \langle s^4 \rangle_0} \sum_q \frac{1}{\left[ 1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q \right]^2} \right] \times \\
 & \times \frac{1}{\sum_q \frac{1}{1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q}} + \\
 & + \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^4 \rangle_0 \langle s^2 \rangle} \times \frac{1}{1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q} \left. \right]
 \end{aligned}$$

Agora para facilitar a escrita da forma final da equação para  $G(q)$ , vamos colocar em evidencia no denominador da forma melhorada da equação (33.A) que é a equação acima, o termo

Teremos então:



$$G(q) = \frac{\frac{\langle s^2 \rangle}{\beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_0}}{\frac{1}{\beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] J_0 - \frac{J_q}{J_0}}} \times \frac{1}{\sum_q \frac{1}{\beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q}} \frac{1}{\beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_0 - \frac{J_q}{J_0}}$$

$$\left[ 1 - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^2 \rangle \langle s^4 \rangle} \sum_q \frac{1}{\left[ \frac{1}{\beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_q} \right]^2} \frac{1}{\beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_0 - \frac{J_q}{J_0}} \right]^2$$

$$\times \left[ \frac{1}{\beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_0} - \frac{1}{\sum_q 1 - \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) - \frac{J_q}{J_0}} \frac{1}{\beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_0 - \frac{J_q}{J_0}} \right]$$

(34.A)

Agora podemos chamar

$$y = \beta \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right)$$

E também  $J_q = J_0$  onde não houver soma sobre  $q$ . Para facilitar anotação chamaremos

$$\sum_q \frac{1}{\left( \frac{1}{y} - \frac{J_q}{J_0} \right)^2} = y^2 g'(y)$$

$$G_{(0)} = \frac{\frac{\langle s^2 \rangle}{y}}{\frac{1}{y} - 1} \times \left[ \sum_f \frac{\frac{1}{y}}{\frac{1}{y} - \frac{J_f}{J_0}} \right] \left[ 1 - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^2 \rangle \langle s^4 \rangle_0} \right]$$

$$\left( \sum_f \frac{\frac{1}{y^2}}{\frac{1}{y} - \frac{J_f}{J_0}} \times \sum_f \frac{\frac{1}{y}}{\frac{1}{y} - \frac{J_f}{J_0}} - \frac{\frac{1}{y}}{\frac{1}{y} - 1} \right) \quad (35.A)$$

$$G_{(0)} = \frac{\frac{\langle s^2 \rangle}{y}}{\frac{1}{y} - 1} \cdot \frac{1}{g(y)} \left[ 1 - \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^3 \rangle}{\langle s^2 \rangle \langle s^4 \rangle_0} \cdot \frac{1}{y} \right]$$

$$\left( \sum_f \frac{1}{\frac{1}{y} - \frac{J_f}{J_0}} - \frac{y}{1 - y} \right) \quad (36.A)$$

Chamando

$$\lambda = \frac{1}{y}$$

$$g(y) = 3G(\lambda)$$

$$\frac{d\lambda}{dy} = -\lambda^2$$

Então

$$g'(y) = -\lambda^2 G'(\lambda)$$

Podemos escrever

$$G_{(0)} = \frac{\langle S^2 \rangle}{\lambda - 1} \frac{1}{G(\lambda)} \left[ 1 - \frac{\langle S^3 \rangle \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle \langle S^2 \rangle_0} \left( -\frac{\lambda G'(\lambda)}{G(\lambda)} - \frac{\lambda}{\lambda - 1} \right) \right] \quad (37.A)$$

$$G_{(0)} = \frac{\langle S^2 \rangle}{\lambda - 1} \frac{1}{G(\lambda)} \left[ 1 - \frac{\langle S^3 \rangle \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle \langle S^2 \rangle_0} \lambda \left( \frac{G'(\lambda)}{G(\lambda)} - \frac{1}{\lambda - 1} \right) \right] \quad (38.A)$$

E, quando

$$y \rightarrow 0$$

$$g(y) \rightarrow y$$

$$G(\lambda) \rightarrow \frac{1}{\lambda}$$

$$\lambda \rightarrow \infty$$

$$g'(y) \rightarrow 1$$

$$G'(\lambda) \rightarrow -\frac{1}{\lambda^2}$$

## B - APÊNDICE 2

CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DE  $\langle S^2 \rangle$  e  $\langle S^3 \rangle$ 

Neste Apêndice vamos escrever e fazer o desenvolvimento de todas as equações necessárias para a determinação de  $\langle S^2 \rangle$  e  $\langle S^3 \rangle$ .

$$\langle S \rangle = F_1^0 + F_1^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle + F_1^3 \sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} S_{k_3} \rangle \quad (1.B)$$

$$\langle S^2 \rangle = F_2^0 + F_2^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle + F_2^3 \sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} S_{k_3} \rangle \quad (2.B)$$

$$\langle S^3 \rangle = F_3^0 + F_3^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle + F_3^3 \sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} S_{k_3} \rangle \quad (3.B)$$

Da equação (1.B), temos que  $F_1^0 = 0$  e  $\langle S \rangle = 0$

$$\sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} S_{k_3} \rangle = - \frac{F_1^2}{F_1^3} \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle \quad (4.B)$$

Podemos escrever a equação (4.B) na seguinte forma;

$$\sum_{k_1, k_2, k_3} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} S_{k_3} \rangle = \frac{\frac{\beta^2}{2!}}{\frac{\beta^3}{3!}} \frac{\langle S^3 \rangle_0}{\langle S^2 \rangle_0} \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle$$

Substituindo (4.B) na (2.B), teremos

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 + \left[ \frac{\beta^2}{2!} \langle S^4 \rangle_0 - \frac{\langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \frac{\frac{\beta^2}{2!}}{\frac{\beta^3}{3!}} \frac{\langle S^6 \rangle_0 \beta^3}{3!} \right] \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle$$

Ou

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \left[ \langle S^4 \rangle_0 - \frac{\langle S^5 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \right] \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle \quad (5.B)$$

Substituindo (4.B) na (3.B)

$$\langle S^3 \rangle = \langle S^3 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \left[ \langle S^5 \rangle_0 - \frac{\langle S^6 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0} \right] \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle \quad (6.B)$$

Explicitando o último termo da (5.B)

$$\frac{\beta^2}{2!} \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle = \frac{(\langle S^2 \rangle - \langle S^2 \rangle_0) \langle S^4 \rangle_0}{\langle S^4 \rangle_0^2 - \langle S^5 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0} \quad (7.B)$$

Explicitando o último termo da (6.B)

$$\frac{\beta^2}{2!} \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_{k_1} S_{k_2} \rangle = \frac{(\langle S^3 \rangle - \langle S^3 \rangle_0) \langle S^4 \rangle_0}{\langle S^5 \rangle_0 \langle S^4 \rangle_0 - \langle S^3 \rangle_0 \langle S^6 \rangle_0} \quad (8.B)$$

Dividindo a (7.B) pela (8.B), temos:

$$1 = \frac{(\langle S^2 \rangle - \langle S^2 \rangle_0) (\langle S^5 \rangle_0 \langle S^4 \rangle_0 - \langle S^3 \rangle_0 \langle S^6 \rangle_0)}{(\langle S^4 \rangle_0^2 - \langle S^5 \rangle_0 \langle S^3 \rangle_0) (\langle S^3 \rangle - \langle S^3 \rangle_0)} \quad (8.B1)$$

$$\langle S_i S_j^2 \rangle = \langle S \rangle F_2^0 + F_2^1 \sum_k J_{k j} \langle S_i S_k \rangle + F_2^2 \sum_{k_1, k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle S_i S_{k_1} S_{k_2} \rangle \quad (9.B)$$

$$\langle s_i s_j^2 \rangle = \langle s \rangle F_2^0 + \beta \langle s^3 \rangle_0 \sum_k J_{kj} \langle s_i s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} \langle s^4 \rangle_0 \sum_{k_1 k_2} J_{k_1 j} J_{k_2 j} \langle s_i s_{k_1} s_{k_2} \rangle$$

Multiplicando (9.B) por  $J_{ij}$  e somando em  $i$ , temos:

$$\sum_i J_{ij} \langle s_i s_j^2 \rangle = F_2^1 \sum_{k_i} J_{ij} J_{kj} \langle s_i s_k \rangle + F_2^2 \sum_{k_1 k_2 i} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle s_i s_{k_1} s_{k_2} \rangle \quad (10.B)$$

Ou

$$\sum_i J_{ij} \langle s_i s_j^2 \rangle = \beta \langle s^3 \rangle_0 \sum_{k_i} J_{ij} J_{kj} \langle s_i s_k \rangle + \frac{\beta^2}{2!} \langle s^4 \rangle_0 \sum_{k_1 k_2 i} J_{k_1 j} J_{k_2 j} J_{k_3 j} \langle s_i s_{k_1} s_{k_2} \rangle$$

Substituindo (4.B) na (10.B), teremos

$$\sum_i J_{ij} \langle s_i s_j^2 \rangle = - \frac{\beta}{2} \langle s^3 \rangle_0 \sum_{k_i} J_{ij} J_{kij} \langle s_i s_k \rangle \quad (11.B)$$

Agora vamos substituir (8.B) na (11.B) e fazer a transformada de Fourier desta nova equação

$$\sum_q J_q g(q) = - \frac{\langle s^3 \rangle_0}{\beta} \frac{\langle s^4 \rangle_0 (\langle s^3 \rangle - \langle s^3 \rangle_0)}{(\langle s^4 \rangle_0 \langle s^5 \rangle_0 - \langle s^6 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0)} \quad (12.B)$$

Vamos escrever a equação (28.A)

$$B = \frac{\langle s^3 \rangle}{\sum_q \frac{1}{1 - J_0 \left( F_1' - \frac{F_1^2 F_2'}{F_2^2} \right) \frac{J_q}{J_0}}} \quad (28.A)$$

Chamando

$$y = \beta J_0 \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right]$$

$$g(y) = \sum_q \frac{1}{\frac{1}{y} - \frac{J_q}{J_0}}$$

Chegaremos a expressão

$$B = \frac{\beta \langle s^3 \rangle \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) J_0}{g(y)} \quad (13.B)$$

Podemos escrever a equação (25.A)

$$B = \langle s^3 \rangle - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_k J_{kj} \langle s_j^2 s_k \rangle \quad (14.B)$$

Fazendo a transformada de Fourier, temos:

$$B = \langle s^3 \rangle - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \sum_q J_q g(q) \quad (15.B)$$

Substituindo (12.B) e (13.B) na (15.B), teremos

$$\frac{\beta \langle s^3 \rangle \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right]}{g(y)} = \langle s^3 \rangle - \beta \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \times$$

$$- \left[ \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0 (\langle s^3 \rangle - \langle s^3 \rangle_0)}{\beta (\langle s^4 \rangle_0 \langle s^5 \rangle_0 - \langle s^6 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0)} \right]$$

(16.B)

Explicitando  $\langle s^3 \rangle$  da (16.B), temos

$$\langle s^3 \rangle = \frac{\left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) \left( \frac{\langle s^3 \rangle_0^2 \langle s^4 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0 \langle s^5 \rangle_0 - \langle s^6 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0} \right)}{1 + \left( \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right) \left( \frac{\langle s^3 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0 \langle s^5 \rangle_0 - \langle s^6 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0} \right)} - \frac{\beta J_0 (\langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0})}{g(y)}$$

(17.B)

Podemos simplificar a (17.B) da seguinte forma:

Vamos chamar de C a seguinte expressão

$$C = \left[ \langle s^2 \rangle_0 - \frac{\langle s^3 \rangle_0^2}{\langle s^4 \rangle_0} \right] \left[ \frac{\langle s^3 \rangle_0^2 \langle s^4 \rangle_0}{\langle s^4 \rangle_0 \langle s^5 \rangle_0 - \langle s^6 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0} \right]$$

Então podemos escrever

$$\langle s^3 \rangle = \frac{\langle s^3 \rangle_0}{1 + \left( 1 - \frac{y}{g(y)} \right) \frac{1}{C}}$$

Para calcularmos  $\langle s^2 \rangle$  vamos escrever a (8.B1)

$$\frac{(\langle s^2 \rangle - \langle s^2 \rangle_0) (\langle s^5 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0 - \langle s^3 \rangle_0 \langle s^6 \rangle_0)}{(\langle s^4 \rangle_0^2 - \langle s^5 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0) (\langle s^3 \rangle - \langle s^3 \rangle_0)} = 1$$

Por meio de simples cálculos, chegaremos a expressão:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{(\langle s^4 \rangle_0^2 - \langle s^5 \rangle_0 \langle s^3 \rangle_0) (\langle s^3 \rangle - \langle s^3 \rangle_0)}{(\langle s^5 \rangle_0 \langle s^4 \rangle_0 - \langle s^3 \rangle_0 \langle s^6 \rangle_0)} + \langle s^2 \rangle_0 \quad (18.B)$$



## REFERÊNCIAS

- |1| FRIEDEL, G. - Les États Mesomorphes de la Matière, Ann. de Physique 18, 273 (1922)
- |2| MAIER, W. e SAUPE, A. - Z. Naturforschung 149, 882 (1959) e 159, 287 (1960).
- |3| DE GENNES, P.G. - Mol Cryst e liq. Cryst, 12, 193 (1971).
- |4| STINSON, T.W. e LITSTER, J.D. - PHYS. Rev. Lett. 25, 503 (1970).
- |5| LIN LEI - PHYS. Rev. Lett. 43, nº 21, 1604 (1979).
- |6| KEYES, P.H. e SHANE, J.R. - PHYS. Rev. Lett. 42, nº 11, 722 (1979).
- |7| SUZUKI, M. - PHYS. Lett. 19, nº 4, 267 (1965).
- |8| MORITA, T. e HORUGUSHI, T. - Table of Lattice Green's Functions for the Cubic Lattices, Tohoku University, Sendai, 1971.
- |9| LAUCK, S. - "Análogo Quadrupolar do Modelo Ising na Aproximação do Campo de Reação", Dissertação de Mestrado, Curso PGFQ, UFSC, Fpolis, 1985.