

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

ANÁLOGO QUADRUPOLAR DO MODELO ISING NO ESTUDO DA
TRANSIÇÃO DE FASE NEMÁTICO-ISOTRÓPICO

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

LEONARDO LAUCK

AGOSTO - 1981

Análogo Quadrupolar do Modelo Ising no Estudo da
Transição de Fase Nemático-Isotrópico

Leonardo Lauck

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do grau de

"Mestre em Ciências"

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



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

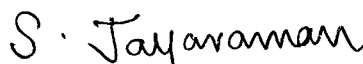


Prof. Faruk Nome Aguilera, Ph.D.
Coordenador

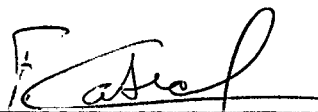
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Vitor Hugo F. dos Santos, Dr.



Prof. Subramania Jayaraman, Ph.D.



Prof. Fernando Cabral, Ph.D.

AOS MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade concedida.

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

Ao Professor Subramania Jayaraman, pelas discussões esclarecedoras.

Aos meus colegas, pelo apoio e interesse demonstrados.

À funcionária Ivone Wiggers, pela datilografia.

RESUMO

Um modelo de variáveis de spin com interação quadrupolar do tipo Ising com as projeções S_i^Z do spin S situados sobre pontos de uma rede tridimensional é suposto simular e descrever fenômenos de ordenamento em estruturas moleculares e cristais líquidos. Cálculos efetuados na aproximação de Bragg-Williams, onde somente ordem orientacional de longo alcance é relevante, em uma distribuição discreta das variáveis de spin, permitem obter a teoria de Maier-Saupe no continuum, para o parâmetro de ordem dos cristais líquidos nemáticos, se $S \rightarrow \infty$. Ordem de curto alcance é incluída através da aproximação de Bethe-Pierls e que é redutível à aproximação de Bragg-Williams e no caso de $S \rightarrow \infty$ à teoria de Maier-Saupe para os nemáticos quando as correlações são desprezadas. Limites de altas temperaturas também são satisfeitos.

ABSTRACT

A spin variable model presenting Ising quadrupolar interaction and having the S^Z projections of the spin on lattice points is supposed to simulate and describe ordering phenomena in molecular structures and liquid crystals. Calculations for a discrete spin variable, using Bragg-Williams Approximation, where only long-range orientational order is considered have shown that Maier-Saupe theory for the nematics, in the continuum is a particular case of our model when the spin value $S \rightarrow \infty$. Short-range order has also been considered by solving the model in the Bethe-Pierls Approximation and, when $S \rightarrow \infty$ we obtain a theory for the nematic liquid crystal in the presence of correlations. When correlations are neglected we recover Maier-Saupe results for the nematics. High temperature limits are also correct.

S U M Á R I O

	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	- TEORIA DE MAIER-SAUPE DA TRANSIÇÃO DE FASE NEMÁTICO-ISOTRÓPICO	5
	1.1. Conceito, propriedades e mesofases dos cristais líquidos	5
	1.2. Definição de um parâmetro de ordem para a fase nemática	11
	1.3. Cálculo do parâmetro de ordem contra temperatura	15
	1.4. Funções termodinâmicas	17
CAPÍTULO II	- ANÁLOGO QUADRUPOLAR DO MODELO ISING NA APROXIMAÇÃO DE BRAGG-WILLIAMS	21
	2.1. Formulação do modelo	21
	2.2. Cálculo da equação para o parâmetro de ordem	28
	2.3. Casos especiais de solução da equação auto-consistente para o parâmetro de ordem	32
	2.3.1. Casos $S=1$, $S=2$, $S=5$	32
	2.3.2. Caso $S \rightarrow \infty$	33
	2.4. Funções termodinâmicas	36
CAPÍTULO III	- ANÁLOGO QUADRUPOLAR DO MODELO ISING NA APROXIMAÇÃO DE BETHE-PĪERLS	38
	3.1. Formulação do modelo	38
	3.2. Cálculo dos parâmetros de ordem ..	50
	3.3. Funções termodinâmicas	54
	CONCLUSÃO	56
	BIBLIOGRAFIA	58

INTRODUÇÃO

Cristais líquidos são estruturas que, ao contrário dos líquidos exibem certa anisotropia nas propriedades físicas, pelo fato de apresentarem certo ordenamento molecular. Em particular, a ordem nemática, à qual nos dedicamos neste trabalho, exhibe uma ordem de longo alcance orientacional nas moléculas, concebidas como barras cilíndricas rígidas e longas, relativamente à uma direção determinada no espaço, caracterizada por um vetor que chamamos de diretor. A interação entre as moléculas desta estrutura é do tipo dipolo-dipolo, que as obriga a se alinharem umas com as outras, e em grande escala, com a direção determinada pelo diretor. A teoria do campo médio (MFA) para os nemáticos, desenvolvida por Maier-Saupe⁽¹⁾, permite substituir esta interação molecular dipolo-dipolo por um potencial efetivo quadrupolar, expresso em termos do ângulo θ que o eixo da molécula faz com o diretor. A orientação média das moléculas com o diretor nos informa da ordem de longo alcance das moléculas, expressa mais precisamente através de um parâmetro de ordem de longo alcance em função da temperatura. Os resultados obtidos para o MFA nos fornecem uma transição de fase nemática-isotrópica de 1.ª ordem à uma temperatura crítica $T_c = 0.22019 v/k$, onde v é a constante de interação e $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/molécula K é a constante de Boltzmann.

O propósito central do presente trabalho é desenvolver um análogo quadrupolar do modelo Ising aplicado aos cristais líquidos nemáticos. O modelo Ising foi proposto para explicar as

transições de fase das substâncias ferromagnéticas⁽²⁾ e subsequentemente extendido à outras áreas da física onde aparecem problemas que podem ser simulados do ponto de vista matemático com o modelo Ising. O modelo Ising é obtido substituindo os átomos ou moléculas, portadoras de dipolos ou quadrupolos, por pontos que constituem uma rede e sobre os quais são mantidos os dipolos ou quadrupolos. Deste modo obtemos uma rede que apresenta variáveis de spin em cada ponto. Se a interação entre spins nas posições i -ésima e j -ésima for proporcional ao produto de componentes $S_i^Z S_j^Z$; teremos o modelo Ising.

É verdade que os cristais líquidos não exibem uma estrutura de rede. Nos líquidos as moléculas não estão regularmente espaçadas, de modo que ao serem substituídas por pontos não teremos uma rede. Admitir que existe uma estrutura de rede para os nemáticos equivale à admitir que a distância entre uma molécula e suas vizinhas mais próximas é constante. Neste modelo a constante de interação será bem definida. Contudo, mesmo no modelo proposto por Maier-Saupe, a constante de interação é suposta bem definida, como se as moléculas estivessem regularmente espaçadas de forma a não sugerir a estrutura de um líquido, de modo que nos sentimos à vontade para admitir tal aproximação também nos modelos propostos neste trabalho. Desta forma, o conjunto de moléculas de um nemático é substituído por uma rede de spins que consiste de $(2S+1)$ variáveis discretas de spin que variam de $-S$ a $+S$ e que descrevem, em lugar da orientação angular θ contínua das moléculas em relação ao diretor, a orientação pelos valores das projeções do spin S sobre o diretor. A interação quadrupolar nos nemáticos, cujo Hamiltoniano é representado por $H_{ij} = -v(3\cos^2\theta_i - 1)(3\cos^2\theta_j - 1)$ ^(3,4),

onde θ_i é o ângulo de orientação da molécula em relação ao diretor, passa a ser substituído por $H_{ij} = -v \left[3 \left(\frac{S_i^Z}{S} \right)^2 - 1 \right] \left[3 \left(\frac{S_j^Z}{S} \right)^2 - 1 \right]$, onde S é o valor do spin e S_i^Z é a projeção do spin S sobre o diretor. Modelo idêntico foi proposto e resolvido no MFA para spin $S = 1$ por Tareeva e outros^(4,5). Neste trabalho fazemos a extensão para spin S qualquer e resolvemos no MFA para spins $S=1$, $S = 2$, $S = 5$ e em especial notamos que quando $S \rightarrow \infty$, obtemos no modelo de rede de spins o resultado clássico obtido por Maier-Saupe⁽¹⁾. Cálculos numéricos confirmam transições de fase de 1ª ordem nos parâmetros de ordem de longo alcance em temperaturas críticas determinadas para os diversos valores de S citados.

Certamente, a principal falha do MFA é desprezar as correlações entre os spins. As correlações serão introduzidas através do método de aproximação de Bethe-Pierls, que consiste essencialmente em isolar um "cluster" na rede e admitir sua interação com o resto da rede somente através de certos parâmetros associados às $(2S+1)$ variáveis de spin. Procedimento adequado no tratamento das correlações nos permite introduzir um parâmetro associado à ordem de curto alcance na interação dos spins que determina uma orientação local na rede de spins não descrita pelo parâmetro de ordem de longo alcance. Semelhante procedimento é baseado em Huang⁽⁶⁾ para o sistema ferromagnético onde $S = 1/2$. São esperadas modificações nos valores da temperatura crítica de transição de fase no parâmetro de ordem de longo alcance em relação aos resultados do MFA.

No capítulo I apresentamos uma revisão da teoria de Maier-Saupe dos cristais líquidos nemáticos, acrescido de um resu

mo das principais mesofases e propriedades físicas correspondentes nos cristais líquidos. No capítulo II, o modelo da rede de spins é aplicado aos nemáticos e cálculos efetuados, usando MFA, no limite de spin $S \rightarrow \infty$, nos reproduz a teoria de Maier-Saupe no contínuo. No capítulo III apresentamos a teoria para a aproximação de Bethe-Pierls para um spin S qualquer, uma extensão do que está feito em Huang⁽⁶⁾, onde são introduzidas as correlações, definindo-se um parâmetro de ordem de curto alcance a elas associado para $S = 1/2$. Como resultado obtivemos um sistema de duas equações autoconsistentes envolvendo o parâmetro de ordem de longo alcance e a correlação. A resolução destas equações por métodos numéricos poderá nos fornecer informações sobre o calor específico e temperatura de transição de fase.

CAPÍTULO I

TEORIA DE MAIER-SAUPE DA TRANSIÇÃO DE FASE
NEMÁTICO-ISOTRÓPICO

1.1. CONCEITO, PROPRIEDADES E MESOFASES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.

Cristal líquido é o termo que denomina os estados intermediários de agregação da matéria entre os sólidos cristalinos e os líquidos isotrópicos. As propriedades mecânicas e de simetria destas mesofases são também intermediárias entre as propriedades dos cristais sólidos e dos líquidos: exibem alta fluidez, as camadas adjacentes deslizam facilmente, não suportam forças tangenciais às superfícies, etc..., que são características dos líquidos, ao mesmo tempo que exibem anisotropias nas propriedades óticas, elétricas e magnéticas, que são características dos sólidos cristalinos.

As transições entre as diversas mesofases podem ser efetuadas através de variações na temperatura (cristais líquidos termotrópicos) ou pela influência de solventes que alteram a concentração (cristais líquidos liotrópicos). O presente trabalho se ocupa somente dos cristais líquidos termotrópicos, mais especificamente, da transição da mesofase nemática para o líquido isotrópico. A estrutura das moléculas são importantes na formação das mesofases dos cristais líquidos. É sabido que tais moléculas devem ser objetos alongados, preferencialmente possuindo segmentos

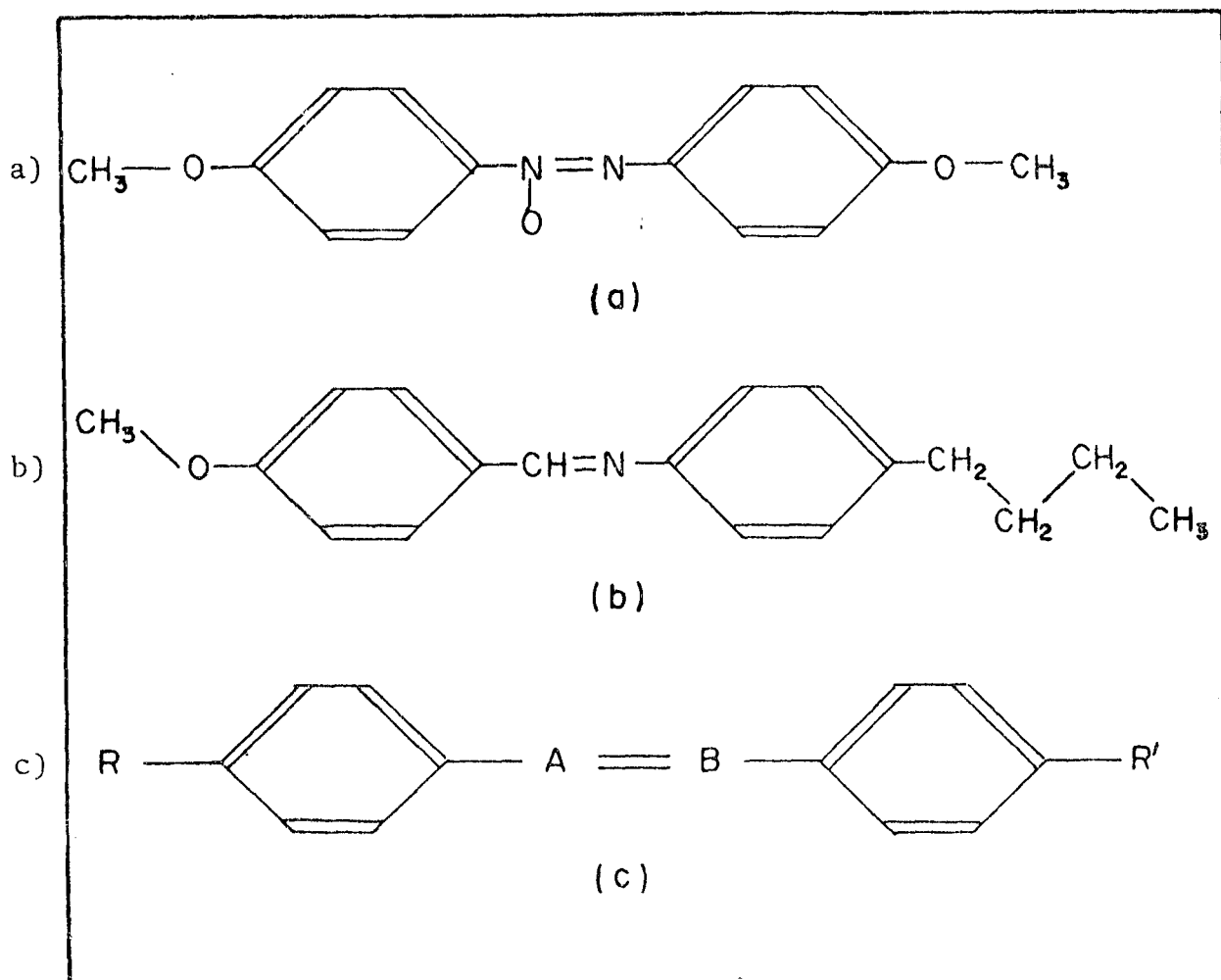
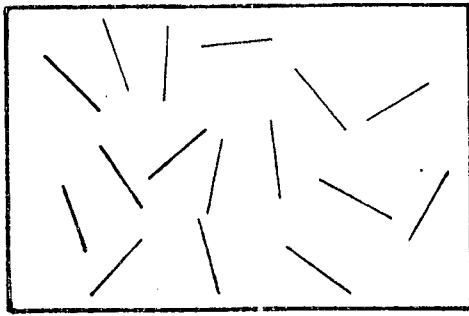
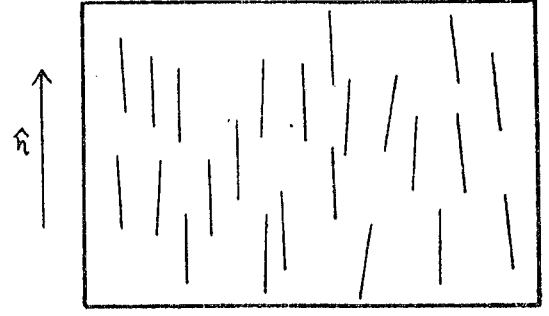


FIG. 1.1 - ALGUMAS ESTRUTURAS MOLECULARES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.

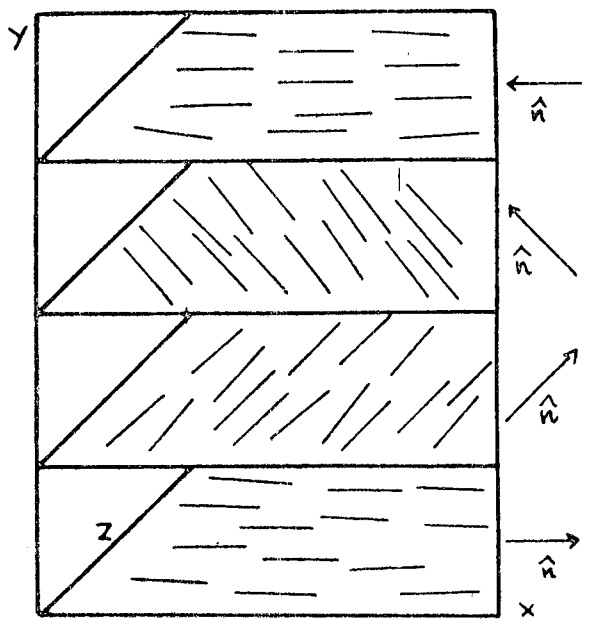
- a) molécula p-p'-dimetoxiazobenzol (PAA), com cerca de 20Å^0 de comprimento e 5Å^0 de largura. Os anéis benzênicos são praticamente coplanares.
- b) molécula N-(p-metoxibenzilideno)-p-butilanilina (MBBA).
- c) forma geral das moléculas orgânicas constituintes dos cristais líquidos: dois anéis benzênicos ligados por uma ligação dupla (as vezes tripla) a duas cadeias externas, mais flexíveis, R e R', que são geralmente cadeias alquil.



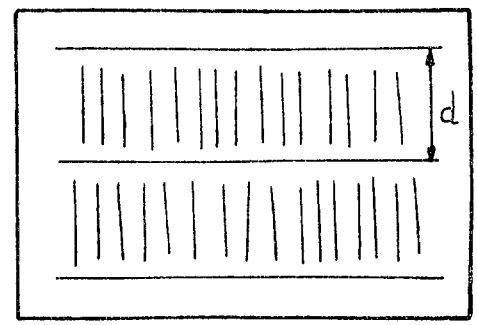
(a) FASE ISOTRÓPICA



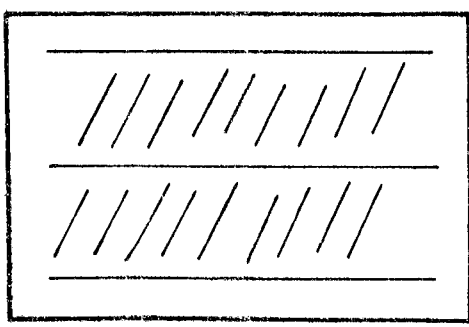
(b) FASE NEMÁTICA



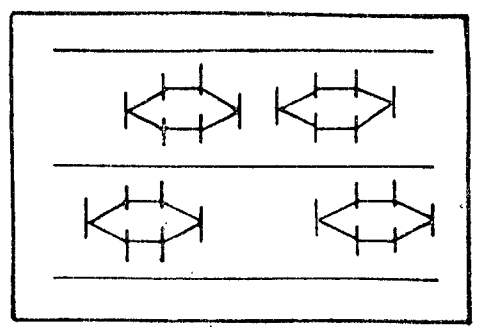
(c) FASE COLESTÉRICA



(d) FASE ESMÉTICA-A



(e) FASE ESMÉTICA-C



(f) FASE ESMÉTICA-B

FIG. 1.2.

planos, como o anel de benzeno, com ligações fortes, dupla ou tripla, na parte central da molécula, ao longo do eixo maior da molécula. Na orientação das moléculas devem ser importantes os fortes dipolos, pré-existentes ou induzíveis e menos importantes os grupos ligados às extremidades da parte central rígida (o chamado osso) das moléculas. Na figura 1.1 apresentamos as estruturas moleculares de alguns cristais líquidos.

A classificação dos cristais líquidos quanto à estrutura das diversas mesofases, proposta pela primeira vez por Friedel⁽⁷⁾ (1922) e acompanhada graficamente pela figura 1.2, onde os traços retos representam os eixos maiores das moléculas, é a seguinte:

- a) líquido isotrópico: mesofase que se apresenta à temperaturas elevadas, onde os eixos maiores das moléculas estão aleatoriamente dirigidas no espaço e os centros-de-massa das moléculas também se distribuem aleatoriamente. Não existe um padrão definido de raios-X e o líquido é óticamente isotrópico (fig. 1.2 a).
- b) nemático: mesofase que ocorre em temperaturas mais baixas que as do líquido-isotrópico em que o cristal líquido exhibe uma ordem orientacional de longo alcance (é óticamente uniaxial e fortemente birrefringente), mas não exhibe nenhuma ordem translacional de longo alcance, isto é, os centros-de-massa das moléculas continuam aleatoriamente distribuídos no espaço de modo que o padrão de raios-X é ainda indefinido. Nesta mesofase, os eixos maiores das moléculas estão mais ou menos alinhados segundo uma direção preferen

cial no espaço determinada por um vetor direcional local \hat{n} (fig. 1.2b).

- c) colestéricos: é uma mesofase nemática, típica dos colesteróis, constituída de moléculas opticamente ativas na qual o composto apresenta um conjunto de planos paralelos que se distinguem pelo alinhamento de suas moléculas. Cada plano exibe um alinhamento molecular ao longo de uma direção preferencial caracterizado por um vetor direcional \hat{n} , apresentando uma estrutura nemática. A linha perpendicular aos planos é chamada eixo de torção porque quando se passa de um plano a outro adjacente, deslocando-se ao longo do eixo de torção, a orientação molecular muda de modo que o vetor direcional \hat{n} sofre uma pequena rotação. A medida que nos deslocamos sucessivamente através dos planos, a rotação prossegue até que o vetor direcional, em algum plano da estrutura, volta a ter a mesma direção que possuía na fase inicial. O composto exibe portanto quanto ao alinhamento molecular, uma hélice com passo bem definido (fig. 1.2 c). Como a energia necessária para criar o passo constitui somente uma diminuta parte da energia necessária para alinhar as moléculas dentro de cada plano, o colestérico não difere termodinamicamente do nemático, que pode ser visto como um colestérico de passo infinito. Não há transição de fase devido à temperatura entre as fases nemática e colestérica, mas acrescentando certa quantidade de uma substância co-

lestérica ou mesmo não-isomórfica opticamente ativa a um nemático, este adquire uma configuração helicoidal, tornando-se seletivo à luz circularmente polarizada e com poder rotatório muito superior ao de uma substância opticamente ativa comum.

- d) esméticos: mesofase que ocorre em temperaturas mais baixas que as mesofases nemática e colestérica. As moléculas estão dispostas em camadas, exibindo, além da ordem orientacional típica da fase nemática, uma ordem translacional, que consiste em um espaçamento interplanar definido dos centros-de-massa das moléculas, que pode ser medido por difração de raios-X. Há diversos tipos de configurações de fase dos esméticos. Na fase esmético-A, as moléculas estão alinhadas, segundo o vector direcional \hat{n} e seus centros-de-massa estão distribuídos de modo a formar camadas planas e perpendiculares ao vector direcional \hat{n} , mas dentro de cada plano a distribuição dos centros-de-massa é aleatória, não exibindo estes uma ordem de longo alcance dentro das camadas. Estas camadas podem facilmente deslizar umas sobre as outras, acarretando baixa viscosidade. A distância entre as camadas é da ordem do comprimento das moléculas. Esta fase é opticamente uniaxial (fig. 1.2 d).

O esmético-C difere do esmético-A no fato de o eixo direcional \hat{n} ser inclinado em relação aos planos das camadas e por isto é opticamente biaxial. Ocorre em uma temperatura inferior à da fase esmética-A (fig. 1.2 e). O esmético-B, além da distribuição dos

centros-de-massa em camadas, exibe uma ordem na distribuição destes dentro dos planos, que podem adotar uma formação geométrica hexagonal sobre os planos das camadas. Esta fase ocorre à temperaturas mais baixas que às das fases esméticas-A e C (fig. 1.2f). Além das fases esméticas citadas, as experiências realizadas com raios-X sugerem que existem outras fases esméticas que podem exibir um grau de ordem até mais alto⁽⁸⁾.

1.2. DEFINIÇÃO DE UM PARÂMETRO DE ORDEM PARA A FASE NEMÁTICA.

Vimos que os cristais líquidos podem exibir uma certa mesofase, e que em muitos casos esta mesofase é estável até uma certa temperatura, a partir da qual ocorre uma transição de fase que leva o cristal líquido a uma estrutura de menor simetria. Neste sentido, podemos dizer que a fase nemática exibe uma simetria menor do que a do líquido isotrópico, isto é, a fase nemática é "mais ordenada" do que o 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 líquido isotrópico.

Muitas experiências, tais como as que mostram ser o nemático opticamente uniaxial e fortemente birrefringente, demonstram que a anisotropia provém do fato de o eixo das moléculas tenderem a se alinhar segundo a direção de um eixo preferencial, representado pelo vector diretor \hat{n} na fig. 1.2b.

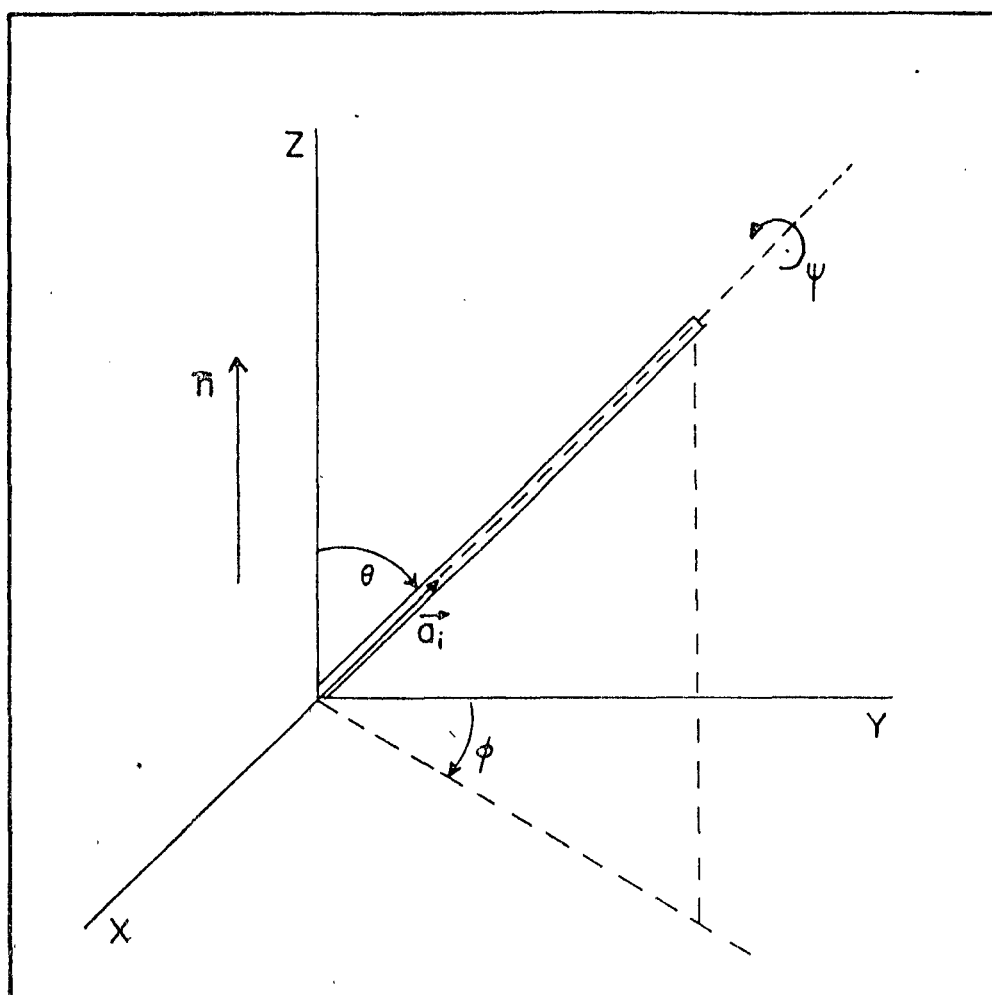


FIG. 1.3: OS ÂNGULOS DE EULER θ , ϕ , ψ QUE DESCREVEM A ORIENTAÇÃO DE UMA MOLÉCULA EM UM CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO.

É claro que a temperaturas finitas a agitação térmica das moléculas impede que estas se alinhem perfeitamente na direção do diretor \hat{n} , elas de fato se distribuem angularmente em torno do vector 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 e orientada segundo um vector unitário \hat{a}_i , dirigido ao longo do eixo maior da i -ésima molécula, formando um ângulo θ_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 três ângulos de Euler θ , ϕ , ψ (fig. 1.3).

Devido a simetria cilíndrica das moléculas, nenhuma ordem nos ângulos ψ (rotação em torno do eixo da própria molécula, dirigida segundo o vector unitário \hat{a}_i) e ϕ (rotação no sentido azimutal) é possível, isto é, não existem ângulos ψ ou ϕ que sejam de alguma forma preferenciais. Então resta o ângulo θ como o único através do qual poderia se exibir um certo grau de ordem, e a experiência mostra ser $\theta = 0$, isto é, o vector unitário \hat{a}_i paralelo a \hat{n} , como sendo a orientação preferencial ou mais provável de as moléculas se orientarem. Se não houvesse nenhum θ preferencial, então todos os ângulos θ seriam equiprováveis e recairiamos na situação de total desordem, que é o caso do líquido isotrópico.

Um único parâmetro de ordem será necessário para descrever a estrutura orientacional dos cristais líquidos nemáticos. Ele

deve ser capaz de distinguir entre a fase nemática e a fase isotrópica. O próprio ângulo θ não seria um parâmetro conveniente; $\cos \theta$ também não é um bom parâmetro, pois ao contrário da orientação de spin no ferromagnetismo⁽⁶⁾, as moléculas dos cristais líquidos são apolares, de modo que orientações "up" e "down" são indistinguíveis, isto é, o sistema deve ser invariante frente a troca de θ por $(\pi - \theta)$. Isto sugere que $\cos^2 \theta$ poderia ser um parâmetro de ordem razoável. Contudo, não estamos interessados no valor do $\cos^2 \theta$ 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 θ são possíveis, neste caso, sendo $f(\theta, \phi)$ a função de distribuição que dá a probabilidade de encontrar as barras rígidas no ângulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ em torno da direção (θ, ϕ) e que naturalmente se reduz a uma constante no caso isotrópico, temos:

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

Por ser usual⁽⁹⁾, o parâmetro de ordem é tomado normalmente como sendo 1 (um) na fase completamente ordenada e 0 (zero) na fase isotrópica. Nestas condições, em lugar de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ usamos o parâmetro de ordem na forma:

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

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(um) e 0(zero) denotam os diversos graus de ordenação intermediários entre as fases completamente ordenada e isotrópica. O passo seguinte consiste então em 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. CÁLCULO DO PARÂMETRO DE ORDEM CONTRA TEMPERATURA

Na aproximação do campo molecular (MFA), a energia de orientação molecular nos cristais líquidos nemáticos na direção do vector diretor \hat{n} é representada por um potencial efetivo que abrange todas as interações responsáveis por tal alinhamento em uma função energia potencial efetiva de uma única molécula da forma: ⁽⁹⁾

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

onde θ é o ângulo que a molécula faz com o vector diretor \hat{n} . Note-se que $V(\theta)$ é mínimo quando $\theta = 0$ e máximo quando $\theta = 90^\circ$, isto é, $V(\theta)$ é mínima na fase completamente ordenada e nula na fase isotrópica. v é uma constante que descreve a intensidade das interações moleculares na aproximação do campo molecular (MFA).

A função de partição estatística de uma molécula nesta aproximação é simplesmente: ⁽⁶⁾

$$Z = \int_0^1 e^{-\beta V(\cos\theta)} d(\cos\theta) \quad , \quad \beta = 1/kT \quad (1.4)$$

e a função de distribuição orientacional, que descreve a maneira como as moléculas se distribuem angularmente em torno do diretor \hat{n} é

$$f(\cos\theta) = \frac{e^{-\beta V(\cos\theta)}}{Z} = \frac{e^{-\beta V(\cos\theta)}}{\int_0^1 e^{-\beta V(\cos\theta)} d(\cos\theta)} \quad (1.5)$$

de modo que

$$\begin{aligned} \langle P_2(\cos\theta) \rangle &= \int_0^1 P_2(\cos\theta) f(\cos\theta) d(\cos\theta) \\ &= \frac{\int_0^1 P_2(\cos\theta) e^{-\beta V(\cos\theta)} d(\cos\theta)}{\int_0^1 e^{-\beta V(\cos\theta)} d(\cos\theta)} \end{aligned} \quad (1.6)$$

ou mais explicitamente, substituindo a equação 1.3 em 1.6:

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos\theta) e^{\beta v P_2(\cos\theta)} \langle P_2(\cos\theta) \rangle d(\cos\theta)}{\int_0^1 e^{\beta v P_2(\cos\theta)} \langle P_2(\cos\theta) \rangle d(\cos\theta)} \quad (1.7)$$

que nos fornece uma equação auto-consistente em $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ como função da temperatura. Uma solução imediata ocorre para $\langle P_2(\cos\theta) \rangle = 0$ em qualquer temperatura, e que corresponde à fase isotrópica. Para temperaturas menores que a temperatura crítica de transição de fase nemático-isotrópico, outras soluções da eq. (1.7) podem ser obtidas através de métodos numéricos. O gráfico des-

tas soluções é mostrado na fig. 1.4.

Somente as linhas cheias da fig.1.4 são soluções relevantes para a equação (1.7), pois correspondem ao equilíbrio termodinâmico, isto é, somente estes valores de $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ contra temperatura é que minimizam a energia livre

$$F \equiv E - TS \quad (1.8)$$

onde E é a energia, T a temperatura e S a entropia. Os resultados numéricos⁽⁹⁾ mostram para a equação (1.7), uma transição de fase de 1ª. ordem na temperatura $T_c = 0.22019 \frac{v}{k}$ para $\langle P_2(\cos\theta) \rangle = 0.4289$.

1.4. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS.

As funções termodinâmicas, parâmetro de ordem de longo alcance η , energia por molécula E/N , entropia por molécula S/N , energia livre por molécula F/N e calor específico por molécula C/N podem ser resumidas como se segue:

$$\eta = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos\theta) e^{\beta v \eta P_2(\cos\theta)} d(\cos\theta)}{\int_0^1 e^{\beta v \eta P_2(\cos\theta)} d(\cos\theta)} \quad (1.9)$$

Desta equação auto-consistente para η apenas importam as soluções que minimizam a energia livre F/N e que mostram uma transição de fase de 1ª. ordem à temperatura crítica $T_c = 0.22019 v/k$.

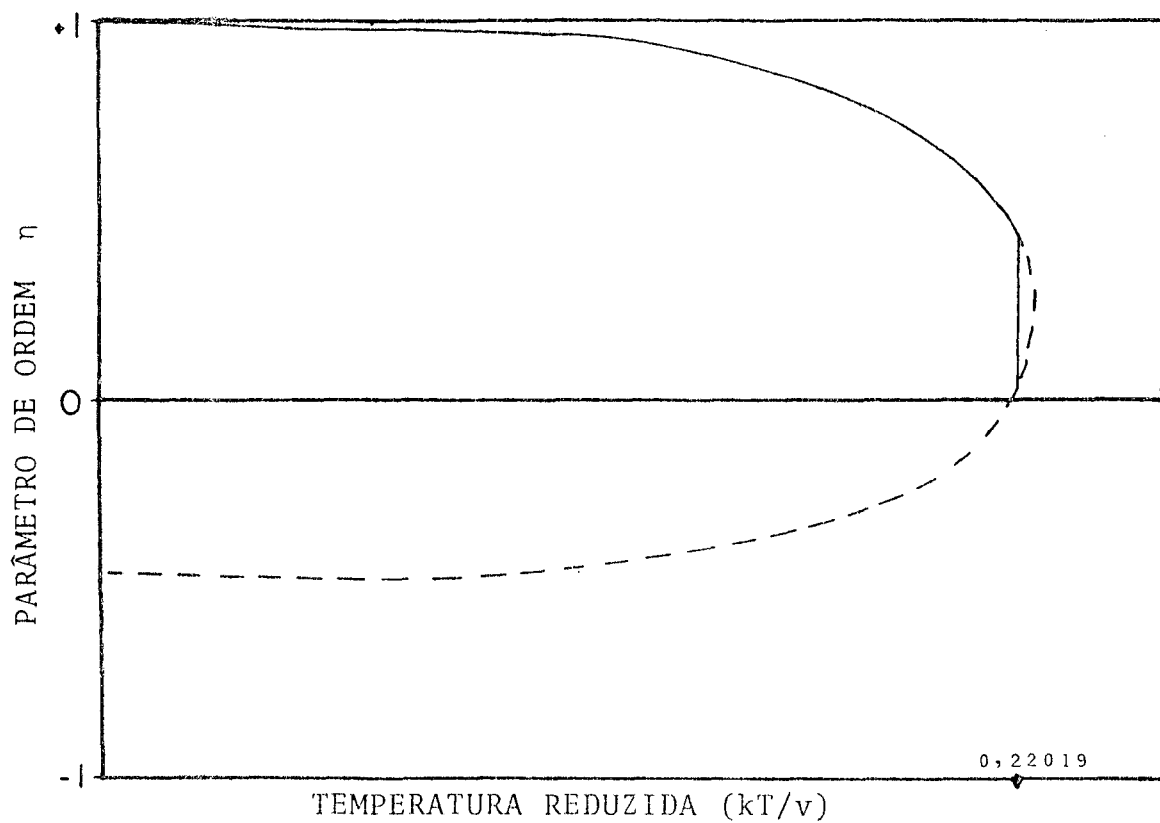


FIG. 1.4: Gráfico da dependência de $\eta = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$ com a temperatura reduzida kT/v . As soluções de equilíbrio, que minimizam a energia livre, são mostradas em linha cheia.

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{2} \langle V(\cos\theta) \rangle = - \frac{1}{2} v \langle P_2(\cos\theta) \rangle^2 = - \frac{1}{2} v \eta^2 \quad (1.10)$$

O fator $1/2$ é exigido na energia para que as interações entre moléculas não sejam contadas duplamente, já que as interações entre pares foram aproximadas na teoria do campo molecular (MFA) por um potencial efetivo de uma molécula.

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &= -k \langle \ln f(\cos\theta) \rangle = -k \left\langle \frac{\ln e^{-\beta v(\cos\theta)}}{Z} \right\rangle \\ &= k\beta \langle V(\cos\theta) \rangle + k \ln Z = - \frac{v}{T} \langle P_2(\cos\theta) \rangle^2 + k \ln Z \quad (1.11) \end{aligned}$$

de modo que pelas eq. 1.8, 1.10 e 1.11

$$\frac{F}{N} = \frac{E}{N} - \frac{TS}{N} = \frac{1}{2} v \eta^2 - kT \ln Z \quad (1.12)$$

O aparecimento do primeiro termo no segundo membro da eq. (1.12), que não é usual⁽⁹⁾, se deve ao fato de terem sido as interações de pares substituídas por um potencial efetivo de uma molécula e dependente da temperatura. A equação (1.12), nos fornece os "ramos" relevantes (linha sólida no gráfico da figura 1.4), isto é, aqueles que efetivamente minimizam a energia livre. A cada valor de kT/v correspondem três valores de $\eta = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$, mas somente aquele valor que minimiza (1.12) que importa, isto é, que nos

garante a estabilidade da ordem nemática àquela temperatura.

Finalmente, o calor específico pode ser obtido da eq. 1.10 na forma:

$$\frac{C}{N} = \frac{d(E/N)}{dT} = -v\eta \frac{d\eta}{dT} = -k\eta \frac{d\eta}{d\left(\frac{kT}{v}\right)} \quad (1.13)$$

O valor de η , bem como de sua derivada $\frac{d\eta}{d\left(\frac{kT}{v}\right)}$ são fi nitos para qualquer temperatura, como pode ser visto na fig. 1.4. O calor específico é nulo para $T > T_c$.

CAPÍTULO II

ANÁLOGO QUADROPOLAR DO MODELO ISING NA APROXIMAÇÃO
DE BRAGG-WILLIAMS

2.1. FORMULAÇÃO DO MODELO.

Neste capítulo vamos propor um modelo de variáveis discretas de spin para descrever a orientação molecular nos cristais líquidos nemáticos. Vamos descrever as diversas posições angulares da molécula em relação à direção preferencial do vector director \hat{n} pelos valores das projeções do spin sobre esta direção. Um modelo semelhante para spin $S = 1$ foi proposto por Tareeva⁽⁴⁾ e resolvido na aproximação de Bragg-Williams, equivalente ao MFA. O modelo a ser aqui proposto se estende a qualquer valor do spin S e será resolvido neste capítulo na aproximação de Bragg-Williams. Para um valor de S muito grande veremos que o nosso modelo dará os mesmos resultados do modelo contínuo de Maier-Saupe para os cristais líquidos nemáticos.

Os cristais líquidos nemáticos não apresentam uma estrutura de rede, pois os centros-de-massa das moléculas se distribuem aleatoriamente no espaço. O modelo que vamos propor, além de substituir a molécula por um conjunto discreto de variáveis de spin, pressupõem também uma estrutura de rede, o que equivale a dizer que a distância entre uma molécula e suas primeiras vizinhas é constante e com constante de interação bem definida. Contudo nos líquidos a constante de interação não é bem definida e po-

demos no máximo admitir uma constante de interação média. Quando se propõem um modelo de rede se espera que a constante de interação simule, bem como todo o modelo, o que ocorre em um líquido. Contudo, esta hipótese não é nova, pois mesmo no modelo contínuo de Maier-Saupe a constante de interação é suposta bem definida como se a distância entre as moléculas vizinhas fosse tão regular que as características de líquido não se manifestassem.

Consideremos pois, um sistema de variáveis de spin, com $(2S+1)$ valores da componente Z , distribuídos sobre os N pontos (ou sítios) que formam uma rede tridimensional. A cada sítio desta rede está associado um spin S_i^Z ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) que pode possuir qualquer valor entre $+S$ e $-S$ para a componente S_i^Z , isto é, $S_i^Z = +S, +(S-1), \dots, +1, 0, -1, \dots, -(S-1), -S$.

Admitamos que cada sítio de spin S_i^Z interage com os sítios vizinhos através de uma interação de tipo quadrupolo - quadrupolo, cujo Hamiltoniano é representado por

$$H_{ij} = -\alpha_{ij} \left(\frac{3}{2} \frac{s_i^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s_j^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \quad (2.1)$$

onde daqui por diante substituímos a notação S_i^Z , da componente Z da variável de spin, por s_i , a menos que se afirme o contrário explicitamente.

Por simplicidade, vamos considerar somente interação entre vizinhos mais próximos. Vamos supor que a constante de interação é a mesma para qualquer par de vizinhos, isto é, $\alpha_{ij} = \alpha$ não depende da posição do par (i,j) dentro da rede. Então representam

do por $\{s_i\}$ ao conjunto de valores de spins que especificam uma dada configuração do sistema todo, a energia do sistema em tal configuração é

$$E\{s_i\} = -\alpha \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\frac{3}{2} \frac{s_i^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s_j^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \quad (2.2)$$

onde o símbolo $\langle i,j \rangle$ denota um par de vizinhos mais próximos. Esta soma sobre $\langle i,j \rangle$ contém $\gamma N/2$ termos, onde γ é o número de vizinhos mais próximos de um dado sítio da rede.

É de se notar que, embora a configuração do sistema seja descrita por N números s_i , a energia na eq.(2.2) é em geral degenerada. Isto pode ser visto da seguinte maneira. Em qualquer configuração da rede, especifiquemos N_s como sendo o número total de pontos da rede com componente Z de spin igual a \underline{s} . Os vizinhos mais próximos a um sítio com spin \underline{s} podem ter spin igual a qualquer um dos $2S+1$ valores que \underline{s} pode assumir, de modo que podemos ter o seguinte conjunto de pares

$$(s, +S), (s, +(S-1)), \dots, (s, s), \dots, (s, -(S-1)), (s, -S).$$

Denotemos o número destes pares respectivamente por:

$$N_{s, +S}, N_{s, +(S-1)}, \dots, N_{s, s}, \dots, N_{s, -(S-1)}, N_{s, -S}.$$

Estes números não são independentes entre si, nem são independentes dos N_s . Para determinar a relação entre estes números, escolhemos um sítio da rede com spin \underline{s} e desenhamos γ linhas li

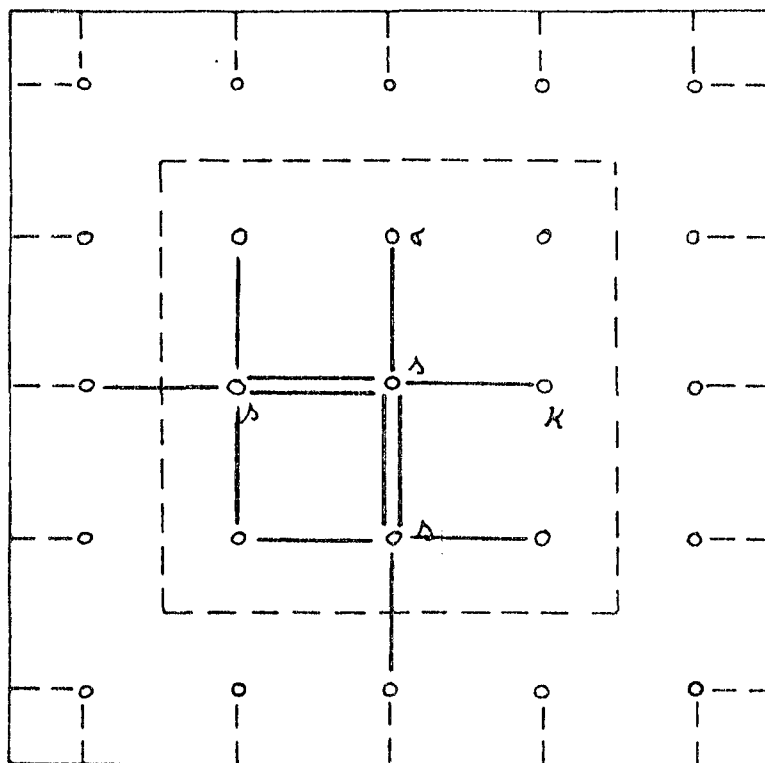


FIG. 2.1 : Construção para obtenção da eq. 2.3.

gando-o a todos os seus vizinhos mais próximos, como o mostra a figura 2.1 para o caso especial de uma rede bidimensional .

Repetimos este procedimento para todos os outros sítios com spin \underline{s} , findo o qual o número total de linhas desenhadas é γN_s . O número total de linhas também pode ser contado considerando que entre um par (s,s) há duas linhas, entre um par (s,κ) , $\kappa \neq s$, uma linha e entre um par (σ,κ) , $\sigma, \kappa \neq s$ nenhuma linha⁽⁶⁾. Obtemos:

$$\gamma N_s = 2N_{ss} + \sum_{\substack{\kappa=-S \\ \kappa \neq s}}^{+S} N_{s\kappa} \quad (2.3)$$

havendo $(2S+1)$ equações desta forma. Estas equações, mais a equação

$$N = \sum_{s=-S}^{+S} N_s \quad , \quad (2.4)$$

onde N é o número total de pontos da rede, formam um sistema de $(2S+2)$ equações, nos permitindo concluir que nem todos os N_s e $N_{s\kappa} = N_{\kappa s}$ são independentes, de modo que nem todas as configurações contidas na eq.(2.2) para s_i , com $i=1,2,\dots,N$, são realmente diferentes.

Com isto em mente, podemos escrever a energia do sistema representada na eq.(2.2) para uma dada configuração, na forma:

$$\frac{E}{N} = -\alpha \sum_{\kappa=-S}^{+S} \sum_{s=-S}^{\kappa} \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \frac{N_{\kappa s}}{N} \quad (2.5)$$

onde o limite superior κ para a soma em s provém do fato de os termos $N_{s\kappa}$ e $N_{\kappa s}$ serem idênticos. Contudo, a eq. (2.5) pode também ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} = & -\frac{\alpha}{2} \sum_{\kappa=-S}^{+S} \sum_{s=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \frac{N_{\kappa s}}{N} \\ & - \frac{\alpha}{2} \sum_{\kappa=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)^2 \frac{N_{\kappa\kappa}}{N} \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde o limite superior para a soma em s foi estendido até $+S$, fazendo com que os termos $N_{s\kappa}$ passassem a ser contados duplamente, o que exigiu a divisão por 2 e a inclusão consequente do 2º termo à direita na eq. (2.6), pois os números $N_{\kappa\kappa}$ não aparecem repetidos. É útil também escrever a eq. (2.6), com a ajuda da eq. (2.3) na forma:

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} = & -\frac{\alpha}{2} \sum_{\kappa=-S}^{+S} \sum_{s=-S}^{+S} \left[\left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) - \right. \\ & \left. \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)^2 \right] \frac{N_{\kappa s}}{N} - \frac{\alpha\gamma}{2} \sum_{\kappa=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)^2 \frac{N_{\kappa}}{N} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Portanto, como ocorre nas deduções usuais⁽⁶⁾ do modelo

Ising no Magnetismo para spin S finito, as expressões 2.5, 2.6 e 2.7 para a energia do sistema numa configuração arbitrária, mostram que esta não depende dos detalhes da distribuição de spins na rede, mas apenas dos números N_S e $N_{S\kappa}$ que refletem propriedades definidas de escala na distribuição dos spins. Como é usual⁽⁶⁾, as quantidades N_S/N representam uma medida da ordem de longo alcance na rede, enquanto que as quantidades $N_{S\kappa}/(\gamma N/2)$ representam uma medida da ordem de curto alcance na rede.

Neste ponto podemos introduzir a aproximação Bragg-Williams⁽¹⁰⁾, que pode ser expressa da seguinte maneira.

$$\frac{N_{S\kappa}}{\frac{1}{2}\gamma N} = 2 \frac{N_\kappa}{N} \frac{N_S}{N} \quad \kappa \neq S \quad (2.8)$$

e

$$\frac{N_{SS}}{\frac{1}{2}\gamma N} = \left(\frac{N_S}{N}\right)^2 \quad \kappa = S$$

significando que não existe ordem de curto alcance e que as propriedades termodinâmicas do sistema são determinadas unicamente pela ordem de longo alcance, de modo que a energia do sistema passa a ser função somente das quantidades N_S/N .

A aplicação da eq. 2.8 em 2.6 ou 2.7, nos fornece depois de algumas operações

$$\frac{E}{N} = -\frac{\alpha\gamma}{2} \sum_{\kappa} \sum_{s} \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \frac{N_\kappa}{N} \frac{N_S}{N} \quad (2.9)$$

2.2. CÁLCULO DA EQUAÇÃO PARA O PARÂMETRO DE ORDEM.

A soma estatística é expressa, como usual.⁽⁶⁾, por :

$$Q_N = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{-\beta E\{s_i\}} \quad , \quad \beta = 1/kT \quad (2.10)$$

Como a energia é degenerada, conforme já foi mostrado , através do fato de os N_k e N_{s_k} nos quais ela pode ser expressa não serem todos independentes, a eq. 2.10 pode ser reescrita como

$$Q_N = \sum_{(N_k, N_{s_k})} g(N_k, N_{s_k}) e^{-\beta E(N_k, N_{s_k})} \quad (2.11)$$

onde $\sum_{(N_k, N_{s_k})}$ é efetuada somente sobre os N_k e N_{s_k} independentes, $g(N_k, N_{s_k})$ é o número de configurações que possuem valores dados destes N_k e N_{s_k} independentes e $E(N_k, N_{s_k})$ é qualquer das formas 2.5, 2.6 ou 2.7.

Na aproximação de Bragg-Williams 2.8, a energia se reduz a uma expressão envolvendo apenas as medidas de ordem de longo alcance N_s/N como dado na eq. 2.9 e a eq. 2.11 para a soma estatística se reduz ã

$$Q_N \approx \sum_{N_k} g(N_k) e^{-\beta E(N_k)} \quad (2.12)$$

onde agora \sum_{N_K} é efetuada somente sobre os N_K independentes, $g(N_K)$ é o número de modos em que se pode combinar os N_K de N e $E(N_K)$ é dado pela eq. 2.9. Mais explicitamente temos para a eq. 2.12:

$$Q_N \approx \sum_{N_K} \frac{N!}{\prod_{s=-S}^{+S} N_s!} e^{-\beta E(N_K)} \quad (2.13)$$

Como N , o número de sitios na rede, é um número muito grande, o logaritmo de Q_N pode ser substituído pelo logaritmo do maior membro da soma 2.13. Usando a fórmula de Stirling para N , isto é,

$$\ln N! \approx N \ln N \quad (N \rightarrow \infty)$$

obtemos, depois de algumas operações algébricas:

$$\frac{1}{N} \ln Q_N \approx - \frac{\beta E(\overline{N_K/N})}{N} - \sum_{s=-S}^{+S} \frac{\overline{N_s}}{N} \ln \frac{\overline{N_s}}{N} \quad (2.14)$$

onde $\overline{N_s/N}$ representam aqueles valores de N_s/N para os quais a expressão 2.13 exhibe um valor máximo.

Como o sistema está sujeito a condição de vínculo expressa na eq. 2.4, podemos introduzir um multiplicador indeterminado de Lagrange, de modo que os valores $\overline{N_s/N}$ podem ser determinados

da equação:

$$\frac{\partial}{\partial (N_k/N)} \left(\frac{\ln Q_N}{N} \right) + \delta \frac{\partial}{\partial (N_k/N)} \left(\sum_{s=-S}^{+S} \frac{\overline{N}_s}{N} \right) = 0 \quad (2.15)$$

Sabendo-se que

$$\frac{\partial [E(\overline{N}_s/N)/N]}{\partial (\overline{N}_k/N)} = -\alpha \gamma \left(\frac{3}{3} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \sum_{\sigma=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{\sigma^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \frac{\overline{N}_\sigma}{N} \quad (2.16)$$

temos então das eqs. 2.15 e 2.16:

$$\ln \frac{\overline{N}_k}{N} = \delta - 1 + \alpha \beta \gamma \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \sum_{\sigma=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{\sigma^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \frac{\overline{N}_\sigma}{N}$$

ou

$$\frac{\overline{N}_k}{N} = \exp \left[\alpha \beta \gamma \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \sum_{\sigma=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{\sigma^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \frac{\overline{N}_\sigma}{N} \right] e^{(\delta-1)} \quad (2.17)$$

A condição de vínculo 2.4 nos permite determinar δ , que substituído na eq. 2.17 nos fornece

$$\frac{\overline{N}_\kappa}{N} = \frac{\exp\left[\alpha\beta\gamma\left(\frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) \sum_{\sigma=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2}\frac{\sigma^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) \frac{\overline{N}_\sigma}{N}\right]}{\sum_{s=-S}^{+S} \exp\left[\alpha\beta\gamma\left(\frac{3}{2}\frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) \sum_{\sigma=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2}\frac{\sigma^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) \frac{\overline{N}_\sigma}{N}\right]} \quad (2.18)$$

Como os \overline{N}_s/N representam uma medida da ordem de longo alcance, podemos definir um parâmetro de ordem de longo alcance da forma:

$$\chi \equiv \sum_{\sigma=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2}\frac{\sigma^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) \frac{\overline{N}_\sigma}{N} \quad (2.19)$$

de modo que obtemos da eq. 2.18 a seguinte equação auto-consistente em χ :

$$\chi = \frac{\sum_{\kappa=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) e^{\alpha\beta\gamma\left(\frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) \chi}}{\sum_{\kappa=-S}^{+S} e^{\alpha\beta\gamma\left(\frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) \chi}} \quad (2.20)$$

2.3. CASOS ESPECIAIS DE SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO AUTO-CONSISTENTE PARA O PARÂMETRO DE ORDEM.

2.3.1. Casos $S=1$, $S=2$, $S=5$.

Tomando $S=1$ na eq.(2.20) obtemos facilmente:

$$\chi = \frac{e^{\frac{3}{2}\alpha\beta\gamma X} - 1}{2e^{\frac{3}{2}\alpha\beta\gamma X} + 1} \quad (2.21)$$

que mostra ser $\chi = 0$ uma solução trivial para qualquer temperatura. As soluções não-triviais da eq.(2.21) devem ser calculadas numericamente. A uma dada temperatura somente importa aquela solução da eq. (2.21) para χ que maximiza a eq. (2.14), isto é, que minimiza a energia livre $F/N = \frac{-kT \ln Q_N}{N}$. Os resultados nos fornecem uma transição de fase de primeira ordem em $T_c = 0.5 \alpha\gamma/k$, em $\chi \approx -0.5$. Observe-se que os valores que minimizam F/N correspondem a valores negativos de χ fig. 2.2. Isto está de acordo com J. Lajzerovicz⁽⁵⁾.

A fig. 2.2 também mostra os resultados obtidos para $S=2$ e $S=5$. Para $S=2$ obtivemos uma transição de fase de primeira ordem na temperatura $T_c \approx 0.4 \alpha\gamma/k$ correspondente a $\chi \approx 0.26$. Para $S=5$ obtivemos uma transição de fase de primeira ordem na temperatura $T_c \approx 0.28 \alpha\gamma/k$ correspondente a $\chi \approx 0.4$. Note-se que os valores que minimizam F/N para $S > 1$ correspondem agora a valores positivos de χ . Note-se também que a medida que S aumenta, diminuem os valores para T_c , dirigindo-se ao

valor $T_c = 0.22019 \alpha\gamma/k$ da teoria de Maier-Saupe quando $S \rightarrow \infty$, como veremos a seguir.

2.3.2. Caso $S \rightarrow \infty$.

Este caso é muito importante porque reproduz a teoria de Maier-Saupe para os cristais líquidos nemáticos. Quando $S \rightarrow \infty$, notamos que as expressões

$$f_\kappa \equiv e^{\alpha\beta\gamma\chi\left(\frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right)}$$

e

$$g_\kappa \equiv \left(\frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right) e^{\alpha\beta\gamma\chi\left(\frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2}\right)}$$

diferem, respectivamente por uma quantidade infinitesimal quando κ muda por uma unidade, isto é,

$$f_{\kappa+1} \approx f_\kappa$$

$$S \rightarrow \infty$$

$$g_{\kappa+1} \approx g_\kappa$$

de modo que κ , até aqui uma variável discreta, pode ser tomada agora como uma variável contínua. Neste caso,

$$\lim_{S \rightarrow \infty} \frac{S(S+1)}{2S^2} \rightarrow \frac{1}{2}$$

e as somas na eq. (2.20) podem ser substituídas por integrais, tal que

$$\chi = \frac{\int_{-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{1}{2}\right) e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{1}{2}\right)} d\kappa}{\int_{-S}^{+S} e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{1}{2}\right)} d\kappa}$$

Efetuada a transformação

$$\frac{\kappa}{S} = x$$

tal que $x=+1$ quando $\kappa=+S$ e $x=-1$ quando $\kappa=-S$, obtemos, notando que as integrandos nas integrais são funções simétricas pares

$$\chi = \frac{\int_0^1 \left(\frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2}\right) e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2}\right)} dx}{\int_0^1 e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2}\right)} dx} \quad (2.22)$$

A eq. (2.22) é idêntica à equação 1.9 para o parâmetro de ordem orientacional dos cristais líquidos nêmáticos da teoria de Maier - Saupe se as seguintes identificações são feitas:

$$\chi \rightarrow \eta$$

$$x \rightarrow \cos \theta$$

$$\left(\frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2}\right) \rightarrow P_2(\cos \theta) \quad (2.23)$$

$$\alpha\beta\gamma \rightarrow v$$

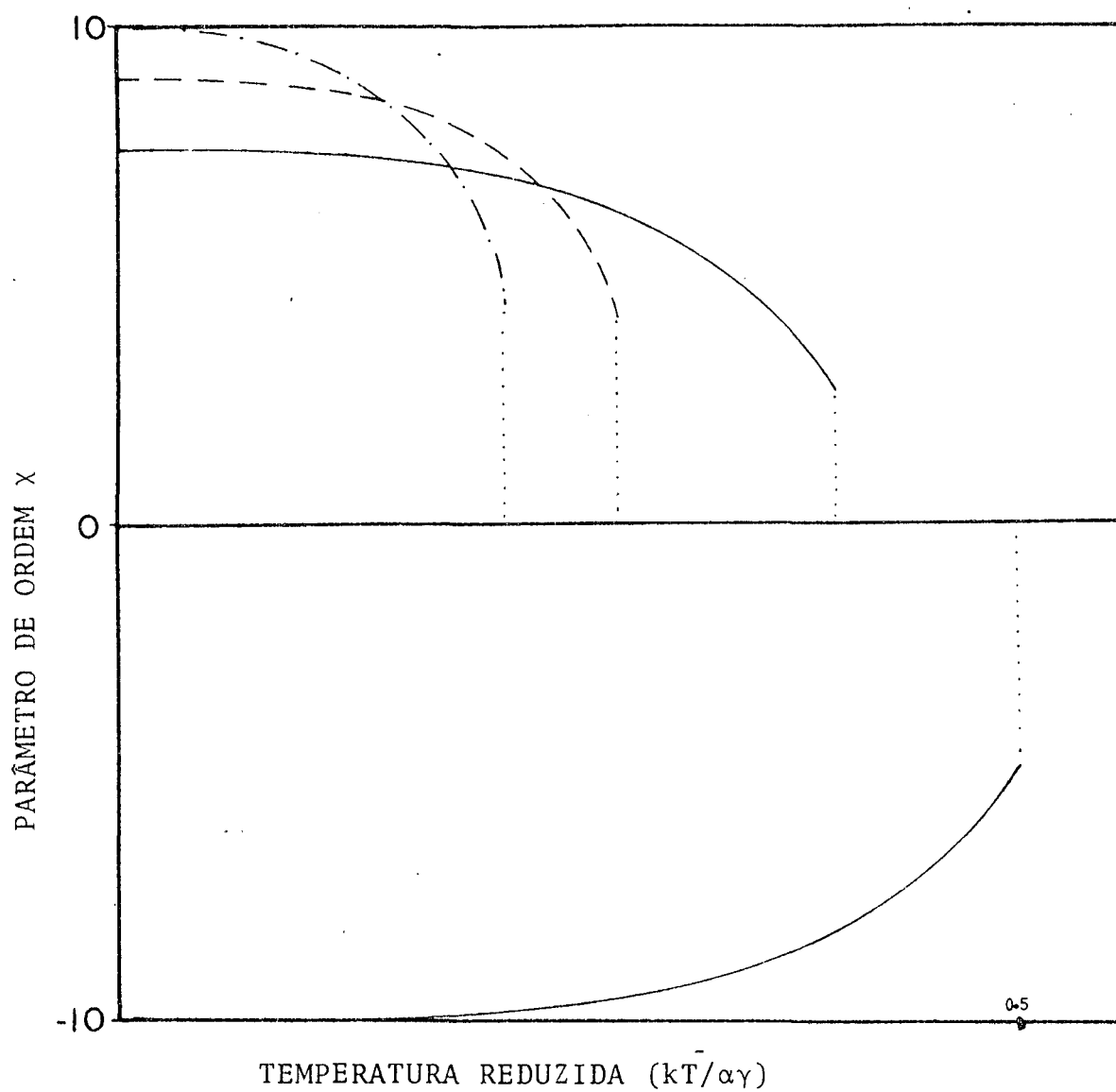


FIG. 2.2: Valores calculados do parâmetro de ordem X em função da temperatura reduzida ($kT/\alpha\gamma$). A linha inferior corresponde a $S=1$, a linha sólida superior a $S=2$, a linha (---) a $S=5$ e a linha (-.-.-) nos fornece o resultado de MAIER-SAUPE quando $S \rightarrow \infty$.

2.4. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS.

As funções termodinâmicas, parâmetro de ordem de longo alcance χ , energia por spin E/N , energia livre por spin F/N e calor específico por spin C/N podem ser resumidas como se segue:

$$\chi = \left\langle \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \right\rangle = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)}}{\sum_{s=-S}^{+S} e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)}} \quad (2.24)$$

é uma equação auto-consistente para χ onde importam apenas aquelas soluções que minimizam a energia livre (eq. 2.26), implicando em transições de fase de primeira ordem. A fig. 2.2 mostra transições de fase de primeira ordem para χ contra $(kT/\alpha\gamma)$ para $S=1$, $S=2$, $S=5$ e $S \rightarrow \infty$.

Da eq. 2.9 temos para a energia por spin

$$\frac{\bar{E}}{N} = -\frac{\alpha\gamma}{2} \sum_s \sum_k \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \frac{\bar{N}_s}{N} \frac{\bar{N}_\kappa}{N} = -\frac{1}{2} \alpha\gamma\chi^2 \quad (2.25)$$

A energia livre pode ser obtida com a ajuda das equações 2.14, 2.18 e 2.24 como segue:

$$\frac{\bar{F}}{N} = -kT \frac{\ln Q_N}{N} = \frac{E(\bar{N}_\kappa/N)}{N} + kT \sum_{s=-S}^{+S} \frac{\bar{N}_s}{N} \ln \frac{\bar{N}_s}{N}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\alpha\gamma\chi^2}{2} + kT \frac{\sum_{s=-S}^{+S} \left[\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) - \ln Z \right] e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)}}{Z} \\
&= \frac{\alpha\gamma\chi^2}{2} - kT \ln Z \tag{2.26}
\end{aligned}$$

onde:

$$Z = \sum_{s=-S}^{+S} e^{\alpha\beta\gamma\chi \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)} \tag{2.27}$$

Como $\overline{N_S/N}$ são os valores de N_S/N que maximizam $(\ln Q_N)/N$ e portanto minimizam F/N , o parâmetro de ordem definido na eq. 2.19 deve também minimizar a energia livre. É fácil ver das eq. 2.26 e 2.24 que

$$\left(\frac{\partial (F/N)}{\partial \eta} \right)_\beta = 0$$

O calor específico pode ser obtido da eq. 2.25

$$\frac{\overline{C}}{N} = \frac{d(\overline{E}/N)}{dT} = -\alpha\gamma\chi \frac{d\chi}{dT} = -k\chi \frac{d\chi}{d\left(\frac{kT}{\alpha\gamma}\right)} \tag{2.28}$$

e pode ser visto que o valor de χ bem como de sua derivada primeira $d\chi/d(kT/\alpha\gamma)$ são finitos para qualquer temperatura, como mostram os gráficos da fig. 2.2. O calor específico é nulo para $T > T_c$.

CAPÍTULO III

ANÁLOGO QUADRUPOLAR DO MODELO ISING NA APROXIMAÇÃO
DE BETHE-PIERLS.

3.1. FORMULAÇÃO DO MODELO.

A aproximação de Bethe-Pierls constitui um melhoramento sobre a aproximação de Bragg-Williams porque leva em conta os efeitos de ordem de curto alcance na rede de spins devido a possibilidade de correlação local entre os spins. O método consiste simplesmente em determinar uma relação mais precisa entre os N_{S_K} e N_S do que aquelas supostas por 2.8. A aproximação de Bethe-Pierls dirige a atenção não sobre toda a rede mas somente sobre uma sub-rede centrada em torno de um sítio qualquer, constituído deste centro e seus γ vizinhos mais próximos (fig. 2.1). O resto da rede se supõe interage com a sub-rede em foco através de certos parâmetros, análogos à fugacidade em um líquido. No modelo de líquido, a fugacidade é o parâmetro que determina o efeito de "background" de todo o líquido sobre um elemento de volume deste líquido nele imerso. Uma relação entre os N_{S_K} e N_S será determinada a partir desta sub-rede e será admitido então que tal relação se mantém para toda a rede de spins. No modelo não será considerada interação com campo externo.

Huang⁽⁶⁾ aplicou esta aproximação ao modelo Ising no estudo de estruturas ferromagnéticas com spin $S=1/2$. Da mesma

forma como se procedeu no capítulo II, queremos estender o modelo a um valor qualquer do spin S em um análogo quadrupolar do modelo Ising, na esperança de simular a estrutura de um cristal líquido nemático. Quando fizermos $S \rightarrow \infty$, vamos obter uma melhoria da teoria de Maier-Saupe, abrangendo efeitos de ordem de curto alcance na orientação das moléculas.

Vamos então supor uma sub-rede formada por um ponto (ou sítio) de spin s e seus γ vizinhos mais próximos, e que nenhum par destes γ vizinhos mais próximos de s são vizinhos mais próximos entre si, de modo a serem desprezadas as interações entre quaisquer pares destes γ vizinhos. Consideremos que esta sub-rede está imersa em um "background", constituído pelo resto da rede, que influencia a sub-rede através de $(2S+1)$ parâmetros Z_s , onde

$$s = +S, +(S-1), \dots, +1, 0, -1, \dots, (S-1), -S.$$

Denotemos por $P(s; n_S, n_{S-1}, \dots, n_s, \dots, n_{-S})$, com

$$n_S + n_{S-1} + \dots + n_s + \dots + n_{-S} = \sum_{s=-S}^{+S} n_s = \gamma \quad (3.1)$$

a probabilidade de que, dado um sítio da sub-rede com spin s , existam n_S spins S , n_{S-1} spins $(S-1), \dots, n_s$ spins s, \dots, n_{-S} spins $(-S)$ entre os γ vizinhos mais próximos de s . Vamos supor também que não há interações específicas entre os pares vizinhos mais próximos da sub-rede e os adjacentes da rede, isto é, o resto da rede apenas pode interagir com a sub-rede através dos Z_s parâmetros, independente da distância que seus sítios se en-

contrem da sub-rede.

Com isto em mente, assumimos que

$$P(s; n_S, \dots, n_{-S}) = \frac{1}{Q} \frac{\gamma!}{n_S! \dots n_{-S}!} e^{-\beta E_S\{s\}} z_S^{n_S} \dots z_{-S}^{n_{-S}} \quad (3.2)$$

que é uma extensão do que foi efetuado por Huang⁽⁶⁾ no Magnetismo para uma rede de spins com $S=1/2$. Na equação 3.2, Q é um fator de normalização e

$$\begin{aligned} E_S\{s\} &= \epsilon_{sS} n_S + \epsilon_{s,S-1} n_{S-1} + \dots + \epsilon_{s0} n_0 + \dots + \epsilon_{s,-S} n_{-S} \\ &= \sum_{\kappa=-S}^{+S} \epsilon_{s\kappa} n_{\kappa} \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde:

$$\epsilon_{s\kappa} = -\alpha \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \quad (3.4)$$

Por conveniência, introduzimos a seguinte notação

$$X_{s\kappa} \equiv e^{-\beta \epsilon_{s\kappa}} \quad (3.5)$$

e deste modo podemos reescrever as probabilidades 3.2 na forma :

$$\begin{aligned} P(s; n_S, \dots, n_{-S}) &= \\ &= \frac{1}{Q} \frac{\gamma!}{n_S! \dots n_{-S}!} (z_S X_{sS})^{n_S} (z_{S-1} X_{s,S-1})^{n_{S-1}} \dots (z_S X_{ss})^{n_s} \dots (z_{-S} X_{s,-S})^{n_{-S}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Assim, a probabilidade de encontrar um spin \underline{s} no centro da sub-rede é simplesmente

$$\begin{aligned}
 P_s &\equiv \sum_{n_S=0}^{\gamma} \sum_{n_{S-1}=0}^{\gamma-n_S} \dots \sum_{n_s=0}^{\gamma-n_S-\dots-n_{S+1}} \sum_{n_{-S}=0}^{\gamma-n_S-\dots-n_{-(S-1)}} P(s; n_S, \dots, n_{-S}) \\
 &= \frac{1}{Q} \sum_{n_S=0}^{\gamma} \sum_{n_{S-1}=0}^{\gamma-n_S} \dots \sum_{n_s=0}^{\gamma-n_S-\dots-n_{S+1}} \sum_{n_{-S}=0}^{\gamma-n_S-\dots-n_{-(S-1)}} \frac{\gamma!}{n_S! \dots n_{-S}!} \times \\
 &\quad (Z_S X_{sS})^{n_S} (Z_{S-1} X_{s,S-1})^{n_{S-1}} \dots (Z_s X_{ss})^{n_s} \dots (Z_{-S} X_{s,-S})^{n_{-S}} \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

A equação 3.7, sujeita à condição 3.1 é uma expansão multinomial⁽¹¹⁾, cujo resultado nos fornece:

$$\begin{aligned}
 P_s &= \frac{1}{Q} (Z_S X_{sS} + Z_{S-1} X_{s,S-1} + \dots + Z_s X_{ss} + \dots + Z_{-S} X_{s,-S})^\gamma \\
 &= \frac{1}{Q} \left(\sum_{k=-S}^{+S} Z_k X_{sk} \right)^\gamma \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

De acordo com o modelo, assumimos que a probabilidade de encontrar um spin \underline{s} no centro da sub-rede é igual a probabilidade de encontrar um spin \underline{s} na rede toda, isto é,

$$P_s = N_s / N \quad (3.9)$$

onde N_s é o número de sítios com spin s na rede de N sítios. Desde que

$$\sum_{s=-S}^{+S} P_s = \sum_{s=-S}^{+S} N_s / N = 1 \quad (3.10)$$

obtemos da eq. 3.8:

$$Q = \sum_{s=-S}^{+S} \left(\sum_{\kappa=-S}^{+S} Z_{\kappa} X_{s\kappa} \right)^{\gamma} \quad (3.11)$$

de modo que a eq. 3.8 pode ser escrita como

$$P_s = \frac{N_s}{N} = \frac{\left(\sum_{\kappa=-S}^{+S} Z_{\kappa} X_{s\kappa} \right)^{\gamma}}{\sum_{s=-S}^{+S} \left(\sum_{\kappa=-S}^{+S} Z_{\kappa} X_{s\kappa} \right)^{\gamma}} \quad (3.12)$$

Notamos imediatamente pelas equações 3.4, 3.5 e 3.12 que

$$P_{-s} = P_s \quad (3.13)$$

Deste modo, a média de qualquer quantidade $f(s)$ pode ser expressa, através da eq. 3.12 como:

$$\langle f(s) \rangle \equiv \sum_{s=-S}^{+S} f(s) P_s = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} f(s) \left(\sum_{\kappa=-S}^{+S} Z_{\kappa} X_{s\kappa} \right)^{\gamma}}{\sum_{s=-S}^{+S} \left(\sum_{\kappa=-S}^{+S} Z_{\kappa} X_{s\kappa} \right)^{\gamma}} \quad (3.14)$$

Queremos determinar agora a probabilidade conjunta $P_{s\sigma}$ de encontrar um spin σ entre os γ vizinhos mais próximos de \underline{s} , isto é, de encontrar um par $(s\sigma)$ de vizinhos mais próximos na sub-rede. Igualmente se assume que esta probabilidade conjunta $P_{s\sigma}$ se mantenha para toda a rede, de modo que é lícito escrever

$$P_{s\sigma} = \frac{N_{s\sigma}}{\frac{1}{2}\gamma N} \quad (3.15)$$

onde $N_{s\sigma}$ é o número de pares $(s\sigma)$ vizinhos mais próximos na rede de $\frac{1}{2}\gamma N$ pares de vizinhos mais próximos. Como a probabilidade $P_{s\sigma}$ de encontrar um par $(s\sigma)$ na rede é igual ao número médio de spins com valor σ encontrados nas vizinhanças de \underline{s} , temos para uma dada configuração:

$$\begin{aligned} P_{s\sigma} &= \frac{N_{s\sigma}}{\frac{1}{2}\gamma N} = \frac{1}{\gamma} \sum_{n_S=0}^{\gamma} \sum_{n_{S-1}=0}^{\gamma-n_S} \dots \sum_{n_{-S}=0}^{\gamma-n_S-\dots-n_{-(S-1)}} n_S P(\sigma; n_S \dots n_{-S}) \\ &= \frac{1}{\gamma Q} \sum_{n_S=0}^{\gamma} \sum_{n_{S-1}=0}^{\gamma-n_S} \dots \sum_{n_{-S}=0}^{\gamma-n_S-\dots-n_{-(S-1)}} \frac{\gamma!}{n_S! \dots n_{-S}!} (Z_S X_{\sigma S})^{n_S} (Z_{S-1} X_{\sigma, S-1})^{n_{S-1}} \\ &\quad \dots n_S (Z_S X_{\sigma S})^{n_S} \dots (Z_{-S} X_{\sigma, -S})^{n_{-S}} \\ &= \frac{1}{\gamma Q} (Z_S) \frac{\partial}{\partial (Z_S)} \sum_{n_S=0}^{\gamma} \sum_{n_{S-1}=0}^{\gamma-n_S} \dots \sum_{n_{-S}=0}^{\gamma-n_S-\dots-n_{-(S-1)}} \frac{\gamma!}{n_S! \dots n_{-S}!} \quad x \end{aligned}$$

$$\left[(Z_S X_{\sigma S})^{n_S} (Z_{S-1} X_{\sigma, S-1})^{n_{S-1}} \dots (Z_S X_{\sigma S})^{n_S} \dots (Z_{-S} X_{\sigma, -S})^{n_{-S}} \right] \quad (3.16)$$

que da mesma forma como a eq. 3.7, através da condição 3.1 nos fornece:

$$\begin{aligned} P_{s\sigma} &= \frac{N_{s\sigma}}{Z^{\gamma N}} = \frac{1}{\gamma Q} Z_s \frac{\partial}{\partial (Z_s)} \left[Z_S X_{\sigma S} + Z_{S-1} X_{\sigma, S-1} + \dots + Z_S X_{\sigma S} + \dots + Z_{-S} X_{\sigma, -S} \right]^{\gamma} \\ &= \frac{1}{Q} Z_S X_{\sigma S} \left(\sum_{k=-S}^{+S} Z_k X_{\sigma k} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Da mesma forma, a probabilidade de encontrar um spin \underline{s} entre os γ vizinhos mais próximos de σ , isto é, de encontrar um par (σs) de vizinhos mais próximos na rede pode ser obtida diretamente da eq. 3.17 permutando-se os índices s e σ . Assim

$$P_{\sigma s} = \frac{1}{Q} Z_{\sigma} X_{s\sigma} \left(\sum_{k=-S}^{+S} Z_k X_{s k} \right)^{\gamma-1} \quad (3.18)$$

Introduzimos provisoriamente a quantidade

$$A_s \equiv \left(\sum_{k=-S}^{+S} Z_k X_{s k} \right)^{\gamma-1} \quad (3.19)$$

de modo que as equações 3.17 e 3.18 podem, ser colocadas nas for

mas mais suscintas:

$$P_{s\sigma} = \frac{1}{Q} Z_s X_{s\sigma} A_\sigma \quad (3.20)$$

$$P_{\sigma s} = \frac{1}{Q} Z_\sigma X_{s\sigma} A_s$$

Como os pares $(s\sigma)$ e (σs) não são distinguíveis, as probabilidades $P_{s\sigma}$ e $P_{\sigma s}$ devem ser idênticas. Desde que $X_{s\sigma} = X_{\sigma s}$, temos das equações 3.20:

$$Z_s A_\sigma = Z_\sigma A_s \quad (3.21)$$

ou mais explicitamente

$$\frac{Z_s}{A_s} = \frac{Z_\sigma}{A_\sigma} \quad (3.22)$$

Como os índices s e σ são mudos na eq. 3.22, esta deve ser verdadeira para qualquer spin. Então

$$\frac{Z_s}{A_s} = \Omega = \text{const} \quad , \quad s = \{+S, \dots -S\} \quad (3.23)$$

onde deve-se entender que Ω é uma constante independente do spin. Assim, das equações 3.19 e 3.23 temos:

$$Z_s = \Omega A_s = \Omega \left(\sum_{k=-S}^{+S} Z_k X_{sk} \right)^{\gamma-1} \quad (3.24)$$

Das equações 3.4, 3.5 e 3.19 notamos que

$$A_{-s} = A_s \quad (3.25)$$

implicando pela eq. 3.24 que também

$$Z_{-s} = Z_s \quad (3.26)$$

Isto nos permite concluir das equações 3.20 que:

$$P_{s\sigma} = P_{\sigma s} = P_{-s\sigma} = P_{s,-\sigma} = P_{-\sigma,s} = P_{\sigma,-s} = P_{-s,-\sigma} \quad (3.27)$$

Ao efetuar uma retrospectiva da teoria até aqui elaborada, notamos que mesmo com as condições 3.13, 3.26 e 3.27 nos encontramos ainda diante de um grande número de quantidades, isto é, $(S+1)$ parâmetros Z_s , não esquecendo a constante incógnita Ω , $(S+1)$ probabilidades simples P_s e $\frac{(S+1)(S+2)}{2}$ probabilidades conjuntas $P_{s\sigma}$. Mas mesmo estas quantidades restantes não são todas independentes e veremos logo que elas podem ser expressas em termos das probabilidades simples P_s , inclusive com a eliminação da constante Ω . Assim, das equações 3.8 e 3.24 notamos que

$$(QP_s)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\sum_{k=-S}^{+S} Z_k X_{sk} \right)^{\gamma-1} \equiv A_s = Z_s / \Omega$$

de modo que

$$Z_s = \Omega Q^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} P_s^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (3.28)$$

Desta forma as equações 3.12 e 3.14 podem ser escritas como

$$P_s = \frac{N_s}{N} = \frac{\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa})^{\gamma}}{\sum_{s=-S}^{+S} (\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa})^{\gamma}} \quad (3.29)$$

$$\langle f(s) \rangle = \sum_{s=-S}^{+S} f(s) P_s = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} f(s) (\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa})^{\gamma}}{\sum_{s=-S}^{+S} (\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa})^{\gamma}} \quad (3.30)$$

$$= \frac{\sum_{s=-S}^{+S} f(s) \langle P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa} \rangle_{\kappa}^{\gamma}}{\sum_{s=-S}^{+S} \langle P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa} \rangle_{\kappa}^{\gamma}} \quad (3.31)$$

onde na eq. 3.31 o índice inferior κ na média, $\langle \rangle_{\kappa}$, significa que a média está sendo tomada sobre κ somente.

De modo análogo, as probabilidades conjuntas P_s nas equações 3.20 podem ser expressas em termos das probabilidades simples P_s pela substituição dos Z_s através da condição 3.28. Assim

$$P_{s\sigma} = \frac{Z_s X_{\sigma s} A_{\sigma}}{Q} = \frac{P_s^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{\sigma s} (\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{\sigma\kappa})^{\gamma-1}}{\sum_{s=-S}^{+S} (\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_{\kappa}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa})^{\gamma}} \quad (3.32)$$

ou através da eq. 3.29 na forma mais simples

$$P_{s\sigma} = \frac{P_s^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{\sigma s} P_\sigma}{\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_\kappa^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{\sigma\kappa}} \quad (3.33)$$

ou ainda em uma forma mais simetrizada:

$$P_{s\sigma} = \frac{P_s^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{\sigma s} P_\sigma^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{\left[\sum_{s=-S}^{+S} \left(\sum_{\kappa=-S}^{+S} P_\kappa^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{s\kappa} \right)^\gamma \right]^{\frac{1}{\gamma}}} \quad (3.34)$$

e o valor médio de qualquer quantidade $g(s,\sigma)$ é

$$\langle g(s,\sigma) \rangle \equiv \sum_s \sum_\sigma g(s,\sigma) P_{s\sigma} = \sum_s \sum_\sigma \frac{g(s,\sigma) P_s^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{\sigma s} P_\sigma}{\left(\sum_\kappa P_\kappa^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} X_{\sigma\kappa} \right)} \quad (3.35)$$

Se em particular, $g(s,\sigma)$ for expressa na forma separável:

$$g(s,\sigma) = g_1(s) g_2(\sigma) ,$$

a eq. 3.35 se torna:

$$\langle g_1(s) g_2(\sigma) \rangle \equiv \sum_{s,\sigma} g_1(s) g_2(\sigma) P_{s\sigma} = \left\langle \frac{g_2(\sigma) \langle g_1(s) P_s^{\frac{-1}{\gamma}} X_{\sigma s} \rangle_s}{\langle P_\kappa^{\frac{-1}{\gamma}} X_{\sigma\kappa} \rangle_\sigma} \right\rangle_\sigma \quad (3.36)$$

Se neste estágio assumirmos a seguinte descorrelação:

$$\langle P_K^{\gamma} X_{sK} \rangle_K = \langle P_K^{\gamma} \rangle_K \langle X_{sK} \rangle_K \quad (3.37)$$

e que é tanto mais verdadeira quanto maior for γ e quanto mais fracas forem as correlações, temos para as equações 3.31 e 3.36:

$$\langle f(s) \rangle = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} f(s) \langle X_{sK} \rangle_K^{\gamma}}{\sum_{s=-S}^{+S} \langle X_{sK} \rangle_K^{\gamma}} \quad (3.38)$$

$$e \quad \langle g_1(s) g_2(\sigma) \rangle = \langle \frac{g_2(\sigma) \langle g_1(s) X_{\sigma s} \rangle_s}{\langle X_{\sigma K} \rangle_K} \rangle_{\sigma} \quad (3.39)$$

No limite de altas temperaturas, as médias dadas nas equações 3.38 e 3.39 devem descorrelacionar completamente. Assim quando $\beta \rightarrow 0$, $X_{sK} \rightarrow 1$, e temos respectivamente:

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \langle f(s) \rangle \rightarrow \left(\sum_{s=-S}^{+S} f(s) \right) / (2S+1) \quad (3.40)$$

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \langle g_1(s) g_2(\sigma) \rangle \rightarrow \langle g_1(s) \rangle \langle g_2(\sigma) \rangle .$$

3.2. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ORDEM.

Para simplificar a notação vamos escrever no restante do capítulo

$$Q_s \equiv \left(\frac{3}{2} \frac{s^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \quad (3.41)$$

Como a transição de fase para sistemas com interação quadrupolar é de primeira ordem com correlações fracas⁽¹⁾, podemos usar a aproximação 3.37, de modo que o parâmetro de ordem de longo alcance, definido na eq. 2.19 pode ser escrito como

$$\chi = \langle Q_s \rangle = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} Q_s \langle X_{sK} \rangle_K^Y}{\sum_{s=-S}^{+S} \langle X_{sK} \rangle_K^Y} \quad (3.42)$$

Lembrando as definições 3.4, 3.5 e 3.41 podemos escrever

$$X_{sK} \equiv e^{\alpha\beta Q_s Q_K} \quad (3.43)$$

que expandida em série de potências, tomando a média, nos dá

$$\begin{aligned} \langle X_{sK} \rangle_K &= \langle e^{\alpha\beta Q_s Q_K} \rangle_K = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^n}{n!} Q_s^n Q_K^n \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^n}{n!} Q_s^n \langle Q_K^n \rangle_K \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^{2n}}{(2n)!} Q_s^{2n} \langle Q_K^{2n} \rangle_K + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^{2n+1}}{(2n+1)!} Q_s^{2n+1} \langle Q_K^{2n+1} \rangle_K \end{aligned} \quad (3.44)$$

onde na última das equações da dedução 3.44 foi feita a separação em termos pares e ímpares da expansão em série de potências.

Neste estágio vamos admitir as seguintes descorrelações na eq. 3.44, considerando que em transições de primeira ordem o sistema apresenta correlações fracas⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} \langle Q_K^{2n} \rangle &= \langle Q_K^2 \rangle^n = \tau^n = \sqrt{\tau}^{2n} \\ \langle Q_K^{2n+1} \rangle &= \langle Q_K^2 \rangle^n \langle Q_K \rangle = \tau^n \chi = \frac{\chi}{\sqrt{\tau}} \sqrt{\tau}^{2n+1} \end{aligned} \quad (3.45)$$

onde:

$$\tau \equiv \langle Q_S^2 \rangle = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} Q_S^2 \langle X_{SK} \rangle_K^Y}{\sum_{s=-S}^{+S} \langle X_{SK} \rangle_K^Y} \quad (3.46)$$

deve ser entendido como um parâmetro de ordem associado à ordem de curto alcance na rede de spins.

Deste modo obtemos para a eq. 3.44:

$$\begin{aligned} \langle X_{SK} \rangle_K &= \cosh(\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S) + \frac{\chi}{\sqrt{\tau}} \sinh(\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S) \\ &= \frac{\sqrt{\tau}+\chi}{2\sqrt{\tau}} e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S} + \frac{\sqrt{\tau}-\chi}{2\sqrt{\tau}} e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S} \end{aligned} \quad (3.47)$$

e podemos escrever para χ e τ , respectivamente as equações 3.42 e 3.46, as seguintes formas mais explícitas:

$$\chi = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} Q_S [(\sqrt{\tau}+\chi) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S} + (\sqrt{\tau}-\chi) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S}]^Y}{\sum_{s=-S}^{+S} [(\sqrt{\tau}+\chi) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S} + (\sqrt{\tau}-\chi) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_S}]^Y}$$

$$\tau = \frac{\sum_{s=-S}^{+S} Q_s^2 \left[(\sqrt{\tau} + \chi) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_s} + (\sqrt{\tau} - \chi) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_s} \right]^\gamma}{\sum_{s=-S}^{+S} \left[(\sqrt{\tau} + \chi) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_s} + (\sqrt{\tau} - \chi) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_s} \right]^\gamma} \quad (3.48)$$

As equações 3.48 formam um sistema acoplado auto-consistente a ser resolvido, de modo a obter, para um dado γ pré-fixado, a uma dada temperatura, um certo número de pares (τ, χ) que satisfaçam simultaneamente o sistema àquela temperatura. A estabilidade na rede de spins, para um dado spin S , é satisfeita para o par (τ, χ) que minimizar a energia livre (eq. 3.51).

Observe-se que se na eq. 3.44 efetuarmos uma descorrelação total, de modo que

$$\langle Q_k^n \rangle = \langle Q_k \rangle^n$$

ou da mesma forma fizermos $\sqrt{\tau} = \chi$ nas equações 3.48 vamos obter os mesmos resultados do que aqueles obtidos na aproximação de Bragg-Williams (equação 2.20).

Se fizermos $S \rightarrow \infty$, como na secção 2.3.2, podemos substituir as somatórias nas equações 3.48 sobre uma distribuição discreta de spins por integrais sobre uma distribuição contínua de variável $x = s/S$, de modo que, lembrando as identificações 2.23, podemos escrever:

$$\eta = \frac{\int_0^1 P_2(x) \left[(\sqrt{\tau} + \eta) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} + (\sqrt{\tau} - \eta) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} \right]^\gamma dx}{\int_0^1 \left[(\sqrt{\tau} + \eta) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} + (\sqrt{\tau} - \eta) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} \right]^\gamma dx}$$

$$\tau = \frac{\int_0^1 P_2^2(x) \left[(\sqrt{\tau} + \eta) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} + (\sqrt{\tau} - \eta) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} \right] Y dx}{\int_0^1 \left[(\sqrt{\tau} + \eta) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} + (\sqrt{\tau} - \eta) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}P_2(x)} \right] Y dx} \quad (3.49)$$

e no caso de descorrelação total, se $\sqrt{\tau} = \eta$, chegamos aos mesmos resultados de teoria de Maier-Saupe para os cristais líquidos nemáticos (eq. 2.22).

O limite de altas temperaturas é satisfeito pelo sistema de equações acopladas 3.48 e 3.49, pois quando $\beta \rightarrow 0$, vemos que χ ou $\eta \rightarrow 0$ e $\tau \rightarrow$ constante.

É de notar que o par $(\tau=0, \eta=0)$ satisfaz simultaneamente as equações 3.48 e 3.49 para qualquer temperatura, correspondendo à uma solução do sistema. Mas esta solução corresponde a situação no caso isotrópico, onde se espera descorrelação completa entre os spins (ou moléculas), o que efetivamente ocorre para altas temperaturas, onde o sistema desacopla. Não sabemos e nem esperamos entretanto que esta solução minimize a energia livre para qualquer temperatura.

Certamente uma solução completa para o sistema de equações 3.48 e 3.49, que nos forneça $\tau(T)$ e $\eta(T)$ ou $\chi(T)$ só poderá ser obtida através de métodos numéricos com recurso de computador. Esta tarefa não pode ser realizada dentro do tempo disponível para a elaboração deste trabalho, mas será realizada para o futuro. Tais cálculos, se estiver correta a teoria aqui elaborada, nos deverão fornecer uma temperatura de transição de fase, da fase nemática para a fase isotrópica, menor do que aquela obtida na aproximação de Bragg-Williams (MFA).

3.3. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

Da mesma forma como fizemos nos capítulos anteriores, apresentamos nesta secção um sumário das funções termodinâmicas mais importantes. Como na aproximação de Bethe-Pierls uma certa correlação entre os spins está envolvida, o processo de cálculo das funções termodinâmicas é bastante exaustivo e por comodidade e economia de espaço nos limitamos a apresentar as formas finais, com a verificação de seus respectivos limites para a aproximação de Bragg-Williams (MFA) quando as correlações são completamente desprezadas.

As funções termodinâmicas pertinentes às ordens de longo e curto alcance, respectivamente associadas aos parâmetros χ ou η e τ , com seus respectivos limites na ausência de correlações já foram analisadas na secção 3.2.

A energia por spin, pode ser calculada através das equações 2.7, 3.33 e as descorrelações 3.45. Obtemos depois de alguns cálculos:

$$\frac{E}{N} = -\frac{\alpha\gamma\sqrt{\tau}}{8} \left[\frac{(\sqrt{\tau}+\chi)^2 e^{\alpha\beta\tau} - (\tau-\chi^2) e^{-\alpha\beta\tau}}{(\sqrt{\tau}+\chi) e^{\alpha\beta\tau} + (\sqrt{\tau}-\chi) e^{-\alpha\beta\tau}} - \frac{(\tau-\chi^2) e^{-\alpha\beta\tau} - (\sqrt{\tau}-\chi)^2 e^{\alpha\beta\tau}}{(\sqrt{\tau}+\chi) e^{-\alpha\beta\tau} + (\sqrt{\tau}-\chi) e^{\alpha\beta\tau}} \right] - \frac{\alpha\gamma\tau}{4} \quad (3.50)$$

É fácil verificar que 3.50 se reduz à eq. 2.25 da aproximação de Bragg-Williams quando $\sqrt{\tau} = \chi$.

Desde que a entropia por spin pode ser calculada como

$$\frac{S}{N} = -k \langle \ln P_s \rangle$$

com P_s dado pela eq. 3.29, a energia livre por spin nos é apresentada, após alguns cálculos em que as descorrelações 3.45 foram usados, na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} = & \frac{E}{N} + \frac{\gamma kT}{2\sqrt{\tau}} \left[(\sqrt{\tau} + \chi) \ln \{ (\sqrt{\tau} + \chi) e^{\alpha\beta\tau} + (\sqrt{\tau} - \chi) e^{-\alpha\beta\tau} \} \right. \\ & \left. + (\sqrt{\tau} - \chi) \ln \{ (\sqrt{\tau} + \chi) e^{-\alpha\beta\tau} + (\sqrt{\tau} - \chi) e^{+\alpha\beta\tau} \} \right] \\ & - kT \ln \sum_{s=-S}^{+S} \left[(\sqrt{\tau} + \chi) e^{\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_s} + (\sqrt{\tau} - \chi) e^{-\alpha\beta\sqrt{\tau}Q_s} \right]^\gamma \quad (3.51) \end{aligned}$$

com E/N dada por 3.50.

A forma na aproximação de Bragg-Williams quando $\sqrt{\tau} = \chi$ é efetuada na eq. 3.51 nos leva a

$$\left(\frac{F}{N}\right)_{BW} = \frac{\alpha\gamma\chi^2}{2} - kT \ln \sum_{s=-S}^{+S} e^{\alpha\beta\gamma\chi Q_s}$$

conforme 2.26.

Por fim, o calor específico por spin, dado por

$$\frac{C}{N} = \frac{d(E/N)}{dT} \quad (3.52)$$

sô pode ser completamente avaliado se conhecemos $\tau(T)$ e $\eta(T)$, e em consequência suas derivadas primeiras $\frac{d\tau}{dT}$ e $\frac{d\eta}{dT}$.

C O N C L U S Ã O

Foi proposto no CAP. II deste trabalho que procuraríamos desenvolver um modelo de rede de spins com interação quadrupolar do tipo Ising que simulasse a estrutura de um cristal líquido nemático. Introduzindo o Hamiltoniano $H_{ij} = -\alpha \left(\frac{3}{2} \frac{s_i^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{s_j^2}{S^2} - \frac{S(S+1)}{2S^2} \right)$ e usando a aproximação de Bragg-Williams, elaboramos uma teoria discreta para spin S qualquer, generalizando o modelo $S=1$ de Tareeva. Obtivemos para os valores $S=1, S=2, S=5$ o comportamento do parâmetro de ordem de longo alcance em função da temperatura, mostrando-se uma transição de fase de primeira ordem em temperaturas críticas específicas, e fazendo-se $S \rightarrow \infty$, de modo que o modelo discreto de variáveis de spin pudesse ser tratado como uma teoria de meios contínuos, chegamos aos mesmos resultados da teoria de Maier-Saupe dos nemáticos (CAP. I), desde que certas identificações fossem feitas.

Como a principal falha da aproximação de Bragg-Williams e da teoria de Maier-Saupe é desprezar as correlações entre spins, incluímos uma teoria, chamada a aproximação de Bethe-Pierls, que leva em conta os efeitos da ordem de curto alcance na rede de spins (CAP. III). Elaboramos esta teoria a partir de uma descrição válida para sistemas ferromagnéticos de spin $S=1/2$, somente que, estendida, em nosso caso, para um spin S qualquer. Os resultados não foram avaliados numericamente por falta de tempo, mas verificou-se que nos limites de altas temperaturas e ausência de correlações, os resultados da aproximação de Bragg-Williams e da teoria de Maier-Saupe, quando $S \rightarrow \infty$, são reproduzidos. Espera-se

que ao serem efetuados os devidos cálculos, melhores resultados do que aqueles obtidos nas aproximações que excluem as correlações sejam obtidos.

Embora tivéssemos como objetivo neste trabalho aplicar o modelo de rede de spins com interação Ising aos cristais líquidos nemáticos, notamos que na elaboração dos cálculos, a estrutura da teoria não depende criticamente do Hamiltoniano, pois, por exemplo, a dedução da função de partição na aproximação de Bragg-Williams (eq. 2.14) ou a dedução da equação $\frac{Z_S}{Z_0} = \frac{A_S}{A_0}$ na aproximação de Bethe-Pierls foram efetuadas sem considerar especificamente a forma do Hamiltoniano. Esta generalidade vai permitir que as teorias aqui elaboradas possam ser aplicadas à outras estruturas, seja no próprio Magnetismo, na ferroeletricidade, teoria de ligas, etc..., descritas por Hamiltonianos específicos.

R E F E R Ê N C I A S

01. MAIER, W. and SAUPE, A., Z. Natur forschg. 149 882 (1959) and 159 287 (1960).
02. ISING, E., Z. Phys., 31, 253 (1925).
03. LIN LEI, Phys. Rev. Let., 43 n° 21 1604 (1979).
04. TAREEVA, E.E., Soviet. Phys. Dk 1. 22 256 (1977).
05. LAJZEROWICZ, J., Phys. Rev. A, 11 2079 (1975).
06. HUANG, K., Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, Inc., (1963).
07. FRIEDEL, G., "Les états Mésomorphes de la Matière", Ann. de Physique, Vol. 18, p. 273 (1922).
08. BOCCARA, N. Ann. Phys. 76, 72 (1973).
09. WOJTOWICZ, P.J., "Introduction to the Molecular Theory of Nematic Liquid Crystals", RCA Rev., Vol. 35, n° 1, pag. 105 (1974).
10. BRAGG, W.L. and WILLIAMS, E.I., Proc. R. Soc. A 145 699 (1934).
11. SPIGEL, M.R., Mathematical Hand Book, McGraw-Hill Book Company, (1968).