

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Cálculos para o comportamento nemático biaxial
na presença de campo externo

Francisco Oliva de Oliveira

Orientador:

Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo, como requisito par-
cial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas - Orientador (IFUSP)

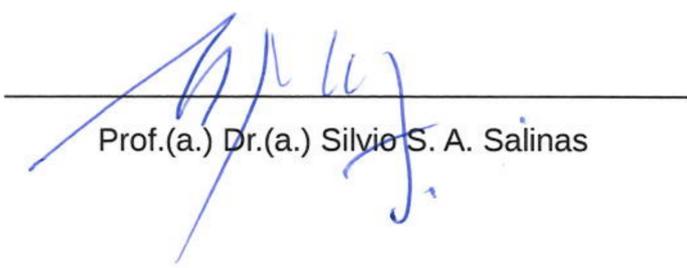
Prof. Dr. André de Pinho Vieira (IFUSP)

Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Danilo Barbosa Liarte (IFT - UNESP/ICTP-SAIJR)

Prof. Dr. Roberto Fernandes Silva Andrade (IF - UFBA)

São Paulo
2024



Prof.(a.) Dr.(a.) Silvio S. A. Salinas

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

Oliveira, Francisco Oliva de

Cálculos para o comportamento nemático biaxial na presença de campo externo. São Paulo, 2024.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Depto. de Física Geral.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Mecânica estatística clássica; 2. Mudança de fase; 3. Cristais líquidos; 4. Fluídos complexos.

USP/IF/SBI-015/2024

University of São Paulo
Physics Institute

Calculations for the biaxial nematic behaviour in
the presence of an external field

Francisco Oliva de Oliveira

Supervisor:

Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas

Thesis submitted to the Physics Institute of the
University of São Paulo in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Doctor of Science

Examining Committee:

Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas - Orientador (IFUSP)

Prof. Dr. André de Pinho Vieira (IFUSP)

Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Danilo Barbosa Liarte (IFT - UNESP/ICTP-SAIJR)

Prof. Dr. Roberto Fernandes Silva Andrade (IF - UFBA)

São Paulo
2024

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço às grandes amizades que encontrei no Instituto de Física Gleb Wataghin na UNICAMP, no Instituto de Física da USP e do Instituto de Física Teórica (IFT) da UNESP, e que nunca deixaram de me apoiar e motivar; ao Prof. Silvio R. A. Salinas, pela sua orientação, paciência e bom humor ao longo destes anos; à minha família, especialmente minha mãe, pelo apoio incondicional. À Dra. Camilla dos Santos Silva, pela amizade e companheirismo ao longo dessa jornada. Este trabalho foi realizado com o auxílio financeiro do CNPq e do INCT-FCx (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Fluidos Complexos).

Resumo

A partir da versão discretizada do modelo de Sonnet-Virga-Durand, denominado MSZ6, introduzimos uma interação diamagnética entre moléculas nematogênicas biaxiais e um campo externo através dos tensores moleculares. Essa interação é completamente geral, e pode descrever anisotropias diamagnéticas independentes da forma da interação intermolecular. Obtivemos as equações de estado e energia livre para esse modelo generalizado tanto em aproximação de campo molecular, ou “modelo totalmente conectado”, quanto em aproximação de pares, utilizando um formalismo que denominamos “método Bayesiano”. Mostramos que, para o modelo a campo externo nulo, a aproximação de pares utilizando esse método é totalmente equivalente à implementação da aproximação de pares através de campos efetivos. O método Bayesiano produz resultados confiáveis, mas requer um parâmetro de ordem extra. No entanto, sua interpretação em termos de probabilidades de estado é mais direta do que os campos efetivos, e ele nos permite obter facilmente a energia livre do sistema utilizando o método de Gujrati. Através da aproximação de campo molecular, produzimos diagramas de fase para dois casos particulares do modelo MSZ6: o modelo de média geométrica e o modelo desacoplado, cada um sujeito a dois tipos de interação com o campo externo generalizado, correspondentes a duas anisotropias diamagnéticas específicas. Mapeamos as topologias possíveis para os diagramas de fase em cada caso, e validamos os resultados através da aproximação de pares implementada através do método Bayesiano. Os diagramas obtidos podem possuir pontos críticos, tricríticos, pontos críticos terminais, e fases uniaxiais e biaxiais, inclusive uma fase nemática uniaxial não descrita previamente. Além disso, obtivemos o diagrama de fases para o modelo de Maier-Saupe discretizado, ou MSZ3, na presença de campo externo em aproximação de pares, e observamos a dependência do campo crítico, temperatura crítica e parâmetro de ordem crítico em função do número de coordenação z . O campo crítico obtido para $z = 3$ é consideravelmente mais fraco, correspondendo a aproximadamente 18% do valor de campo crítico obtido em aproximação de campo molecular.

Palavras-chave: cristais líquidos; modelos na rede; fases nemáticas biaxiais; campo externo aplicado; aproximação de pares

Abstract

Starting from a discretized version of the Sonnet-Virga-Durand model, referred as MSZ6, we introduce a general diamagnetic interaction between intrinsically biaxial nematogenic molecules and an external applied field, through the molecular tensors. This is a completely general interaction, and can describe diamagnetic anisotropies independent of the intermolecular interaction. We obtained the free energy and equations of state for this generalized model, at the molecular-field approximation level, as well as in the pair-approximation level, in this case through a method which we denominated “Bayesian method”. We show that, in the absence of external fields, this implementation of the pair approximation is equivalent to the usual implementation using effective fields. The Bayesian method produces reliable results, but requires an extra order parameter. Nevertheless, the use of probabilities of state is more directly interpretable than effective fields, and it allows us to easily obtain the free energy for the system through the Gujrati method. Using the molecular-field approximation, we obtained phase diagrams for two particular cases of the MSZ6 model: the geometric-mean model and the uncoupled model, each one subject to two kinds of interaction with an external field, corresponding to two specific diamagnetic anisotropies. We mapped the possible topologies for the phase diagrams in each case, and validated the results using the pair approximation implemented through the Bayesian method. The phase diagrams can possess critical points, tricritical points, critical endpoints, and uniaxial and biaxial phases, including a uniaxial nematic phase not previously described. Beyond that, we have obtained the phase diagram for the discretized Maier-Saupe model, or MSZ3, in the presence of an external field, in the pair approximation, and observed the dependency of the critical field, the critical temperature and critical order parameter on the coordination number z . The critical field obtained for $z = 3$ is considerably weaker, corresponding to approximately 18% of the intensity of the critical field obtained through the molecular-field approximation.

Keywords: liquid crystals; lattice models; biaxial nematic phases; applied external field; pair approximations

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
1 Introdução	1
1.1 Fases termotrópicas	2
1.2 Primeiros modelos	3
1.3 Modelo de Straley	9
2 Formalismo de Sonnet, Virga e Durand	13
2.1 Campo externo aplicado	18
2.1.1 Caso uniaxial	18
2.1.2 Caso biaxial	21
2.2 Discretização de Zwanzig	23
3 Aproximação de campo molecular	27
3.1 Modelo MSZ6 desacoplado	28
3.2 Modelo MSZ6 em aproximação de média geométrica	32
3.3 Modelo MSZ6 completo	34
4 Aproximação de pares	39
4.1 Modelo MSZ3	44
4.1.1 Campos efetivos	46
4.1.2 Método Bayesiano	48
4.1.3 Energia livre	52
4.2 Modelo MSZ6	56
4.2.1 Campos efetivos	57
4.2.2 Probabilidades de estado	60
4.2.3 Parâmetros de ordem	61

4.3	Comparação entre os métodos	63
5	Diagramas de fase	67
5.1	Modelo de média geométrica em aproximação de campo molecular com $\alpha \neq 0, \zeta = 0$	68
5.2	Modelo de média geométrica em aproximação de campo molecular com $\alpha = 0, \zeta \neq 0$	72
5.3	Modelo desacoplado a campo nulo em aproximação de campo molecular	75
5.4	Modelo desacoplado em aproximação de campo molecular com $\alpha \neq 0,$ $\zeta = 0$	80
5.5	Modelo desacoplado em aproximação de campo molecular com $\alpha = 0,$ $\zeta \neq 0$	87
5.6	Modelo MSZ3 com campo externo aplicado em aproximação de pares	89
5.7	Modelo de média geométrica em aproximação de pares a campo ex- terno nulo	92
6	Conclusões	97
	Bibliografia	99

Capítulo 1

Introdução

Cristais líquidos são fases da matéria que possuem propriedades dependentes da orientação espacial. Apresentam, portanto, quebra de simetria orientacional, porém sem uma quebra de simetria translacional associada, ou seja, sem ordem translacional de longo alcance. Substâncias com esse tipo de comportamento intermediário entre sólidos e líquidos, ou comportamento *mesomórfico*, já eram conhecidas desde o final do século XIX. Em 1888, o botânico Friedrich Reinitzer observou que alguns derivados do colesterol apresentavam dois pontos de fusão. Ao invés de observar a sequência esperada de fases, sólida-líquida, observou que, entre a fase sólida e a fase líquida transparente, havia uma fase líquida com aparência leitosa que, a uma temperatura específica, dava lugar à fase transparente. Essa temperatura foi e ainda é frequentemente denominada *clearing point*. Pouco depois, em 1889, O. Lehmann publica o trabalho nomeado “Sobre cristais que fluem” [1], discutindo suas observações dessa nova fase da matéria sob o microscópio, e cunhando o termo “cristais líquidos”.

Uma fase líquida habitual é macroscopicamente isotrópica: suas propriedades físicas não dependem da orientação em que são medidas. A fase mesomórfica observada nesses experimentos era quase idêntica à fase líquida, possuindo módulo de cisalhamento nulo e, portanto, nenhuma quebra da simetria contínua de translação [2], mas possuindo um eixo óptico preferencial: um feixe de luz cruzando esse meio possuía velocidades de propagação diferentes paralela e perpendicularmente a esse eixo. Esta diferença gera diversos efeitos ópticos que podem ser observados através de um polarizador. Essa nova fase da matéria foi designada *nemática*, do grego *nema*, “fio”, por conta da aparência filamentar provocada por defeitos no alinhamento da mesofase. O eixo preferencial, que quebra a simetria rotacional, é denominado *director nemático* e, por apresentar apenas um eixo de quebra de simetria de rotação, a fase é descrita como “nemática uniaxial”. Além de, em primeiro lugar, essas fases serem reconhecidas pelo caráter anisotrópico do espalhamento óptico, fases líquido-

crystalinas possuem uma gama de grandezas físicas com dependência espacial.

Até cerca de 1935, foram isoladas e sintetizadas diversas substâncias que apresentavam esse tipo de comportamento, incluindo misturas de detergentes, e o vírus do mosaico do tabaco. O entendimento dos efeitos ópticos associados a essas fases também foi aprofundado mas, durante muito tempo, o interesse nesses fenômenos foi considerado muito mais uma curiosidade científica do que algo útil ou relevante. Mais informações sobre esse período podem ser encontradas na ref. [3], uma coletânea comentada de trabalhos históricos cobrindo o vasto período entre 1888 e 1978. Novas tecnologias, como a ressonância magnética nuclear, ajudaram a medir o grau de anisotropia dessas fases e caracterizá-las em diferentes grupos mas, por muito tempo, a descrição fenomenológica e estatística desses materiais partiu mais do ponto de vista da pesquisa científica básica do que de uma possível aplicação tecnológica. Isso certamente iria mudar no final do século XX e, atualmente, dada a importância e onipresença da tecnologia de cristais líquidos em equipamentos como televisões LCD (liquid crystal display) e na modulação de dados enviados por fibra ótica, é seguro dizer que o estudo de mesofases é de grande interesse para ambas a pesquisa básica em fenômenos coletivos e aplicações tecnológicas.

1.1 Fases termotrópicas

Podemos subdividir fases nemáticas em duas categorias gerais: *termotrópicas* e *liotrópicas*. A origem das fases liotrópicas é a interação entre agregados moleculares formados por misturas de substâncias. Nestes agregados, interações anfifílicas, ou seja, mediadoras entre interações hidrofóbicas e hidrofílicas, provocam a formação de micelas que segregam as partes hidrofóbicas e hidrofílicas. Um aglomerado de bolhas de sabão é uma boa maneira simplificada de visualizar este fenômeno. A interação entre essas micelas (as bolhas) provoca os efeitos de eixo óptico típicos dessas fases mesogênicas. O que controla as transições, neste caso, são as concentrações relativas dessas substâncias que, por sua vez, afetam a distribuição de formatos das micelas e a interação entre elas. O estudo de mesofases liotrópicas é, também, extremamente ativo mas, neste trabalho, trabalharemos explicitamente com as fases termotrópicas. Estas, por sua vez, são formadas por substâncias puras, e a interação eletrostática entre moléculas é unicamente responsável pelo ordenamento. O principal parâmetro controlador das transições de fase, neste caso, é a temperatura.

As fases nemáticas termotrópicas podem ser geradas por dois grupos opostos de formatos moleculares. De um lado, moléculas aproximadamente cilíndricas, ou seja, com uma de suas dimensões muito maior do que as outras duas, dão origem a fases calamíticas, ou nemáticas uniaxiais positivas, N_U^+ . Essas são, frequentemente,

moléculas com cadeias alifáticas de tamanho médio, frequentemente comparadas a bastões. O exemplo canônico mais amplamente estudado é o p-Azoxianisol [4].

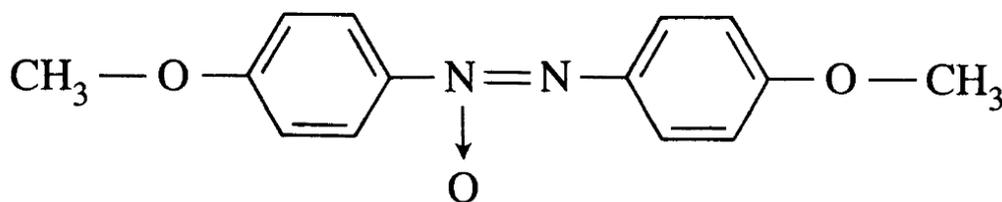


Figura 1.1: Estrutura molecular da p-Azoxianisol [4]. Claramente, uma das dimensões da molécula é muito maior que as outras. Os anéis de benzeno são praticamente coplanares, o que será importante quando considerarmos fases biaxiais, com quebra de simetria rotacional em mais de um eixo óptico.

Por outro lado, moléculas com uma das dimensões moleculares muito *menor* do que as outras tendem a dar origem a uma fase discótica, ou nemática uniaxial negativa, N_U^- . Moléculas derivadas do colesterol, planares e possuindo anéis carbônicos rígidos, se encaixam na classe de moléculas discóticas.

1.2 Primeiros modelos

Apesar do acúmulo de literatura experimental descrevendo diversas fases e fenômenos relacionados a mesofases desde o final do século XIX, o mecanismo físico através do qual era provocado o ordenamento orientacional permaneceu desconhecido até praticamente a metade do século XX. Alguns modelos iniciais baseados na interação entre dipolos elétricos falharam em prever a transição de primeira ordem observada, e a síntese de moléculas que apresentavam mesofases mesmo sem a presença de um dipolo permanente sugeriu que este não era o caminho correto.

Em 1949, Onsager propôs um modelo onde o ordenamento era provocado puramente por efeitos de volume excluído. Partindo da repulsão eletrostática do tipo estérica entre partículas coloidais, procurou explicar o ordenamento nemático através de um cálculo propriamente mecânico-estatístico. Especificamente, obteve correções orientacionais, dependentes de forma, para uma expansão do virial. O cálculo dessas correções e das consequências para as propriedades termodinâmicas de um sistema desse tipo, feito a partir de primeiros princípios, é bastante sofisticado e exige uma quantidade considerável de aproximações. Interações de repulsão estérica, ou de caroço duro, sofrem com a divergência do potencial de interação a curtas distâncias, dificultando a realização de médias estatísticas de maneira apropriada. Além disso,

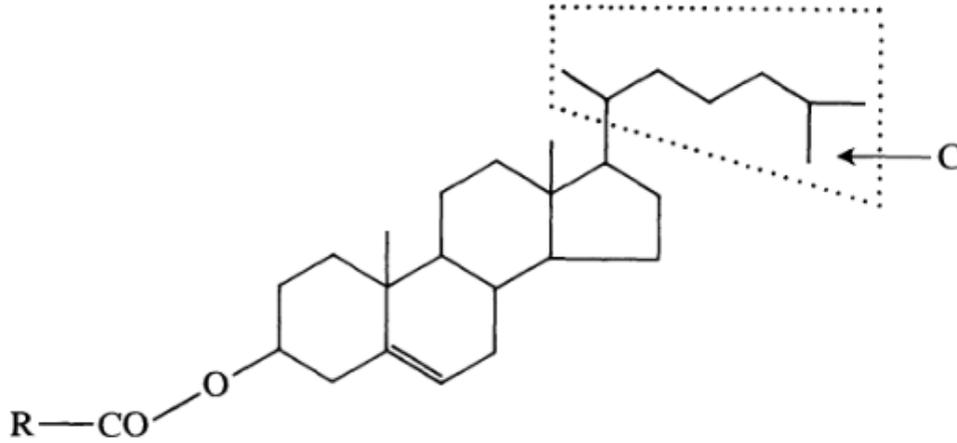


Figura 1.2: Estrutura molecular de um éster colestérico [4]. A presença de múltiplas estruturas cíclicas (mas não aromáticas) confere rigidez ao sistema, que dá origem a fases discóticas, embora não sejam moléculas completamente planares. A letra **R** indica possíveis radicais ligados à parte colestérica, e a letra **C** denota uma região de cadeias saturadas que, diferentemente da parte cíclica, possui flexibilidade. Os ésteres colestéricos são moléculas quirais, podendo dar origem a fases com quebra espontânea de simetria quiral denominadas, não surpreendentemente, “fases colestéricas”.

esse formalismo do tipo coloidal corresponde a fases liotrópicas, e não termotrópicas: a variável que controla as transições de fases é a concentração do coloide em solução, e não a temperatura. Onsager conclui que, de fato, mesmo concentrações relativamente baixas de coloides fortemente anisotrópicos em solução desestabilizam a fase isotrópica em relação a uma fase nemática, mas esse modelo não é capaz de responder se essa fase nemática é de fato estável:

(...) We shall investigate the possibility that a solution of rod-shaped particles may form a nematic liquid crystal in which the distribution of orientations of the particles is anisotropic, while the distribution of the particles in space is homogeneous, and does not exhibit the periodic variation of density which characterizes solid crystals (periodicity in three dimensions) and smectic liquid crystals (periodicity in one dimension). We shall show that the concentration of particles need not be so very large (in terms of actual volume occupied) before the isotropic solution becomes unstable, relative to an anisotropic phase of the nematic type. Whether the latter will be stable, relative to other types of anisotropic

phases, is a question which involves much more difficult computations, and we shall not try to settle it. [5] (...)

Seguro afirmar que, se Onsager considera este tipo de cálculo “muito mais difícil”, devemos levá-lo extremamente a sério. No entanto, antes disso, em 1942, Zwetkoff já havia proposto [6] um parâmetro de ordem para cristais líquidos nemáticos que se tornaria muito popular,

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}, \quad (1.1)$$

onde θ representa o ângulo entre o eixo molecular de simetria e o diretor nemático macroscópico. A média é uma média de *ensemble* sobre todas as moléculas do sistema. A partir de 1958, Maier e Saupe propõem [7–9] um modelo muito mais matematicamente tratável do que o de Onsager, visando obter uma comparação mais direta com dados experimentais da transição de primeira ordem nemática-isotrópica. Utilizando uma formulação de campo molecular, semelhante à maneira como Pierre Weiss tratou o ferromagnetismo, Maier e Saupe optam por ignorar as interações repulsivas e realizam uma expansão de multipolo para as interações do tipo dispersivas coulombianas, que são atrativas. Partindo de moléculas possuindo um eixo molecular preferencial, algumas hipóteses¹ são explicitamente declaradas [8]:

1. Para as interações intermoleculares, apenas as forças puramente dispersivas são consideradas (elementos perturbativos de segunda ordem de interações coulombianas). É presumido, portanto, que as interações entre dipolos elétricos permanentes (e momentos permanentes de ordem mais alta) são de importância apenas para o arranjo dos centros de massa e conteúdo energético da distribuição de eixos isotrópica, enquanto que, para a ordem nemática, não possuem papel significativo;
2. Apenas o elemento dipolo-dipolo das forças dispersivas é considerado, pois os elementos de ordem mais alta (dipolo-quadrupolo, etc.) provavelmente não exercem influência considerável na ordem nemática;
3. A influência de forças repulsivas (o “formato molecular”) é inicialmente ignorado;

¹Tradução do autor a partir do original em alemão. Embora exista uma tradução de [7] no capítulo C3 de [3], este trabalho é uma *letter* extremamente curta e direta ao ponto. Por outro lado, os trabalhos onde as hipóteses são claramente postuladas e os cálculos realizados explicitamente, refs. [8, 9], não possuem tradução do alemão ou, se possuem, não são tão facilmente encontráveis.

4. Só moléculas no estado fundamental são consideradas. A partir desse estado, é realizada uma expansão perturbativa para obter a energia da interação dispersiva.

Parafrazeando o texto original a fim de torná-lo mais compreensível: partindo de um estado fundamental $|\psi_0\rangle$, é realizada uma expansão multipolar perturbativa, propriamente quântica, da interação coulombiana entre duas moléculas, a partir da qual é obtido um parâmetro de ordem,

$$S = 1 - \frac{3}{2} \langle \text{sen}^2 \theta \rangle , \quad (1.2)$$

e uma energia orientacional da interação dispersiva,

$$U = AS \left(1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta_\ell \right) = A \left(1 - \frac{3}{2} \langle \text{sen}^2 \theta \rangle \right) \left(1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta_\ell \right) , \quad (1.3)$$

com A representando a escala de energia e ℓ um índice molecular. Essa escala de energia A inclui uma média sobre as orientações do vetor r_{12} que liga os centros de massa de duas moléculas: a interação obtida considera apenas orientação relativa, e não a *posição* relativa. A definição do parâmetro de ordem é, com algum rearranjo, idêntica à de Zwetkoff mas, agora, derivada apropriadamente de um cálculo perturbativo quântico. O parâmetro de ordem é obtido de forma autoconsistente através da equação integral de estado

$$\langle \text{sen}^2 \theta_\ell \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \text{sen}^3 \theta_\ell \exp(-U/k_B T) d\theta_\ell}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \text{sen} \theta_\ell \exp(-U/k_B T) d\theta_\ell} , \quad (1.4)$$

junto à condição de equilíbrio $\langle \text{sen}^2 \theta_\ell \rangle = \text{sen}^2 \theta$. Como S depende diretamente de $\langle \text{sen}^2 \theta_\ell \rangle$, a equação de estado define S . Pela precariedade do poder computacional à época, foi utilizada uma representação aproximada das integrais, que pode ser integrada analiticamente para se obter uma equação transcendental algébrica mais fácil de se resolver numericamente.

Atualmente, a notação predominante é a proposta por Zwetkoff, em termos de $\cos^2 \theta$, e não $\text{sen}^2 \theta$. O parâmetro de ordem S é dado pelo segundo polinômio de Legendre para $\cos \theta$, $P_2(\cos \theta)$, que corresponde ao termo de quadrupolo de uma expansão de multipolo. O modelo de Maier-Saupe prevê uma transição de primeira ordem entre um estado orientacionalmente ordenado e um estado isotrópico, e os resultados são razoavelmente próximos dos obtidos para a anisotropia orientacional através de medidas de susceptibilidade diamagnética, índice de refração para diferentes comprimentos de onda e absorção no infravermelho e ultravioleta [7–9].

Uma maneira concisa de expressarmos a energia de interação é na forma

$$U(\cos \theta) = u_2 \langle P_2 \rangle P_2(\cos \theta) = u_2 \langle S \rangle S. \quad (1.5)$$

Aqui, $\langle P_2 \rangle$ é a média de *ensemble* de $P_2(\cos \theta)$. Vemos que a teoria contém apenas um parâmetro livre, u_2 , que corresponde a uma média da parte posicional da interação isotrópica, assim como uma combinação de outros parâmetros de interação anisotrópicos. Este modelo foi posteriormente ampliado para uma expansão de multipolo mais geral, incluindo o próximo termo $P_4(\cos \theta)$ na interação, com sucesso moderado [10].

O modelo de Maier-Saupe proporcionou o primeiro cálculo físico-estatístico, usando um modelo microscópico, realmente bem-sucedido para a descrição de fases nemáticas. É um modelo puramente atrativo, extremamente simplificado do ponto de vista das interações moleculares reais mas, por conter apenas um parâmetro livre, de considerável poder preditivo. Embora as previsões quantitativas do modelo não sejam *totalmente* compatíveis com os resultados experimentais, elas são muito melhores do que as previsões obtidas por outros modelos, como o de Onsager, por exemplo. Dessa forma, a abordagem de Maier-Saupe se tornou paradigmática na área de modelagem de cristais líquidos. Uma descrição mais completa, técnica e estendida do procedimento pode ser encontrada em [10] e, em menor grau, em [11]; a ref. [3] cobre praticamente um século de trabalhos históricos, entre 1888 e 1980, e contém traduções de alguns artigos mais antigos e de difícil acesso.

É interessante comparar a abordagem de Maier-Saupe com a de Onsager: uma se vale de interações dispersivas de longo alcance, através da aplicação do campo molecular, ou campo médio, enquanto a segunda utiliza apenas interações repulsivas de curto alcance, do tipo estérico. A princípio, faz sentido que as forças intermoleculares relevantes fossem repulsivas, anisotrópicas, do tipo estérico, por conta da presumida fraca intensidade e alcance das interações quadrupolares. No entanto, o sucesso da teoria de Maier-Saupe aponta para algum mecanismo que justifica a introdução desse tipo de interação atrativa. Uma das hipóteses [12] para esse sucesso é a formação de aglomerados localmente ordenados através da interação repulsiva que, por sua vez, possuem uma interação atrativa fraca mas de longa distância entre si. Neste sentido, podemos traçar um paralelo entre o caso liotrópico, onde os aglomerados que interagem fracamente a longas distâncias são as micelas. Isso também ofereceria explicação para algumas das incompatibilidades qualitativas do modelo com os experimentos: a persistência desse ordenamento local mesmo na fase macroscopicamente isotrópica faria com que a entalpia de transição observada fosse menor do que a prevista.

Neste trabalho, realizaremos alguns cálculos para além da aproximação de campo molecular padrão, através de uma aproximação de pares. A principal motivação para isto é a preservação de alguma correlação, mesmo na fase desordenada, numa tentativa de reproduzir mais fielmente o comportamento do sistema e reduzir a presença

de artefatos introduzidos pela ausência de flutuações na aproximação de campo molecular. Sabemos que isto não é suficiente para alterar o comportamento crítico do sistema, que segue sendo clássico (como em campo médio), mas pode nos dar alguma informação quantitativa complementar. A implementação da aproximação de pares na rede de Bethe para modelos nemáticos com discretização de estados orientacionais já foi realizada para misturas binárias de objetos uniaxiais de diferentes formas [13] – discos e cilindros – mas não para objetos intrinsecamente biaxiais, como faremos aqui, e também não na presença de campo externo aplicado. Além disso, esse último trabalho, ref. [13], não encontrou fases biaxiais estáveis para a mistura binária.

Pouco após os trabalhos bem-sucedidos de Maier e Saupe, Alben e Freiser notaram que moléculas reais não possuem simetria uniaxial mas sim, no mínimo, simetria biaxial. Com isso, e utilizando argumentos de simetria e expansões fenomenológicas para a energia livre, ao estilo de Landau, mostraram que deveria haver uma sucessão de transições isotrópica-uniaxial-biaxial, e que deveria também haver um ponto de Landau, onde há uma transição contínua e direta entre a fase biaxial e a isotrópica [11, 14, 15]. Na próxima seção, vamos comentar brevemente o modelo mais completo de interação proposto por Straley, que segue sendo a base para o formalismo de Sonnet, Virga e Durand (SVD) que utilizaremos de fato neste trabalho.

Finalmente, é impossível não mencionar o trabalho de Pierre-Gilles de Gennes que, em 1974, publica a primeira edição do livro “The Physics of Liquid Crystals” [16]. Podemos considerar essa obra o marco final desta era que intitulamos, como este capítulo, “primeiros modelos”. Neste trabalho, de Gennes adota um parâmetro de ordem tensorial \mathbf{Q} , que possui uma relação mais profunda com as simetrias orientacionais das fases líquido-cristalinas, e que será a base do formalismo desenvolvido por Sonnet, Virga e Durand, que utilizaremos neste trabalho. No livro de de Gennes, são discutidas propriedades elásticas, hidrostáticas, hidrodinâmicas, arranjos experimentais diversos, fases nemáticas, esmétricas, colunares e colestéricas. A abordagem fenomenológica, ao estilo de Landau (origem da expressão “teoria de Landau-de Gennes dos cristais líquidos”), é proeminente, assim como a caracterização experimental de fases, de seus defeitos e efeitos de superfície. A ênfase é, claramente, em uma descrição contínua. Por outro lado, a mecânica estatística microscópica das interações é discutida muito brevemente, e interações termotrópicas intrinsecamente biaxiais são quase ausentes, tanto da edição original, quanto da edição revisada e expandida de 1995 [4]. É um livro absolutamente indispensável mas, para uma visão um pouco mais moderna e atualizada do tópico, pode ser muito bem pareado com outro livro, “Biaxial Nematic Liquid Crystals”, publicado por Luckhurst em 2015 [17].

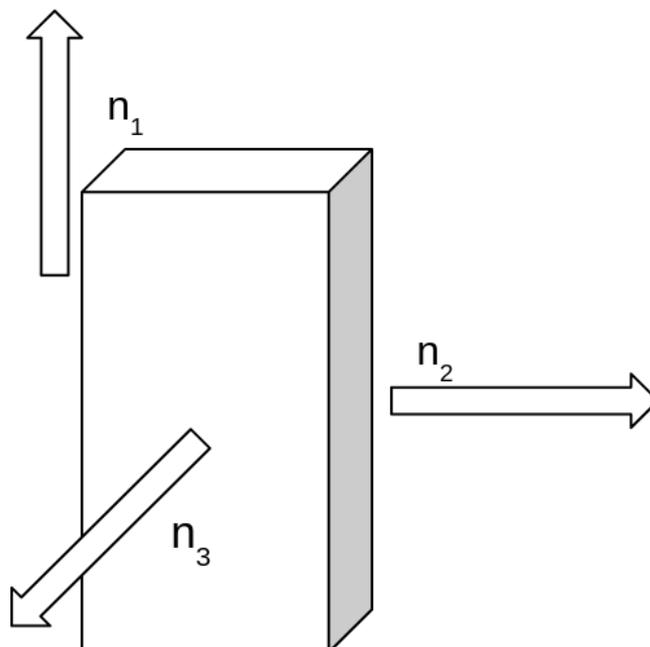


Figura 1.3: Representação de um cuboide de simetria D_{2h} , com eixos principais dados por $\hat{n}_1, \hat{n}_2, \hat{n}_3$.

1.3 Modelo de Straley

Os trabalhos de Alben e Freiser sugeriram a possibilidade de uma mesofase biaxial, além da fase nemática uniaxial já conhecida. No entanto, diferente do modelo de Maier-Saupe, baseado em uma simplificação da interação microscópica, suas pressuposições eram estritamente fenomenológicas: é justo afirmar que o primeiro trabalho é uma *aproximação fenomenológica* ao estilo de Landau-de Gennes, enquanto o segundo é uma aproximação de *campo molecular* a partir uma *interação microscópica*. Pouco depois da publicação destes resultados fenomenológicos, Straley propôs um modelo microscópico de interação entre duas moléculas nematogênicas muito mais geral que o de Maier-Saupe [18]. Vamos começar com dois sistemas de coordenadas ortonormais que descrevem o estado orientacional de cada molécula, um formado pelos versores $\hat{n}_1, \hat{n}_2, \hat{n}_3$ e outro por $\hat{n}'_1, \hat{n}'_2, \hat{n}'_3$. O momento de dipolo é irrelevante: estamos interessados apenas na direção dos vetores, e não no sentido. Queremos, portanto, uma interação quadrática em relação aos cossenos diretores e simétrica por inversão dos eixos do sistema de coordenadas. Além disso, a forma da interação deve ser simétrica por permutação de partículas. Até ordem quadrática, podemos expressar a interação mais geral entre os versores de cada molécula, satisfazendo os

requerimentos anteriores, como²

$$V = \alpha + \frac{\beta}{2} \left[3(\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}'_1)^2 - 1 \right] + 2\gamma \left[(\hat{\mathbf{n}}_3 \cdot \hat{\mathbf{n}}'_3)^2 - (\hat{\mathbf{n}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}'_2)^2 \right] + \frac{\delta}{2} \left[(\hat{\mathbf{n}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}'_2)^2 + (\hat{\mathbf{n}}_3 \cdot \hat{\mathbf{n}}'_3)^2 - (\hat{\mathbf{n}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}'_3)^2 - (\hat{\mathbf{n}}_3 \cdot \hat{\mathbf{n}}'_2)^2 \right]. \quad (1.6)$$

Também podemos escrever essa interação utilizando o conjunto de ângulos de Euler ψ, θ, ϕ , que transforma um sistema de coordenadas no outro através de rotações. A princípio, essa interação se aplica a moléculas de qualquer simetria. Vamos impor mais uma condição, desta vez para as moléculas. Trabalharemos com moléculas que possuem simetria D_{2h} , ou seja, cubóides: paralelepípedos cujas faces são retângulos. A figura 1.3 é exemplo de molécula cubóide, possuindo simetria D_{2h} , e seus eixos principais. Com isso, precisamos que qualquer função de distribuição ou parâmetros de ordem sejam invariantes em relação a esse grupo de transformações. Explicitamente, em função dos ângulos de Euler, escrevemos

$$\begin{aligned} \psi &\rightarrow \psi + \pi, \\ \phi &\rightarrow \phi + \pi, \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta, \quad \phi \rightarrow \pi - \phi, \quad \psi \rightarrow -\psi. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Com essas condições de simetria, podemos mostrar que é possível obter uma base consistindo de nove funções trigonométricas. Quatro dessas serão definidas como nossos parâmetros de ordem, e Straley argumenta que as outras cinco podem ser ignoradas com uma escolha adequada de eixos para os sistemas de coordenadas. Temos, então,

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}, \\ F_2 &= \sin^2 \theta \cos 2\phi, \\ F_3 &= \sin^2 \theta \cos 2\psi, \\ F_4 &= \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \cos 2\phi \cos 2\psi - \cos \theta \sin 2\phi \sin 2\psi. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Em termos dessa base de funções, podemos reescrever a interação microscópica entre os eixos principais $\{\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{n}}_2, \hat{\mathbf{n}}_3\}$ e $\{\hat{\mathbf{n}}'_1, \hat{\mathbf{n}}'_2\}$, como

$$V = \alpha + \beta F_1(\theta) + \gamma [F_2(\theta, \phi) + F_3(\theta, \psi)] + \delta F_4(\phi, \theta, \psi). \quad (1.9)$$

²Notamos, aqui, que β corresponde a um parâmetro de interação, não à temperatura inversa, e que α não tem relação com a variável que utilizaremos, mais à frente, para designar um campo externo aplicado. A notação na área dos cristais líquidos é profusamente variada, merecendo até uma publicação apenas para listar seus polimorfismos e equivalências entre dezenas de definições distintas para os parâmetros de ordem [19]. A notação original de Straley foi mantida para evitar confusões maiores ainda.

Os parâmetros de ordem são dados por³

$$S = \langle F_1 \rangle, \quad T = \langle F_2 \rangle, \quad U = \langle F_3 \rangle, \quad V = \langle F_4 \rangle. \quad (1.10)$$

Claramente, S corresponde ao parâmetro de ordem de Maier-Saupe. O próximo passo possui um paralelo com o que faremos posteriormente, discretizando os estados orientacionais. O modelo de Straley é um modelo de estados contínuos, onde os ângulos de Euler podem tomar qualquer valor real, mas que utiliza um esquema de discretização para relacionar fisicamente as dimensões de uma molécula possuindo simetria D_{2h} aos parâmetros da interação. Curiosamente, esse esquema é reminescente do modelo de Onsager. Dadas duas moléculas cubóides, de dimensões L, B, W , são consideradas seis orientações relativas: uma onde seus sistemas de coordenadas coincidem e as outras obtidas através das permutações dos eixos do sistema de coordenadas de uma delas. A energia de interação para cada estado é obtida considerando o volume excluído entre elas, para cada orientação, como sendo equivalente ao custo energético orientacional. Disso, decorrem relações entre os parâmetros de interação e as dimensões físicas das moléculas, que são exatas nos casos em que os eixos dos dois sistemas de coordenadas são paralelos, e que fornecem uma interpolação aproximada nos outros casos:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2(L+W)(W+B)(B+L) + 8LBW}{3}, \\ \beta &= \frac{-2B(W^2 + L^2) - 2W(L^2 + B^2) + L(W^2 + B^2) + 8LBW}{3}, \\ \gamma &= \frac{(L^2 - BW)(B - W)}{2}, \\ \delta &= -L(W - B)^2. \end{aligned} \quad (1.11)$$

O termo α apenas redefine o zero de energia do sistema, e podemos ignorá-lo. Temos, então, três dimensões físicas e três parâmetros de interação. O limite $L \gg B \approx W$ corresponde a uma molécula longa, de seção transversal aproximadamente quadrada, que reproduz aproximadamente o caso de moléculas cilíndricas: é o caso calamítico. Por outro lado, o caso $L \approx B \gg W$ descreve uma molécula com formato de placa, de espessura muito menor que os lados: corresponde, aproximadamente, ao caso discótico. A campo nulo, as fases uniaxiais calamítica, ou positiva, N_U^+ , e discótica, ou negativa, N_U^- , estão conectadas por uma relação de simetria. Os parâmetros

³Como mencionado anteriormente, essa notação é a originalmente utilizada por Straley. Podemos ver que ela é extremamente confusa: V é utilizado tanto para o potencial, equação 1.6, quanto para o parâmetro de ordem; T pode ser confundido com a temperatura, assim como β , mencionado anteriormente, pode ser confundido com a temperatura inversa; U costuma designar energia potencial mas, aqui, também é um parâmetro de ordem; e S possui o mesmo problema pois, em geral, simboliza entropia, mas já é uma ambiguidade herdada de Maier e Saupe.

$(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ obtidos pelas dimensões (L, B, W) são os mesmos, a menos de uma constante de proporcionalidade, que os obtidos pelas dimensões $(W, LW/B, L)$. Isso implica que as fases calamítica e discótica uniaxiais descrevem situações físicas equivalentes. O caso $(L, (LW)^{1/2}, W)$, entre os dois extremos – $B = L$ e $B = W$ – é autossimilar. Além disso, o que é relevante para o diagrama de fases do sistema é a magnitude de B em relação aos dois extremos, L e W . Nesse sentido, fixadas essas dimensões (distintas, e com $L > W$), apenas B é relevante. Podemos então, variando apenas B entre esses extremos, obter um diagrama de fases em função do grau de biaxialidade, onde o caso autossimilar divide duas regiões conectadas pela relação de simetria.

O modelo de Straley representa a interação quadrática mais geral possível entre duas moléculas de simetria D_{2h} , respeitando a simetria de permutação de moléculas. No entanto, da maneira apresentada acima, há apenas dois parâmetros livres, B e a escala de energia que, da maneira como apresentamos acima – e que também é a maneira como Straley apresenta — não fica imediatamente óbvia. A relação estabelecida entre as dimensões físicas da molécula e os parâmetros do modelo, interpolando entre os seis volumes excluídos possíveis, é o que nos permite essa concisão. Veremos mais adiante que o modelo de Straley, ou seja, a interação proposta, complementada pela interpolação de energias utilizando o volume excluído, corresponde à “aproximação de média geométrica”. No próximo capítulo, discutiremos uma forma alternativa, mas equivalente, para a interação descrita neste capítulo, que tem o modelo de Straley, ou modelo de média geométrica, como um caso particular de escolha de parâmetros.

Capítulo 2

Formalismo de Sonnet, Virga e Durand

O modelo – ou formalismo – de Sonnet-Virga-Durand (SVD) utiliza dois tensores: um tensor nemático uniaxial \mathbf{q} , já muito utilizado desde os anos 70, e um tensor \mathbf{b} , que representa o estado orientacional da molécula nas direções perpendiculares ao eixo uniaxial. Com esses tensores, é possível expressar a mesma interação geral de Straley, mas utilizando três parâmetros livres ao invés de dois. Escolhas e restrições específicas destes parâmetros darão origem a modelos diferentes. A vantagem em utilizarmos a expressão “formalismo SVD” é que podemos nos referir a escolhas particulares de parâmetros dentro desse formalismo como modelos específicos. Em particular, trabalharemos com duas escolhas: o modelo de média geométrica e o modelo desacoplado.

O formalismo de dois tensores é construído da seguinte maneira: para uma molécula com simetria D_{2h} , como a mostrada na figura 1.3, com eixos principais dados por $\{\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{n}}_2, \hat{\mathbf{n}}_3\}$, e um sistema de coordenadas externo, ou “do laboratório”, dado por $\{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$, os tensores microscópicos descrevendo seu estado orientacional são

$$\mathbf{q} = \frac{3\hat{\mathbf{n}}_1 \otimes \hat{\mathbf{n}}_1 - \mathbf{I}}{2} \quad (2.1)$$

e

$$\mathbf{b} = \hat{\mathbf{n}}_2 \otimes \hat{\mathbf{n}}_2 - \hat{\mathbf{n}}_3 \otimes \hat{\mathbf{n}}_3, \quad (2.2)$$

onde \otimes simboliza o produto tensorial, ou diádica, entre os versores \vec{n}_μ . Em termos de suas componentes, temos

$$q^{\mu\nu} = \frac{3n_1^\mu n_1^\nu - \delta_{\mu\nu}}{2} \quad (2.3)$$

e

$$b^{\mu\nu} = n_2^\mu n_2^\nu - n_3^\mu n_3^\nu, \quad (2.4)$$

onde os n_i^μ são as projeções do eixo molecular $\hat{\mathbf{n}}_i$ no eixo $\hat{\mu} \in \{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$ do sistema de coordenadas do laboratório e $\delta_{\mu\nu}$ é a função delta de Kronecker. O tensor \mathbf{q}

corresponde à parte uniaxial do momento de quadrupolo, dependendo apenas de $\hat{\mathbf{n}}_1$, enquanto \mathbf{b} representa a componente biaxial do momento.

De acordo com Sonnet, Virga e Durand [20], o hamiltoniano de interação mais geral entre duas moléculas i e j , equivalente à interação de Straley, é dado por

$$\mathcal{H}_{i,j} = -U_0 [\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j + \gamma (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{q}_j) + \lambda \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j], \quad (2.5)$$

onde o produto escalar entre tensores representa o produto interno de Frobenius¹,

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle \equiv \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \sum_{\mu\nu} A^{\nu\mu} B^{\mu\nu} = \text{Tr } \mathbf{A}^T \mathbf{B} = \text{Tr } \mathbf{A} \mathbf{B}, \quad (2.6)$$

pois os tensores são, por construção, simétricos, com $A^{\mu\nu} = A^{\nu\mu}$. Assim como no modelo de Maier-Saupe, a escala de energia U_0 contém uma média implícita sobre todos os possíveis vetores r_{ij} que ligam os centros de massa das duas moléculas, ou seja, uma média sobre a posição relativa das moléculas. Dessa forma, a energia de interação é a mesma para duas moléculas com orientações relativas iguais, mas posições relativas distintas. Uma das consequências disso é que essa teoria não comporta discussões sobre constantes elásticas: orientações relativas iguais mas posições relativas distintas podem dar origem a modos elásticos diferentes. Na ausência de campo externo, a energia total do sistema é dada por

$$\mathcal{H} = -U_0 \sum_{\{i,j\}} [\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j + \gamma (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{q}_j) + \lambda \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j], \quad (2.7)$$

onde a soma é entre pares de primeiros vizinhos. A interação acima é a mais geral possível, mas escolhas de parâmetros $\{\gamma, \lambda\}$ correspondem a representações de interações específicas entre moléculas nematogênicas intrinsecamente biaxiais. A escolha $\{\gamma = 0, \lambda = 0\}$ recupera a interação de Maier-Saupe em um modelo definido na rede, ou seja, o modelo de Lebwohl-Lasher [21]. A escolha mais utilizada, justificada por corresponder à aproximação dispersiva de London – e que produz resultados equivalentes ao modelo de Straley – é $\lambda = \gamma^2$, ou “modelo de média geométrica”, onde simplificamos a descrição do estado orientacional de uma molécula como

$$\mathcal{Q} = \mathbf{q} + \gamma \mathbf{b}, \quad (2.8)$$

gerando uma interação análoga ao modelo de Maier-Saupe mas, agora, com uma componente biaxial:

$$\mathcal{H}_{i,j} = -U_0 \mathcal{Q}_i \cdot \mathcal{Q}_j = -U_0 (\mathbf{q}_i + \gamma \mathbf{b}_i) \cdot (\mathbf{q}_j + \gamma \mathbf{b}_j). \quad (2.9)$$

¹A rigor, os índices superiores ou inferiores são dependentes do caráter covariante ou contravariante dos tensores. Aqui, não nos preocuparemos com isso, pois não fará diferença.

A popularidade desta escolha de parâmetros vem da interpretação desse modelo como resultante de forças de London puramente dispersivas. No entanto, faz-se necessário um pequeno comentário sobre essa afirmação. Embora seja extremamente popular na literatura, a motivação desta escolha é sempre colocada de maneira vaga, com a justificativa de que corresponde a “forças de dispersão de London”. Frequentemente, é citado um artigo de 1975, por Luckhurst *et al* [22], onde é realizada uma expansão de multipolos para um potencial genérico. As contas relativas às forças de dispersão se encontram em um apêndice e o procedimento é razoavelmente complicado. Além disso, o artigo trabalha com coordenadas esféricas, o que dificulta um pouco mais o entendimento. Todos os trabalhos que utilizam o modelo de média geométrica se referem a esse artigo original, sem maiores explicações, e sem nenhuma tentativa de tornar a justificativa para essa escolha mais inteligível do ponto de vista físico: é um bom exemplo de um mau hábito científico, simplesmente reproduzir um fato ou um resultado apoiado simplesmente em literatura anterior, acriticamente. Guarda um paralelo, também, com a exaustiva citação dos trabalhos originais de Maier e Saupe em alemão sem que o *conteúdo* dos artigos – como, por exemplo, as hipóteses de trabalho mencionadas na introdução – mas sua mera *existência*, seja relevante para as citações. Aqui, tentamos remediar um pouco essa falha.

A explicação física mais habitual para as forças de London é: moléculas neutras sofrem, espontaneamente, flutuações em sua distribuição de carga. Essas flutuações interagem com moléculas adjacentes e, por sua vez, geram uma polarização induzida. As forças resultantes entre os dipolos instantâneos induzidos, provocados pelas flutuações de distribuição de carga, são chamadas “forças de dispersão de London”. A energia de interação entre moléculas dissimilares é dada por

$$E_{12}^{\text{disp}} \approx \frac{2(I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2)}{3(I_1 + I_2)r^6}, \quad (2.10)$$

onde I_μ é a energia de ionização de cada variedade, α_μ sua polarizabilidade volumétrica e r a distância entre as moléculas. Na realidade, a explicação utilizando dipolos instantâneos não é satisfatória. A expressão acima foi obtida por London [23] através de – notem o tema recorrente – uma expansão perturbativa de segunda ordem para a interação coulombiana quântica entre as moléculas: a interpretação – clássica – em termos de dipolos instantâneos é uma tentativa posterior² de atribuir uma explicação intuitiva ao fenômeno:

²No entanto, aqui, ao contrário do caso Maier-Saupe, temos uma cuidadosa tradução do artigo original para o inglês [24]. A tentativa posterior de fornecer uma descrição mais alegórica, menos rigorosa, vem de um trabalho do próprio London, esse originalmente em inglês [25]. Importante notar que o artigo original, não-rigoroso, em inglês, é de 1937, enquanto a tradução do artigo em alemão é de 2000.

“(...) Dispersion is an effect that cannot easily be understood in classical terms, but it arises because the charge distributions of the molecules are constantly fluctuating as the electrons move. The motions of the electrons in the two molecules become correlated, in such a way that lower-energy configurations are favoured and higher-energy ones disfavoured. The average effect is a lowering of the energy, and since the correlation effect becomes stronger as the molecules approach each other, the result is an attraction [26] (...)”

Para representar analiticamente e de maneira muito mais simplificada o efeito dessas forças (geralmente na área de dinâmica molecular), utilizamos – quase que universalmente – o potencial de Lennard-Jones. Semelhante ao potencial obtido por London, possuindo uma parte atrativa de longo alcance, uma parte repulsiva e um mínimo, o potencial de Lennard-Jones é definido como

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.11)$$

A constante $\epsilon > 0$ afeta apenas a escala de energia, enquanto o parâmetro σ determina a distância $r = \sigma$ para a qual o potencial é nulo. Para distâncias menores do que σ , a derivada do potencial é negativa (repulsivo), e tenta captar o efeito de volume excluído. Para distâncias maiores que σ , a derivada é positiva, representando um potencial atrativo, de longo alcance, que varia com r^{-6} , e se aproxima de zero conforme $r \rightarrow \infty$. Entre $r = \sigma$ e $r = \infty$, há um poço de potencial com um mínimo global.

Podemos comentar dois fatos imediatos sobre o potencial de Lennard-Jones: assim como a interação de London, é uma interação isotrópica, dependendo apenas da distância r entre as moléculas, e não de sua orientação relativa. Além disso, e diferentemente da energia de interação de London, o potencial de Lennard-Jones presume moléculas idênticas. Do contrário, teríamos ϵ e σ diferentes, e precisamos compensar essa diferença de alguma maneira. Esse é o ponto onde precisamos das ditas “regras de combinação” [27–29]. Uma delas é a regra de Lorentz, ou média aritmética, onde modelamos a interação entre duas variedades utilizando os parâmetros

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad \epsilon_{12} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}. \quad (2.12)$$

Essa regra é exata para esferas rígidas de raio σ_μ . É fácil constatar que a distância efetiva entre os centros das esferas é dada pela soma de seus raios. Outra regra de combinação é a regra de Berthelot, ou média geométrica, onde

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}. \quad (2.13)$$

A “média geométrica” se refere à raiz quadrada do produto das energias de interação ϵ . Além disso, é possível considerar moléculas com polarizabilidades tensoriais e aplicar o mesmo princípio utilizado no caso de moléculas isotrópicas distintas. No entanto, não muitas referências que descrevam o caminho entre a conta quântica e a aproximação de média geométrica aplicada aos modelos habituais para cristais líquidos. Em geral, os trabalhos que utilizam essa aproximação citam sempre o mesmo trabalho de Luckhurst *et al.* [22]. As referências [26] e [30], assim como o primeiro capítulo do livro de Chaikin & Lubenskym [2], contêm derivações bastante completas do problema quântico, incluindo diversas aproximações possíveis, e vale a leitura para os mais interessados.

Independentemente da origem do nome e da conexão com as forças dispersivas, outra motivação [31] para o uso dessa aproximação vem do tensor de inércia de um elipsóide assimétrico de densidade constante, que pode ser expresso no referencial do centro de massa molecular como

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} 1 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

quando o sistema de coordenadas da molécula coincide com o do laboratório. Outras representações dos tensores são obtidas por rotações do sistema de coordenadas. O parâmetro Δ pode ser relacionado às dimensões lineares do objeto. Vemos que, em termos dos tensores \mathbf{q} e \mathbf{b} ,

$$\mathbf{\Omega} = -2\mathbf{q} + \Delta\mathbf{b}, \quad (2.15)$$

para uma escolha particular de índices do sistema de coordenadas. Se considerarmos uma interação entre os tensores de inércia como um potencial de torque médio tal que

$$V \propto U_0 \mathbf{\Omega} \cdot \langle \mathbf{\Omega} \rangle, \quad (2.16)$$

recuperamos o tipo de interação descrita pela aproximação de média geométrica, com Δ sendo substituído por -2γ no contexto do formalismo de dois tensores. Uma derivação mais sofisticada pode ser encontrada em [32], utilizando variáveis dinâmicas para um oscilador harmônico, mas baseada no mesmo princípio. O diagrama de fases obtido é topologicamente idêntico ao modelo de média geométrica. A influência de um campo externo já foi estudada neste modelo, restrita a uma interação puramente uniaxial com o campo aplicado, ou seja, com um tensor de susceptibilidade diamagnética possuindo dois autovalores iguais [33, 34], e com biaxialidade do tensor de resposta diamagnético igual à do tensor de ordem [35], além de versões muito mais simplificadas [36], puramente fenomenológicas [37, 38] e cálculos de Monte Carlo [39]. Fundamentalmente, poucos trabalhos apresentam diagramas de fase e

exploram a variedade de topologias possíveis em função dos parâmetros do modelo. Vamos obter uma forma mais geral de interação na próxima seção, e obter alguns diagramas de fase e topologias gerais no capítulo 5.

Outra escolha popular é $\gamma = 0$, ou “modelo desacoplado”, resultando em uma interação da forma

$$\mathcal{H}_{ij} = \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j + \lambda \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j. \quad (2.17)$$

Os argumentos para essa escolha podem ser justificados pela maior influência do parâmetro λ na topologia do diagrama de fases e nas temperaturas de transição [40]. O modelo desacoplado é, às vezes, denominado “modelo de Sonnet-Virga-Durand” na literatura, o que pode gerar confusão com o modelo completo, que também é chamado pelo mesmo nome em alguns lugares. Aqui, vamos chamar o formalismo de dois tensores em seu aspecto geral de modelo SVD e o caso específico acima de “modelo desacoplado”.

2.1 Campo externo aplicado

2.1.1 Caso uniaxial

Precisamos, agora, fazer uma discussão sobre as diferentes maneiras como o campo pode agir sobre o sistema. A interação mais comum na literatura é introduzida como um termo diamagnético no hamiltoniano,

$$E(\vec{H}) = -\frac{\chi_a (\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \vec{H})^2}{2}, \quad (2.18)$$

expresso explicitamente em termos de $\hat{\mathbf{n}}_1$. O sinal da susceptibilidade anisotrópica χ_a determina se a molécula tende a se alinhar com o eixo nemático na direção do campo ou perpendicular a ele. Embora este termo possa ser utilizado para, de maneira análoga, descrevermos uma interação dielétrica, vamos focar no caso magnético. A interação diamagnética entre moléculas é muito mais fraca do que a dielétrica, o que nos permite considerar a interação do campo como sendo uma soma simples de interações de corpo único.

Se considerarmos que o tensor de susceptibilidade diamagnética, no referencial

$\{\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{n}}_2, \hat{\mathbf{n}}_3\}$, é da forma³

$$\boldsymbol{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

com $\chi_{\perp} \neq \chi_{\parallel}$, a interação descrita anteriormente é adequada: temos uma molécula puramente uniaxial, e podemos expressar a energia de interação como

$$-\frac{\vec{H}^T \boldsymbol{\chi} \vec{H}}{2} = -\frac{1}{2} (\chi_{\perp} H_1^2 + \chi_{\perp} H_2^2 + \chi_{\parallel} H_3^2). \quad (2.20)$$

Usando

$$\vec{H} \cdot \vec{H} = H^2 = H_1^2 + H_2^2 + H_3^2, \quad (2.21)$$

reescrevemos a energia como

$$\begin{aligned} -\frac{\vec{H}^T \boldsymbol{\chi} \vec{H}}{2} &= -\frac{1}{2} [\chi_{\perp} H_1^2 + \chi_{\perp} (H^2 - H_1^2 - H_3^2) + \chi_{\parallel} H_3^2] \\ &= -\frac{1}{2} [\chi_{\perp} H^2 + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) H_3^2], \\ &= -\frac{1}{2} (\chi_{\perp} H^2 + \chi_a H_3^2) \\ &= -\frac{\chi_a H_3^2}{2} + E_0, \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde E_0 é uma constante que, como H^2 , não depende do estado orientacional, mas apenas da intensidade do campo. O termo que nos interessa depende do estado orientacional através da componente H_3 do campo externo aplicado. A susceptibilidade anisotrópica χ_a pode ser positiva ou negativa. O tensor $\boldsymbol{\chi}$ é diagonal no referencial da molécula, e escolhemos o eixo de simetria uniaxial – ou seja, o elemento não-degenerado da diagonal – como

$$\hat{\mathbf{n}}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

Vemos, então, que a equivalência entre a componente H_3^2 e $(\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \vec{H})^2$ é apenas uma transformação entre os sistemas de coordenadas da molécula e do laboratório. No

³Aqui, e mais à frente, quando escrevermos $\hat{\mathbf{n}}_1$ explicitamente, parecerá uma escolha estranha considerar o elemento não-degenerado do tensor como sendo χ_{33} , e não χ_{11} , por conta do índice de $\hat{\mathbf{n}}_1$. A razão para isso é que, no sistema de coordenadas cilíndrico, o eixo de simetria costuma ser o eixo $\hat{\mathbf{z}}$, equivalente aqui ao versor $\hat{\mathbf{n}}_1$ no sistema de coordenadas da molécula. Essas escolhas são arbitrárias e não devem impactar o resultado final, contanto que sejam consistentes.

sistema de coordenadas do laboratório, podemos reescrever essa interação como⁴

$$-\frac{\chi_a (\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \vec{H})^2}{2} = -\frac{\chi_a (n_1^\mu H_\mu)^2}{2} = -\frac{\chi_a n_1^\mu n_1^\nu H_\mu H_\nu}{2}, \quad (2.24)$$

onde n_1^μ corresponde à projeção $(\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}})$, $\mu \in \{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$, e estamos utilizando a convenção de soma de Einstein sobre índices mudos repetidos. Para um campo externo da forma $\vec{H} = H\hat{\mathbf{z}}$, é claro que apenas a componente $n_1^z n_1^z$ é diferente de zero.

O hamiltoniano completo com o campo externo aplicado inclui os tensores \mathbf{q} e os eixos moleculares $\hat{\mathbf{n}}_1$, mas eles não são independentes. Por isso, é interessante analisarmos a possibilidade de incluir a interação com o campo externo utilizando apenas \mathbf{q} e, posteriormente, \mathbf{b} . Ao contrário do caso anterior, onde definimos o tensor de susceptibilidade como sendo diagonal, vamos fixar o sistema de coordenadas do laboratório através do campo externo. Em outras palavras, ao invés de fixarmos a componente χ^{33} como sendo distinta das outras duas componentes do tensor diagonal $\boldsymbol{\chi}$, vamos fixar \vec{H} como

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

O tensor \mathbf{q} representa o estado orientacional da molécula em relação ao sistema de coordenadas do laboratório. Vamos considerar, inicialmente, um tensor genérico, que não precisa ser diagonal. Temos agora

$$E = -c\vec{H}^T \mathbf{q} \vec{H} = -cH_\mu q^{\mu\nu} H_\nu, \quad (2.26)$$

para alguma constante de proporcionalidade c . Pela definição do campo externo, essa expressão imediatamente se reduz a

$$E = -cH_z H_z q^{zz}, \quad (2.27)$$

pois todas as outras componentes do campo são nulas. Mas, em termos de $\hat{\mathbf{n}}_1$, temos

$$\begin{aligned} E &= -cH_\mu q^{\mu\nu} H_\nu = -\frac{cH_\mu H_\nu}{2} (3n_1^\mu n_1^\nu - \delta_{\mu\nu}) \\ &= -c \left(\frac{3n_1^\mu n_1^\nu H_\mu H_\nu}{2} - H_\mu H_\nu \delta_{\mu\nu} \right) \\ &= -\frac{3c}{2} (n_1^\mu n_1^\nu H_\mu H_\nu) + cH_\mu H_\mu \\ &= -\frac{3c}{2} (n_1^\mu n_1^\nu H_\mu H_\nu) + cH^2. \end{aligned} \quad (2.28)$$

⁴Como já mencionado, não vamos nos preocupar, aqui, com notação de índices co- e contravariantes: rigorosamente, o campo magnético é contravariante e deveria ser expresso como H^z , e não H_z . Isso não fará diferença para nós.

O segundo termo é independente da orientação e pode ser ignorado. Se o campo possui apenas uma componente diferente de zero, podemos estabelecer a equivalência entre o primeiro termo e a definição anterior da interação com o campo e concluir que

$$c \equiv \frac{\chi_a}{3}, \quad (2.29)$$

ou seja,

$$E(\vec{H}) = -\frac{\chi_a}{2} (\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \vec{H})^2 \equiv -\frac{\chi_a}{2} \frac{(\vec{H}^T \mathbf{q} \vec{H})}{3}. \quad (2.30)$$

O hamiltoniano compatibilizado se torna

$$-\frac{\mathcal{H}}{U_0} = \sum_{\{i,j\}} \left[\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j + \gamma (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{q}_j) + \lambda \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j + \frac{3\chi_a}{2A} \vec{H}^T (\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j) \vec{H} \right], \quad (2.31)$$

e o caso habitual, com

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

nos dá um hamiltoniano simplificado,

$$-\frac{\mathcal{H}}{U_0} = \sum_{\{i,j\}} [\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j + \gamma (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{q}_j) + \lambda \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j + h (q_i^{zz} + q_j^{zz})], \quad (2.33)$$

com

$$h \equiv \frac{3\chi_a H_z^2}{2U_0} = \frac{3\chi_a H^2}{2U_0}. \quad (2.34)$$

2.1.2 Caso biaxial

Vamos agora estender a análise para um caso biaxial mais genérico, e traçar novamente um paralelo com um hamiltoniano expresso em termos dos tensores. Escrevemos

$$\boldsymbol{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Então

$$\begin{aligned} -\frac{\vec{H}^T \boldsymbol{\chi} \vec{H}}{2} &= -\frac{1}{2} [\chi_{11} H_1^2 + \chi_{22} (H^2 - H_1^2 - H_3^2) + \chi_{33} H_3^2] \\ &= -\frac{1}{2} [\chi_{22} H^2 + (\chi_{11} - \chi_{22}) H_1^2 + (\chi_{33} - \chi_{22}) H_3^2], \\ &= -\frac{1}{2} [\chi_{22} H^2 + \Delta_1 H_1^2 + (\Delta_1 - \Delta) H_3^2], \\ &= -\frac{1}{2} \left[\chi_{22} H^2 + \Delta_1 (\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \vec{H})^2 + (\Delta_1 - \Delta) (\hat{\mathbf{n}}_3 \cdot \vec{H})^2 \right], \end{aligned} \quad (2.36)$$

Novamente, o primeiro termo é independente da orientação, e estamos definindo

$$\chi_{11} = \chi_{33} + \Delta, \quad \chi_{22} = \chi_{33} + \Delta - \Delta_1, \quad (2.37)$$

ou

$$\Delta = \chi_{11} - \chi_{33}, \quad \Delta_1 = \chi_{11} - \chi_{22}. \quad (2.38)$$

Com essa definição, quando $\Delta_1 = 0$, $\chi_{22} = \chi_{11}$; quando $\Delta = \Delta_1$, $\chi_{22} = \chi_{33}$; e quando $\Delta = 0$, $\chi_{11} = \chi_{33}$. Se $\Delta > \Delta_1$, com ambos positivos, $\chi_{33} \leq \chi_{22} \leq \chi_{11}$, e os outros casos são simples de deduzirmos analogamente. Existem três casos especiais que fazem com que as susceptibilidades estejam igualmente espaçadas. São eles $\Delta_1 = \frac{\Delta}{2}$, $\Delta_1 = -\Delta$ e $\Delta_1 = 2\Delta$. Esses casos correspondem à biaxialidade máxima da susceptibilidade diamagnética, mas com ordenamentos de intensidade $\chi_{ii} < \chi_{jj} < \chi_{kk}$ distintos. Queremos expressar os resultados obtidos acima em termos de interações envolvendo os tensores microscópicos \mathbf{q} e \mathbf{b} . Vamos então olhar agora para a interação dada por

$$E = -\alpha \vec{H}^T \mathbf{q} \vec{H} - \zeta \vec{H}^T \mathbf{b} \vec{H} = -\alpha H_\mu q^{\mu\nu} H_\nu - \zeta H_\mu b^{\mu\nu} H_\nu, \quad (2.39)$$

onde α e β ainda serão determinados. Expandindo em termos dos eixos microscópicos, temos

$$\begin{aligned} E &= -H_\mu H_\nu \left[\frac{\alpha (3n_1^\mu n_1^\nu - \delta_{\mu\nu})}{2} + \zeta (n_2^\mu n_2^\nu - n_3^\mu n_3^\nu) \right] \\ &= \frac{\alpha}{2} H_\mu H_\mu - H_\mu H_\nu \left[\frac{3\alpha}{2} n_1^\mu n_1^\nu + \zeta (n_2^\mu n_2^\nu - n_3^\mu n_3^\nu) \right]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Ignorando o termo independente da orientação, e considerando que \vec{H} possui apenas uma componente diferente de zero, podemos escrever

$$E = -H_\mu H_\mu \left[\frac{3\alpha}{2} n_1^\mu n_1^\mu + \zeta (n_2^\mu n_2^\mu - n_3^\mu n_3^\mu) \right] + E_0. \quad (2.41)$$

Como os eixos $\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{n}}_2, \hat{\mathbf{n}}_3$ definem um sistema de coordenadas ortonormal, para cada componente μ ,

$$n_1^\mu n_1^\mu + n_2^\mu n_2^\mu + n_3^\mu n_3^\mu = 1, \quad (2.42)$$

podemos eliminar a dependência em $\hat{\mathbf{n}}_2$ para obter

$$\begin{aligned} E &= -H_\mu H_\mu \left[\frac{3\alpha}{2} n_1^\mu n_1^\mu + \zeta (1 - n_1^\mu n_1^\mu - 2n_3^\mu n_3^\mu) \right] \\ &= -\zeta H_\mu H_\mu - H_\mu H_\mu \left[\left(\frac{3\alpha}{2} - \zeta \right) n_1^\mu n_1^\mu - 2\zeta n_3^\mu n_3^\mu \right]. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Também podemos relacionar α e ζ com Δ e Δ_1 ,

$$\begin{cases} -2\zeta = \frac{\Delta_1 - \Delta}{2} \\ \frac{3\alpha}{2} - \zeta = \frac{\Delta_1}{2} \end{cases} \implies \begin{cases} \alpha = \frac{\Delta + \Delta_1}{6} \\ \zeta = \frac{\Delta - \Delta_1}{4} \end{cases}. \quad (2.44)$$

A interação equivalente, em termos dos tensores, para um campo com apenas uma componente, é dada por

$$E(\vec{H}) = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\Delta + \Delta_1}{3} \right) \vec{H}^T \mathbf{q} \vec{H} + \left(\frac{\Delta - \Delta_1}{2} \right) \vec{H}^T \mathbf{b} \vec{H} \right], \quad (2.45)$$

ou, em termos das susceptibilidades,

$$E(\vec{H}) = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{2\chi_{11} - \chi_{22} - \chi_{33}}{3} \right) \vec{H}^T \mathbf{q} \vec{H} + \left(\frac{\chi_{22} - \chi_{33}}{2} \right) \vec{H}^T \mathbf{b} \vec{H} \right]. \quad (2.46)$$

Fica claro que, com $\Delta_1 = \Delta$, $\chi_{22} = \chi_{33}$ e essa expressão se reduz a

$$E(\vec{H}) = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{2\Delta}{3} \right) \vec{H}^T \mathbf{q} \vec{H} \right], \quad (2.47)$$

que podemos comparar com o caso uniaxial e obter

$$\Delta = \frac{\chi_a}{2}. \quad (2.48)$$

Ou seja, $\chi_a > 0$ implica $\Delta > 0$ e vice-versa. Por outro lado, quando $\Delta_1 = -\Delta$ e

$$\chi_{11} = \chi_{33} + \Delta, \quad \chi_{22} = \chi_{33} + 2\Delta, \quad (2.49)$$

e temos um tensor de susceptibilidade maximalmente biaxial com $\chi_{33} < \chi_{11} < \chi_{22}$, se $\Delta > 0$, e $\chi_{22} < \chi_{11} < \chi_{33}$, se $\Delta < 0$. Neste caso, a interação é dada por

$$E(\vec{H}) = -\frac{\Delta}{2} \vec{H}^T \mathbf{b} \vec{H}. \quad (2.50)$$

No próximo capítulo, obteremos os diagramas de fase para o modelo de média geométrica e para o modelo desacoplado utilizando as duas escolhas para a anisotropia que acabamos de descrever: uma interação diamagnética exclusivamente com o tensor \mathbf{q} e uma interação diamagnética exclusivamente com o tensor \mathbf{b} , mas, a princípio, o procedimento descrito nesta seção permite a descrição de qualquer forma de interação biaxial com um campo externo, com a única restrição de que o tensor de susceptibilidade diamagnética seja diagonal no mesmo sistema de coordenadas que diagonaliza os tensores de interação \mathbf{q} e \mathbf{b} .

2.2 Discretização de Zwanzig

A motivação para o esquema de discretização que vamos utilizar em nosso trabalho vem do modelo de volume excluído de Onsager, que descreve um gás de cilindros longos com repulsão estérica. Como mencionado, o tratamento matemático desse problema é extremamente difícil, mesmo em aproximação de campo molecular, e

Zwanzig propôs [41] uma simplificação: ao invés de permitir todas as orientações relativas entre cilindros, os únicos estados possíveis agora são as orientações paralelas aos eixos do sistema de coordenadas. Isso restringe de infinitos para três os estados orientacionais, e permite que os cálculos sejam realizados com muito mais facilidade. Esta proposta não foi imune a críticas: o próprio Straley, em um artigo extremamente curto e direto, afirma,

(...) There are three distinct uses to which the Zwanzig model can be put: (1) It is an abstract statistical mechanical model which exhibits a phase transition. Such systems have an interest in their own right. (2) The parent Onsager theory even in lowest order leads to a nonlinear integral equation. Thus in the course of developing applications and extensions of the Onsager theory, it may prove useful to start with the Zwanzig model and check out new techniques in that context. (3) The results of the Zwanzig model might be regarded as approximations to the Onsager theory, and thus applied to real liquid crystals. The principal contention of this paper is that this third use is improper. [42](...)

A razão pela qual a discretização de Zwanzig seria imprópria é que ela força o ordenamento do sistema de maneira muito mais agressiva do que o caso contínuo. No entanto, para obtermos resultados qualitativos sobre a topologia do diagrama de fases dos modelos gerados pelo formalismo SVD, o esquema de discretização de Zwanzig é suficiente, e concorda com os resultados obtidos utilizando-se um contínuo de estados [33, 43, 44]. Posteriormente, iremos além da aproximação de campo molecular básica. Para isso, adicionaremos flutuações no sistema através de uma aproximação de Bethe-Peierls, implementada como uma solução exata na rede de Bethe.

Para implementar a aproximação de Zwanzig, vamos restringir os tensores \mathbf{q} e \mathbf{b} a formas diagonais. Isso significa que $n_i^\mu n_i^\nu = \delta_{\mu\nu}$, ou seja, os eixos moleculares são paralelos aos eixos do laboratório. Temos seis permutações possíveis, resultando nos

estados siguientes:

$$1) \{ \hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{n}}_3 = \hat{\mathbf{z}} \} :$$

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$2) \{ \hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{n}}_3 = \hat{\mathbf{y}} \} :$$

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$3) \{ \hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{n}}_3 = \hat{\mathbf{z}} \} :$$

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$4) \{ \hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{n}}_3 = \hat{\mathbf{x}} \} :$$

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$5) \{ \hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{n}}_3 = \hat{\mathbf{y}} \} :$$

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$6) \{ \hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{n}}_3 = \hat{\mathbf{z}} \} :$$

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

Fisicamente, essas permutações correspondem aos seis estados orientacionais onde os eixos principais $\{\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{n}}_2, \hat{\mathbf{n}}_3\}$ da molécula são paralelos a *algum* eixo do sistema de coordenadas do laboratório, $\{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$, o que implica, como dissemos antes, que os tensores descrevendo os estados orientacionais da molécula são todos diagonais no sistema de coordenadas do laboratório. Esse são, também, os estados orientacionais relativos entre duas moléculas que Straley utilizou para calcular o volume excluído e inferir os parâmetros de energia $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ em seu modelo, em função de $\{L, B, W\}$. O modelo SVD discretizado, com seis estados orientacionais, é referido na literatura como modelo de Maier-Saupe-Zwanzig 6, ou MSZ6. Também é um modelo na rede; portanto poderia ser também chamado, corretamente, de modelo de Lebwohl-Lasher-Zanzwig, ou modelo Sonnet-Virga-Durand-Zwanzig, mas MSZ6 já é a designação padrão utilizada na literatura e trabalharemos com ela.

Capítulo 3

Aproximação de campo molecular

Em primeiro lugar, torna-se válido um comentário sobre a diferença conceitual entre as aproximações ao estilo de Landau-de Gennes e aproximações de campo molecular, ao estilo de Pierre Weiss. A primeira se vale de uma expansão fenomenológica da energia livre cujos termos são determinados pelas simetrias do sistema físico macroscópico, enquanto a segunda parte de um modelo microscópico e aproxima a restrição topológica da interação local por uma interação global entre todas as moléculas. O resultado dessa interação global é um hamiltoniano onde cada partícula interage com todas as outras, o que é equivalente a uma interação entre uma partícula e um campo correspondendo ao valor médio do parâmetro de ordem para o sistema todo – o “campo molecular”. A simetria de permutação de índices de partículas resulta em uma condição autoconsistente entre o campo molecular e o parâmetro de ordem local. O modelo com o hamiltoniano alterado, contendo agora interações de longo alcance, pode ser resolvido exatamente. Conceitualmente, este procedimento é muito diferente de uma aproximação fenomenológica.

Nesta seção, vamos obter a função de partição, as equações de estado e o funcional de energia livre para o modelo MSZ6, separado em três casos: o modelo desacoplado, o modelo de média geométrica e o modelo completo, mais geral. Realizaremos uma aproximação de campo molecular através da solução exata para um hamiltoniano de topologia totalmente conectada (*fully-connected*). Nos dois primeiros casos, linearizaremos os termos quadráticos do tipo

$$\sum_{\mu} \left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} \right)^2 \quad (3.1)$$

através do método das integrais gaussianas. O caso completo é um pouco mais complexo, pois contém termos cruzados do tipo

$$\sum_{\mu} \left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} \right) \left(\sum_j^N b_j^{\mu\mu} \right), \quad (3.2)$$

que não podem ser eliminados dessa maneira. Nesse caso, portanto, precisaremos manipular um pouco mais o problema para obtermos o funcional de energia livre. Em todos os casos, esse funcional, minimizado em relação aos seus parâmetros, corresponderá à energia livre no *ensemble* de Gibbs magnético, com (T, p, H) constantes.

3.1 Modelo MSZ6 desacoplado

Primeiro, nos restringiremos ao caso especial $\gamma = 0$. Para não carregar uma notação muito poluída, vamos definir dois campos aplicados como

$$\alpha \equiv \frac{H^2}{2U_0} \left(\frac{\Delta + \Delta_1}{3} \right), \quad \zeta \equiv \frac{H^2}{2U_0} \left(\frac{\Delta - \Delta_1}{2} \right) \quad (3.3)$$

e incorporar a escala de energia na temperatura reduzida,

$$\beta \equiv \left(\frac{t}{U_0} \right)^{-1}. \quad (3.4)$$

Com o campo externo constante, aplicado na direção $\hat{\mathbf{z}}$, o hamiltoniano se torna

$$\mathcal{H} = -U_{MF} \left[\sum_i^N \sum_j^N (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j + \lambda \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j) + \sum_i^N \alpha q_i^{zz} + \zeta b_i^{zz} \right]. \quad (3.5)$$

O somatório duplo é sobre todos os pares de moléculas, e não apenas primeiros vizinhos. Por isso, precisamos redefinir o acoplamento,

$$U_{MF} = \frac{U_0}{2N}, \quad (3.6)$$

para garantir a extensividade da energia livre no limite termodinâmico. Aqui, z corresponde ao número de coordenação, ou seja, ao número de primeiros vizinhos caso estivéssemos trabalhando com uma rede de Bravais. A inclusão do número de coordenação na escala de energia é útil para podermos comparar os resultados em campo molecular com os resultados em aproximação de Bethe-Peierls posteriormente. A função de partição do sistema é dada por

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}_i} \exp \left[\beta \left(\frac{z}{2N} \sum_{\mu} \left[\left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} \right)^2 + \lambda \left(\sum_i^N b_i^{\mu\mu} \right)^2 \right] + \sum_i^N (\alpha q_i^{zz} + \zeta b_i^{zz}) \right) \right] \quad (3.7)$$

onde o primeiro somatório é realizado sobre os 6 estados do sistema discretizado. O problema, aqui, se reduz a linearizarmos os termos quadráticos. Vamos utilizar a identidade gaussiana

$$\exp(a^2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2 + 2ax) dx, \quad (3.8)$$

mas na forma

$$\exp \left[\frac{\beta z}{2N} \sum_{\mu} \left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} \right)^2 \right] = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} \exp \left\{ \frac{\beta z}{2N} \sum_{\mu} \left[-X^{\mu\mu} X^{\mu\mu} + 2X^{\mu\mu} \left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} \right) \right] \right\} d\mathbf{X}. \quad (3.9)$$

Precisaremos aplicar essa identidade para \mathbf{b} também. Cada tensor possui três componentes, então teremos uma integral em 6 dimensões. Essa linearização nos permite tomar o traço sobre os estados $\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}$, pois o somatório dentro da exponencial pode ser fatorado em N termos idênticos. Aplicando este procedimento ao caso em questão, temos

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^6 \sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{X} d\mathbf{Y} \exp \{ -\mathbf{X}^2 - \mathbf{Y}^2 \} \times \left[\exp \left\{ 2 \left(\frac{z\beta}{2N} \right)^{1/2} \sum_{\mu} X^{\mu\mu} q^{\mu\mu} + 2 \left(\frac{z\lambda\beta}{2N} \right)^{1/2} \sum_{\mu} Y^{\mu\mu} b^{\mu\mu} + \alpha q^{zz} + \zeta b^{zz} \right\} \right]^N. \quad (3.10)$$

A integração é realizada sobre o espaço \mathbb{R}^6 inteiro, com três dimensões correspondendo aos elementos diagonais do tensor \mathbf{X} , $d\mathbf{X} = dX^{xx} dX^{yy} dX^{zz}$ e analogamente para \mathbf{Y} . Aqui, é conveniente realizarmos uma mudança de variáveis,

$$2 \left(\frac{z\beta}{2N} \right)^{1/2} X^{\mu\mu} = z\beta Q^{\mu\mu}, \quad (3.11)$$

tal que

$$X^{\mu\mu} = \left(\frac{Nz\beta}{2} \right)^{1/2} Q^{\mu\mu}, \quad dX^{\mu\mu} = \left(\frac{Nz\beta}{2} \right)^{1/2} dQ^{\mu\mu}, \quad (X^{\mu\mu})^2 = \frac{Nz\beta}{2} (Q^{\mu\mu})^2, \quad (3.12)$$

e

$$2 \left(\frac{\lambda z\beta}{2N} \right)^{1/2} Y^{\mu\mu} = \lambda z\beta B^{\mu\mu}, \quad (3.13)$$

tal que

$$Y^{\mu\mu} = \left(\frac{N\lambda z\beta}{2} \right)^{1/2} B^{\mu\mu}, \quad dY^{\mu\mu} = \left(\frac{N\lambda z\beta}{2} \right)^{1/2} dB^{\mu\mu}, \quad (Y^{\mu\mu})^2 = \frac{N\lambda z\beta}{2} (B^{\mu\mu})^2. \quad (3.14)$$

Com isso,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^3 \lambda^{3/2} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{Q}d\mathbf{B} \exp \left[-Nz\beta \left(\frac{\mathbf{Q}^2}{2} + \frac{\lambda\mathbf{B}^2}{2} \right) \right] \times \\ &\times \left\{ \sum_{\{\mathbf{q},\mathbf{b}\}} \exp \left[z\beta \left(\sum_{\mu} Q^{\mu\mu} q^{\mu\mu} + \lambda B^{\mu\mu} b^{\mu\mu} + \alpha q^{zz} + \zeta b^{zz} \right) \right] \right\}^N. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Estamos definindo os termos \mathbf{Q}^2 e \mathbf{B}^2 como correspondentes à norma de Frobenius,

$$\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q} = \text{Tr } \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = (Q^{xx})^2 + (Q^{yy})^2 + (Q^{zz})^2 \quad (3.16)$$

e

$$\mathbf{B}^2 = \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} = \text{Tr } \mathbf{B}^T \mathbf{B} = (B^{xx})^2 + (B^{yy})^2 + (B^{zz})^2. \quad (3.17)$$

Realizamos, finalmente, o traço sobre os estados discretizados. Podemos, então, expressar a função de partição como a integral sobre o funcional,

$$\mathcal{Z} \propto \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{Q}d\mathbf{B} \exp^{-N\beta z f(z,\beta,\lambda,\alpha,\zeta;\mathbf{Q},\mathbf{B})}, \quad (3.18)$$

com¹

$$f(z,\beta,\lambda,\alpha,\zeta;\mathbf{Q},\mathbf{B}) = \frac{\mathbf{Q}^2}{2} + \lambda \frac{\mathbf{B}^2}{2} - \frac{1}{z\beta} \ln Z \quad (3.19)$$

e

$$\begin{aligned} Z &= 2 \exp \left[-z\beta \left(\frac{Q^{xx}}{2} + \frac{Q^{yy}}{2} + \frac{Q^{zz}}{2} + \frac{\alpha}{2} \right) \right] \times \\ &\times \left\{ \exp \left(\frac{3z\beta Q^{xx}}{2} \right) \cosh [z\beta\lambda (B^{yy} - B^{zz}) - z\beta\zeta] + \right. \\ &+ \exp \left(\frac{3z\beta Q^{yy}}{2} \right) \cosh [z\beta\lambda (B^{xx} - B^{zz}) - z\beta\zeta] + \\ &\left. + \exp \left[\frac{3z\beta (Q^{zz} + \alpha)}{2} \right] \cosh [z\beta\lambda (B^{xx} - B^{yy})] \right\}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Quando $N \rightarrow \infty$, o método de Laplace prevê que a maior contribuição para a integral vem do mínimo do funcional f em relação a \mathbf{Q} e \mathbf{B} . As condições para que isso ocorra são

$$\frac{\partial f}{\partial Q^{\mu\mu}} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial B^{\mu\mu}} = 0, \quad (3.21)$$

para todas as componentes $\mu = \{x, y, z\}$. Disso, podemos obter seis equações para os elementos diagonais,

$$Q^{\mu\mu} = F_{\mu}^Q = \frac{1}{z\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial Q^{\mu\mu}}, \quad (3.22)$$

¹Para não haver confusão: estamos utilizando \mathcal{Z} para a função de partição e $\ln Z$ para o termo de entropia na energia livre.

e

$$B^{\mu\mu} = F_{\mu}^B = \frac{1}{\lambda z \beta Z} \frac{\partial Z}{\partial B^{\mu\mu}}. \quad (3.23)$$

O funcional de energia livre f , calculado nos pontos \mathbf{Q}, \mathbf{B} que o minimizam, corresponde à energia livre de Gibbs magnética do sistema. A transição entre soluções distintas associadas ao mínimo da energia livre é não-analítica quando consideramos a expansão de f utilizada para aplicarmos o método de Laplace, e essa não-analiticidade corresponde a uma transição de fase de primeira ordem. Bifurcações da solução correspondente ao mínimo de energia livre correspondem a transições de fase contínuas. Calculando explicitamente, podemos também concluir que

$$Q^{xx} + Q^{yy} + Q^{zz} = 0, \quad B^{xx} + B^{yy} + B^{zz} = 0, \quad (3.24)$$

ou seja, os tensores macroscópicos também possuem traço nulo, como esperado. Isso nos permite parametrizá-los utilizando apenas dois escalares. Os escalares não refletem totalmente a simetria dos tensores: a campo nulo, para cada \mathbf{Q} , existem três permutações dos elementos diagonais que correspondem à permutação dos índices dos eixos do sistema de coordenadas, o que leva a três representações equivalentes para a mesma situação física. A presença do campo externo, no entanto, quebra a degenerescência entre as fases ao determinar um eixo preferencial e reduzir a simetria de permutação. Vamos trabalhar com a seguinte parametrização

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -(S - V) & 0 & 0 \\ 0 & -(S + V) & 0 \\ 0 & 0 & 2S \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{B} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -(U - \eta) & 0 & 0 \\ 0 & -(U + \eta) & 0 \\ 0 & 0 & 2U \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Em termos dessa parametrização, o funcional de energia livre se torna

$$f(z, \beta, \lambda, \alpha, \zeta; S, U, V, \eta) = \frac{3S^2 + V^2}{4} + \lambda \left(\frac{3U^2 + \eta^2}{4} \right) - \frac{1}{z\beta} \ln Z, \quad (3.26)$$

com

$$Z = 2 \exp\left(\frac{\alpha}{2}\right) \left\{ \exp\left[\frac{-3z\beta(S - V)}{4}\right] \cosh\left[z\beta\lambda\frac{(3U - \eta)}{2} + z\beta\zeta\right] + \exp\left[\frac{-3z\beta(S + V)}{4}\right] \cosh\left[z\beta\lambda\frac{(3U + \eta)}{2} + z\beta\zeta\right] + \exp\left[\frac{3z\beta(S + \alpha)}{2}\right] \cosh(z\beta\lambda\eta) \right\}. \quad (3.27)$$

A campo nulo, é possível mostrar que $V \approx 0, U \approx 0$. Neste caso,

$$f(q, \beta, \lambda, \alpha, \zeta; S, \eta) = \frac{3S^2}{4} + \frac{\lambda\eta^2}{4} - \frac{1}{z\beta} \ln Z', \quad (3.28)$$

e

$$Z' = \left\{ 2 \exp\left(\frac{-3z\beta S}{4}\right) \cosh\left(\frac{z\beta\lambda\eta}{2}\right) + \exp\left(\frac{3z\beta S}{2}\right) \cosh(z\beta\lambda\eta) \right\}. \quad (3.29)$$

3.2 Modelo MSZ6 em aproximação de média geométrica

Neste caso, $\lambda = \gamma^2$, e podemos expressar o hamiltoniano como

$$\mathcal{H} = -U_{MF} \left[\sum_i^N \sum_j^N (\mathbf{q}_i + \gamma \mathbf{b}_i) \cdot (\mathbf{q}_j + \gamma \mathbf{b}_j) + \sum_i^N (\alpha q_i^{zz} + \zeta b_i^{zz}) \right]. \quad (3.30)$$

Incorporaremos a escala de energia U_0 em β novamente. A função de partição é

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}_i} \exp \left[\beta \left(\frac{z}{2N} \left[\sum_{\mu} \left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} + \gamma b_i^{\mu\mu} \right)^2 \right] + \sum_i^N (\alpha q_i^{zz} + \zeta b_i^{zz}) \right) \right]. \quad (3.31)$$

Recorreremos, novamente, à integral gaussiana para linearizar o termo quadrático no somatório. Neste caso, precisamos integrar sobre apenas um tensor:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{\pi^{3/2}} \sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}_i} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{X} \exp \left[-\mathbf{X}^2 + 2 \left(\frac{z\beta}{2N} \right)^{1/2} \sum_{\mu} \sum_i^N X^{\mu\mu} (q_i^{\mu\mu} + \gamma b_i^{\mu\mu}) + \alpha q_i^{zz} + \zeta b_i^{zz} \right]. \quad (3.32)$$

Repetiremos a mudança de variáveis,

$$X^{\mu\mu} = \left(\frac{Nz\beta}{2} \right)^{1/2} Q^{\mu\mu}, \quad (3.33)$$

para obter

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \times \\ &\times \sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}_i} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{Q} \exp \left\{ -\beta \left[Nz \frac{\mathbf{Q}^2}{2} + z \sum_{\mu} \sum_i^N X^{\mu\mu} (q_i^{\mu\mu} + \gamma b_i^{\mu\mu}) + \alpha q_i^{zz} + \zeta b_i^{zz} \right] \right\} \\ &= \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{Q} \exp \left[-Nz\beta \frac{\mathbf{Q}^2}{2} \right] \times \\ &\times \left[\sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}} \exp \left(z\beta \sum_{\mu} Q^{\mu\mu} (q^{\mu\mu} + \gamma b^{\mu\mu}) + \alpha q^{zz} + \zeta b^{zz} \right) \right]^N \\ &= \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{Q} \exp [-Nz\beta f(z, \beta, \gamma, \alpha, \zeta; \mathbf{Q})], \end{aligned} \quad (3.34)$$

com o funcional f a ser minimizado pelo método de Laplace, para $N \rightarrow \infty$, dado por

$$f(z, \beta, \gamma, \alpha, \zeta; \mathbf{Q}) = \frac{\mathbf{Q}^2}{2} - \frac{1}{z\beta} \ln Z, \quad (3.35)$$

e

$$\begin{aligned} Z = & 2 \exp \left[-z\beta \left(\frac{Q^{xx} + Q^{yy} + Q^{zz} + \alpha}{2} \right) \right] \times \\ & \times \left\{ \exp \left(\frac{3z\beta Q^{xx}}{2} \right) \cosh [z\beta\gamma (Q^{zz} - Q^{yy}) + z\beta\zeta] + \right. \\ & + \exp \left(\frac{3z\beta Q^{yy}}{2} \right) \cosh [z\beta\gamma (Q^{zz} - Q^{xx}) + z\beta\zeta] + \\ & \left. + \exp \left[\frac{3z\beta (Q^{zz} + \alpha)}{2} \right] \cosh [z\beta\gamma (Q^{xx} - Q^{yy})] \right\}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

As condições de mínimo são

$$\frac{\partial f}{\partial Q^{\mu\mu}} = 0, \quad (3.37)$$

e temos equações de estado da forma

$$Q^{\mu\mu} = \frac{1}{z\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial Q^{\mu\mu}}. \quad (3.38)$$

Como sempre, a solução \mathbf{Q} que minimiza f é o estado termodinamicamente estável, e f avaliado neste ponto corresponde à energia livre de Gibbs magnética. Por inspeção, podemos concluir que \mathbf{Q} também possui traço nulo,

$$Q^{xx} + Q^{yy} + Q^{zz} = 0, \quad (3.39)$$

e podemos parametrizar o tensor como

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\left(\frac{S-\eta}{2}\right) & 0 & 0 \\ 0 & -\left(\frac{S+\eta}{2}\right) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix}. \quad (3.40)$$

O funcional de energia livre em função dos escalares é dado por

$$f(z, \beta, \gamma, \alpha, \zeta; S, \eta) = \frac{3S^2 + \eta^2}{4} - \frac{1}{z\beta} \ln Z, \quad (3.41)$$

com

$$\begin{aligned} Z = & 2 \exp \left(-\frac{z\beta\alpha}{2} \right) \left\{ \exp \left[-\frac{3z\beta (S - \eta)}{4} \right] \cosh \left[\frac{z\beta\gamma (3S + \eta)}{2} + z\beta\zeta \right] + \right. \\ & + \exp \left[-\frac{3z\beta (S + \eta)}{4} \right] \cosh \left[\frac{z\beta\gamma (3S - \eta)}{2} - z\beta\zeta \right] \\ & \left. + \exp \left[\frac{3z\beta (S + \alpha)}{2} \right] \cosh (z\beta\gamma\eta) \right\}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Esse caso específico já foi analisado em [34].

3.3 Modelo MSZ6 completo

Os dois casos anteriores são triviais: podemos ignorar o acoplamento entre \mathbf{q} e \mathbf{b} no hamiltoniano, seja porque $\gamma = 0$, seja porque podemos reinterpretar a combinação linear $\mathbf{q} + \gamma\mathbf{b}$ como um único, novo tensor microscópico. No entanto, para tratar o hamiltoniano completo, precisamos eliminar o termo misto $\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{q}_j$. Queremos calcular

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}} \exp \left\{ \beta U_{MF} \sum_{\mu} \sum_i^N \sum_j^N [q_i^{\mu\mu} q_j^{\mu\mu} + \gamma (q_i^{\mu\mu} b_j^{\mu\mu} + b_i^{\mu\mu} q_j^{\mu\mu}) + \lambda b_i^{\mu\mu} b_j^{\mu\mu}] \right\}, \quad (3.43)$$

que podemos reescrever como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathbf{q}, \mathbf{b}\}} \exp \left\{ \beta U_{MF} \sum_{\mu} \left[\left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} \right)^2 + 2\gamma \left(\sum_i^N q_i^{\mu\mu} \right) \left(\sum_j^N b_j^{\mu\mu} \right) + \lambda \left(\sum_i^N b_i^{\mu\mu} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.44)$$

Os termos de campo são lineares em \mathbf{q} e \mathbf{b} e, portanto, não precisamos nos preocupar com eles agora. Para eliminarmos o termo misto, vamos notar que

$$\begin{aligned} (\mathbf{X} + \mathbf{Y})^2 &= \mathbf{X}^2 + 2\mathbf{X}\mathbf{Y} + \mathbf{Y}^2, \\ (\mathbf{X} - \mathbf{Y})^2 &= \mathbf{X}^2 - 2\mathbf{X}\mathbf{Y} + \mathbf{Y}^2. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Vamos, então, definir as combinações

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \mathbf{q}_i + \sum_i \mathbf{b}_i \right) &\equiv \sum_i \mathbf{x}_i, \\ \left(\sum_i \mathbf{q}_i - \sum_i \mathbf{b}_i \right) &\equiv \sum_i \mathbf{y}_i, \end{aligned} \quad (3.46)$$

e utilizar o fato de que podemos realizar uma combinação linear, utilizando escalares $\{c_1, c_2, c_3\}$, de maneira a eliminar esse termo misto, ao custo de introduzir um novo tensor auxiliar no problema:

$$\begin{aligned} c_1 \left(\sum_i \mathbf{x}_i \right)^2 + c_2 \left(\sum_i \mathbf{y}_i \right)^2 + c_3 \left(\sum_i \mathbf{b}_i \right)^2 = \\ (c_1 + c_2) \left(\sum_i \mathbf{q} \right)^2 + 2(c_1 - c_2) \left(\sum_i \mathbf{q}_i \right) \left(\sum_j \mathbf{b}_j \right) + (c_1 + c_2 + c_3) \left(\sum_i \mathbf{b}_i \right)^2. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Identificando, posteriormente,

$$\begin{cases} c_1 + c_2 &= 1, \\ c_1 - c_2 &= \gamma, \\ c_1 + c_2 + c_3 &= \lambda, \end{cases} \quad (3.48)$$

podemos recuperar o hamiltoniano completo. A introdução dos termos de campo é direta, bastando inverter as expressões para \mathbf{q} e \mathbf{b} :

$$\alpha \sum_i q_i^{zz} = \alpha \sum_i \left(\frac{x_i^{zz} + y_i^{zz}}{2} \right), \quad (3.49)$$

$$\zeta \sum_i b_i^{zz} = \zeta \sum_i \left(\frac{x_i^{zz} - y_i^{zz}}{2} \right). \quad (3.50)$$

Com essa substituição, podemos realizar a transformação gaussiana da maneira habitual. Vamos deixar os termos de campo indicados como **T.C.**:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^{9/2} \\ &\sum_{\{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{b}\}_i} \exp \left\{ \beta \left[\frac{z}{2N} \left[\sum_{\mu} \left(\sum_i c_1 x_i^{\mu\mu} \right)^2 + \left(\sum_i c_2 y_i^{\mu\mu} \right)^2 + \left(\sum_i c_3 b_i^{\mu\mu} \right)^2 + \mathbf{T.C.} \right] \right] \right\} \\ &= \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^{5/2} \sum_{\{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{b}\}_{\mathbb{R}^9}} \int d\mathbf{X} d\mathbf{Y} d\mathbf{B} \exp \left[\frac{\beta z}{2N} (-\mathbf{X}^2 - \mathbf{Y}^2 - \mathbf{B}^2) \right] \times \\ &\times \left(\exp \left\{ 2 \left[\left(\frac{z\beta c_1}{2N} \right)^{1/2} \mathbf{X} \cdot \mathbf{x} + \left(\frac{z\beta c_2}{2N} \right)^{1/2} \mathbf{Y} \cdot \mathbf{y} + \left(\frac{z\beta c_3}{2N} \right)^{1/2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{T.C.} \right] \right\} \right)^N. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Vamos realizar uma mudança de variáveis análoga aos casos anteriores mas, para não poluir a notação, consideraremos as variáveis antigas como sendo \mathbf{X}' , \mathbf{Y}' , \mathbf{B}' :

$$\begin{aligned} 2 \left(\frac{z\beta c_1}{2N} \right)^{1/2} \mathbf{X}' &= \beta z c_1 \mathbf{X}, \quad d\mathbf{X}' = \left(\frac{Nz c_1 \beta}{2} \right)^{3/2}, \quad \mathbf{X}'^2 = \frac{Nz\beta}{2} \mathbf{X}^2, \\ 2 \left(\frac{z\beta c_2}{2N} \right)^{1/2} \mathbf{Y}' &= \beta z c_2 \mathbf{Y}, \quad d\mathbf{Y}' = \left(\frac{Nz c_2 \beta}{2} \right)^{3/2}, \quad \mathbf{Y}'^2 = \frac{Nz\beta}{2} \mathbf{Y}^2, \\ 2 \left(\frac{z\beta c_3}{2N} \right)^{1/2} \mathbf{B}' &= \beta z c_3 \mathbf{B}, \quad d\mathbf{B}' = \left(\frac{Nz c_3 \beta}{2} \right)^{3/2}, \quad \mathbf{B}'^2 = \frac{Nz\beta}{2} \mathbf{B}^2. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Os termos de integração possuem um expoente 1/2 vindo de cada componente diagonal do tensor, e já estamos considerando todas as componentes. A função de partição se torna

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^{9/2} (c_1 c_2 c_3)^{3/2} \int_{\mathbb{R}^9} d\mathbf{X} d\mathbf{Y} d\mathbf{B} \exp \left[-Nz\beta \left(\frac{c_1 \mathbf{X}^2 + c_2 \mathbf{Y}^2 + c_3 \mathbf{B}^2}{2} \right) \right] \times \\ &\times \left[\sum_{\{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{b}\}} \exp \left\{ \beta z \left[c_1 \mathbf{X} \cdot \mathbf{x} + c_2 \mathbf{Y} \cdot \mathbf{y} + c_3 \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} + \alpha \left(\frac{x^{zz} + y^{zz}}{2} \right) + \zeta b^{zz} \right] \right\} \right]^N. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Somando sobre os estados microscópicos, obtemos

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{Nz\beta}{2\pi} \right)^{9/2} (c_1 c_2 c_3)^{3/2} \int_{\mathbb{R}^9} d\mathbf{X} d\mathbf{Y} d\mathbf{B} \exp[-Nz\beta f(z, \beta, c_1, c_2, c_3; \mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{B})] \quad (3.54)$$

que podemos expressar, também, utilizando as relações entre os parâmetros. Chamando

$$\mathbf{X} = \mathbf{Q} + \mathbf{B}, \quad \mathbf{Y} = \mathbf{Q} - \mathbf{B}, \quad (3.55)$$

e utilizando as parametrizações habituais,

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{(S-V)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{(S+V)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix}, \quad (3.56)$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -\frac{(U-\eta)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{(U+\eta)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & U \end{pmatrix}, \quad (3.57)$$

temos

$$f(z, \beta, \lambda, \gamma; S, V, U, \eta) = \frac{1}{4} (\eta^2 \lambda + 3S^2 + 6\gamma SU + 3\lambda U^2 + V^2 + 2\gamma \eta V) - \frac{1}{z\beta} \ln Z,$$

$Z =$

$$\begin{aligned} & \exp \left[-\frac{z\beta}{4} (2\alpha + 3\gamma\eta + 4\zeta - 2\eta\lambda + 6\gamma S + 3S + 3\gamma U + 6\lambda U - 2\gamma V + 3V) \right] + \\ & \exp \left[-\frac{z\beta}{4} (2\alpha + 3\gamma\eta - 4\zeta + 2\eta\lambda - 6\gamma S + 3S + 3\gamma U - 6\lambda U + 2\gamma V + 3V) \right] + \\ & \exp \left[-\frac{z\beta}{4} (2\alpha - 3\gamma\eta + 4\zeta + 2\eta\lambda + 6\gamma S + 3S + 3\gamma U + 6\lambda U + 2\gamma V - 3V) \right] + \\ & \exp \left[-\frac{z\beta}{4} (2\alpha - 3\gamma\eta - 4\zeta - 2\eta\lambda - 6\gamma S + 3S + 3\gamma U - 6\lambda U - 2\gamma V - 3V) \right] + \\ & \exp \left[\frac{z\beta}{2} (2\alpha - 2\eta\lambda + 3S + 3\gamma U - 2\gamma V) \right] + \\ & \exp \left[\frac{z\beta}{2} (2\alpha + 2\eta\lambda + 3S + 3\gamma U + 2\gamma V) \right]. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Com essa expressão para a energia livre do modelo completo, em função dos parâmetros de ordem, dos campos externos aplicados – e, indiretamente através desses, das anisotropias para o tensor de resposta diamagnética – temos, em princípio, tudo o que precisamos para calcular qualquer diagrama de fases para o modelo MSZ6, ou SVD discretizado, na presença de um campo externo generalizado. Claramente, há muitos parâmetros: temos a temperatura inversa β à qual, no caso da aproximação de

campo molecular, podemos incorporar o número de coordenação z , dois fatores de interação, γ e λ , dois fatores de campo aplicado, α e ζ que contém, indiretamente, a intensidade do campo aplicado $|H|$ e duas anisotropias de resposta diamagnética, Δ e Δ_1 , além de quatro parâmetros de ordem escalares, S, V, U, η . Por essa razão, será benéfico trabalhar com versões reduzidas do modelo completo mas, como o caso geral é raramente discutido e a obtenção deste resultado requer a utilização das variáveis auxiliares \mathbf{X} e \mathbf{Y} , achamos que é importante apresentar este resultado analítico mais geral.

Capítulo 4

Aproximação de pares

Como argumentado por Straley, a discretização de estados orientacionais aplicada por Zwanzig ao modelo de Onsager – posteriormente transposta para os modelos de Maier-Saupe e SVD – é pouco realista, pois restringe a possibilidade de flutuações orientacionais apenas a grandes desvios:

(...) The Zwanzig model pays extraordinary attention to configurations in which many rods are in a common plane, whereas such configurations are relatively improbable in the continuous orientations; discrete orientations can not adequately represent a sharply-peaked distribution function. Despite the simplifications they bring, discrete geometries do not seem to be a useful way to study real liquid crystals. [42]

Apesar dessa crítica à aplicação da discretização para o modelo de Onsager, a aproximação de Zwanzig é qualitativamente bem-sucedida quando aplicada aos modelos de Maier-Saupe e SVD. Os diagramas de fase obtidos em aproximação de campo molecular para o caso discreto e contínuo são, aparentemente, totalmente compatíveis, como mencionado no capítulo anterior.

A aproximação de campo médio tradicional é muito útil por sua facilidade de implementação. No entanto, nem todos os resultados obtidos através dela são confiáveis, podendo conter artefatos intrínsecos à aproximação, que não correspondem ao comportamento exato do modelo em questão. Para garantirmos alguma confiabilidade nesses resultados, vamos resolver o modelo também em aproximação de pares, e verificar qualitativamente os resultados obtidos em campo médio. Especificamente, vamos conferir se as topologias obtidas em aproximação de campo médio correspondem ao resultados (numéricos) que obteremos em aproximação de pares. Embora seja possível obter resultados analíticos em aproximação de pares, as expressões são mais complicadas e nos contentaremos com a verificação numérica. A princípio, não há relação direta entre a discretização de estados e as flutuações

introduzidas pela aproximação de pares, mas é um passo extra para verificarmos que não estamos introduzindo ou perdendo nada muito óbvio nos diagramas de fases.

Uma maneira de implementar a aproximação de pares é utilizando o método de Bethe-Peierls, onde um sítio central interage exatamente com seus z primeiros vizinhos, os quais, por sua vez, interagem com o resto do sistema através de um campo efetivo. Impondo a igualdade entre os valores médios dos parâmetros de ordem para o centro e os primeiros vizinhos, obtemos condições de autoconsistência que correspondem às equações de estado para os parâmetros de ordem.

Outra maneira de implementarmos a aproximação de pares é na rede de Bethe, uma rede hierárquica autossemelhante. Para construir essa rede, vamos considerar primeiro uma árvore de Cayley: partindo de um sítio central ou raiz, $n = 0$, criamos uma camada de z primeiros vizinhos, que chamaremos de primeira geração, $n = 1$. Todos os primeiros vizinhos possuem uma ligação apenas com o sítio central. Criamos, então, para cada primeiro vizinho, uma nova camada de $z - 1$ segundos vizinhos, $n = 2$, também ligados apenas a um sítio da primeira geração, e repetimos o processo sucessivamente até a camada N , que chamaremos de superfície. Todos os sítios possuem z ligações, exceto os da superfície, que possuem apenas uma ligação. Na figura 4.1, podemos ver um exemplo com $z = 3$ e $N = 5$.

Por ser uma árvore, o grafo não possui caminhos fechados, ou ciclos: só há um caminho possível entre quaisquer dois sítios, o que nos permitirá fatorar as contribuições de cada ramo para a função de partição total. Uma das propriedades indesejáveis da árvore de Cayley é que, mesmo no limite termodinâmico, com $N \rightarrow \infty$, a proporção entre sua superfície e seu volume – considerado como a árvore completa menos os sítios de superfície – é finita. Em um sistema físico, a razão entre superfície e volume sempre vai a zero no limite termodinâmico. Na medida em que possuem o mesmo número de coordenação, os sítios do volume podem ser considerados localmente equivalentes, mas a proporção finita de sítios de superfície, não-equivalentes, influencia as propriedades termodinâmicas do sistema. Existem tecnicidades quanto à diferença entre o limite $N \rightarrow \infty$ de uma árvore de Cayley e a rede de Bethe que, *por definição*, não possui superfície [45], mas não vamos nos alongar nesta discussão. Consideraremos, primeiro, cada um dos z ramos da árvore completa, obtidos ao se remover o sítio central. Vemos que, removendo o sítio $n = 1$ deste ramo específico, dividimos a árvore em $z - 1$ ramos idênticos entre si, com uma geração a menos que o original. No caso em que não há superfície, com infinitas gerações, os dois novos ramos obtidos são *idênticos* ao ramo completo original. Vamos utilizar essa propriedade de autossemelhança para obter as equações de estado na rede de Bethe. No ramo infinito e sem superfície, todos os sítios possuem o mesmo número z de primeiros vizinhos, exceto o primeiro, $n = 1$, que possui $z - 1$ vizinhos,

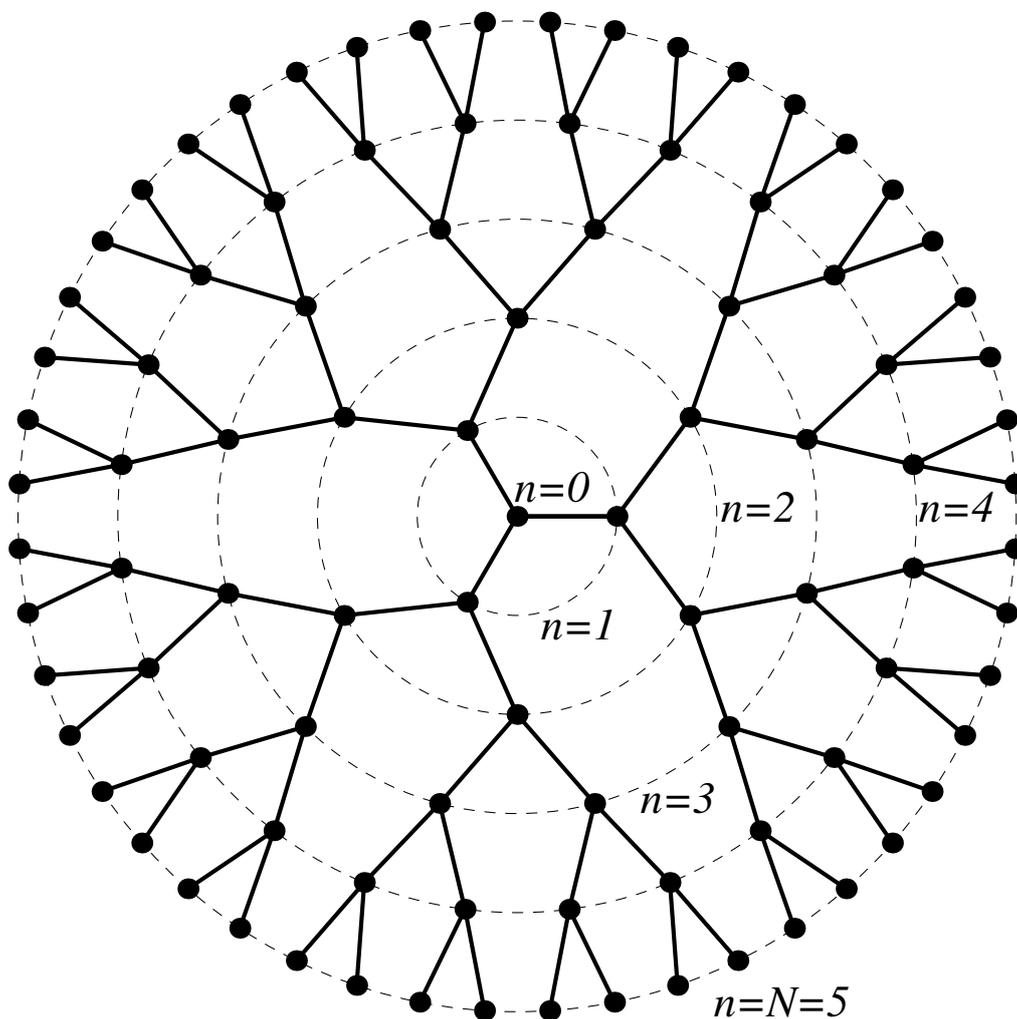


Figura 4.1: Árvore de Cayley com número de coordenação $z = 3$ e $N = 5$ gerações além do sítio central.

todos na geração $n = 2$. Quando removemos o sítio $n = 0$, dividimos o sistema em z , e não $z - 1$ ramos idênticos: a introdução do sítio central quebra a autossemelhança, mas introduz a homogeneidade: com esse último passo, obtemos uma rede infinita e sem ciclos, onde todos os sítios possuem z primeiros vizinhos e são localmente idênticos – ou seja, todos os sítios enxergam uma vizinhança idêntica. Mais recentemente, Giorgio Parisi introduziu um método para realizarmos uma adição perturbativa de ciclos à rede de Bethe [46], mas não vamos nos preocupar com isso aqui.

Por não possuir ciclos, é possível fatorar a contribuição de cada sítio para a função de partição total em termos do produto das funções de partição parciais que

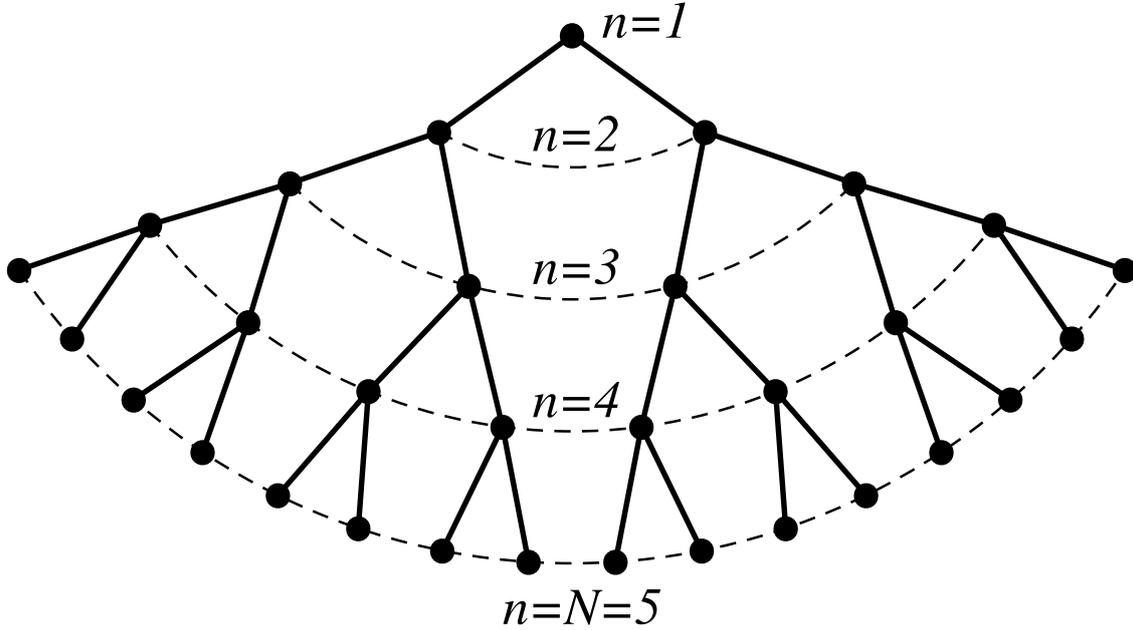


Figura 4.2: Um dos z ramos da árvore de Cayley obtidos ao removermos o sítio central.

chegam por cada ramo. Isso, adicionado à propriedade de autossemelhança, nos permite obter relações de recorrência para as funções de partição parciais e, através delas, equações de estado para o sistema.

Para localizar transições contínuas, pode ser suficiente realizar uma análise de bifurcação nas equações de estado. Na presença de soluções simultâneas para as equações de estado, e no caso das transições de primeira ordem, é necessária uma expressão para a energia livre. Na aproximação de Bethe-Peierls usual, podemos obtê-la integrando as equações de estado e tendo um estado de referência de energia conhecida. Esse procedimento pode não ser trivial. O caso clássico do modelo de Ising é discutido em [47], com a equação de estado obtida na rede de Bethe – idêntica à obtida pela aproximação de Bethe-Peierls tradicional. Porém, diferente desta, na rede de Bethe é possível utilizar um método puramente algébrico que nos fornece uma expressão para a energia livre do sítio central, o método de Gujrati [48], que explicaremos um pouco melhor no decorrer deste capítulo. Sua essência consiste em comparar árvores de tamanhos diferentes mas com o mesmo número de sítios de superfície, e subtrair a energia de todos os sítios, exceto de um aglomerado central composto do sítio $n = 0$ e seus z primeiros vizinhos. Esse método permite que obtenhamos a energia livre por sítio do aglomerado central. O método de Gujrati

presume a existência de uma superfície, o que, como mencionado anteriormente, vai contra o princípio de autossimilaridade que estamos utilizando para obter as equações de estado. No entanto, na prática, é um método funcional e simples.

A rede de Bethe é de interesse não apenas por permitir resolvermos problemas que, a princípio, poderiam ser igualmente tratados pelo método de Bethe-Peierls tradicional, mas porque nos abre as portas para formalismos mais sofisticados, como o algoritmo de propagação de crenças [49] (*Belief-Propagation Algorithm*) ou método da cavidade [50] (*Cavity Method*). Esses métodos partem de princípios semelhantes mas são amplamente utilizados para obter soluções para problemas envolvendo desordem, como vidros de spin, ou para realizar inferência estatística em grafos arbitrários. O tipo de problema abordado por esses métodos mais sofisticados também pode servir de ponto de partida para outros métodos modernos da mecânica estatística, como o “truque” de réplicas de Parisi para vidros de spin [51, 52]. É importante para qualquer um que tenha interesse nesta classe de problema estatístico, familiarizar-se, em primeiro lugar, com problemas e ferramentas mais simples.

Na rede de Bethe, podemos obter equações de estado para campos efetivos. Alternativamente, podemos trabalhar com um método Bayesiano, utilizando probabilidades de estado, e obter regras de atualização que levam a pontos fixos para as probabilidades – ou, possivelmente, ciclos, e até trajetórias caóticas. Equivalently, podemos resolver o sistema de equações não-lineares acopladas como um sistema de equações de estado. Para o modelo de Ising e o modelo de Maier-Saupe discretizado com três estados – habitualmente designado MSZ3 –, os dois métodos resultam iguais. No entanto, para o modelo MSZ6, há uma discrepância pequena, mas significativa: o formalismo de campos efetivos exige exatamente quatro campos efetivos independentes, enquanto o formalismo de probabilidades de estado requer cinco probabilidades independentes: fisicamente, o mesmo conjunto de quatro parâmetros de ordem usuais pode corresponder a mais de um conjunto de probabilidades, necessitando um parâmetro extra para garantirmos a bijeção. Se postularmos relações de simetria entre as probabilidades, podemos impor relações entre elas e reduzir novamente a quatro probabilidades independentes. O resultado obtido dessa maneira corresponde apenas aproximadamente ao obtido utilizando-se o conjunto completo de probabilidades independentes. Nas próximas seções, vamos apresentar brevemente os dois procedimentos e mostrar que produzem resultados equivalentes.

É bastante comum que esse tipo de procedimento seja demonstrado utilizando-se o absolutamente paradigmático modelo de Ising. Para variarmos um pouco, utilizaremos o modelo MSZ3, que é formalmente equivalente ao – também paradigmático – modelo de Potts de 3 estados.

4.1 Modelo MSZ3

No modelo de Maier-Saupe, as moléculas são consideradas cilíndricas, de simetria $D_{\infty h}$, ao redor do versor $\hat{\mathbf{n}}$. O hamiltoniano de interação entre duas moléculas é dado por

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = -U_0 \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}', \quad (4.1)$$

onde o tensor microscópico \mathbf{q} é

$$\mathbf{q} = \frac{3\hat{\mathbf{n}} \otimes \hat{\mathbf{n}} - \mathbf{I}}{2}. \quad (4.2)$$

A expressão para o hamiltoniano é equivalente ao polinômio de Legendre $P_2(\cos \theta)$, com θ sendo o ângulo entre $\hat{\mathbf{n}}$ e $\hat{\mathbf{n}}'$, como esperamos para o modelo de Maier-Saupe. O traço de \mathbf{q} é, por construção, nulo. O parâmetro de ordem do sistema é

$$\mathbf{Q} = \langle \mathbf{q} \rangle. \quad (4.3)$$

Vamos realizar uma aproximação do tipo Zwanzig e restringir $\hat{\mathbf{n}}$ a ser paralelo aos eixos do sistema de coordenadas do laboratório, $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$. Com isso, temos 3 estados,

$$\hat{\mathbf{n}}(1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{n}}(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{n}}(3) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

que correspondem, respectivamente, aos tensores microscópicos

$$\mathbf{q}(1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}(2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}(3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Nesse sistema, temos dois níveis de energia: $-3U_0/4$, correspondentes ao caso de tensores iguais (moléculas com mesmo alinhamento), e $3U_0/2$, para tensores distintos (moléculas desalinhadas). Vamos incorporar a escala de energia U_0 à temperatura inversa β para facilitar a notação. Além disso, como estamos trabalhando em um referencial onde os tensores são todos diagonais, vamos utilizar os elementos $q^{xx}, q^{yy}, q^{zz} \neq 0$,

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & q^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & q^{zz} \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

O hamiltoniano total é a soma da interação de pares com a interação entre cada molécula e o campo externo. Vamos considerar uma interação linear simples, tal que

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') + \mathcal{H}_{\text{ext}} = \mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') + h_x q^{xx} + h_y q^{yy} + h_z q^{zz}. \quad (4.7)$$

Rigorosamente, o modelo de Maier-Saupe é uma aproximação de campo molecular. Isso significa que, ao invés de utilizar o hamiltoniano de pares acima, a energia interna do sistema é dada por

$$\frac{E}{NU_0} = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{q}, \quad \mathbf{Q} = \langle \mathbf{q} \rangle. \quad (4.8)$$

Para resolver o modelo na rede de Bethe, vamos precisar partir do hamiltoniano de pares. Aproximações diferentes correspondem a alterações na topologia da soma sobre esses pares, ou seja, sobre as restrições decorrente de realizarmos uma soma sobre primeiros vizinhos em uma rede de Bravais, ou em uma rede de Bethe, assim por diante. Se todas as moléculas interagem entre si, recuperamos o hamiltoniano com topologia totalmente conectada da aproximação de campo molecular. Somas restritas a primeiros vizinhos correspondem à solução exata do modelo de Lebwohl-Lasher¹, ou seja, o modelo de Maier-Saupe na rede. Aqui, vamos restringir a soma sobre primeiros vizinhos na rede de Bethe.

Primeiro, vamos fatorar a função de partição do sistema como uma soma sobre os seis estados do sítio central

$$Z_0 = \sum_{\mathbf{q}_0} Z_0(\mathbf{q}_0). \quad (4.9)$$

Cada um desses traços parciais é o produto das contribuições dos z ramos, com o traço realizado sobre os sítios da geração $n = 1$, ponderada pelo peso de Boltzmann da interação entre as gerações $n = 0$ e $n = 1$,

$$Z_0(\mathbf{q}_0) = \prod_{i=1}^z \left\{ \sum_{\mathbf{q}_{1(i)}} \exp[-\beta \mathcal{H}_T(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_{1(i)})] Z_1(\mathbf{q}_{1(i)}) \right\}. \quad (4.10)$$

A topologia acíclica da rede nos permite realizar essa fatoração, pois todas as contribuições provenientes do resto dos ramos passam pelo sítio $n = 1$. O próximo passo é análogo, para a geração $n = 2$, com a única diferença que, agora, o produto é sobre as contribuições de $r = z - 1$ ramos,

$$Z_1(\mathbf{q}_1) = \prod_{i=1}^{z-1} \left\{ \sum_{\mathbf{q}_{2(i)}} \exp[-\beta \mathcal{H}_T(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_{2(i)})] Z_2(\mathbf{q}_{2(i)}) \right\}. \quad (4.11)$$

Fica claro que, excetuando-se o sítio central, essa relação vale para qualquer n no interior infinito da rede. Então

$$Z_n(\mathbf{q}_n) = \prod_{i=1}^{z-1} \left\{ \sum_{\mathbf{q}_{n+1}} \exp[-\beta \mathcal{H}_T(\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1})] Z_{n+1}(\mathbf{q}_{n+1}) \right\}. \quad (4.12)$$

¹Lembrando que o modelo de Lebwohl-Lasher é um modelo *contínuo*, e aqui estamos incorporando uma discretização de estados: o comentário vale apenas para a topologia da soma sobre pares, e não para a integração sobre os estados.

Essas ideias serão a base tanto do formalismo de campos efetivos quanto do formalismo que designaremos Bayesiano.

4.1.1 Campos efetivos

Este formalismo consiste em substituir os efeitos das gerações exteriores por um campo efetivo η_n acoplado às componentes de \mathbf{q}_n , de maneira semelhante a um sistema não-interagente. Ou seja, vamos considerar

$$Z_{n+1}(\mathbf{q}_{n+1}) = A_{n+1} \exp \left[\beta \left(\eta_{n+1}^x q_{n+1}^{xx} + \eta_{n+1}^y q_{n+1}^{yy} + \eta_{n+1}^z q_{n+1}^{zz} \right) \right]. \quad (4.13)$$

Então

$$\begin{aligned} Z_n(\mathbf{q}_n) &= \prod_{i=1}^{z-1} \sum_{\{\mathbf{q}_{n+1}\}} A_{n+1} \exp \left[-\beta \mathcal{H}_T(\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1}) + \beta \eta_{n+1}^x q_{n+1}^{xx} + \beta \eta_{n+1}^y q_{n+1}^{yy} + \beta \eta_{n+1}^z q_{n+1}^{zz} \right] \\ &= A_{n+1}^{z-1} \left\{ \exp \left[\frac{3\beta q_n^{xx}}{2} + \frac{3\beta (\eta_{n+1}^x + h_x)}{2} \right] + \right. \\ &\quad + \exp \left[\frac{3\beta q_n^{yy}}{2} + \frac{3\beta (\eta_{n+1}^y + h_y)}{2} \right] + \\ &\quad \left. + \exp \left[\frac{3\beta q_n^{zz}}{2} + \frac{3\beta (\eta_{n+1}^z + h_z)}{2} \right] \right\}^{z-1} \times \\ &\quad \times \left\{ \exp \left[-\frac{\beta}{2} (q_n^{xx} + q_n^{yy} + q_n^{zz} + h_x + h_y + h_z) \right] \right\}^{z-1}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Agora, por sua vez, também expressaremos Z_n como uma função de partição de partícula não-interagente, apenas dependente do campo efetivo,

$$Z_n(\mathbf{q}_n) = A_n \exp \left(\beta q_n^{xx} \eta_n^x + \beta q_n^{yy} \eta_n^y + \beta q_n^{zz} \eta_n^z \right). \quad (4.15)$$

Explicitamente, para cada estado, temos

$$\begin{aligned} Z_n(1) &= A_n \exp \left[\beta \left(\eta_n^x - \frac{\eta_n^y}{2} - \frac{\eta_n^z}{2} \right) \right], \\ Z_n(2) &= A_n \exp \left[\beta \left(-\frac{\eta_n^x}{2} + \eta_n^y - \frac{\eta_n^z}{2} \right) \right], \\ Z_n(3) &= A_n \exp \left[\beta \left(-\frac{\eta_n^x}{2} - \frac{\eta_n^y}{2} + \eta_n^z \right) \right], \\ Z_n(1) Z_n(2) Z_n(3) &= A_n^3. \end{aligned} \quad (4.16)$$

É fácil mostrar que o sistema linear que isola $\eta_n^x, \eta_n^y, \eta_n^z$ é singular. Isso nos sugere considerar $\eta_n^y = 0$, ou seja, um campo efetivo com apenas componentes $\hat{\mathbf{x}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$. Essa escolha é arbitrária – qualquer componente nula seria adequada. Neste caso, o

sistema linear é determinado e é possível isolar as componentes remanescentes para obter

$$\begin{aligned}
\eta_n^x &= \frac{2}{\beta} \ln \left[\frac{Z(1)}{Z(2)} \right] \\
&= \frac{2(z-1)}{\beta} \ln \left\{ \frac{\exp \left[\frac{3\beta}{2} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^x + h_x)}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^z + h_z)}{2} \right]}{\exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^x + h_x)}{2} \right] + \exp \left[\frac{3\beta}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^z + h_z)}{2} \right]} \right\}, \\
\eta_n^z &= \frac{2}{\beta} \ln \left[\frac{Z(3)}{Z(2)} \right] \\
&= \frac{2(z-1)}{\beta} \ln \left\{ \frac{\exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^x + h_x)}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} \right] + \exp \left[\frac{3\beta}{2} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^z + h_z)}{2} \right]}{\exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^x + h_x)}{2} \right] + \exp \left[\frac{3\beta}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta(\eta_{n+1}^z + h_z)}{2} \right]} \right\}.
\end{aligned} \tag{4.17}$$

É conveniente realizar uma mudança de variáveis para todas as gerações, $\eta_i^\mu = \eta_i^\mu + h_\mu$. Utilizando as mesmas variáveis apenas para não poluir a notação, obtemos

$$\begin{aligned}
\eta_n^x &= h_x + \frac{2(z-1)}{\beta} \ln \left\{ \frac{\exp \left[\frac{\beta}{2} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^x}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^z}{2} \right]}{\exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^x}{2} \right] + \exp \left[\frac{3\beta}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^z}{2} \right]} \right\}, \\
\eta_n^z &= h_z + \frac{2(z-1)}{\beta} \ln \left\{ \frac{\exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^x}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} \right] + \exp \left[\frac{3\beta}{2} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^z}{2} \right]}{\exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^x}{2} \right] + \exp \left[\frac{3\beta}{2} \right] + \exp \left[-\frac{3\beta}{4} + \frac{3\beta\eta_{n+1}^z}{2} \right]} \right\}.
\end{aligned} \tag{4.18}$$

É importante ressaltar que, na obtenção desse resultado, não fizemos referência alguma à superfície da rede. Por definição, ela não existe. Veremos logo adiante que será difícil manter isso ao discutirmos a energia livre.

Pela condição de homogeneidade da rede, os campos efetivos devem ser iguais em todos os sítios. Assim, a condição de ponto fixo $\eta_n^\mu = \eta_{n+1}^\mu \equiv \eta^\mu$ faz com que o mapa dinâmico definido pelas duas equações não-lineares acopladas que obtivemos possa ser resolvido como um sistema de equações transcendentais. Para um conjunto de parâmetros z, β, h_x, h_z , valores iniciais para os campos efetivos podem levar a soluções coestáveis distintas. Para analisar a estabilidade dessas soluções, vamos considerar

$$F_x(z, \beta, h_x, h_z; \eta^x, \eta^z) = \eta^x - D_x, \quad F_z(z, \beta, h_x, h_z; \eta^x, \eta^z) = \eta^z - D_z, \tag{4.19}$$

onde D_x e D_z representam o lado direito das equações de estado. A condição de

estabilidade para o sistema depende dos autovalores da matriz jacobiana

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_x}{\partial \eta^x} & \frac{\partial F_x}{\partial \eta^z} \\ \frac{\partial F_z}{\partial \eta^x} & \frac{\partial F_z}{\partial \eta^z} \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

Se todos os autovalores são reais e menores que zero, a solução é homogênea e estável. Caso a parte real seja menor que zero mas haja uma parte complexa, temos uma solução modulada, e se qualquer autovalor tem parte real maior que zero, a solução é instável. Quando há mais de uma solução estável, precisamos saber a energia livre do sistema para decidir qual solução é o mínimo global. No formalismo de aglomerados, tradicionalmente denominado aproximação de Bethe-Peierls, é possível obtermos uma expressão para a energia livre que pode ser integrada, de maneira análoga ao que é realizado em [47] para o modelo de Ising. Diferente de lá, no entanto, não conseguimos realizar a integração analiticamente, apenas numericamente. É necessário, também, presumir que algum dos campos efetivos seja nulo – ficamos restritos à energia livre do caso exclusivamente uniaxial, mesmo que soluções biaxiais existam para campos negativos. Infelizmente, esses resultados estão fora do escopo do presente trabalho. No entanto, a versão contínua deste problema pode ser encontrada em [53]. Dados os campos efetivos η^x, η^z , podemos calcular o campo efetivo no centro da rede, substituindo $z - 1$ por z na expressão para $Z_n(\mathbf{q}_n)$, de modo que temos $Z_0(\mathbf{q}_0)$. Com esses campos efetivos, η_0^x, η_0^z , e com a função de partição completa,

$$\mathcal{Z}_0 = \sum_{\{\mathbf{q}_0\}} Z_0(\mathbf{q}_0) \quad (4.21)$$

podemos calcular os parâmetros de ordem através de

$$Q^{\mu\mu} = \langle q^{\mu\mu} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \sum_{\{\mathbf{q}_0\}} q^{\mu\mu} Z_0(\mathbf{q}_0). \quad (4.22)$$

4.1.2 Método Bayesiano

Ao invés de trabalharmos com o mapa dinâmico para os campos efetivos, vamos utilizar as probabilidades de estado e, com elas, calcular as propriedades termodinâmicas de interesse. Vamos começar trabalhando com um ramo, fatorizando as contribuições dos ramos das próximas gerações em termos de funções de partição parciais, ou traços parciais sobre estados,

$$Z_n(\mathbf{q}_n) = \left\{ \sum_{\{\mathbf{q}_{n+1}\}} \exp[-\beta \mathcal{H}_T(\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1})] Z_{n+1}(\mathbf{q}_{n+1}) \right\}^{z-1}, \quad (4.23)$$

com a função de partição total para a árvore com n gerações dada por

$$\mathcal{Z}_n = \sum_{\{\mathbf{q}_n\}} Z_n(\mathbf{q}_n) = \sum_i Z_n^i. \quad (4.24)$$

A probabilidade P_n^i de cada estado i na geração n é dada por

$$P_n[\mathbf{q}_n(i)] = P_n^i = \frac{Z[\mathbf{q}_n(i)]}{\sum_{\{\mathbf{q}_n\}} Z[\mathbf{q}_n(i)]} = \frac{Z_n^i}{\sum_i Z_n^i}. \quad (4.25)$$

A energia de interação entre moléculas vizinhas, uma no estado i e outra no estado j , é E_{ij} . Além disso, a dependência com o campo externo será expressa através das funções

$$f^i(\vec{h}) = \exp[-\beta\mathcal{H}_{\text{ext}}(\mathbf{q}_n)]. \quad (4.26)$$

Daqui em diante, deixaremos a dependência nos \mathbf{q}_n implícita através dos índices de estado i, j , etc. Será conveniente aplicar o campo externo na geração n , e não na geração $n + 1$. Vamos reescrever a relação de recorrência para os traços parciais como

$$Z_n^i = f^i(\vec{h}) \left\{ \sum_i \exp(-\beta E_{ij}) Z_{n+1}^j \right\}^{z-1}. \quad (4.27)$$

Cada termo do traço parcial é uma probabilidade de estado não-normalizada. Vamos dividir o lado esquerdo pela função de partição total, para obter

$$P_n^i = \frac{Z_n^i}{\mathcal{Z}_n} = \frac{f^i(\vec{h}) \left\{ \sum_j \exp[-\beta E_{ij}] Z_{n+1}^j \right\}^{z-1}}{\sum_i f^i(\vec{h}) \left\{ \sum_j \exp[-\beta E_{ij}] Z_{n+1}^j \right\}^{z-1}}. \quad (4.28)$$

Para simplificar a notação, usaremos uma matriz de pesos de Boltzmann $c_{ij} = \exp(-\beta E_{ij})$. Além disso, podemos dividir o numerador e denominador do lado direito por $\left(\sum_j Z_{n+1}^j \right)^{z-1}$ e, pela definição das probabilidades de estado, obtemos

$$P_n^i = \frac{f^i(\vec{h}) \left[\sum_j c_{ij} P_{n+1}^j \right]^{z-1}}{\sum_i f^i(\vec{h}) \left[\sum_j c_{ij} P_{n+1}^j \right]^{z-1}}. \quad (4.29)$$

O sítio central da rede de Bethe une z ramos; então,

$$P_0^i = \frac{f^i(\vec{h}) \left[\sum_j c_{ij} P_1^j \right]^z}{\sum_i f^i(\vec{h}) \left[\sum_j c_{ij} P_1^j \right]^z}. \quad (4.30)$$

Podemos entender um pouco melhor a razão de chamarmos este método de “Bayesiano”. Temos uma regra de atualização de probabilidades, onde as probabilidades anteriores P_{n+1}^i são atualizadas pela “evidência” c_{ij} . É uma extensão direta do teorema de Bayes: dado um evento E e uma hipótese H , o teorema diz que

$$P(H|E) = \frac{P(E|H)P(H)}{P(E)}. \quad (4.31)$$

O lado esquerdo da equação é a probabilidade condicional da hipótese dado o evento, enquanto o primeiro fator do numerador é a probabilidade condicional do evento, dada a hipótese. Vamos rearranjar isso como

$$P(E) = \frac{P(E|H)P(H)}{P(H|E)}. \quad (4.32)$$

Aqui, estamos interessados na probabilidade do evento: para nós, é a probabilidade de um certo estado. A probabilidade condicional deste estado dada a hipótese é o peso de Boltzmann para esse estado, dado o estado anterior. A probabilidade da hipótese $P(H)$ é simplesmente a probabilidade de algum estado anterior. Se somarmos sobre todas as hipóteses possíveis, ou, aqui, sobre todos os eventos anteriores, temos

$$P(E) = \sum_H P(E|H)P(H), \quad (4.33)$$

pois não é difícil observar que

$$\sum_H P(H|E) = 1, \quad (4.34)$$

ou seja, a probabilidade do evento E é a soma sobre os eventos H do produto entre a probabilidade de E dado H – os pesos de Boltzmann c_{ij} – e a probabilidade anterior de H . O fato central é que os conjuntos de eventos E e H são ambos os estados do modelo, mas ocorrendo em gerações consecutivas. No entanto, lembrando que a árvore é autossemelhante, as probabilidades devem ser iguais. Assim, justifica-se descrever esse método que utiliza as probabilidades de estado na rede de Bethe como um método Bayesiano, pois é uma aplicação direta do teorema de Bayes. Explicitamente, para $n \neq 0$, ou seja, no caso da árvore autossemelhante, temos

$$\begin{aligned} P_n^1 &= \frac{\exp\left(\frac{3h_x\beta}{2}\right)}{\mathcal{Z}_n} \left(e^{\frac{3\beta}{2}} P_{n+1}^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^3 \right)^{z-1}, \\ P_n^2 &= \frac{\exp\left(\frac{3h_y\beta}{2}\right)}{\mathcal{Z}_n} \left(e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^1 + e^{\frac{3\beta}{2}} P_{n+1}^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^3 \right)^{z-1}, \\ P_n^3 &= \frac{\exp\left(\frac{3h_z\beta}{2}\right)}{\mathcal{Z}_n} \left(e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^2 + e^{\frac{3\beta}{2}} P_{n+1}^3 \right)^{z-1}, \end{aligned} \quad (4.35)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_n = & \exp\left(\frac{3h_x\beta}{2}\right) \left(e^{\frac{3\beta}{2}}P_{n+1}^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P_{n+1}^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P_{n+1}^3\right)^{z-1} + \\ & \exp\left(\frac{3h_y\beta}{2}\right) \left(e^{-\frac{3\beta}{4}}P_{n+1}^1 + e^{\frac{3\beta}{2}}P_{n+1}^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P_{n+1}^3\right)^{z-1} + \\ & \exp\left(\frac{3h_z\beta}{2}\right) \left(e^{-\frac{3\beta}{4}}P_{n+1}^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P_{n+1}^2 + e^{\frac{3\beta}{2}}P_{n+1}^3\right)^{z-1}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Os termos de campo foram rearranjados para despoluir a expressão. Podemos estabelecer algumas relações importantes utilizando as probabilidades de estado. Em primeiro lugar, claramente,

$$P_n^1 + P_n^2 + P_n^3 = 1, \quad (4.37)$$

ou seja, temos apenas duas probabilidades independentes. Como de costume, vamos parametrizar o tensor de ordem como

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{(S-\eta)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{(S+\eta)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix}. \quad (4.38)$$

Os valores médios das componentes do tensor de ordem podem ser calculados pela média dos estados ponderadas por suas respectivas probabilidades,

$$Q_n^{zz} = \langle q^{zz} \rangle = \sum_{i=1}^3 P_n^i q_i^{zz} = -\frac{P_n^1}{2} - \frac{P_n^1}{2} + P_n^3 \equiv S \quad (4.39)$$

e

$$\begin{aligned} Q_n^{xx} - Q_n^{yy} &= \langle q^{xx} - q^{yy} \rangle = \sum_{i=1}^3 P_n^i (q_i^{xx} - q_i^{yy}) = \\ &= P_n^1 - \frac{P_n^2}{2} - \frac{P_n^3}{2} - \left(-\frac{P_n^1}{2} + P_n^2 - \frac{P_n^3}{2}\right) \\ &= \frac{3(P_n^1 - P_n^2)}{2} \equiv \eta. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Os parâmetros de ordem escalares e a condição de normalização podem ser representados em função das probabilidades como uma transformação linear,

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & 1 \\ 3/2 & -3/2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P^1 \\ P^2 \\ P^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S \\ \eta \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.41)$$

A matriz de transformação não é singular, e podemos invertê-la para obter

$$\begin{pmatrix} P^1 \\ P^2 \\ P^3 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ \eta \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.42)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} P^1 &= \frac{1 + \eta - S}{3}, \\ P^2 &= \frac{1 - \eta - S}{3} \\ P^3 &= \frac{1 + 2S}{3}. \end{aligned} \tag{4.43}$$

Podemos, portanto, expressar as relações de recorrência 4.35 em função dos parâmetros de ordem, e não mais de campos efetivos ou probabilidades de estado. Como mencionado anteriormente, os ramos da rede de Bethe são autossimilares: se removermos a raiz $n = 1$, dividimos o ramo em dois ramos *idênticos*. A razão disso é a postulada ausência de superfície: podemos reindexar todas as gerações do ramo sem que o caso $n = N$ se torne um problema. Com isso, estamos impondo que as probabilidades entre gerações sejam também autossimilares, satisfazendo $P_n^i = P_{n+1}^i = P_{n+2}^i = \dots$ para qualquer geração n . As relações de recorrência tornam-se, então, equações de estado para o conjunto de probabilidades, dependentes dos parâmetros do modelo, da temperatura e do campo externo². Esse procedimento que realizamos pode ser generalizado para qualquer modelo discreto onde possamos calcular a matriz de pesos de Boltzmann c_{ij} e a energia de interação com campos externos³.

4.1.3 Energia livre

Trabalhando com o formalismo de probabilidades de estado, temos a vantagem de uma interpretação física mais direta do que se trabalharmos com campos efetivos. Como mencionado anteriormente, é possível obter a energia livre do sistema uniaxial, em aproximação de pares, em termos de uma integral que deve ser resolvida numericamente. Para isso, é necessário utilizar a ideia de campos termodinamicamente conjugados e um formalismo cuja interpretação pode ser menos óbvia. Essa energia livre só é possível de se obter para o caso estritamente uniaxial positivo: a presença de mais de um campo efetivo – para mais de um parâmetro de ordem – se torna um fator impeditivo para a aplicação do método. Novamente, a descrição do procedimento completo está fora do escopo deste trabalho, mas a aplicação deste método para o caso contínuo pode ser encontrada em [53].

²Esse é o caso para soluções homogêneas, do tipo ponto fixo, com as quais estamos trabalhando aqui. No caso do atrator ser mais complicado, por exemplo, possuindo ciclos ou caos, precisamos fazer considerações mais detalhadas, como particionar o sistema em subredes, etc.

³Um esclarecimento aqui é conveniente: estamos utilizando a expressão “parâmetros de ordem” para os ramos da árvore autossemelhante mas, rigorosamente, os parâmetros de ordem de fato são obtidos quando conectamos o sítio $n = 0$ aos z ramos, e obtemos uma rede de Bethe homogênea. No entanto, é útil considerar esses parâmetros que estamos utilizando nas equações de estado como sendo parâmetros de ordem auxiliares

Aqui, por outro lado, podemos obter uma expressão para a energia livre por sítio no centro da rede que depende apenas da forma das relações de recorrência e de seus pontos fixos. Esse método, obtido por Gujrati [48], nos fornece um funcional analítico através de um cálculo simples, mas sua análise e descrição detalhada não cabe no escopo deste trabalho. Infelizmente, este método requer que façamos referência à superfície da árvore: ao invés de trabalharmos com uma rede infinita, vamos considerar uma árvore finita, com superfície em $n = N$, e tomar o limite termodinâmico desta árvore. Os resultados devem ser equivalentes à rede de Bethe e independentes da superfície. A função de partição de uma árvore finita $\mathfrak{T}_{0,N}$ com raiz em $n = 0$ é $\mathcal{Z}_{0,N}$. A função de partição da árvore $\mathfrak{T}_{1,N}$, formada pela junção de z ramos em um sítio da geração $n = 1$, ou seja, com a raiz em $n = 1$, e com superfície ainda em $n = N$, é $\mathcal{Z}_{1,N}$. É fácil mostrar que o número de sítios de superfície da junção de $z - 1$ árvores $\mathfrak{T}_{1,N}$ é o mesmo da árvore original $\mathfrak{T}_{0,N}$. Ao todo, a diferença no número total de sítios entre $\mathfrak{T}_{0,N}$ e $\bigcup_{z-1} \mathfrak{T}_{1,N}$ é de 2 sítios. Com isso, podemos subtrair a energia livre de todos os sítios restantes ou de todas as ligações, exceto pela energia livre das z ligações entre a geração $n = 1$ e a raiz $n = 0$ da árvore original $\mathfrak{T}_{0,N}$. A energia livre por ligação entre o sítio central e seus z primeiros vizinhos é dada por

$$\begin{aligned} g(z, \beta, \vec{h}; S, \eta) &= -\frac{1}{z\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\ln \mathcal{Z}_{0,N} - \sum_{i=1}^{z-1} \ln \mathcal{Z}_{1,N} \right) \\ &= -\frac{1}{z\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\ln \frac{\mathcal{Z}_{0,N}}{\mathcal{Z}_{1,N}^{z-1}} \right). \end{aligned} \quad (4.44)$$

A função do limite é garantir que estamos em uma região homogênea da árvore, ou seja, que os parâmetros de ordem (auxiliares), probabilidades de estado ou traços parciais sejam soluções de suas respectivas equações de estado. Considerando essa condição satisfeita, ignoraremos o índice N . Podemos utilizar as relações de recorrência entre as probabilidades para expressar a energia livre de maneira compacta e algébrica, relacionando as funções de partição de gerações distintas. Para $\mathfrak{T}_{0,N}$, o traço parcial no sítio central é

$$\mathcal{Z}_0^i(\mathbf{a}_0) \equiv \mathcal{Z}_0^i = f^i(\vec{h}) \left(\sum_j c_{ij} Z_1^j \right)^z. \quad (4.45)$$

A função de partição é dada por

$$\mathcal{Z}_0 = \sum_i \mathcal{Z}_0^i = \sum_i f^i(\vec{h}) \left(\sum_j c_{ij} Z_1^j \right)^z. \quad (4.46)$$

Para a árvore $\mathfrak{T}_{1,N}$, analogamente,

$$\mathcal{Z}_1^i(\mathbf{q}_1) \equiv \mathcal{Z}_1^i = f^i(\vec{h}) \left(\sum_j c_{ij} Z_2^j \right)^z \quad (4.47)$$

e

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_i \mathcal{Z}_1^i = \sum_i f^i(\vec{h}) \left(\sum_j c_{ij} Z_2^j \right)^z. \quad (4.48)$$

Queremos obter a energia livre em função das probabilidades de estado. Para isso, precisamos poder normalizar os traços parciais. Vamos utilizar, para a árvore $\mathfrak{T}_{0,N}$,

$$Z_1^j = f^j(\vec{h}) \left(\sum_k c_{jk} Z_2^k \right)^{z-1}. \quad (4.49)$$

Temos agora

$$\mathcal{Z}_0 = \sum_i f^i(\vec{h}) \left[\sum_j c_{ij} f^j(\vec{h}) \left(\sum_k c_{jk} Z_2^k \right)^{z-1} \right]^z. \quad (4.50)$$

A energia livre é, então,

$$g(z, \beta, \vec{h}; S, \eta) = -\frac{1}{z\beta} \ln \left\{ \frac{\sum_i f^i(\vec{h}) \left[\sum_j c_{ij} f^j(\vec{h}) \left(\sum_k c_{jk} Z_2^k \right)^{z-1} \right]^z}{\left[\sum_i f^i(\vec{h}) \left(\sum_j c_{ij} Z_2^j \right)^z \right]^{z-1}} \right\}. \quad (4.51)$$

Lembramos que a probabilidade para o estado i é dada pelo traço parcial sobre esse estado, normalizado pela função de partição total,

$$P_n^i = \frac{Z_n^i}{\sum_i Z_n^i}. \quad (4.52)$$

Ao obtermos uma expressão com traços parciais de gerações compatíveis no numerador e denominador, além de expoentes compatíveis, podemos dividi-los por

$$\left(\sum_i Z_n^i \right)^{z(z-1)}. \quad (4.53)$$

Utilizando apenas a geração $n = 1$ não poderíamos realizar a normalização, pois os expoentes para os Z_1^i do numerador e denominador seriam diferentes. Conseguimos, então, uma expressão para a energia livre em função das probabilidades de estado P_2^i . Para um conjunto de probabilidades correspondente a um ponto fixo das equações de estado, $P_n^i = P_{n+1}^i = \dots = P^i$, podemos ignorar o índice de geração. Então

$$g(z, \beta, \vec{h}; \{P^i\}) = -\frac{1}{z\beta} \ln \left\{ \frac{\sum_i f^i(\vec{h}) \left[\sum_j c_{ij} f^j(\vec{h}) \left(\sum_k c_{jk} P^k \right)^{z-1} \right]^z}{\left[\sum_i f^i(\vec{h}) \left(\sum_j c_{ij} P^j \right)^z \right]^{z-1}} \right\}. \quad (4.54)$$

Definindo

$$\begin{aligned} E_1 &= \exp\left(\frac{3\beta}{2}\right)P^1 + \exp\left(-\frac{3\beta}{4}\right)P^2 + \exp\left(-\frac{3\beta}{4}\right)P^3, \\ E_2 &= \exp\left(-\frac{3\beta}{4}\right)P^1 + \exp\left(\frac{3\beta}{2}\right)P^2 + \exp\left(-\frac{3\beta}{4}\right)P^3, \\ E_3 &= \exp\left(-\frac{3\beta}{4}\right)P^1 + \exp\left(-\frac{3\beta}{4}\right)P^2 + \exp\left(\frac{3\beta}{2}\right)P^3, \end{aligned} \quad (4.55)$$

e

$$\begin{aligned} C_1 &= \exp\left(\frac{3\beta + 3\beta h_x}{2}\right)E_1^{z-1} + \exp\left(\frac{-3\beta + 6h_y}{4}\right)E_2^{z-1} + \exp\left(\frac{-3\beta + 6h_z}{4}\right)E_3^{z-1}, \\ C_2 &= \exp\left(\frac{-3\beta + 6\beta h_x}{4}\right)E_1^{z-1} + \exp\left(\frac{3\beta + 3h_y}{2}\right)E_2^{z-1} + \exp\left(\frac{-3\beta + 6h_z}{4}\right)E_3^{z-1}, \\ C_3 &= \exp\left(\frac{-3\beta + 6\beta h_x}{4}\right)E_1^{z-1} + \exp\left(\frac{-3\beta + 6h_y}{4}\right)E_2^{z-1} + \exp\left(\frac{3\beta + 3h_z}{2}\right)E_3^{z-1}, \end{aligned} \quad (4.56)$$

temos

$$g(z, \beta, \vec{h}; \{P^i\}) = -\frac{1}{z\beta} \ln \left\{ \frac{\exp\left(\frac{3\beta h_x}{2}\right)C_1^z + \exp\left(\frac{3\beta h_y}{2}\right)C_2^z + \exp\left(\frac{3\beta h_z}{2}\right)C_3^z}{\left[\exp\left(\frac{3\beta h_x}{2}\right)E_1^z + \exp\left(\frac{3\beta h_y}{2}\right)E_2^z + \exp\left(\frac{3\beta h_z}{2}\right)E_3^z\right]^{z-1}} \right\}. \quad (4.57)$$

Lembremos que as probabilidades de estado utilizadas para calcularmos a energia livre, P^i , são obtidas pela autossimilaridade da rede parcial, considerando apenas um ramo. No centro da rede de Bethe, as probabilidades de estado $\overline{P^i}$ são obtidas com o passo extra

$$\begin{aligned} \overline{P^1} &= \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{3h_x\beta}{2}\right) \left(e^{\frac{3\beta}{2}}P^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^3\right)^z = \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{3h_x\beta}{2}\right)E_1^z \\ \overline{P^2} &= \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{3h_y\beta}{2}\right) \left(e^{-\frac{3\beta}{4}}P^1 + e^{\frac{3\beta}{2}}P^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^3\right)^z = \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{3h_y\beta}{2}\right)E_2^z \\ \overline{P^3} &= \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{3h_z\beta}{2}\right) \left(e^{-\frac{3\beta}{4}}P^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^2 + e^{\frac{3\beta}{2}}P^3\right)^z = \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{3h_z\beta}{2}\right)E_3^z, \end{aligned} \quad (4.58)$$

com

$$\begin{aligned} Z_0 &= \exp\left(\frac{3h_x\beta}{2}\right) \left(e^{\frac{3\beta}{2}}P^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^3\right)^z + \\ &\quad + \exp\left(\frac{3h_y\beta}{2}\right) \left(e^{-\frac{3\beta}{4}}P^1 + e^{\frac{3\beta}{2}}P^2 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^3\right)^z + \\ &\quad + \exp\left(\frac{3h_z\beta}{2}\right) \left(e^{-\frac{3\beta}{4}}P^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}}P^2 + e^{\frac{3\beta}{2}}P^3\right)^z. \end{aligned} \quad (4.59)$$

Como demonstrado antes, é sempre possível substituir as probabilidades de estado pelos parâmetros de ordem S e η – que, por se aplicarem apenas aos ramos autossemelhantes, e não à rede homogênea, estamos considerando como auxiliares – para obter a energia livre em função destes. Os parâmetros de ordem físicos \bar{S} e $\bar{\eta}$ são, novamente, obtidos através das probabilidades de estado no sítio central:

$$\bar{S} = -\frac{\bar{P}^1}{2} - \frac{\bar{P}^2}{2} + \bar{P}^3 \quad (4.60)$$

e

$$\bar{\eta} = \frac{3(\bar{P}^1 - \bar{P}^2)}{2}. \quad (4.61)$$

4.2 Modelo MSZ6

Estamos prontos para abordar nosso modelo de interesse em aproximação de pares na rede de Bethe. Os mesmos princípios utilizados para o modelo MSZ3 serão aplicados. Os estados microscópicos correspondem aos tensores em (2.51). O hamiltoniano de interação que utilizaremos é o do modelo completo,

$$\mathcal{H} = -U_0 \left[\sum_{\{i,j\}} (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j + \gamma (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{q}_j) + \lambda \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j) + \sum_i (\alpha q_i^{zz} + \zeta b_i^{zz}) \right], \quad (4.62)$$

onde lembramos que

$$\alpha = \frac{H^2}{2U_0} \left(\frac{\Delta + \Delta_1}{3} \right), \quad \zeta = \frac{H^2}{2U_0} \left(\frac{\Delta - \Delta_1}{2} \right), \quad (4.63)$$

com o campo

$$\vec{H} = (0, 0, H_z)^T, \quad (4.64)$$

e Δ, Δ_1 correspondentes às anisotropias do tensor biaxial de resposta ao campo. O primeiro somatório é sobre pares de primeiros vizinhos na rede de Bethe. Novamente, vamos incorporar a escala de energia U_0 na temperatura inversa β , e obter a solução em termos de campos efetivos e em termos de probabilidades de estado. No caso do modelo MSZ6, a matriz de pesos de Boltzmann é

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_3 & \epsilon_4 & \epsilon_4 & \epsilon_5 \\ \epsilon_2 & \epsilon_1 & \epsilon_4 & \epsilon_5 & \epsilon_3 & \epsilon_4 \\ \epsilon_3 & \epsilon_4 & \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_5 & \epsilon_4 \\ \epsilon_4 & \epsilon_5 & \epsilon_2 & \epsilon_1 & \epsilon_4 & \epsilon_3 \\ \epsilon_4 & \epsilon_3 & \epsilon_5 & \epsilon_4 & \epsilon_1 & \epsilon_2 \\ \epsilon_5 & \epsilon_4 & \epsilon_4 & \epsilon_3 & \epsilon_2 & \epsilon_1 \end{pmatrix}, \quad (4.65)$$

com

$$\begin{aligned}
\epsilon_1 &= \exp \left[\beta \left(\frac{3}{2} + 2\lambda \right) \right], \\
\epsilon_2 &= \exp \left[\beta \left(\frac{3}{2} - 2\lambda \right) \right], \\
\epsilon_3 &= \exp \left[\beta \left(-\frac{3}{4} + 3\gamma + \lambda \right) \right], \\
\epsilon_4 &= \exp \left[\beta \left(-\frac{3}{4} - \lambda \right) \right], \\
\epsilon_5 &= \exp \left[\beta \left(-\frac{3}{4} - 3\gamma + \lambda \right) \right].
\end{aligned} \tag{4.66}$$

Os fatores de interação com o campo externo, f^i , agora serão definidos por

$$\begin{aligned}
\exp \left(\frac{\beta\alpha}{2} \right) \times f^1 (H_z, \Delta, \Delta_1) &= \exp (-\beta\zeta), \\
\exp \left(\frac{\beta\alpha}{2} \right) \times f^2 (H_z, \Delta, \Delta_1) &= \exp (\beta\zeta), \\
\exp \left(\frac{\beta\alpha}{2} \right) \times f^3 (H_z, \Delta, \Delta_1) &= \exp (-\beta\zeta), \\
\exp \left(\frac{\beta\alpha}{2} \right) \times f^4 (H_z, \Delta, \Delta_1) &= \exp (\beta\zeta), \\
\exp \left(\frac{\beta\alpha}{2} \right) \times f^5 (H_z, \Delta, \Delta_1) &= \exp \left(\frac{3\beta\alpha}{2} \right), \\
\exp \left(\frac{\beta\alpha}{2} \right) \times f^6 (H_z, \Delta, \Delta_1) &= \exp \left(\frac{3\beta\alpha}{2} \right).
\end{aligned} \tag{4.67}$$

Será conveniente usarmos essa forma de interação, pois podemos cancelar os termos multiplicativos iguais no lado esquerdo quando normalizarmos os traços parciais e usar apenas as expressões do lado direito das equações para a energia de interação, nos dando uma notação mais limpa sem perda de generalidade.

4.2.1 Campos efetivos

Vamos partir da fatoração do traço parcial para um ramo da rede de Bethe, com $n > 0$,

$$\begin{aligned}
Z_n (\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n) &\equiv Z_n^i = \\
&= \exp [-\beta\mathcal{H}_{\text{ext}} (\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n)] \times \\
&\times \left\{ \sum_{\{\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{b}_{n+1}\}} \exp [-\beta\mathcal{H} (\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n, \mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{b}_{n+1})] Z_{n+1} (\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{b}_{n+1}) \right\}^{z-1},
\end{aligned} \tag{4.68}$$

onde estamos adotando as mesmas convenções do caso MSZ3. Queremos representar a interação das gerações anteriores como o efeito de um campo efetivo sobre a geração $n + 1$, agora sobre ambos os tensores microscópicos:

$$Z_{n+1}(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{b}_{n+1}) = A_{n+1} \exp \left[\beta \left(\eta_{n+1}^x q_{n+1}^{xx} + \eta_{n+1}^y q_{n+1}^{yy} + \eta_{n+1}^z q_{n+1}^{zz} + \xi_{n+1}^x b_{n+1}^{xx} + \xi_{n+1}^y b_{n+1}^{yy} + \xi_{n+1}^z b_{n+1}^{zz} \right) \right], \quad (4.69)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} Z(1)_{n+1} &= A_{n+1} \exp \left[\beta \left(\eta_{n+1}^x - \frac{\eta_{n+1}^y}{2} - \frac{\eta_{n+1}^z}{2} + \xi_{n+1}^y - \xi_{n+1}^z \right) \right], \\ Z(2)_{n+1} &= A_{n+1} \exp \left[\beta \left(\eta_{n+1}^x - \frac{\eta_{n+1}^y}{2} - \frac{\eta_{n+1}^z}{2} - \xi_{n+1}^y + \xi_{n+1}^z \right) \right], \\ Z(3)_{n+1} &= A_{n+1} \exp \left[\beta \left(-\frac{\eta_{n+1}^x}{2} + \eta_{n+1}^y - \frac{\eta_{n+1}^z}{2} + \xi_{n+1}^x - \xi_{n+1}^z \right) \right], \\ Z(4)_{n+1} &= A_{n+1} \exp \left[\beta \left(-\frac{\eta_{n+1}^x}{2} + \eta_{n+1}^y - \frac{\eta_{n+1}^z}{2} - \xi_{n+1}^x + \xi_{n+1}^z \right) \right], \\ Z(5)_{n+1} &= A_{n+1} \exp \left[\beta \left(-\frac{\eta_{n+1}^x}{2} - \frac{\eta_{n+1}^y}{2} + \eta_{n+1}^z + \xi_{n+1}^x - \xi_{n+1}^y \right) \right], \\ Z(6)_{n+1} &= A_{n+1} \exp \left[\beta \left(-\frac{\eta_{n+1}^x}{2} - \frac{\eta_{n+1}^y}{2} + \eta_{n+1}^z - \xi_{n+1}^x + \xi_{n+1}^y \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.70)$$

É possível mostrar que as equações não são todas independentes, com

$$\ln \left[\frac{Z(1)_{n+1}}{A_{n+1}} \right] = -\ln \left[\frac{Z(4)_{n+1}}{A_{n+1}} \right] - \ln \left[\frac{Z(5)_{n+1}}{A_{n+1}} \right], \quad (4.71)$$

e

$$\ln \left[\frac{Z(2)_{n+1}}{A_{n+1}} \right] = -\ln \left[\frac{Z(3)_{n+1}}{A_{n+1}} \right] - \ln \left[\frac{Z(6)_{n+1}}{A_{n+1}} \right]. \quad (4.72)$$

Isso diminui o número de equações de 6 para 4, sugerindo que descartemos, novamente, duas componentes dos campos efetivos. Mais formalmente, se trabalharmos com todas as componentes, temos

$$\begin{aligned} \eta_{n+1}^x - \eta_{n+1}^y &= \frac{1}{3\beta} \ln \left[\frac{Z(1)_{n+1} Z(2)_{n+1}}{Z(3)_{n+1} Z(4)_{n+1}} \right], \\ \eta_{n+1}^z - \eta_{n+1}^y &= \frac{1}{3\beta} \ln \left[\frac{Z(5)_{n+1} Z(6)_{n+1}}{Z(3)_{n+1} Z(4)_{n+1}} \right], \\ \eta_{n+1}^x - \eta_{n+1}^z &= \frac{1}{3\beta} \ln \left[\frac{Z(1)_{n+1} Z(2)_{n+1}}{Z(5)_{n+1} Z(6)_{n+1}} \right], \\ \xi_{n+1}^x - \xi_{n+1}^z &= \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{Z(3)_{n+1}}{Z(4)_{n+1}} \right], \\ \xi_{n+1}^y - \xi_{n+1}^z &= \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{Z(1)_{n+1}}{Z(2)_{n+1}} \right], \\ \xi_{n+1}^x - \xi_{n+1}^y &= \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{Z(5)_{n+1}}{Z(6)_{n+1}} \right]. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Expressando as equações acima como um sistema linear, é possível mostrar que o determinante só é diferente de zero se o posto da matriz – ou *rank* – for menor ou igual a 4. Como o posto é um invariante do sistema linear, vemos que é necessário reduzir o número de componentes para que possamos isolar os campos no sistema de equações. Poderíamos introduzir novas variáveis para denotar as diferenças entre os campos efetivos mas, por praticidade, e sem perda de generalidade, vamos considerar as componentes y nulas e manter novamente apenas as componentes x e z . Fazendo isso, e com alguma manipulação algébrica, obtemos

$$\begin{aligned}\eta_{n+1}^x &= \frac{1}{3\beta} \ln \left[\frac{Z(1)_{n+1} Z(2)_{n+1}}{Z(3)_{n+1} Z(4)_{n+1}} \right], \\ \eta_{n+1}^z &= \frac{1}{3\beta} \ln \left[\frac{Z(5)_{n+1} Z(6)_{n+1}}{Z(3)_{n+1} Z(4)_{n+1}} \right], \\ \xi_{n+1}^x &= \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{Z(5)_{n+1}}{Z(6)_{n+1}} \right], \\ \xi_{n+1}^z &= \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{Z(2)_{n+1}}{Z(1)_{n+1}} \right].\end{aligned}\tag{4.74}$$

Substituindo na equação de recorrência, temos

$$\begin{aligned}Z_n(\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n) &= \exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{ext}}(\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n)] \times \\ &\times \left\{ \sum_{\{\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{b}_{n+1}\}} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n, \mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{b}_{n+1})] Z_{n+1}(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{b}_{n+1}) \right\}^{z-1} \\ &= f^i(H^z, \Delta, \Delta_1) \times \left\{ 2 \exp \left[-\frac{\beta}{2} (\text{Tr } \mathbf{q}_n + \gamma \text{Tr } \mathbf{b}_n + \eta_{n+1}^x + \eta_{n+1}^z) \right] \right\}^{z-1} \\ &\times \left(\exp \left[\frac{3\beta}{2} (q_n^{xx} + \gamma b_n^{xx} + \eta_{n+1}^x) \right] \cosh \{ \beta [\lambda (b_n^{yy} - b_n^{zz}) - \xi_{n+1}^{zz}] \} + \right. \\ &+ \exp \left[\frac{3\beta}{2} (q_n^{yy} + \gamma b_n^{yy}) \right] \cosh \{ \beta [\lambda (b_n^{xx} - b_n^{zz}) - (\xi_{n+1}^{zz} - \xi_{n+1}^{xx})] \} + \\ &\left. + \exp \left[\frac{3\beta}{2} (q_n^{zz} + \gamma b_n^{zz} + \eta_{n+1}^z) \right] \cosh \{ \beta [\lambda (b_n^{xx} - b_n^{yy}) - \xi_{n+1}^{xx}] \} \right)^{z-1}.\end{aligned}\tag{4.75}$$

O termo contendo o traço de \mathbf{q} e \mathbf{b} é o mesmo para todos os estados. O traço dos tensores é nulo e os termos de campo se cancelam quando tomamos os quocientes dos Z_n^i . Agora, consideraremos novos campos efetivos, para a geração n ,

$$Z_n(\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n) = A_n \exp[\beta (\eta_n^x q_n^{xx} + \eta_n^z q_n^{zz} + \xi_n^x b^{xx} + \xi_n^z b^{zz})],\tag{4.76}$$

e obteremos as equações de recorrência em função dos campos efetivos da geração anterior. Aqui, vamos considerar os $Z(i)_n$ separadamente dos termos de campo aplicado, mas manteremos a notação para não gerar mais confusão do que o necessário.

Então, explicitamente em função de α, ζ , temos

$$\begin{aligned}\eta_n^x &= \frac{1}{3\beta} \ln \left[\frac{Z(1)_n Z(2)_n}{Z(3)_n Z(4)_n} \right], \\ \eta_n^z &= \alpha + \frac{1}{3\beta} \ln \left[\frac{Z(5)_n Z(6)_n}{Z(3)_n Z(4)_n} \right], \\ \xi_n^x &= \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{Z(5)_n}{Z(6)_n} \right], \\ \xi_n^z &= \zeta + \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{Z(2)_n}{Z(1)_n} \right].\end{aligned}\tag{4.77}$$

É encorajador que os campos efetivos obtidos dependem dos campos aplicados de uma maneira análoga aos resultados que obtemos para o modelo de Ising. Uma vez que temos as soluções para os campos efetivos termodinamicamente estáveis, podemos, novamente, calcular os campos efetivos no centro da rede realizando o mesmo procedimento anterior, substituindo $z-1$ por z na expressão para $Z_n(\mathbf{q}_n, \mathbf{b}_n)$. Com os campos efetivos $\eta_0^x, \eta_0^z, \xi_0^x, \xi_0^z$, podemos, novamente, calcular os parâmetros de ordem,

$$\begin{aligned}Q^{\mu\mu} &= \langle q^{\mu\mu} \rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\mathbf{q}_0, \mathbf{b}_0\}} q^{\mu\mu} Z_0(\mathbf{q}_0, \mathbf{b}_0), \\ B^{\mu\mu} &= \langle b^{\mu\mu} \rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\mathbf{q}_0, \mathbf{b}_0\}} b^{\mu\mu} Z_0(\mathbf{q}_0, \mathbf{b}_0),\end{aligned}\tag{4.78}$$

4.2.2 Probabilidades de estado

Novamente, as probabilidades de estado obedecem as relações de recorrência – que estamos denominando, também, de relações de autossimilaridade. Para $n > 0$, são dadas por

$$P_n^i = \frac{1}{Z_n} f^i(\alpha, \zeta) \left(\sum_j c_{ij} P_{n+1}^j \right)^{z-1},\tag{4.79}$$

com

$$Z_n = \sum_i f^i(\alpha, \zeta) \left(\sum_j c_{ij} P_{n+1}^j \right)^{z-1}.\tag{4.80}$$

A expressão formal para a energia livre será a mesma do caso anterior, agora considerando a nova matriz de pesos de Boltzmann c_{ij} , o novo número de estados e a interação com o campo externo de cada estado, $f^i(\alpha, \zeta)$. Vemos que, para qualquer modelo discretizado onde tenhamos esses mesmos elementos, o processo é idêntico. Novamente, a vantagem principal de utilizarmos as probabilidades de estado ao invés

dos campos efetivos é que, com elas, conseguimos obter uma expressão algébrica para a energia livre do sistema.

4.2.3 Parâmetros de ordem

Até agora, estivemos trabalhando com campos efetivos, que não se prestam exatamente a uma interpretação física direta, e probabilidades de estado, que são mais fisicamente interpretáveis. Queremos, no entanto, poder trabalhar com parâmetros de ordem, que nos permitem compreender mais profundamente as simetrias e estados do sistema. Vamos utilizar as probabilidades de estado para calcular o valor médio dos elementos do tensor de ordem, que compõem as definições dos parâmetros de ordem, começando pelo historicamente mais antigo,

$$S = \langle q^{zz} \rangle = \frac{3\langle (n_1^z)^2 \rangle - 1}{2}. \quad (4.81)$$

Se temos as probabilidades de estado P^i , podemos obter o mesmo parâmetro através de uma simples média sobre os estados microscópicos,

$$S = \sum_{i=1}^6 q_i^{zz} P^i. \quad (4.82)$$

Analogamente, queremos obter os outros escalares que utilizamos para parametrizar os tensores de ordem. Temos

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^6 (q_i^{xx} - q_i^{yy}) P^i, \\ U &= \sum_{i=1}^6 b_i^{zz} P^i, \\ \eta &= \sum_{i=1}^6 (b_i^{xx} - b_i^{yy}) P^i. \end{aligned} \quad (4.83)$$

Podemos tornar a notação mais compacta utilizando a transformação linear da forma $\mathcal{L} : \mathbb{R}^6 \rightarrow \mathbb{R}^4$,

$$\begin{pmatrix} S \\ V \\ U \\ \eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & -1/2 & -1/2 & 1 & 1 \\ 3/2 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 2 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P^1 \\ P^2 \\ P^3 \\ P^4 \\ P^5 \\ P^6 \end{pmatrix}. \quad (4.84)$$

A primeira coisa que notamos nessa transformação é que ela relaciona espaços de dimensões diferentes. Isso significa que, a princípio, existe alguma simetria ou informação redundante na nossa descrição do sistema. Podemos incluir mais uma relação, a normalização das probabilidades, para diminuir o tamanho do espaço de probabilidades de 6 para 5 dimensões. Na nossa transformação linear, vamos representar essa relação como

$$\begin{pmatrix} S \\ V \\ U \\ \eta \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & -1/2 & -1/2 & 1 & 1 \\ 3/2 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 2 & -2 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P^1 \\ P^2 \\ P^3 \\ P^4 \\ P^5 \\ P^6 \end{pmatrix}. \quad (4.85)$$

A matriz representando a transformação é, agora, 6×5 . Seria muito conveniente se pudéssemos encontrar uma maneira de inverter essa relação para expressar todas as quantidades de interesse, como a energia livre e as equações de estado, em função dos parâmetros escalares. Para isso, precisamos, no mínimo, que a matriz de transformação seja quadrada. Isso pressupõe a inclusão de um quinto parâmetro escalar, que não existe, a princípio, em nenhuma outra descrição do sistema. Vamos chamá-lo de B – a razão pela qual ficará mais clara adiante – e incluí-lo de uma maneira *ad hoc*. Para ver como ele pode estar relacionado às probabilidades de estado, vamos supor que a transformação linear seja da forma

$$\begin{pmatrix} S \\ V \\ U \\ \eta \\ B \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & -1/2 & -1/2 & 1 & 1 \\ 3/2 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 2 & -2 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 & \lambda_6 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P^1 \\ P^2 \\ P^3 \\ P^4 \\ P^5 \\ P^6 \end{pmatrix}. \quad (4.86)$$

Vamos determinar os λ_i possíveis exigindo que a transformação possua inversa, o que implica um determinante não-nulo. Para isso, é preciso que

$$\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 - \lambda_6 \neq 0. \quad (4.87)$$

Escolhendo um conjunto $\{\lambda_i\}$ que respeite essa condição, podemos trabalhar com os parâmetros S, V, U, η, B . A escolha – completamente arbitrária – que faremos é simplesmente tomar λ_i como idêntico ao seu coeficiente numérico na equação acima. Assim, todos os termos são positivos e garantimos a invertibilidade da transformação.

Então

$$\begin{pmatrix} S \\ V \\ U \\ \eta \\ B \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & -1/2 & -1/2 & 1 & 1 \\ 3/2 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 2 & -2 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P^1 \\ P^2 \\ P^3 \\ P^4 \\ P^5 \\ P^6 \end{pmatrix}. \quad (4.88)$$

Independentemente de trabalharmos com os parâmetros ou as probabilidades, veremos que existe uma sutil diferença no comportamento do sistema a temperaturas mais baixas entre a abordagem de campos efetivos, com quatro variáveis, e utilizando as cinco variáveis que obtivemos aqui. No primeiro caso, a magnitude do campo efetivo *nem sempre é monotônica* com o aumento de temperatura, ao contrário do segundo caso, onde o valor dos parâmetros de ordem, tanto auxiliares quanto no centro da rede, diminui com a temperatura. O parâmetro B é, por construção, linearmente independente dos outros parâmetros escalares. No entanto, não podemos excluir a possibilidade de que ele possa ser expresso como uma combinação *não-linear* deles. Apesar disso, para fins de cálculo, vamos considerá-lo um parâmetro independente.

Pela matriz de transformação entre os parâmetros escalares e as probabilidades de estado, podemos deduzir os parâmetros de ordem das fases biaxiais totalmente ordenadas, ou seja, as fases em que algum $P^\mu = 1$. Para cada μ , os parâmetros escalares são simplesmente os valores da coluna μ correspondente na matriz de transformação. Vemos, então, que temos 4 fases nemáticas biaxiais negativas, onde $S = -1/2$, e duas fases positivas, onde $S = 1$.

4.3 Comparação entre os métodos

Vimos que o métodos dos campos efetivos e o método Bayesiano são, a princípio, bastante distintos. Enquanto o primeiro nos fornece exatamente quatro campos efetivos, obter a energia livre do sistema através da integração da equação de estado não é analiticamente possível. Por outro lado, o método Bayesiano introduz um parâmetro extra, B , mas permite que obtenhamos uma expressão analítica para a energia livre do sistema em termos das probabilidades de estado ou, equivalentemente, dos cinco parâmetros de ordem auxiliares, $\{S, V, U, \eta, B\}$. Apesar de serem baseados em princípios distintos, os dois métodos resultam equivalentes. Mostraremos aqui, apenas a título de exemplo, os parâmetros de ordem obtidos das duas maneiras, para o modelo de média geométrica, com $\gamma = 0.3$. No caso do método

Bayesiano, temos um parâmetro a mais e, no caso dos campos efetivos, não conseguimos observar a transição de primeira ordem, apenas o limite de estabilidade da solução. No entanto, a região de co-estabilidade entre a solução isotrópica e a solução nemática uniaxial é tão pequena que quase não é possível distinguir a diferença na escala das figuras mas, quando temos mais soluções numericamente co-estáveis, a expressão para a energia livre se torna de importância fundamental para determinar a fase termodinamicamente estável. A figura 4.3 mostra os parâmetros de ordem no sítio central para o caso de campos efetivos, enquanto a figura 4.4 mostra o mesmo para o método Bayesiano.

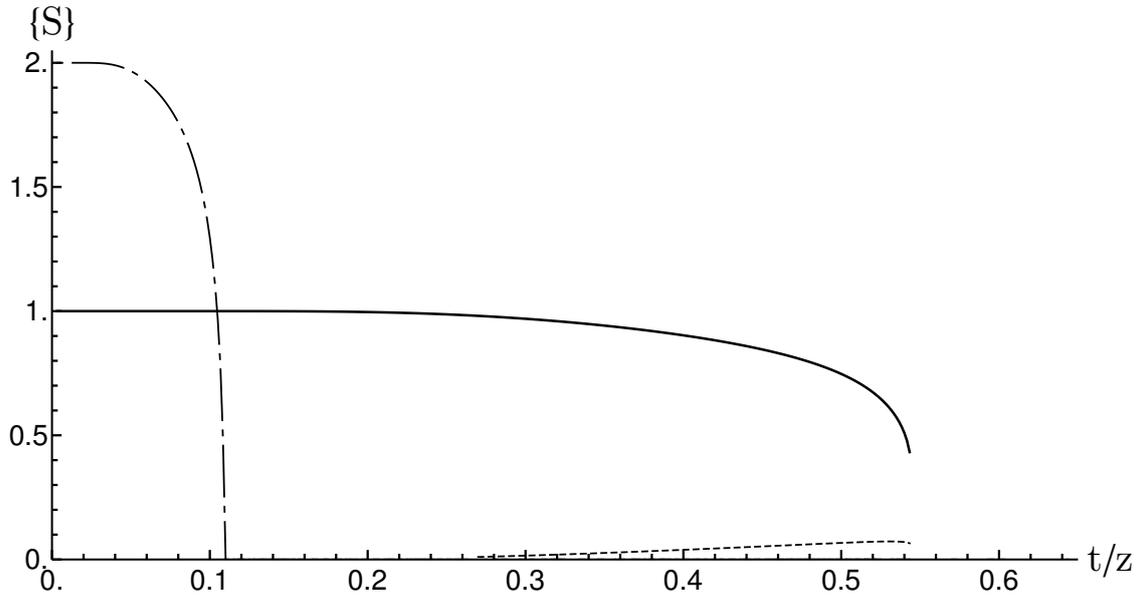


Figura 4.3: Parâmetros de ordem para o modelo de média geométrica, em função da temperatura, com $\gamma = 0.3$, obtidos a partir do método dos campos efetivos. A linha contínua corresponde a \bar{S} , a linha ponto-tracejada, a $\bar{\eta}$, e a linha pontilhada, \bar{U} . O parâmetro \bar{V} é praticamente nulo.

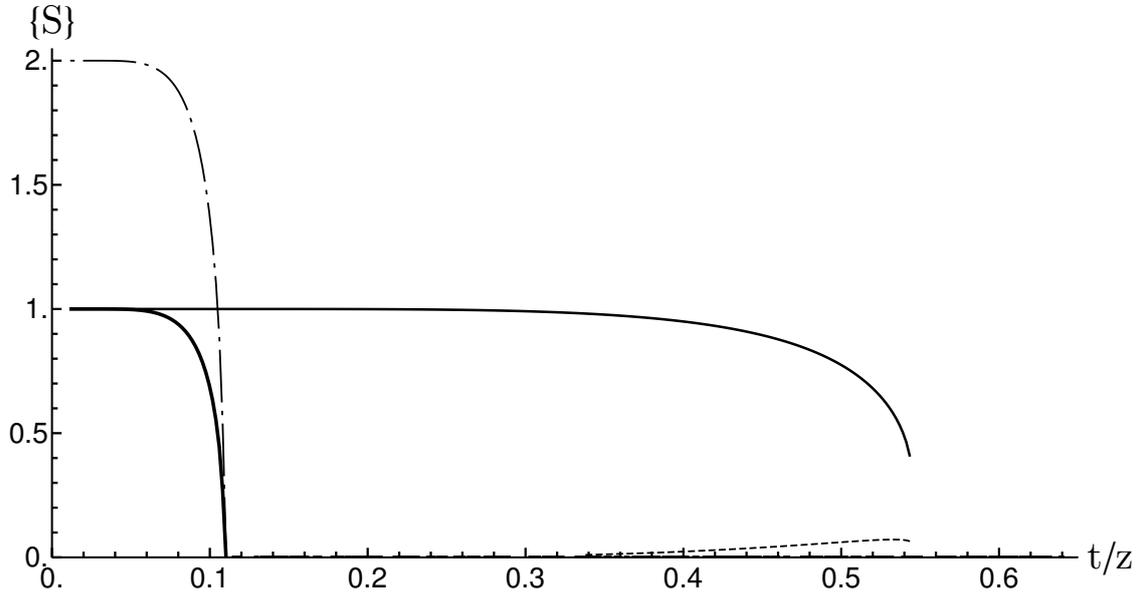


Figura 4.4: Parâmetros de ordem para o modelo de média geométrica, em função da temperatura, com $\gamma = 0.3$, obtidos a partir do método Bayesiano. A linha contínua mais fina corresponde a \bar{S} , a linha ponto-tracejada, a $\bar{\eta}$, a linha pontilhada, \bar{U} , e a linha contínua mais grossa, a \bar{B} . O parâmetro \bar{V} é praticamente nulo.

Capítulo 5

Diagramas de fase

Nos últimos capítulos, derivamos as equações de estado para os parâmetros de ordem e expressões algébricas para a energia livre dos modelos restritos e do modelo SVD completo, tanto em aproximação de campo molecular como em uma aproximação de pares implementada na rede de Bethe através do método Bayesiano, utilizando a discretização de Zwanzig. Com essas expressões, estamos em posição de calcular – ao menos numericamente – os diagramas de fases, ou seja, os valores termodinamicamente estáveis dos parâmetros de ordem (S, V, U, η) e, no caso da aproximação de pares, também \bar{B} , para qualquer conjunto de valores da temperatura $t = \beta^{-1}$, do número de coordenação z , dos parâmetros da interação, γ, λ , e dos campos externos aplicados, α, ζ . A estabilidade das soluções pode ser determinada pelos autovalores da matriz jacobiana para o sistema de equações de estado. Nas regiões onde há coexistência de soluções estáveis distintas, as expressões para as energias livres nos permitem localizar possíveis transições descontínuas, além de pontos tricríticos. As equações de estado também nos permitem realizar uma análise de bifurcações para obtermos conjuntos de equações localizando as transições de segunda ordem, pontos críticos terminais e linhas espinodais. Todos os diagramas de fases neste capítulo serão em aproximação de campo molecular, então não estamos utilizando a notação da aproximação de pares, $(\bar{S}, \bar{V}, \bar{U}, \bar{\eta}, \bar{B})$, mas todas as topologias de diagrama foram conferidas numericamente em aproximação de pares. É sempre prudente realizar uma exploração numérica dos diagramas de fase para conferir se os resultados obtidos correspondem às fases termodinamicamente estáveis de menor energia livre. No caso de campo externo nulo, $\alpha = \zeta = 0$, temos a vantagem da fase isotrópica possuir os parâmetros de ordem escalares $S = V = U = \eta = 0$ – e, em aproximação de pares, também $\bar{B} = 0$. Isso simplifica consideravelmente algumas expressões. Para campo externo diferente de zero, as fases de alta temperatura são paranemáticas – positivas ou negativas – e seus parâmetros de ordem não são nulos. Esses casos podem requerer uma abordagem mais ostensivamente numérica. Além

disso, a diferença entre fases positivas e negativas deixa de ser completamente atrelada ao sinal do parâmetro S , e passa a indicar seu *comportamento* com a variação da temperatura: Existem situações onde o campo induz um parâmetro positivo em uma fase ordenada que podemos identificar como negativa, pois o valor do parâmetro na fase de alta temperatura é *maior* do que na fase ordenada. Utilizaremos essa definição mais generalizada de fases positivas e negativas, mantendo em mente a nuance que a presença do campo externo traz. A campo nulo, tanto o modelo de média geométrica como o modelo desacoplado podem ser reduzidos a apenas dois parâmetros de ordem. Na presença de campo externo, o modelo desacoplado se torna mais difícil de tratar pois, a princípio, precisamos lidar com todos os quatro parâmetros de ordem. Por sua própria construção, o modelo de média geométrica é mais simples, necessitando de apenas dois parâmetros de ordem mesmo na presença de campo externo.

Este capítulo está organizado da seguinte maneira: nas primeiras quatro seções, apresentaremos resultados em aproximação de campo molecular. Veremos os seguintes casos: o modelo de média geométrica com $\alpha \neq 0$, $\zeta = 0$, já descrito na literatura [34], e com $\alpha = 0$, $\zeta \neq 0$, ainda não descrito; o modelo desacoplado também com $\alpha \neq 0$, $\zeta = 0$ e $\alpha = 0$, $\zeta \neq 0$, ambos casos sem descrição na literatura. As expressões em aproximação de campo molecular são mais simples e permitem que obtenhamos os diagramas de maneira relativamente fácil. No entanto, as topologias obtidas foram todas verificadas numericamente através da aproximação de pares, utilizando alguns conjuntos selecionados de parâmetros, pelo método Bayesiano.

Na última seção, apresentaremos o modelo MSZ3 em aproximação de pares com um campo externo aplicado. Em particular, obteremos o campo crítico, temperatura crítica e parâmetro de ordem crítico em função do número de coordenação.

5.1 Modelo de média geométrica em aproximação de campo molecular com $\alpha \neq 0$, $\zeta = 0$

Como ponto de partida, temos o diagrama de fases para o modelo de média geométrica a campo externo nulo, ou seja, $\alpha = \zeta = 0$, apresentado na figura 5.1. Vemos que há um ponto de Landau onde a transição de primeira ordem se torna contínua. Em geral, a condição de equilíbrio é que o parâmetro de ordem corresponda a um mínimo do funcional de energia livre, ou seja

$$\left(\frac{\partial g}{\partial S}\right) = 0. \quad (5.1)$$

As coordenadas do ponto de Landau podem ser obtidas tomando

$$\left(\frac{d^2g}{dS^2}\right)\Big|_{S=\eta=0} = \left(\frac{d^3g}{dS^3}\right)\Big|_{S=\eta=0} = 0, \quad (5.2)$$

de onde obtemos

$$\beta = 1, \quad (5.3)$$

$$\gamma = \pm \frac{1}{2}. \quad (5.4)$$

Vamos, agora, considerar a eq. (3.42). Com o campo ζ nulo, o sistema é simétrico pela transformação $\gamma \rightarrow -\gamma$. O diagrama de fases para $\alpha > 0$ é apresentado na figura 5.2. Vemos a separação do ponto de Landau em um ponto crítico e um ponto tricrítico. As condições para as linhas de transição de segunda ordem são

$$\left(\frac{\partial g}{\partial S}\right)\Big|_{\eta=0} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2}\right)\Big|_{\eta=0} = 0. \quad (5.5)$$

A primeira condição corresponde à equação de estado para S , e a segunda condição nos permite localizar as transições de segunda ordem em que η vai a zero. No ponto crítico, temos

$$\left(\frac{\partial g}{\partial S}\right)\Big|_{S=S_c, \eta=0} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial S^2}\right)\Big|_{S=S_c, \eta=0} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial S^3}\right)\Big|_{S=S_c, \eta=0} = 0. \quad (5.6)$$

Para o ponto tricrítico, onde a transição passa de segunda ordem para primeira ordem, vamos precisar calcular derivadas totais da energia livre. Como, no ponto tricrítico, η ainda vai a zero continuamente, utilizaremos a forma

$$S = S(\eta) \approx S_0 + S_2\eta^2 + \mathcal{O}(\eta^4) \quad (5.7)$$

para obter as derivadas totais de uma maneira mais direta do que calculando o determinante jacobiano. A equação de estado para S pode, então, ser expandida ao redor de $\eta \approx 0$,

$$\frac{\partial g}{\partial S} \approx g_0 + g_2\eta^2 + \dots = 0 \quad (5.8)$$

e podemos obter S_0 e S_2 igualando a equação de estado a zero termo a termo,

$$g_0 = 0, \quad (5.9)$$

$$g_2 = 0. \quad (5.10)$$

Com a dependência de S com η , podemos tomar agora as derivadas totais,

$$\left(\frac{d^2g}{d\eta^2}\right)\Big|_{S=S_0, \eta=0} = \left(\frac{d^4g}{d\eta^4}\right)\Big|_{S=S_0, \eta=0} = 0. \quad (5.11)$$

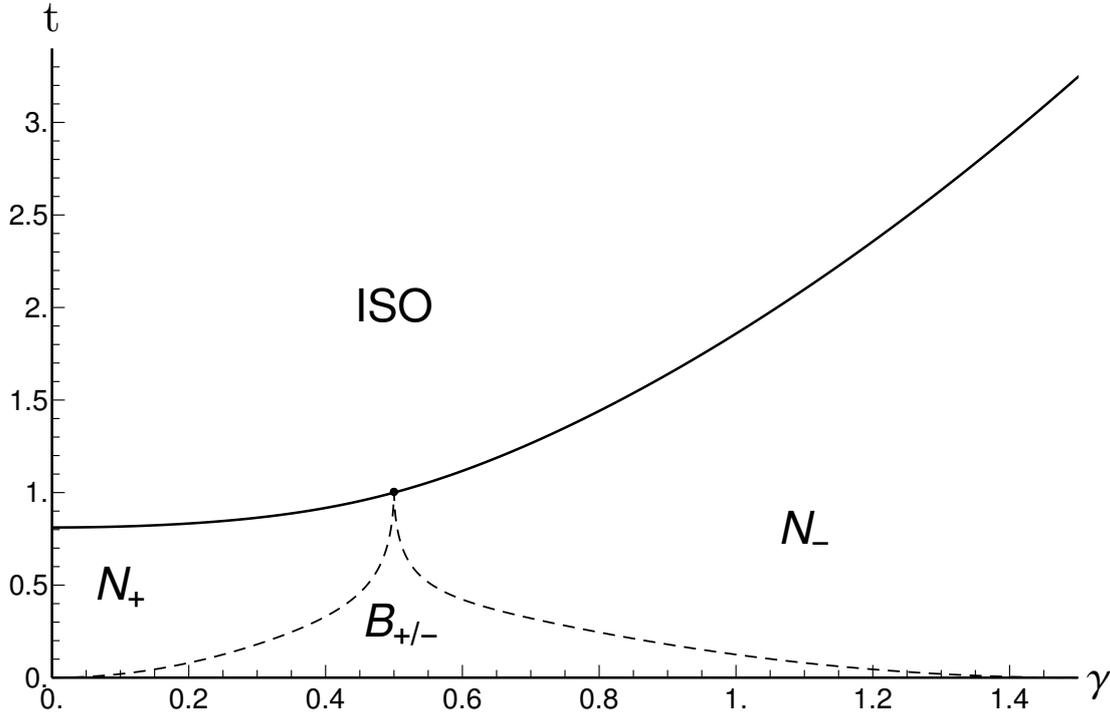


Figura 5.1: Diagrama de fases do modelo de média geométrica a campo nulo, $\alpha = \zeta = 0$, em aproximação de campo molecular. As linhas tracejadas representam transições de segunda ordem, e a linha contínua representa as transições de primeira ordem. O ponto preto indica a posição do ponto de Landau. A fase biaxial muda de positiva para negativa a partir de $\gamma = 0.5$.

Para $\alpha < 0$, temos a mesma separação do ponto de Landau em um ponto crítico e um ponto tricrítico, agora na direção contrária.

Dado o campo α , as quatro equações nos permitem obter S_0, S_2 , e as coordenadas do ponto tricrítico, γ_{tc}, β_{tc} . A figura 5.3 corresponde ao diagrama de fases para o caso $\zeta = 0$ e $\alpha = -0.001$, que apresenta uma topologia típica para o caso $\zeta = 0$, $\alpha < 0$.

A figura 5.4 apresenta a posição γ dos pontos crítico e tricrítico em função do campo externo α . A figura aqui é apresentada de maneira ligeiramente diferente da referência original onde o caso $\alpha \neq 0, \zeta = 0$ foi calculado [34]. No entanto, a maneira que apresentamos aqui nos permite inferir mais facilmente as topologias possíveis para o diagrama de fases. Vemos que o efeito do campo externo, neste caso, é relativamente simples e bastante trivial de calcularmos. O próximo caso será mais interessante.

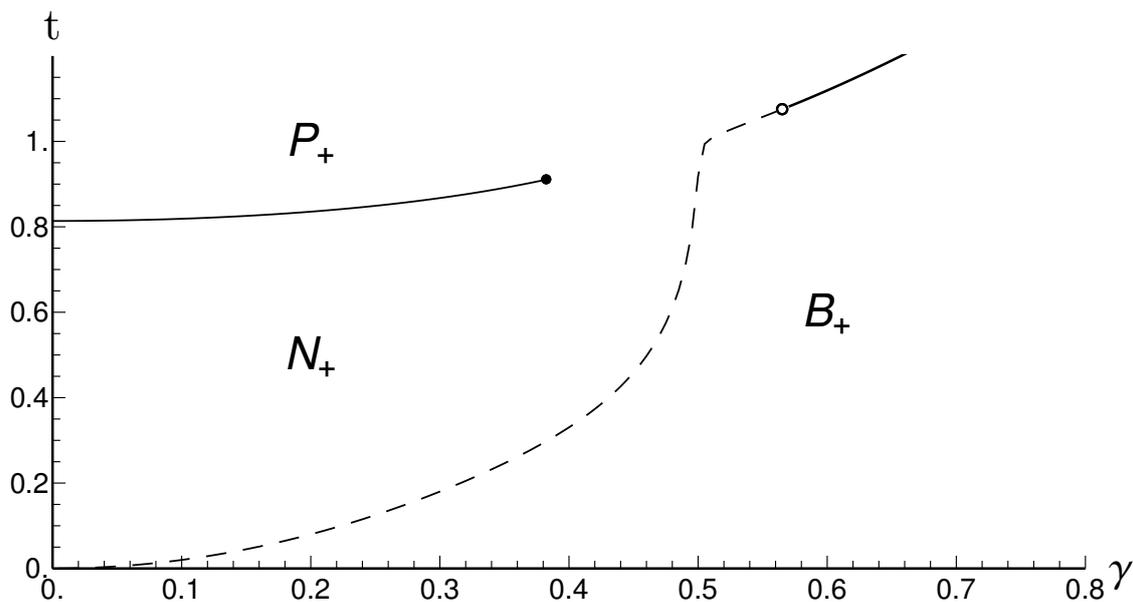


Figura 5.2: Modelo de média geométrica com $\zeta = 0$ e $\alpha = 0.001$. O ponto de Landau se divide em um ponto crítico simples, indicado pelo ponto preto, e um ponto tricrítico, indicado pelo círculo. As linhas tracejadas indicam transições de segunda ordem; as linhas sólidas, transições de primeira ordem.

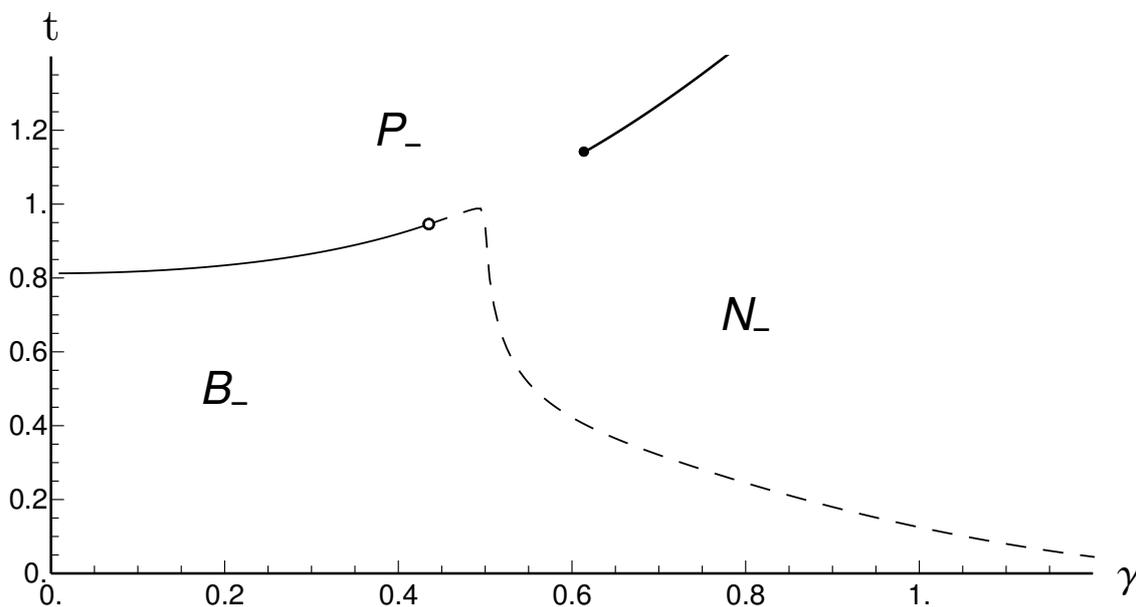


Figura 5.3: Modelo de média geométrica com $\zeta = 0$ e $\alpha = -0.001$. Novamente, o ponto de Landau se divide em um ponto crítico simples e um ponto tricrítico, agora na direção contrária. Os pontos e transições são indicados pelos mesmos símbolos do caso positivo.

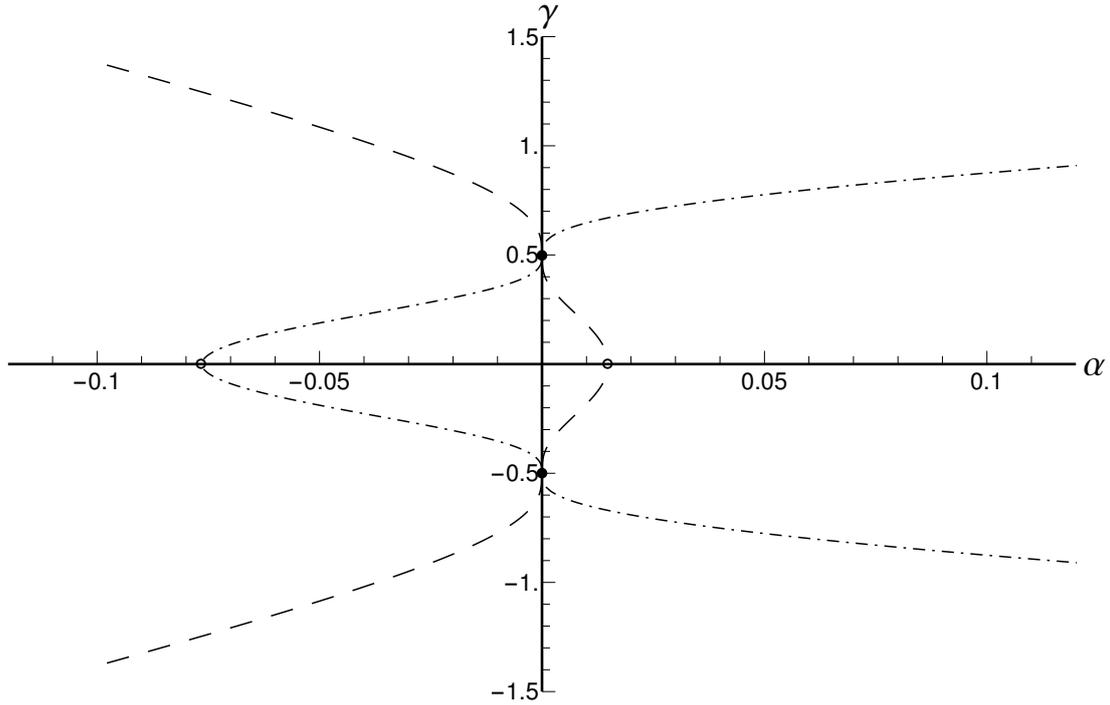


Figura 5.4: Posições do ponto crítico (tracejado) e tricrítico (ponto-tracejado) em função do campo externo α . Claramente, há simetria $\gamma \rightarrow -\gamma$. Os pontos pretos correspondem aos pontos de Landau, e os círculos correspondem ao campo limite onde a topologia do diagrama não contém mais o ponto tricrítico, que colapsa em $\gamma = 0$, para campo negativo, ou não contém mais o ponto crítico, que também colapsa em $\gamma = 0$, para campos positivos.

5.2 Modelo de média geométrica em aproximação de campo molecular com $\alpha = 0, \zeta \neq 0$

Pela eq. (3.42), podemos ver que o campo ζ quebra a simetria $\gamma \rightarrow -\gamma$. Isso ocorre pois a interação intermolecular e a interação diamagnética com o campo externo possuem, agora, anisotropias em direções distintas, embora ainda sejam diagonais no mesmo sistema de coordenadas. A simetria, agora, é a inversão simultânea $\gamma \rightarrow -\gamma, \zeta \rightarrow -\zeta$. Para $\zeta = 0.001$, obtemos o diagrama de fases da figura 5.5, e detalhes dele nas figuras 5.6 e 5.7.

É nítido que o diagrama de fases obtido nesse caso é bem mais rico que no caso anterior. Além dos pontos críticos e tricríticos já obtidos, temos um ponto triplo, que pode ser obtido resolvendo-se as seis equações simultâneas

$$\left(\frac{\partial g}{\partial S} \right) \Big|_{S=S_i, \eta=\eta_i} = \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right) \Big|_{S=S_i, \eta=\eta_i} = 0 \quad (5.12)$$

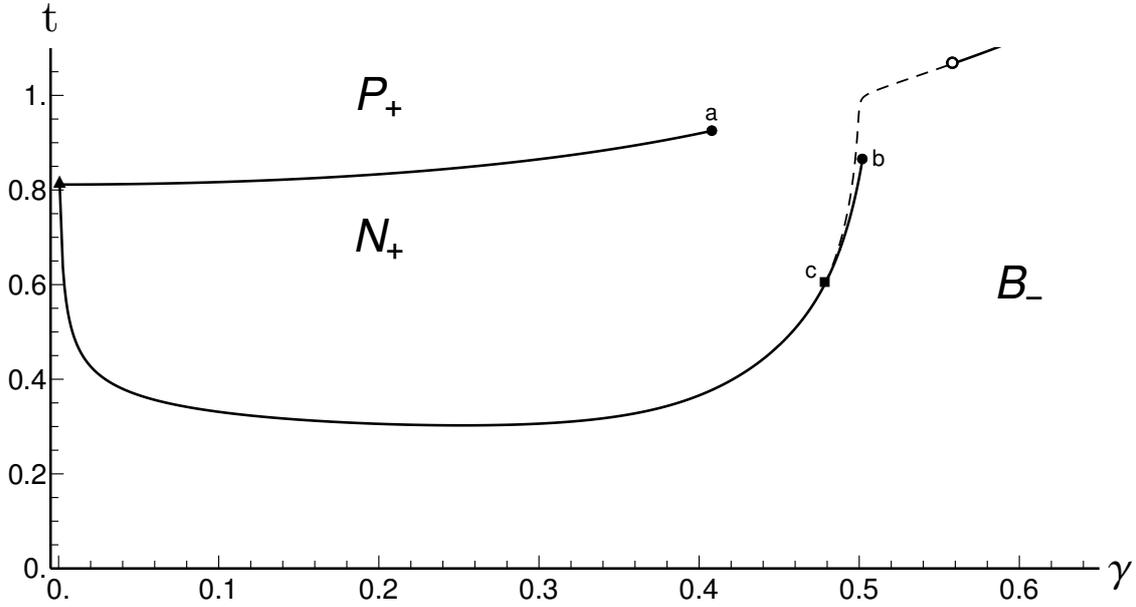


Figura 5.5: Diagrama de fases para $\alpha = 0, \zeta = 0.001$. Linhas contínuas indicam transições de primeira ordem; linhas tracejadas, transições de segunda ordem; o triângulo próximo a $\gamma = 0$ representa um ponto triplo; os pontos pretos identificados como **a** e **b** indicam pontos críticos simples; o quadrado preto identificado como **c**, um ponto crítico terminal, e o círculo branco representa um ponto tricrítico.

para três soluções simultâneas das equações de estado, $\{i = 1, 2, 3\}$, somadas das duas equações

$$g(S_1, \eta_1) = g(S_2, \eta_2), \quad g(S_1, \eta_1) = g(S_3, \eta_3), \quad (5.13)$$

que definem as coordenadas γ, β do ponto triplo. Temos também um ponto crítico terminal, ou seja, uma linha de transições de segunda ordem que termina em uma terceira fase sem relação com a transição de segunda ordem. As coordenadas do ponto crítico terminal podem ser obtidas associando as equações já obtidas para a transição de segunda ordem,

$$\left. \left(\frac{\partial g}{\partial S} \right) \right|_{S=S_0, \eta=0} = \left. \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right) \right|_{S=S_0, \eta=0} = 0, \quad (5.14)$$

à condição para a transição de primeira ordem,

$$g(S_0, 0) = g(S_1, \eta_1). \quad (5.15)$$

As coordenadas para o ponto crítico **b** são mais elusivas. Os dois parâmetros de ordem neste ponto possuem valores finitos, e não podemos realizar expansões em função deles. Podemos considerar as condições

$$\left. \left(\frac{\partial g}{\partial S} \right) \right|_{S=S_c, \eta=\eta_c} = \left. \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right) \right|_{S=S_c, \eta=\eta_c} = \left. \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right) \right|_{S=S_c, \eta=\eta_c} = 0, \quad (5.16)$$

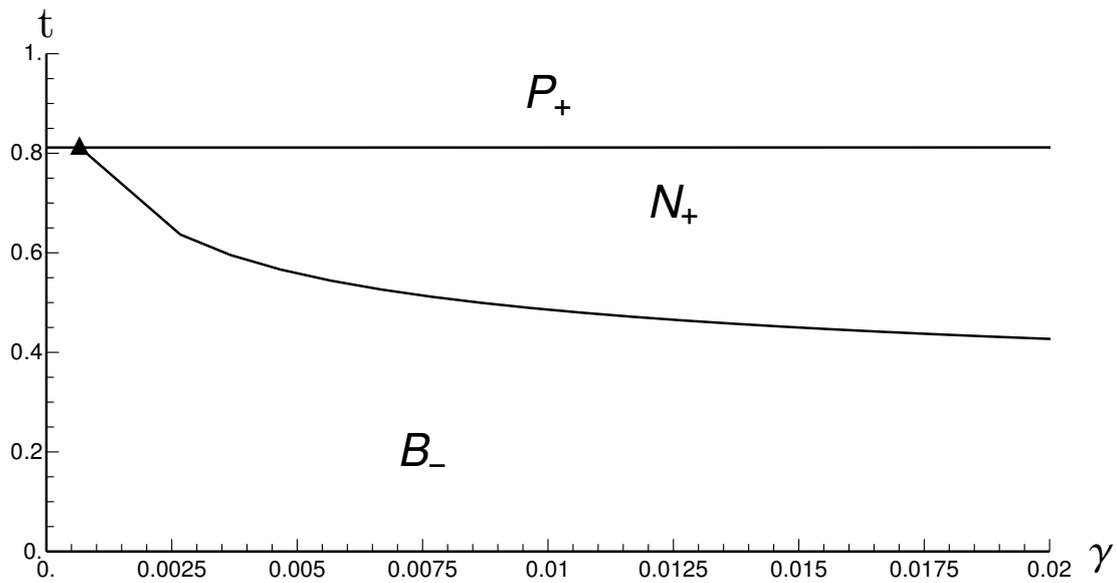


Figura 5.6: Detalhe do diagrama de fases para $\alpha = 0, \zeta = 0.001$ mostrando o ponto triplo com mais clareza.

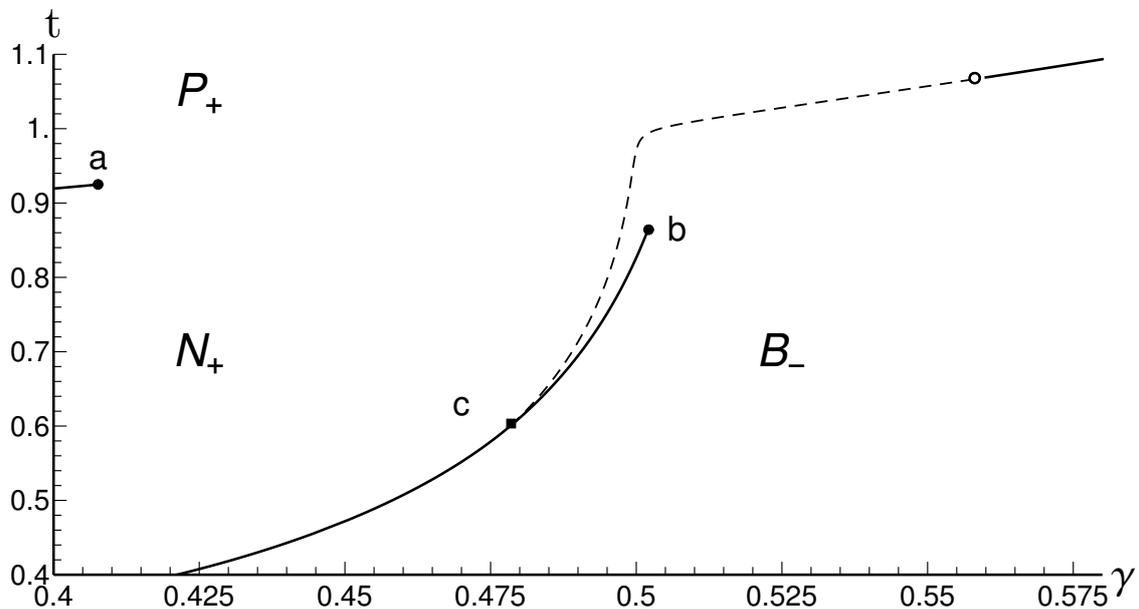


Figura 5.7: Outro detalhe do diagrama de fases para $\alpha = 0, \zeta = 0.001$, mostrando com mais clareza o ponto crítico terminal **c** e o ponto crítico **b**.

que nos fornecem S_c, η_c e um dos dois, β_c ou γ_c , mas nos falta mais uma condição para determinarmos os dois valores β_c e γ_c simultaneamente.

Na figura 5.8, temos o diagrama de fases para o sistema com $\alpha = 0, \zeta = 0.1$. Não observamos mais o ponto crítico terminal nem o ponto crítico identificado como **b**: eles colapsam em um ponto tricrítico. O ponto triplo se desloca para valores mais

altos de γ , e a transição entre a região nemática positiva e paranemática se torna bem menor. Eventualmente, a campos mais intensos, o ponto crítico **a** colapsa sobre o ponto triplo, como na figura 5.9.

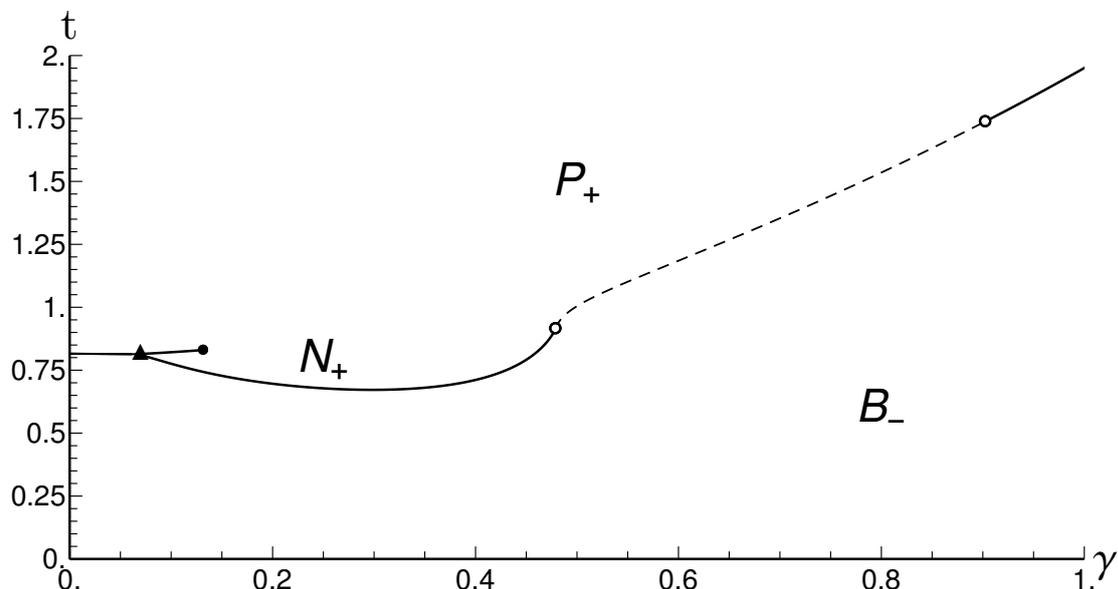


Figura 5.8: Diagrama de fases para $\alpha = 0, \zeta = 0.1$.

Para campo mais intensos ainda, não temos mais o ponto crítico colapsado sobre o ponto triplo, e o ponto tricrítico à direita atinge $\gamma = 1.5$, valor acima do qual não há mais sentido físico para γ : esse valor de γ possui uma relação de dualidade com o valor $\gamma = 0$, representando a molécula com formato discótico uniaxial. No entanto, um novo ponto tricrítico surge em $\gamma = 0$ e se desloca para a direita conforme aumentamos ζ , criando uma linha de primeira ordem entre duas linhas de segunda ordem, como podemos ver na figura 5.10, com $\zeta = 0.55$.

Para campos negativos, não há tanta complexidade. Temos o caso $\alpha = 0, \zeta = -0.001$ na figura 5.11. Podemos criar um diagrama análogo à figura 5.4 para encapsular melhor as possíveis topologias dos diagramas de fases: na figura 5.12, vemos a posição γ de vários pontos especiais do diagrama de fases em função do campo ζ .

5.3 Modelo desacoplado a campo nulo em aproximação de campo molecular

O modelo desacoplado já foi estudado, em sua versão não-discretizada, em aproximação de campo molecular [20], mas sem a presença de campos externos aplica-

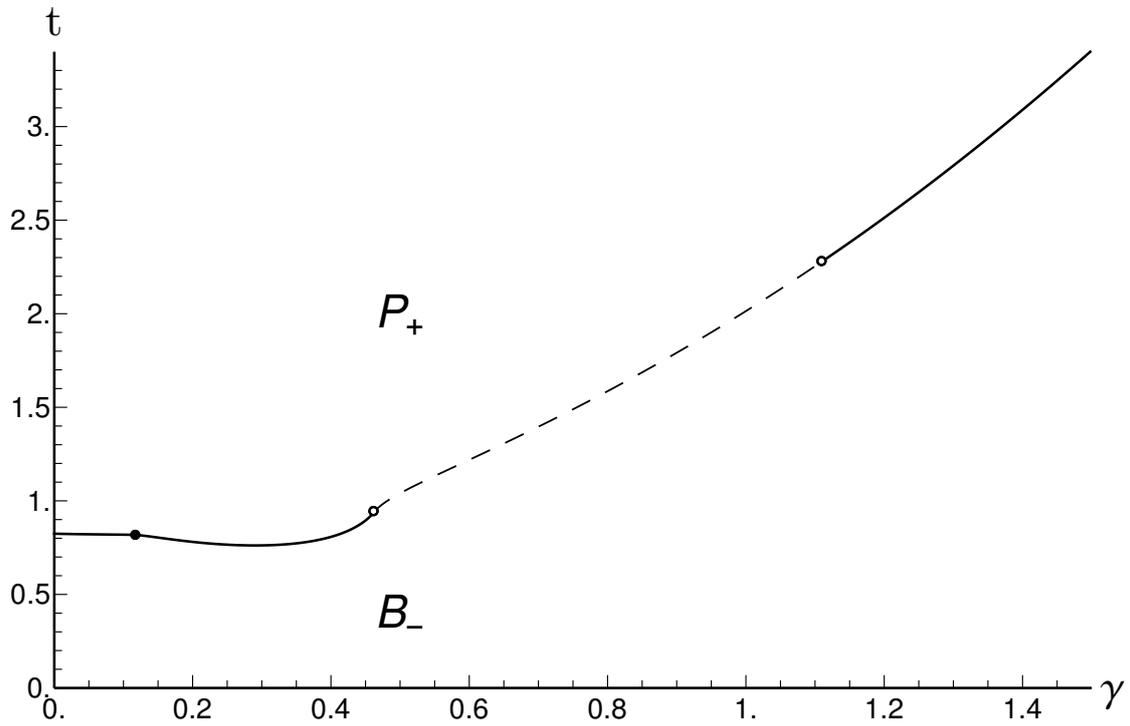


Figura 5.9: Diagrama de fases para $\alpha = 0$, $\zeta \approx 0.18\dots$. O ponto preto indica a posição onde o ponto crítico colapsa sobre o ponto triplo.

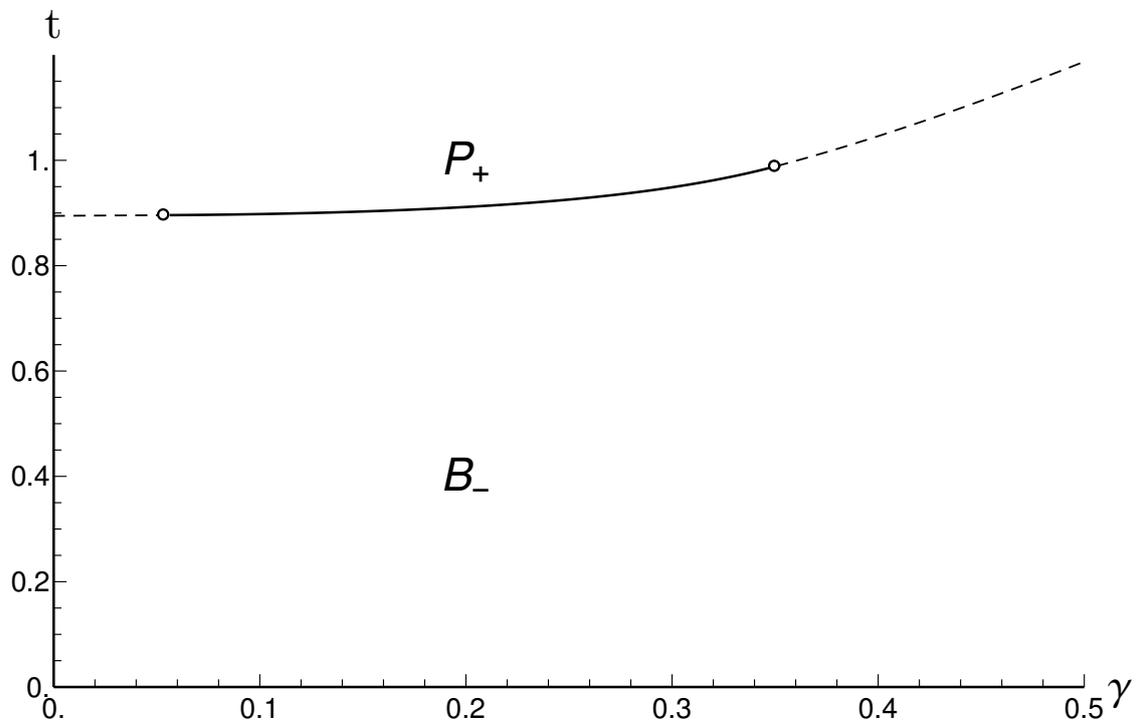


Figura 5.10: Diagrama de fases para $\alpha = 0$, $\zeta = 0.55$.

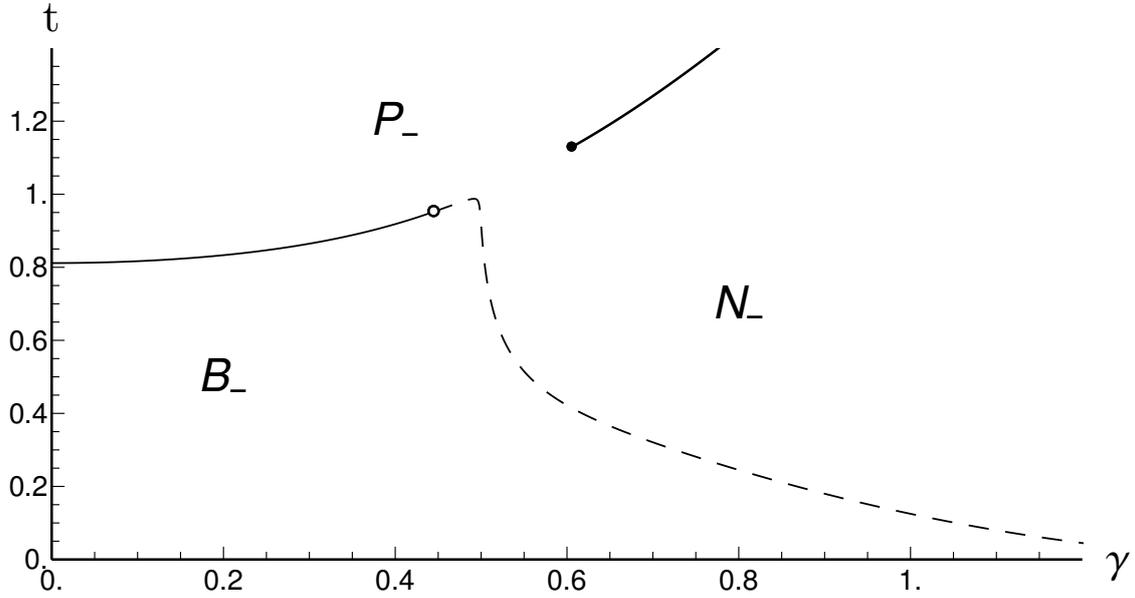


Figura 5.11: Diagrama de fases para $\alpha = 0, \zeta = -0.001$. Podemos ver que ele é, topologicamente, bastante semelhante ao caso $\zeta = 0, \alpha < 0$ apresentado na figura 5.3.

dos. O resultado obtido aqui concorda totalmente com a versão não-discretizada, como podemos ver no diagrama de fases da fig. 5.14. A campo nulo, $U = V = 0$, e é relativamente fácil obter expressões analíticas para os pontos tricríticos e linhas de estabilidade. As condições para os pontos tricríticos são

$$\frac{\partial g}{\partial S} = 0, \quad \left. \frac{d^2 g}{d\eta^2} \right|_{\eta=0} = \left. \frac{d^4 g}{d\eta^4} \right|_{\eta=0} = 0. \quad (5.17)$$

A maneira mais simples de calcular a derivada total é expressar $S = S(\eta)$, e tratar g como uma função de apenas uma variável, como fizemos anteriormente. Vamos supor a forma

$$S \approx S_0 + S_2\eta^2 + \dots, \quad (5.18)$$

onde não há termo linear por conta da simetria $\pm\eta$ do sistema. Isso é válido mesmo com campos externos aplicados, pois estes não interagem com η , apenas S (no caso de α) e U (no caso de ζ). Podemos substituir essa forma funcional na equação de estado para S e realizar uma expansão em série para $\eta \approx 0$,

$$S \approx g_0 + g_2\eta^2 + \dots = S_0 + S_2\eta^2 + \dots, \quad (5.19)$$

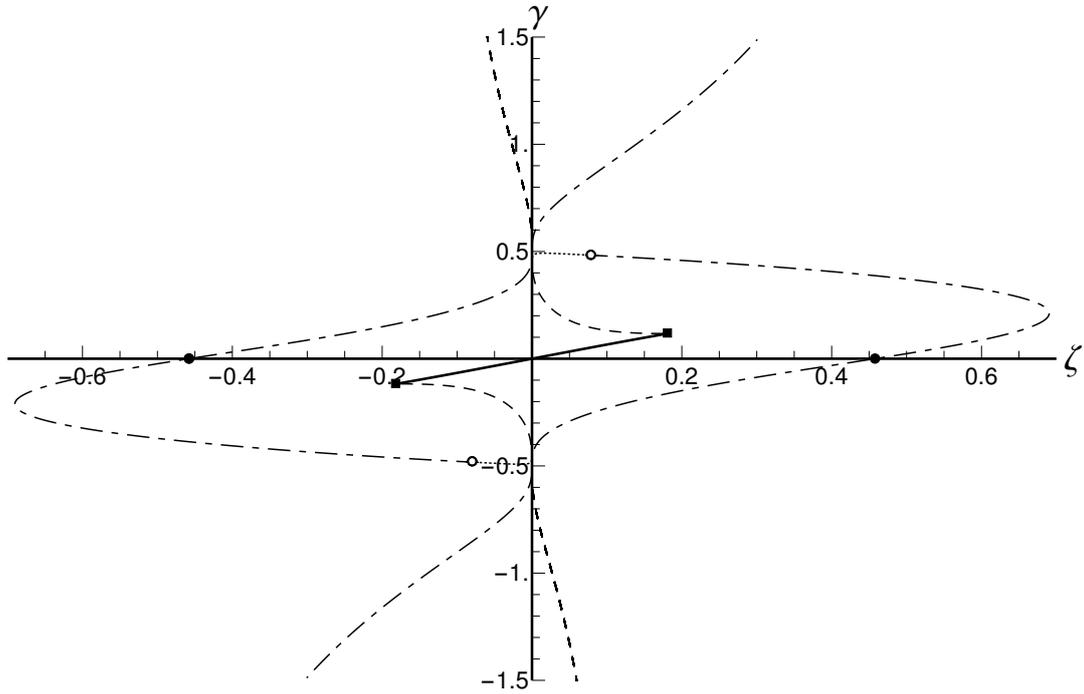


Figura 5.12: Coordenada γ dos pontos especiais do diagrama de fases do modelo de média geométrica em aproximação de pares, com $\alpha = 0$, em função de ζ . O ponto triplo está representado como uma linha sólida, pontos tricríticos como linhas ponto-tracejadas, pontos críticos como linhas tracejadas e o ponto crítico terminal, como uma linha pontilhada. Os pontos pretos, com $\gamma = 0$ e $\zeta \approx \pm 0.4577\dots$, correspondem aos valores de campo para os quais o ponto tricrítico cruza de γ positivo para γ negativo. Os quadrados representam o colapso do ponto crítico **a** e do ponto triplo. Os círculos correspondem ao colapso do ponto crítico **b** e do ponto crítico terminal em um ponto tricrítico. Infelizmente, a trajetória do ponto crítico **b** não está indicada pois não foi possível obter equações analíticas que fornecessem a sua posição: o círculo indicando o colapso do ponto crítico **b** e do ponto crítico terminal foi obtido numericamente.

de onde obtemos equações de estado para os valores S_0, S_2 , igualando as equações termo a termo:

$$\begin{aligned} S_0 - g_0 &= 0, \\ S_2 - g_2 &= 0. \end{aligned} \tag{5.20}$$

Vamos expandir a energia livre, agora apenas função de η , como

$$g(z, \beta, 0, \lambda, \alpha, \zeta; S_0 + S_2\eta^2, 0, 0, \eta) \approx g_0 + g_2\eta^2 + g_2\eta^4 + \dots \tag{5.21}$$

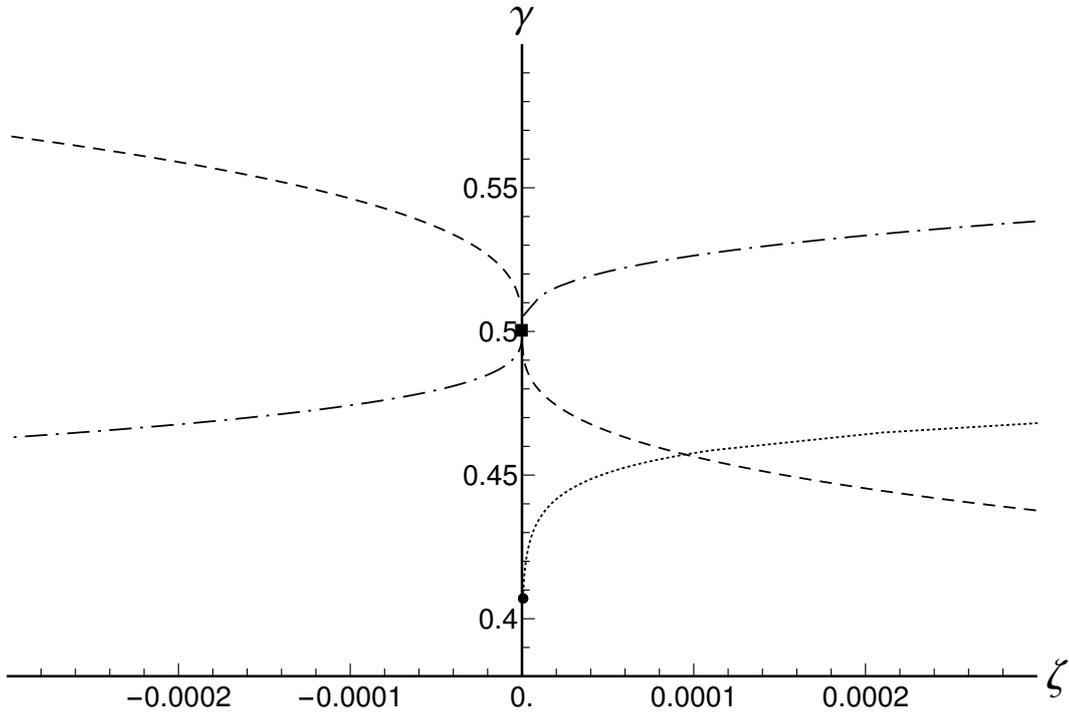


Figura 5.13: Detalhe da fig. 5.12 para $|\zeta|$ pequeno e γ positivo. Pontos críticos estão indicados por linhas tracejadas, pontos tricríticos, por linhas ponto-tracejadas, e o ponto crítico terminal, pela linha pontilhada. Podemos ver que o ponto de Landau, indicado pelo quadrado preto em $\gamma = 0.5$, se divide em um ponto crítico e um ponto tricrítico a campo finito. Para campos positivos, vemos o surgimento de um ponto crítico terminal, que termina no ponto preto menor para $\zeta = 0$.

e fazer

$$\begin{aligned} \frac{d^2 g}{d\eta^2} &= g_2 = 0 \\ \frac{d^4 g}{d\eta^4} &= g_4 = 0. \end{aligned} \quad (5.22)$$

No caso do ponto tricrítico entre a fase biaxial e a fase isotrópica, temos expressões mais simples ainda, pois $S_0 = 0$. Utilizando a forma funcional

$$S \approx g_2 \eta^2 + \dots = S_2 \eta^2 + \dots, \quad (5.23)$$

obtemos

$$\begin{aligned} g_2 &= \frac{1}{4} \left[6S_2 - \frac{3(S_2 t + \lambda^2)}{4t^2} \right] = 0, \\ \therefore S_2 &= \frac{\lambda^2}{2t(4t - 3)}, \end{aligned} \quad (5.24)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d^2g}{d\eta^2} = g_2 = \frac{1}{4} \left(\lambda - \frac{\lambda^2}{t} \right) = 0, \\ \therefore \lambda = t. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Substituindo essas expressões em g_4 , obtemos

$$g_4 = \frac{t(2t-3)}{32(4t-3)} = 0, \quad (5.26)$$

de onde podemos concluir que, para o modelo desacoplado sem campo externo, o ponto tricrítico biaxial-isotrópico possui coordenadas

$$t_{tc} = \frac{3}{2}, \quad \lambda_{tc} = \frac{3}{2}, \quad S_2 = \frac{1}{4}. \quad (5.27)$$

A transição de segunda ordem entre a fase biaxial e a fase isotrópica possui $S = \eta = 0$

e

$$\left. \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right|_{S=\eta=0} = \frac{1}{4} \left(\lambda - \frac{\lambda^2}{t} \right), \quad (5.28)$$

de maneira que a linha de transição é dada por

$$t_c = \lambda, \quad (5.29)$$

para $\lambda > \frac{3}{2}$.

Para obter a linha espinodal de uma fase em que o limite de estabilidade corresponde a um valor finito do parâmetro de ordem, precisamos calcular os autovalores do determinante jacobiano. Para a fase uniaxial positiva, onde apenas $S \neq 0$, isso é relativamente fácil: podemos calcular o jacobiano completo e tomar $U = V = \eta = 0$ no final, que nos fornece uma matriz diagonal. Obtemos que a linha espinodal da transição nemática-isotrópica corresponde à solução simultânea da equação de estado para S e da condição para o autovalor

$$\Lambda_+ = 4 - \frac{27\beta \exp\left(\frac{9\beta S}{4}\right)}{\left[2 + \exp\left(\frac{9\beta S}{4}\right)\right]^2} = 0 \quad (5.30)$$

5.4 Modelo desacoplado em aproximação de campo molecular com $\alpha \neq 0$, $\zeta = 0$

O caso com campos externos aplicados é mais complexo por duas razões principais. No caso de campo α positivo, ainda podemos utilizar a condição $V = U = 0$, mas a fase isotrópica se torna paranemática, e não podemos mais presumir $S = 0$ para as

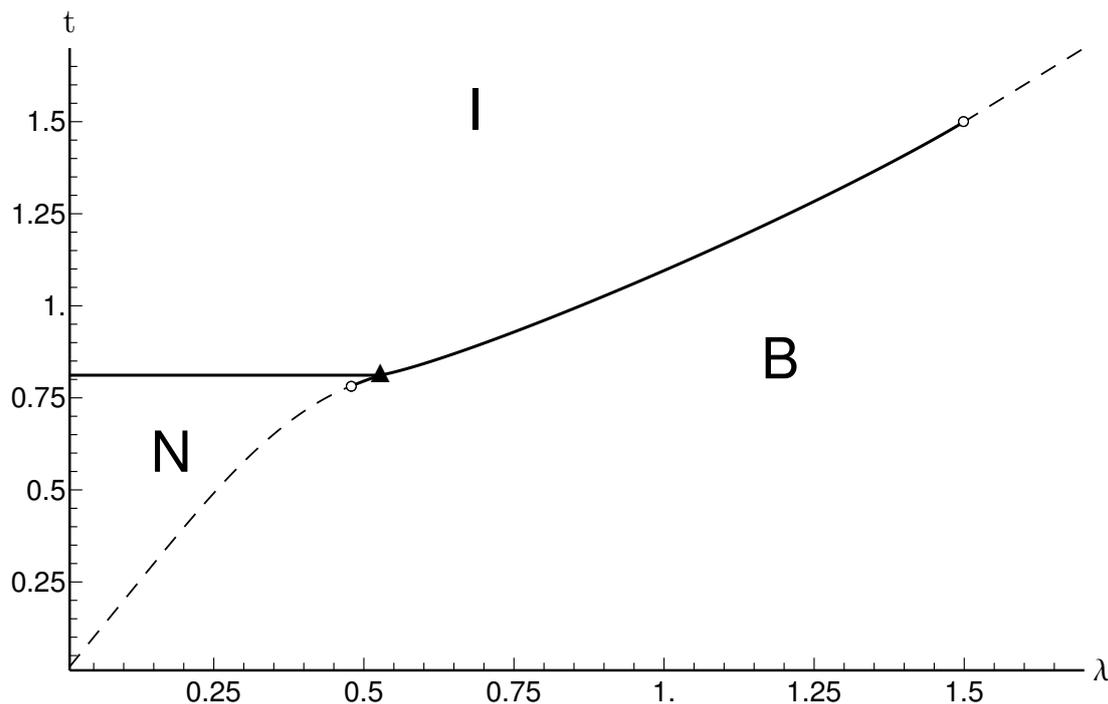


Figura 5.14: Diagrama de fases do modelo desacoplado ($\gamma = 0$), a campo externo nulo, em aproximação de campo molecular. As linhas sólidas representam transições de primeira ordem e as linhas tracejadas, transições de segunda ordem. As linhas espinodais estão ausentes. O quadrado preto representa o ponto triplo, enquanto os círculos brancos representam os pontos tricríticos. Na ausência de campo, são estáveis tanto as fases positivas, N_+ e B_+ , quanto as fases negativas, N_- e B_- .

transições de primeira ordem nem para o ponto tricrítico biaxial-isotrópico, agora biaxial-paranemático. Assim, precisamos resolver as equações para o parâmetro de ordem S na fase paranemática também, e não é mais possível resolver analiticamente as equações para o ponto tricrítico biaxial-paranemático. Para campo α negativo, temos a dificuldade adicional de que U e V são diferentes de zero, e precisamos resolver as equações para esses parâmetros também. Além disso, há transições contínuas para as quais o parâmetro crítico não é mais η , mas V ou U . Caso haja mais de um parâmetro de ordem que vai a zero, precisamos expressá-lo em função do parâmetro crítico como fizemos anteriormente, expandir a equação de estado para o parâmetro dependente em função do parâmetro crítico, e igualá-la a zero termo a termo. Neste caso, podemos ignorar o termo constante, mas a dependência com o parâmetro crítico pode ser linear ou quadrática, dependendo da situação. Para obter as equações dos pontos tricríticos, que envolvem derivadas totais da energia livre, precisamos expressar todos os parâmetros não-críticos como função do parâmetro

crítico, como fizemos com $S = S(\eta)$ no caso de média geométrica, o que pode introduzir até mais três equações no sistema. No limite $\alpha \rightarrow \infty$, o modelo se torna

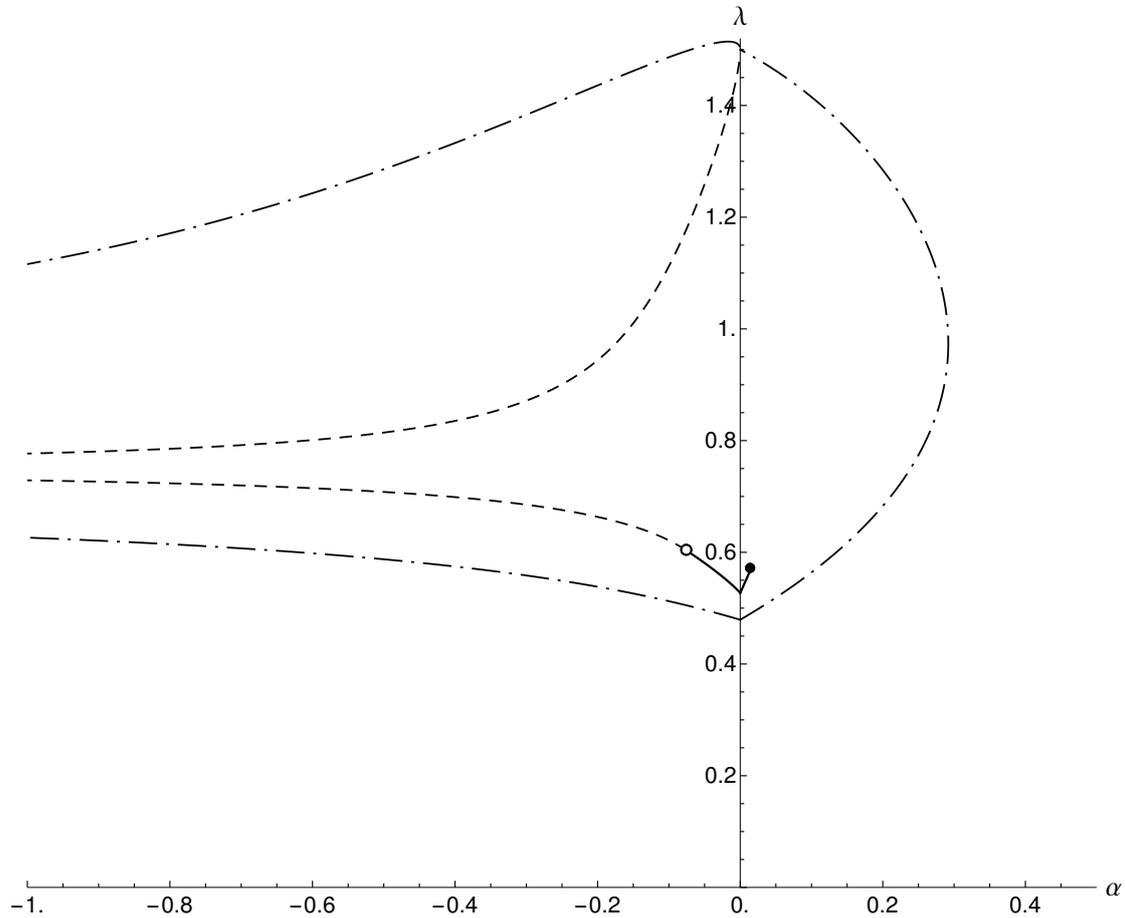


Figura 5.15: Posição λ dos pontos de interesse no diagrama de fases do modelo desacoplado com campo aplicado α . Pontos tricríticos estão representados por linhas ponto-tracejadas, pontos críticos por linhas tracejadas e pontos triplos por linhas pretas. O ponto preto representa a transformação do ponto triplo em um ponto crítico simples. No caso, toda a linha de transição de primeira ordem nemática uniaxial-paranemática se torna uma linha de pontos críticos simples, que desaparece a campos mais intensos. O círculo branco representa um ponto tricrítico, onde o ponto triplo se torna um ponto crítico terminal, e a mesma transição de primeira ordem nemática uniaxial-paranemática se torna uma transição de segunda ordem.

equivalente a um modelo de Ising sem campo externo aplicado. As equações de estado para S e η se tornam

$$\begin{aligned} s &= 1, \\ \eta &= 2 \tanh(\beta\lambda\eta), \end{aligned} \tag{5.31}$$

e o parâmetro S se torna irrelevante. Expandindo a equação de estado para η em primeira ordem para $\eta \approx 0$, obtemos a condição crítica

$$t_c = 2\lambda, \quad (5.32)$$

que define uma linha de transição de segunda ordem.

Na figura 5.15, temos a coordenada λ dos pontos triplos, críticos e tricríticos em função do campo externo α . Vemos que há uma riqueza de topologias para os diagramas de fase. Com α positivo, os dois pontos tricríticos do diagrama eventualmente convergem, a partir de onde temos apenas uma transição de segunda ordem entre a fase biaxial e paranemática, em acordo com o limite de campo infinito obtido. O ponto triplo se torna um ponto crítico terminal para $\alpha \approx 0.014$, e a transição de primeira ordem entre a fase N_+ e P_+ torna-se uma linha de pontos críticos simples, como podemos ver na figura 5.16. As condições para o ponto crítico terminal são as

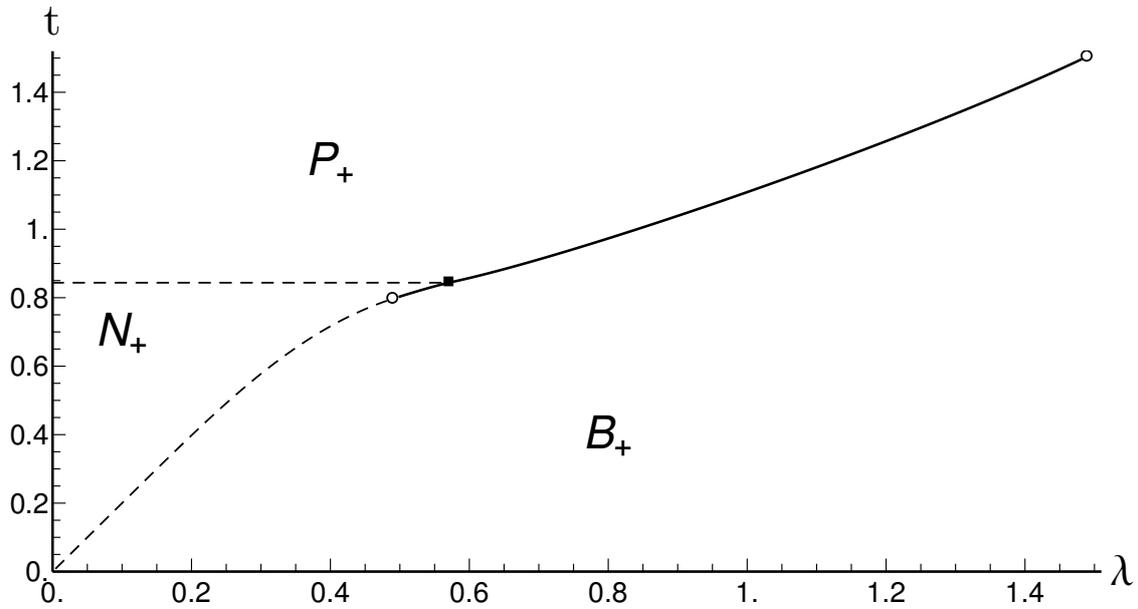


Figura 5.16: Diagrama de fase para $\zeta = 0$ e $\alpha \approx 0.014895\dots$ correspondente ao ponto crítico simples do diagrama $\alpha \times \lambda$. Linhas tracejadas representam transições de segunda ordem, linhas pretas, transições de primeira ordem, o quadrado preto indica o ponto crítico terminal e os círculos brancos, os pontos tricríticos.

mesmas para a linha de transição de segunda ordem,

$$\left. \left(\frac{\partial g}{\partial S} \right) \right|_{S=S_U, \eta=0} = \left. \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right) \right|_{S=S_U, \eta=0} = \left. \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right) \right|_{S=S_U, \eta=0} = 0, \quad (5.33)$$

com a condição extra

$$g(S_U, 0) = g(S_B, \eta_B), \quad (5.34)$$

onde (S_B, η_B) correspondem aos parâmetros de ordem da fase biaxial. Para campos mais intensos, mas antes da convergência dos pontos tricríticos, temos a topologia de diagrama de fases apresentada na figura 5.17: a transição de segunda ordem se torna uma transição de primeira ordem no primeiro ponto tricrítico, e volta a ser de segunda ordem após o segundo ponto tricrítico. Para α negativo, todos os

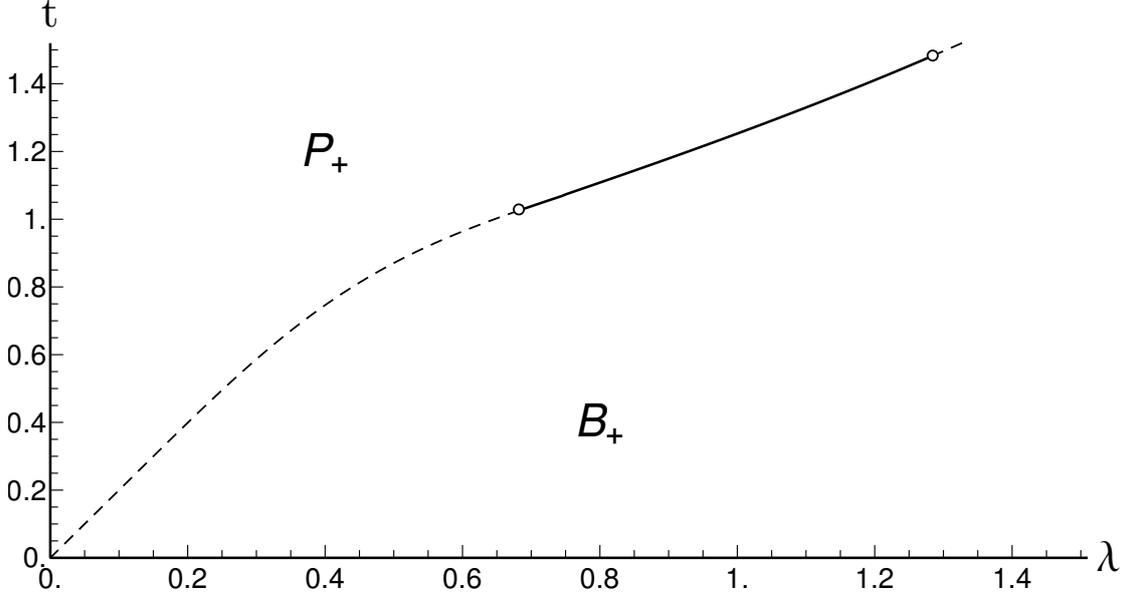


Figura 5.17: Diagrama de fase para $\zeta = 0$ e $\alpha = 0.2$. Linhas tracejadas representam transições de segunda ordem, linhas pretas, transições de primeira ordem e os círculos brancos, os pontos tricríticos.

parâmetros (S, V, U, η) são não-nulos na fase biaxial. Além disso, há o surgimento de uma nova fase uniaxial, onde $S, U \neq 0$ e $V = \eta = 0$. Indicamos essa fase, uniaxial tanto para o tensor \mathbf{Q} quanto \mathbf{B} , de N^* . Podemos ver essa fase na figura 5.18. Na transição de segunda ordem entre B_- e N^* , ambos V e η vão a zero continuamente. Neste caso, podemos expressar $V = V(\eta)$, desta vez linear em η :

$$V = V_1\eta + \mathcal{O}(\eta^3), \quad (5.35)$$

pois os dois parâmetros escalares possuem a mesma simetria. Podemos expandir a equação de estado para V com $\eta \approx 0$, em um processo análogo ao realizado para $S(\eta)$, e obter as condições para a linha de segunda ordem:

$$\begin{aligned} \left. \left(\frac{\partial g}{\partial S} \right) \right|_{S=S_0, V=0, U=U_0, \eta=0} &= \left. \left(\frac{\partial g}{\partial U} \right) \right|_{S=S_0, V=0, U=U_0, \eta=0} = 0, \\ \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial g}{\partial V} \right) \right]_{V=V_1\eta} \Big|_{\eta=0} &= 0. \end{aligned} \quad (5.36)$$

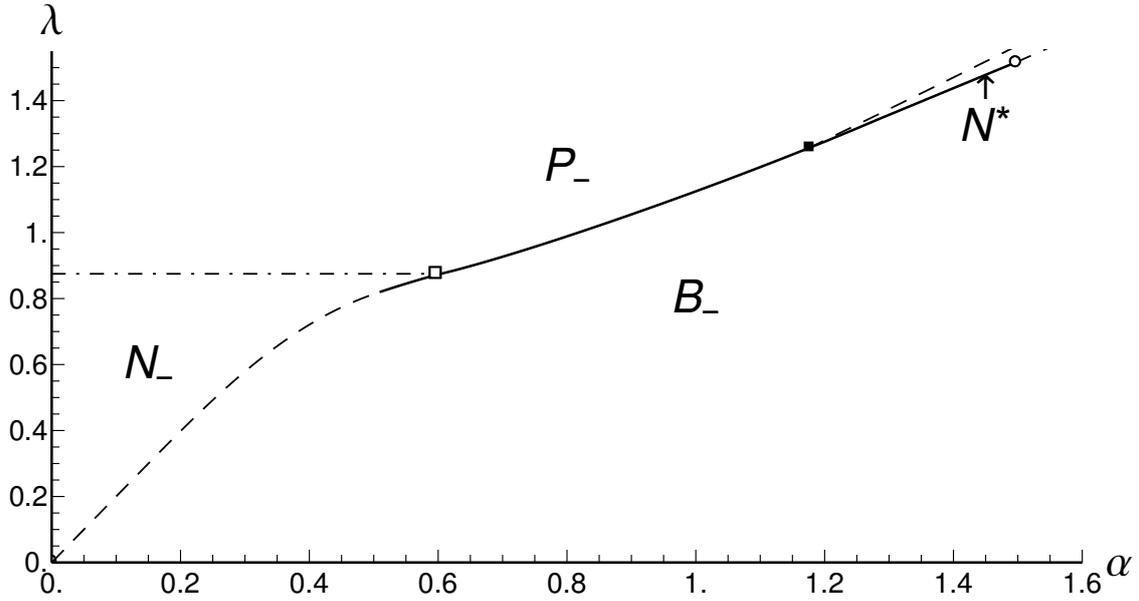


Figura 5.18: Diagrama de fase para $\zeta = 0$ e $\alpha \approx -0.07644\dots$, correspondente ao valor do campo onde a transição de primeira ordem uniaxial-paranemática N_-P_- torna-se de segunda ordem. A linha ponto-tracejada corresponde a uma linha de pontos tricríticos terminando em um ponto tricrítico terminal, representado como um quadrado branco. As linhas tracejadas representam transições de segunda ordem; linhas pretas, transições de primeira ordem; os círculos brancos, pontos tricríticos e o ponto preto, um ponto crítico terminal. A fase N^* está localizada entre as fases B_- e P_- , e possui $U > 0$, $S < 0$. O parâmetro crítico para a transição $N^* - P_-$ é U .

A última equação é uma maneira compacta de expressarmos o procedimento adotado quando tomamos $S(\eta)$, pois aqui existe apenas o termo de primeira ordem.

Para a transição de segunda ordem entre N^* e P_- , apenas S é diferente de zero, e o parâmetro crítico é U . Neste caso, a condição crítica é simplesmente

$$\left. \left(\frac{\partial g}{\partial S} \right) \right|_{S=S_c, U=0} = \left. \left(\frac{\partial^2 g}{\partial U^2} \right) \right|_{S=S_c, U=0} = 0. \quad (5.37)$$

No limite $\alpha \rightarrow -\infty$, obtemos $S = -\frac{1}{2}$ e as equações de estado para V, U, η :

$$\begin{aligned} V &= \frac{3}{2} - \frac{3}{A + A \exp\left(\frac{3\beta V}{2}\right) \{1 + \exp[\beta\lambda(3U + \eta)]\}}, \\ U &= \frac{1}{2} - \frac{\exp\left(\frac{3\beta V}{2}\right) + \exp(\beta\lambda\eta)}{A + \exp\left(\frac{3\beta V}{2}\right) \{1 + \exp[\beta\lambda(3U + \eta)]\}}, \\ \eta &= \frac{1}{2} - \frac{\exp\left(\frac{3\beta V}{2}\right) + \exp(3\beta\lambda U)}{A + \exp\left(\frac{3\beta V}{2}\right) \{1 + \exp[\beta\lambda(3U + \eta)]\}}, \end{aligned} \quad (5.38)$$

onde

$$A = [\exp(3\beta\lambda U) + \exp(\beta\lambda\eta)]. \quad (5.39)$$

É fácil ver que o sistema de equações de estado possui simetria $\eta \rightarrow 3U$, $U \rightarrow \eta/3$. Não vamos investigar mais a fundo o diagrama de fases deste caso, por ser relativamente complexo mas, para o caso de um campo α relativamente intenso em comparação com os outros valores que estudamos aqui, $\alpha = -1$, temos o diagrama de fases da figura 5.19, com dois pontos tricríticos e dois pontos críticos terminais.

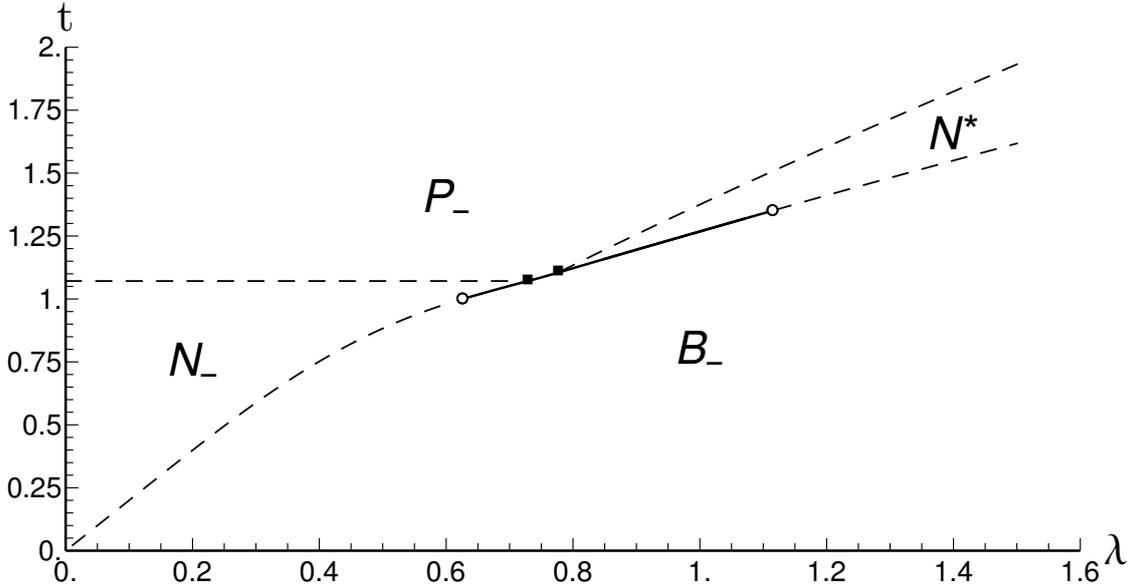


Figura 5.19: Diagrama de fase para $\zeta = 0$, $\alpha = -1$. Linhas tracejadas representam transições de segunda ordem; linhas pretas, transições de primeira ordem; os círculos brancos, os pontos tricríticos e os pontos pretos, pontos críticos terminais.

5.5 Modelo desacoplado em aproximação de campo molecular com $\alpha = 0$, $\zeta \neq 0$

Por fim, temos o caso do modelo desacoplado com campo aplicado ζ . Podemos afirmar que este é o caso menos rico em topologias: temos apenas, no máximo, uma linha de transição de primeira ordem, um ponto tricrítico e uma linha de transição de segunda ordem. Na figura 5.20, vemos o diagrama de fases típico. Os parâmetros críticos para as transições de segunda ordem são η e V , que vão ambos a zero. No caso de campo positivo, temos $S < 0$ e $U > 0$ na fase paranemática e, no caso de campo negativo, $S < 0$ e $U < 0$. De resto, os dois casos são totalmente simétricos. Na figura 5.21, temos a posição do ponto tricrítico em função do campo ζ . Vamos

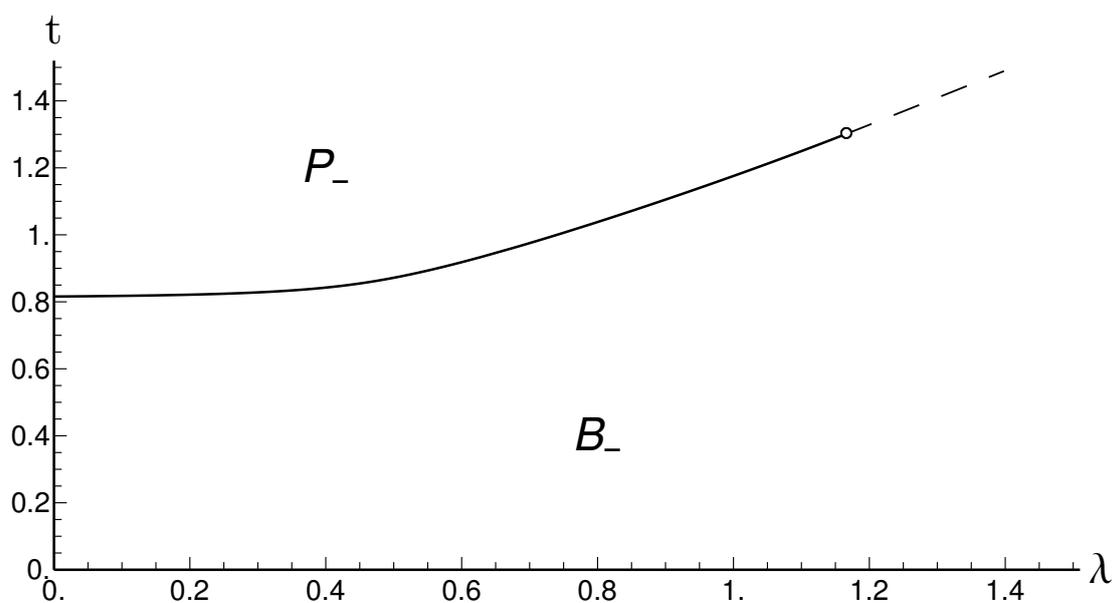


Figura 5.20: Diagrama de fase para $\alpha = 0$, $\zeta = 0.1$. Linhas tracejadas representam transições de segunda ordem; linhas pretas, transições de primeira ordem e o círculo branco, o ponto tricrítico.

comentar apenas o primeiro quadrante – todos os outros são apenas reflexões deste. Podemos ver que, conforme aumentamos a intensidade do campo, o ponto tricrítico se move para valores de λ menores, até que colide com o ponto tricrítico vindo do caso $\lambda < 0$, a partir de onde temos apenas uma transição de segunda ordem. É trivial calcular o limite $\zeta \rightarrow \infty$ para a energia livre deste caso. As equações de

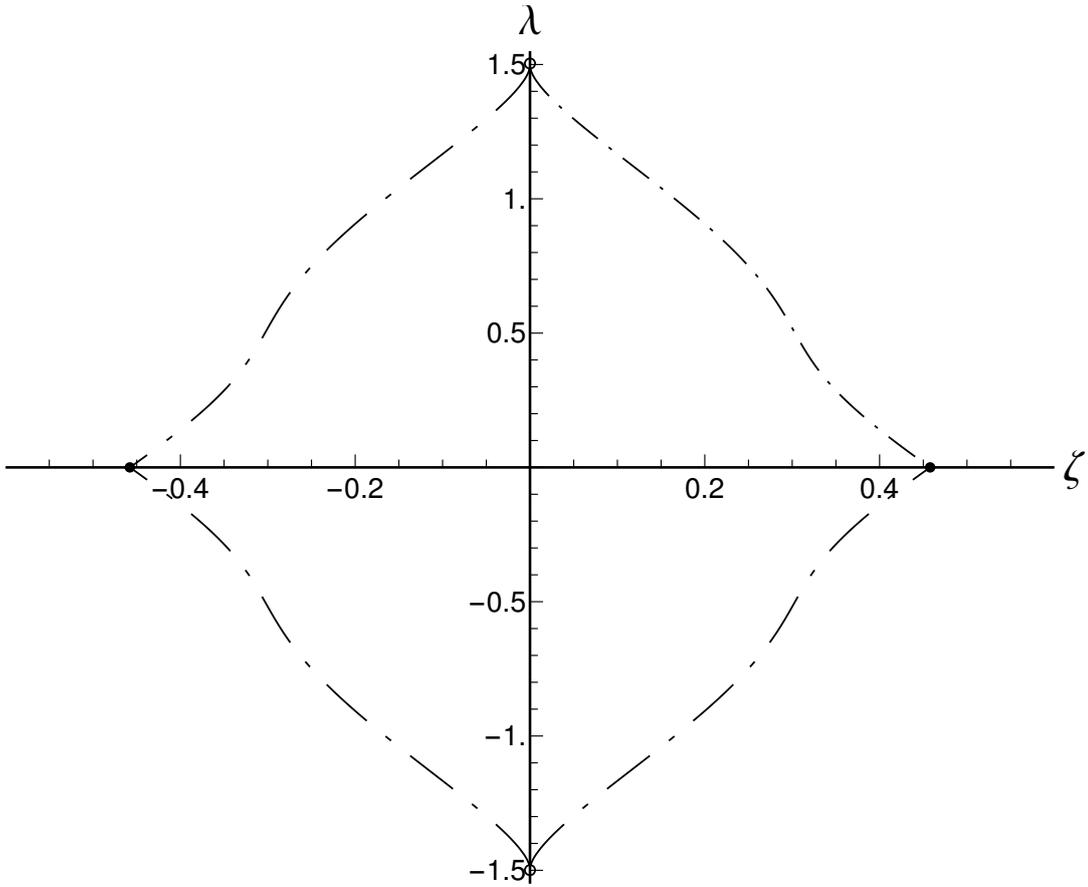


Figura 5.21: Posição λ do ponto tricrítico, indicado pela linha ponto-tracejada, em função do campo externo aplicado ζ . O ponto tricrítico a campo nulo está indicado pelo círculo branco e o campo para o qual o ponto tricrítico tem $\lambda_{tc} = 0$ está indicado pelo ponto preto, valendo $\zeta \approx 0.4578 \dots$. Para campos mais intensos, positivos e negativos, o sistema apresenta apenas uma linha de transição de segunda ordem.

estado se reduzem a

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{1}{2}, \\
 V &= \frac{3}{2} \tanh \left[\frac{\beta}{4} (3V + 2\eta\lambda) \right], \\
 U &= 1, \\
 \eta &= \tanh \left[\frac{\beta}{4} (3V + 2\eta\lambda) \right].
 \end{aligned} \tag{5.40}$$

Com alguma manipulação algébrica, é possível resolver a equação de estado para η em termos de V ,

$$V = \frac{2\beta}{3} \left[\ln \left(\frac{-1 - \eta}{1 - \eta} \right) - \beta\lambda\eta \right]. \tag{5.41}$$

Com um pouco de paciência, substituindo essa expressão na equação de estado para V , obtemos

$$\frac{\beta(9+8\lambda)\eta}{4} = \ln\left(\frac{-1-\eta}{1-\eta}\right). \quad (5.42)$$

Tomando a derivada com $\eta = 0$, chegamos à temperatura crítica

$$t_c = \frac{9+4\lambda}{8}. \quad (5.43)$$

Portanto, no limite $\zeta \rightarrow \infty$, temos apenas uma transição de segunda ordem, com a temperatura crítica dependente de λ . O limite $\zeta \rightarrow -\infty$ pode ser calculado de maneira semelhante, e os resultados são idênticos, exceto pelas transformações $U \rightarrow -U$, $\eta \rightarrow -\eta$.

5.6 Modelo MSZ3 com campo externo aplicado em aproximação de pares

Vamos, agora, utilizar o modelo MSZ3 como exemplo, e obter seu diagrama de fases em aproximação de pares. A expressão para a energia livre será usada apenas para encontrar as transições de primeira ordem. De resto, utilizaremos as equações de estado para S e η para encontrar os pontos críticos, tricríticos e linhas espinodais. A figura 5.22 representa o diagrama para $z = 3$. A topologia é igual à obtida na aproximação de campo molecular. As coordenadas do ponto crítico nemático-paranemático são $\alpha_c \approx 0.00696$ e $t_c/z \approx 0.565$, com o parâmetro de ordem dado por $S_c \approx 0.166$. Vemos que caso com campo externo é um pouco mais complexo, pois não podemos tomar $S = 0$ na fase desordenada. Precisamos de equações para três variáveis: as duas coordenadas críticas e o parâmetro de ordem crítico. As equações são

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial g}{\partial S} \right|_{S_c} &= S_c - F_1(z, \beta_c, \alpha_c; S_c, 0) = 0, \\ \left. \frac{\partial^2 g}{\partial S^2} \right|_{S_c} &= 1 - \left. \frac{\partial F_1(z, \beta_c, \alpha_c; S_c, 0)}{\partial S} \right|_{S_c} = 0, \\ \left. \frac{\partial^3 g}{\partial S^3} \right|_{S_c} &= - \left. \frac{\partial^2 F_1(z, \beta_c, \alpha_c; S_c, 0)}{\partial S^2} \right|_{S_c} = 0. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Vemos que o termo de campo introduz uma quebra de simetria na forma de um termo linear, e as equações são semelhantes às equações para um ponto tricrítico, onde a linha de transição de primeira ordem se torna de segunda ordem. Aqui, no caso, não há parâmetro não-crítico para distinguir as duas fases, e temos apenas um ponto crítico simples. É interessante, também, analisar o caso assintótico de

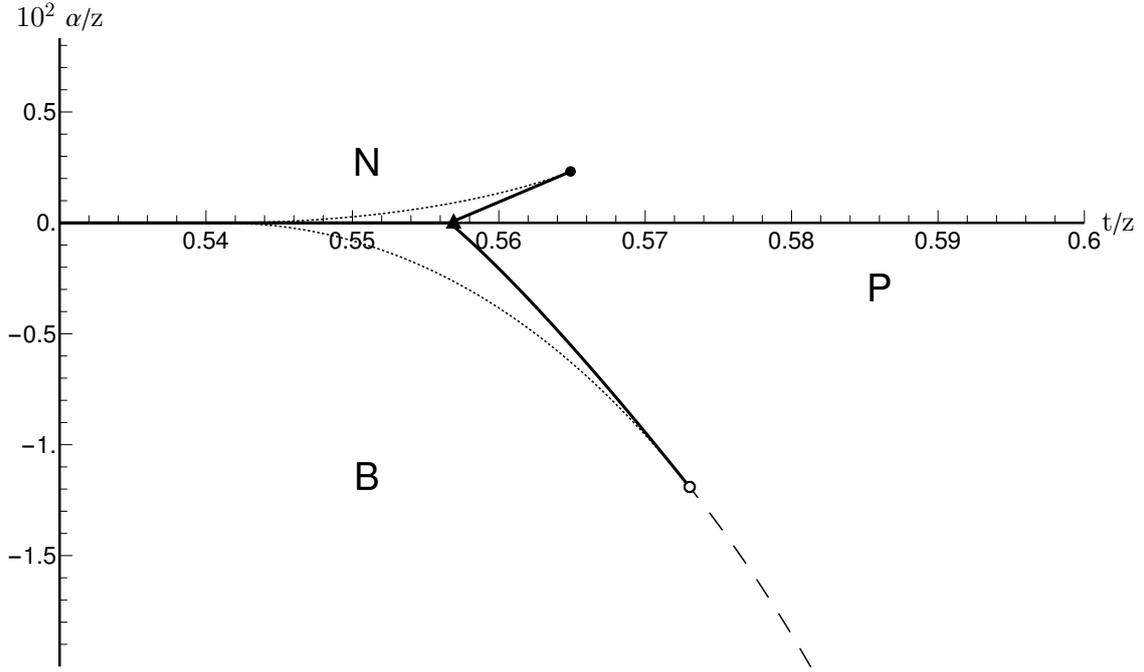


Figura 5.22: Diagrama de fase para o modelo MSZ3 em função da temperatura e campo externo, em aproximação de pares com coordenação $z = 3$. As linhas sólidas representam transições de primeira ordem, a linha tracejada representa uma transição de segunda ordem, e as linhas pontilhadas, os limites de estabilidade (linhas espinodais) da fase paranemática (P). O ponto triplo de coexistência entre as fases biaxial negativa (B_-), nemática (N_+) e paranemática (P) está representado por um triângulo preto, o ponto crítico entre a fase nemática e paranemática, por um círculo negro, e o ponto tricrítico, por um círculo branco.

campo negativo, quando $\alpha \rightarrow -\infty$. Considerando novamente o sistema de equações (4.35), com um campo apenas na direção z e assintoticamente negativo, vemos que a probabilidade para o estado P^3 é suprimida. Resta o sistema

$$\begin{aligned} P_n^1 &= \frac{1}{Z_n} \left(e^{\frac{3\beta}{2}} P_{n+1}^1 + e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^2 \right)^{z-1}, \\ P_n^2 &= \frac{1}{Z_n} \left(e^{-\frac{3\beta}{4}} P_{n+1}^1 + e^{\frac{3\beta}{2}} P_{n+1}^2 \right)^{z-1}, \end{aligned} \quad (5.45)$$

que podemos identificar como formalmente equivalente a um modelo de Ising a campo nulo, cujo sistema de equações na rede de Bethe é dado por

$$\begin{aligned} P_n^1 &= \frac{1}{Z_n} \left(e^{\beta J} P_{n+1}^1 + e^{-\beta J} P_{n+1}^2 \right)^{z-1}, \\ P_n^2 &= \frac{1}{Z_n} \left(e^{-\beta J} P_{n+1}^1 + e^{\beta J} P_{n+1}^2 \right)^{z-1}. \end{aligned} \quad (5.46)$$

Lembrando que havíamos incorporado o termo de acoplamento U_0 em β , podemos mapear um modelo no outro notando que a física do sistema não se altera ao mudarmos o referencial da energia. Portanto, escrevemos

$$\frac{3\beta U_0}{2} + C = \beta J, \quad -\frac{3\beta U_0}{4} + C = -\beta J, \quad (5.47)$$

o que nos dá

$$C = -\frac{3\beta U_0}{8} \quad (5.48)$$

e

$$J = \frac{9U_0}{8}. \quad (5.49)$$

Sabemos que a temperatura crítica para o modelo de Ising em aproximação de pares é dada por

$$t_c = \beta_c^{-1} = \frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln\left(\frac{z}{z-2}\right)}, \quad (5.50)$$

de onde podemos obter a linha assintótica

$$t_c = \beta^{-1} = \frac{k_B T_c}{U_0} = \frac{18}{8 \ln\left(\frac{z}{z-2}\right)}. \quad (5.51)$$

Para o caso $z = 3$, analisado acima, isso nos fornece

$$\frac{t_c}{z} \approx 0.682\dots, \quad (5.52)$$

como indicado na figura 5.23.

Também podemos fazer algumas observações a respeito do comportamento crítico a campo positivo em função da coordenação z . Nas figuras 5.24, 5.25 e 5.26 temos a variação da temperatura crítica, do campo crítico e do parâmetro de ordem crítico com z . Vemos que a mudança na temperatura crítica e no parâmetro de ordem crítico não é muito acentuada conforme aumentamos z : nos dois casos, a razão entre os valores para os extremos aqui considerados, $z = 3$ e $z = 24$, é aproximadamente 0.69. Por outro lado, o campo crítico varia consideravelmente. Neste caso, a razão entre a intensidade do campo crítico para os dois casos extremos é de cerca de 0.18. Isso nos sugere que, em um sistema de coordenação finita, deveríamos observar um ponto crítico a valores de campo quase uma ordem de grandeza abaixo do previsto em aproximação de campo molecular. Mesmo que o caso $z = 24$ esteja distante do limite de coordenação infinita correspondente à aproximação de campo molecular, a variação no campo crítico já é razoavelmente pequena.

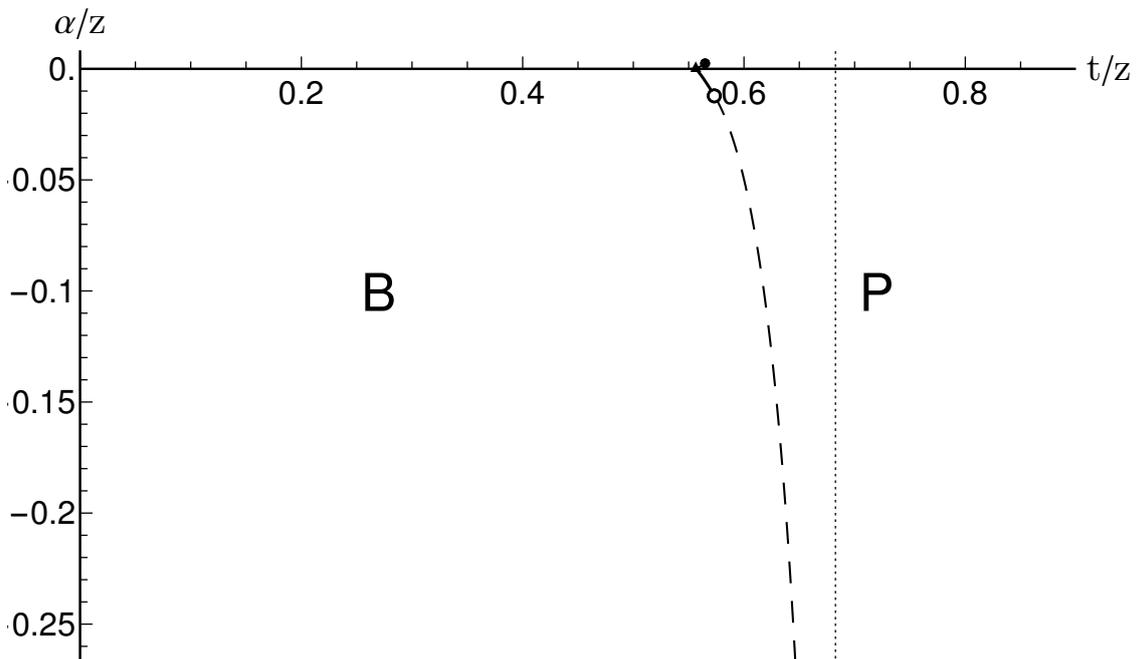


Figura 5.23: Diagrama de fases do modelo MSZ3 em função da temperatura e campo externo, para campos negativos mais intensos e sem representar as linhas espinodais. A linha pontilhada representa a temperatura assintótica da transição de segunda ordem; a linha tracejada representa uma transição de segunda ordem, a linha contínua, transições de primeira ordem; o triângulo, um ponto triplo; o ponto preto, um ponto crítico, e o círculo branco representa um ponto tricrítico.

5.7 Modelo de média geométrica em aproximação de pares a campo externo nulo

O diagrama de fases para o modelo de média geométrica em aproximação de campo molecular já é bastante conhecido. Aqui, vamos apenas comentar muito brevemente um efeito do número de coordenação no diagrama de fases obtido em aproximação de pares. Como podemos ver na figura 5.27, a dependência da temperatura de transição de primeira ordem é quase constante para valores menores de γ e, para $\zeta = 3$, apresenta uma reentrância, onde a temperatura da transição se reduz logo antes do ponto de Landau. Essa reentrância também existe, mas é menos pronunciada, para $z = 4$

Podemos observar mais claramente a não-monotonicidade da temperatura de transição na figura 5.28.

Embora a topologia dos diagramas de fase seja idêntica à obtida em aproximação

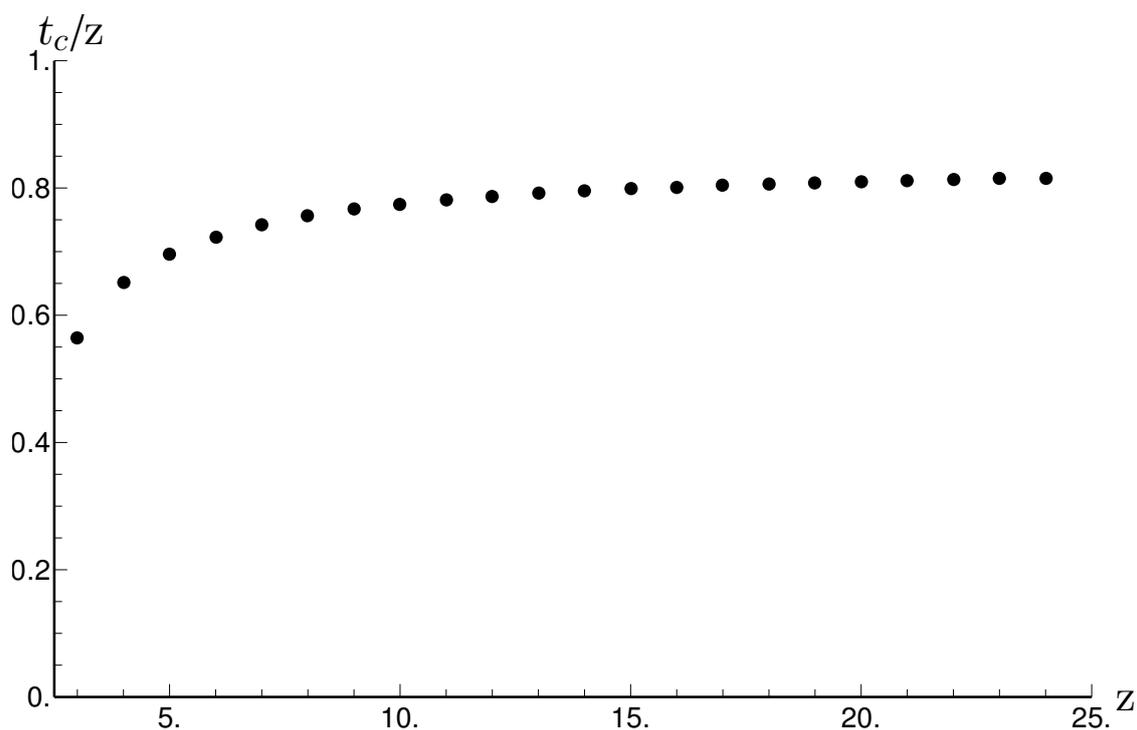


Figura 5.24: Temperatura crítica para campo positivo no modelo MSZ3, em aproximação de pares, conforme variamos a coordenação z .

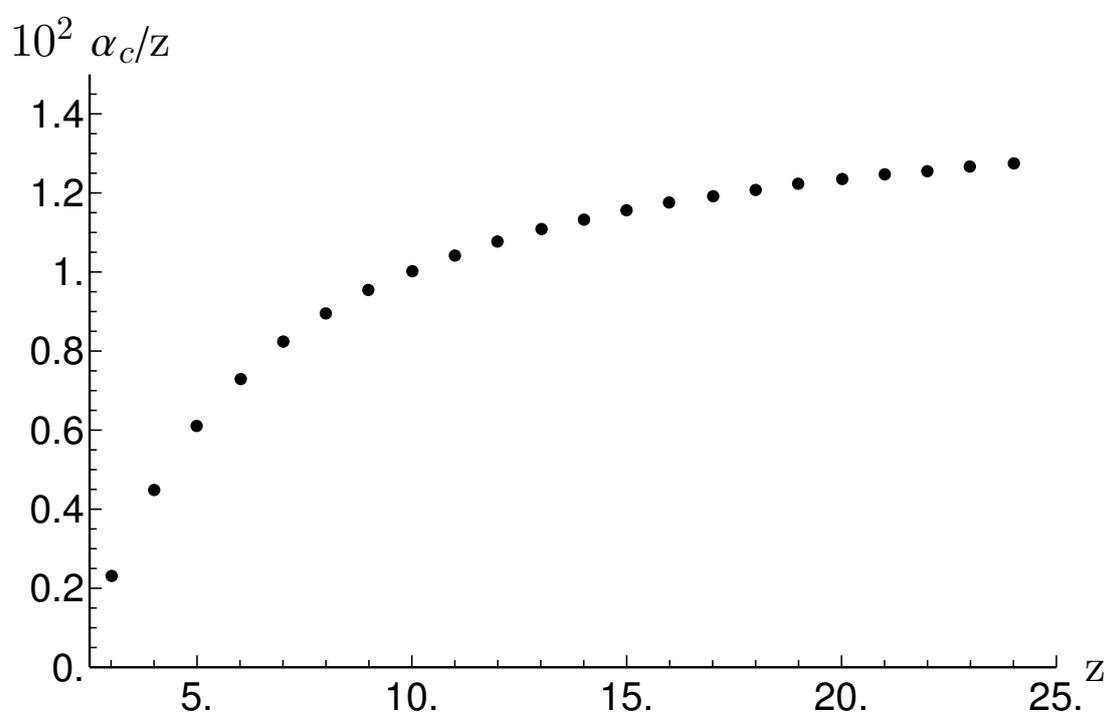


Figura 5.25: Campo crítico no modelo MSZ3 em função da coordenação z .

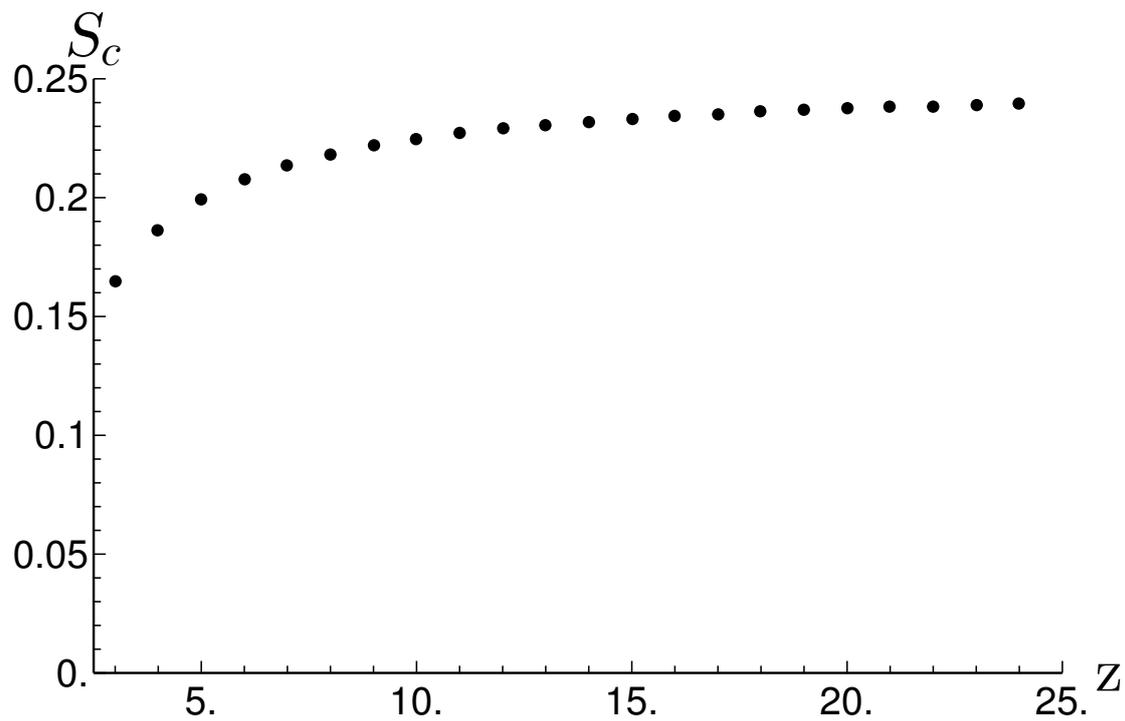


Figura 5.26: Parâmetro de ordem crítico no modelo MSZ3 em função da coordenação z .

de campo molecular, consideramos esse efeito da baixa coordenação digno de nota. Para $z > 4$, ele desaparece e reobtemos o mesmo comportamento monotônico da aproximação de campo molecular.

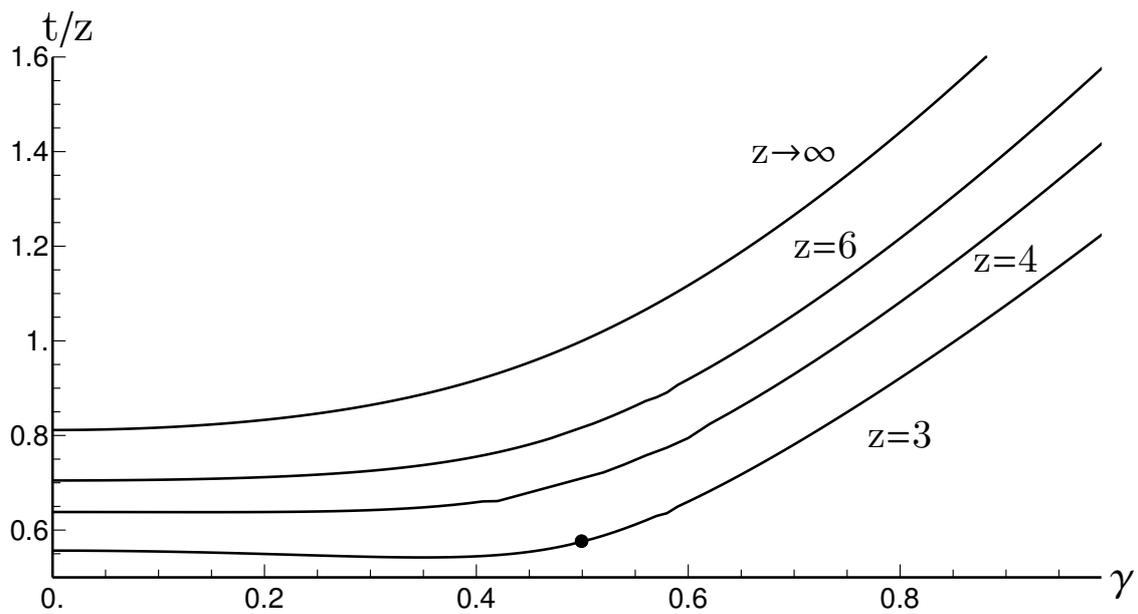


Figura 5.27: Comportamento da linha de transição de primeira ordem em função da coordenação, da mais inferior à mais superior respectivamente, $z = 3$, $z = 4$, $z = 6$ e $z \rightarrow \infty$, ou seja, à aproximação de campo molecular. Não estamos representando, aqui, as transições de segunda ordem, para não poluir muito a figura. O ponto preto representa o ponto de Landau para $z = 3$. Para cada coordenação z , apenas a temperatura muda; γ continua igual a $1/2$. Todas as temperaturas estão normalizada por z . É possível observar que a temperatura da transição de primeira ordem é quase constante para coordenação finita e, no caso $z = 3$, é claramente não monotônica: há uma reentrância na temperatura logo à esquerda do ponto de Landau.

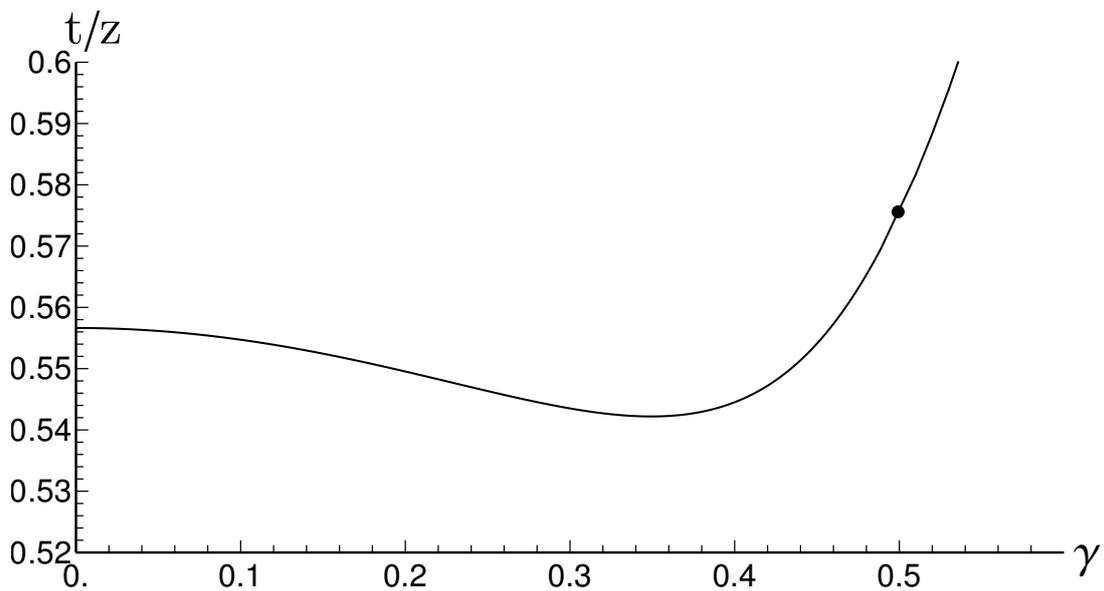


Figura 5.28: Detalhe da linha de transição de primeira ordem para o modelo de média geométrica em aproximação de pares para $z = 3$. Estamos omitindo a linha de transição de segunda ordem. O ponto preto indica a posição do ponto de Landau.

Capítulo 6

Conclusões

Apesar dos argumentos de Straley contra a discretização de modelos contínuos [42], sabemos hoje que os diagramas de fase obtidos através desse procedimento possuem topologias consistentes com os modelos originais. Com os modelos discretizados, evitamos a necessidade de lidar com equações integrais para obtermos os parâmetros de ordem de equilíbrio. Resultam, portanto, muito mais tratáveis, especialmente quando estamos lidando com um número maior de parâmetros de ordem e suas equações de estado acopladas. Neste trabalho, generalizamos a interação diamagnética para o caso biaxial e, aproveitando-nos da simplicidade do modelo de Sonnet-Virga-Durand discretizado, com seis estados, ou modelo MSZ6, obtivemos uma diversidade de diagramas de fase, além de algumas expressões analíticas para pontos de interesse. A única restrição que impusemos foi a co-diagonalidade dos tensores moleculares e do tensor de resposta diamagnética. O estudo de modelos físico-estatísticos é interessante por si só; a interação com o campo externo aplicado que desenvolvemos representa a interação mais geral possível dentro da restrição que adotamos. Restrições sobre essa generalização podem ser úteis, tal como o modelo de média geométrica e o modelo desacoplado representam subespaços do modelo completo SVD, mas é importante que tenhamos um panorama do modelo completo para compreender melhor as restrições impostas. Modelos simples, como o utilizado aqui, frequentemente podem ser reaproveitados para descrevermos mais de um sistema físico, fazendo com que resultados teóricos possam ser reaproveitados na descrição de outros sistemas não-relacionados, mas que possuindo as mesmas simetrias e características básicas da interação.

As fases biaxiais para cristais líquidos termotrópicos ainda são muito mal compreendidas, e o trabalho experimental é denso e, frequentemente, produz resultados ambíguos. É notável que o estudo teórico de cristais líquidos foi inicialmente muito lento; no entanto, desde que começou a ganhar momento, a investigação teórica das mesofases avançou bastante rapidamente, e a previsão de uma fase biaxial ter-

motrópica, por Alben [14], utilizando apenas argumentos fenomenológicos e de simetria, precedeu em muito as primeiras sugestões – errôneas – de que essa fase havia sido finalmente observada na natureza [54, 55]. De certa maneira, criou-se uma divisão entre o estudo de modelos microscópicos, verdadeiramente físico-estatísticos, e a descrição baseada em teorias do contínuo, mais fenomenológica e, definitivamente, mais próxima da abordagem experimental. No entanto, as duas abordagens são complementares.

A aproximação de campo molecular costuma ser bastante restritiva, ao não permitir que o sistema sofra flutuações estatísticas. Isso, combinado à discretização de estados, nos sugere que é prudente, no mínimo, verificar alguns de nossos resultados utilizando uma aproximação de pares – que, pelo menos, relaxa um pouco a restrição sobre flutuações imposta pelo campo molecular. No processo de aplicar essa aproximação ao modelo estudado, nos deparamos com algumas peculiaridades. A similaridade entre a implementação da aproximação de pares na rede de Bethe e diversos outros algoritmos de inferência estatística nos inspirou a adotar o método que chamamos, neste trabalho, de Bayesiano. Os resultados são idênticos aos obtidos utilizando-se do formalismo mais tradicional de campos efetivos mas, ao contrário deste, o método Bayesiano nos permite utilizar o método de Gujrati para obter expressões para a energia livre do sistema, além de oferecer uma interpretação mais direta do que os campos efetivos.

Bibliografia

- ¹O. Lehmann, “Über fließende Krystalle”, *Z. Phys. Chem.* **4U**, 462–472 (1889).
- ²P. Chaikin e T. Lubensky, *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University Press, 2000), pp. 10–12.
- ³T. Sluckin, D. Dunmur e H. Stegemeyer, *Crystals that flow: classic papers from the history of liquid crystals* (CRC Press, Boca Raton/FL, 2004).
- ⁴P. G. de Gennes e J. Prost, *The physics of liquid crystals*, International Series of Monographs on Physics (Clarendon Press, 1995).
- ⁵L. Onsager, “The effects of shape on the interaction of colloidal particles”, *Ann. NY. Acad. Sci.* **51**, 627–659 (1949).
- ⁶W. Zwetkoff, “Über die molekülanordnung in der anisotrop-flüssigen phase”, *Acta physicochim URSS* **15**, 132–147 (1942).
- ⁷W. Maier e A. Saupe, “Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes”, *Z. Naturforsch. Pt. A* **13**, 564–566 (1958).
- ⁸W. Maier e A. Saupe, “Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. teil I”, *Z. Naturforsch. Pt. A* **14**, 882–889 (1959).
- ⁹W. Maier e A. Saupe, “Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. teil II”, *Z. Naturforsch. Pt. A* **15**, 287–292 (1960).
- ¹⁰R. L. Humphries, P. G. James e G. R. Luckhurst, “Molecular field treatment of nematic liquid crystals”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **68**, 1031–1044 (1972).
- ¹¹M. J. Freiser, “Ordered states of a nematic liquid”, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041–1043 (1970).
- ¹²G. R. Luckhurst e C. Zannoni, “Why is the Maier-Saupe theory of nematic liquid crystals so successful?”, *Nature* **267**, 412–414 (1977).
- ¹³E. do Carmo, A. P. Vieira e S. R. Salinas, “Phase diagram of a model for a binary mixture of nematic molecules on a bethe lattice”, *Phys. Rev. E* **83**, 011701 (2011).
- ¹⁴R. Alben, “Phase transitions in a fluid of biaxial particles”, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 778–781 (1973).

- ¹⁵M. J. Freiser, “Successive transitions in a nematic liquid”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **14**, 165–182 (1971).
- ¹⁶P. de Gennes, *The physics of liquid crystals*, International series of monographs on physics (Clarendon Press, 1974).
- ¹⁷G. Luckhurst e T. Sluckin, *Biaxial nematic liquid crystals: theory, simulation and experiment* (Wiley, 2015).
- ¹⁸J. P. Straley, “Ordered phases of a liquid of biaxial particles”, *Phys. Rev. A* **10**, 1881–1887 (1974).
- ¹⁹R. Rosso, “Orientational order parameters in biaxial nematics: polymorphic notation”, *Liq. Cryst.* **34**, 737–748 (2007).
- ²⁰A. M. Sonnet, E. G. Virga e G. E. Durand, “Dielectric shape dispersion and biaxial transitions in nematic liquid crystals”, *Phys. Rev. E* **67**, 061701 (2003).
- ²¹P. A. Lebwohl e G. Lasher, “Nematic-liquid-crystal order—a monte carlo calculation”, *Phys. Rev. A* **6**, 426–429 (1972).
- ²²G. R. Luckhurst, C. Zannoni, P. L. Nordio e U. Segre, “A molecular field theory for uniaxial nematic liquid crystals formed by non-cylindrically symmetric molecules”, *Molecular Physics* **30**, 1345–1358 (1975).
- ²³F. London, “Zur theorie und systematik der molekularkräfte”, *Z. Phys.* **63**, 245–279 (1930).
- ²⁴H. Hettema, *Quantum chemistry, classic scientific papers*, World Scientific Series in 20th Century Chemistry (World Scientific Publishing Company, 2000).
- ²⁵F. London, “The general theory of molecular forces”, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8b–26 (1937).
- ²⁶A. Stone, *The theory of intermolecular forces*, 2^a ed. (Oxford University Press, 2013).
- ²⁷J. Hirschfelder, C. Curtiss e R. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, 2^a ed., Structure of matter series, Em particular, Cap. 3.6 eq. 9, pg.168, Cap. 8.4, eq. 9, pg. 567 e Cap. 13.3, eq.29, pg.963 (Wiley, 1964).
- ²⁸J. Sengers, R. Kayser, C. Peters e H. White, *Equations of state for fluids and fluid mixtures* (Elsevier Science, 2000) cap. 9 - Mixing and Combining Rules.
- ²⁹J. Delhommelle e P. Millié, “Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation”, *Mol. Phys.* **99**, 619–625 (2001).

- ³⁰A. D. Buckingham, “Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces”, em *Advances in chemical physics* (John Wiley & Sons, Ltd, 1967) cap. 2, pp. 107–142.
- ³¹Boccara, N., Mejdani, R. e De Seze, L., “Solvable model exhibiting a first-order phase transition”, *J. Phys. France* **38**, 149–151 (1977).
- ³²B. Mulder e T. Ruijgrok, “A theory for nematic liquids with biaxial molecules”, *Physica A* **113**, 145–167 (1982).
- ³³A. Petri e S. R. Salinas, “Field-induced uniaxial and biaxial nematic phases in the Maier–Saupe–Zwanzig (MSZ) lattice model”, *Liq. Cryst.* **45**, 980–992 (2018).
- ³⁴D. D. Rodrigues, A. P. Vieira e S. R. Salinas, “Magnetic field and dilution effects on the phase diagrams of simple statistical models for nematic biaxial systems”, *Crystals* **10**, 632 (2020).
- ³⁵T. B. T. To, T. J. Sluckin e G. R. Luckhurst, “Biaxiality-induced magnetic field effects in bent-core nematics: molecular-field and landau theory”, *Phys. Rev. E* **88**, 062506 (2013).
- ³⁶P. K. Mukherjee, A. K. De e A. Mandal, “Mean-field theory of isotropic-uniaxial nematic-biaxial nematic phase transitions in an external field”, *Phys. Scripta* **94**, 025702 (2019).
- ³⁷P. K. Mukherjee e M. Rahman, “Isotropic to biaxial nematic phase transition in an external magnetic field”, *J. Chem. Phys.* **423**, 178–181 (2013).
- ³⁸E. K. Lipi Nasrin e M. Rahman, “External magnetic field-dependent tricritical points of uniaxial-to-biaxial nematic transition”, *Phase Transitions* **89**, 193–201 (2016).
- ³⁹N. Ghoshal, K. Mukhopadhyay e S. K. Roy, “Effect of an external magnetic field on the nematic-isotropic phase transition in mesogenic systems of uniaxial and biaxial molecules: a monte carlo study”, *Phys. Rev. E* **89**, 042505 (2014).
- ⁴⁰F. Bisi, G. R. Luckhurst e E. G. Virga, “Dominant biaxial quadrupolar contribution to the nematic potential of mean torque”, *Phys. Rev. E* **78**, 021710 (2008).
- ⁴¹R. Zwanzig, “First-order phase transition in a gas of long thin rods”, *J. Chem. Phys.* **39**, 1714–1721 (1963).
- ⁴²J. P. Straley, “Zwanzig model for liquid crystals”, *J. Chem. Phys.* **57**, 3694–3695 (1972).
- ⁴³S. R. Salinas e E. S. Nascimento, “Elementary lattice models for the nematic transitions in liquid-crystalline systems”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **657**, 27–33 (2017).

- ⁴⁴E. S. Nascimento, A. P. Vieira e S. R. Salinas, “Lattice statistical models for the nematic transitions in liquid-crystalline systems”, *Braz. J. Phys.* **46**, 664–671 (2016).
- ⁴⁵M. Ostilli, “Cayley Trees and Bethe lattices: A concise analysis for mathematicians and physicists”, *Physica A* **391**, 3417–3423 (2012).
- ⁴⁶A. Altieri, M. C. Angelini, C. Lucibello, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi e T. Rizzo, “Loop expansion around the bethe approximation through the m-layer construction”, *J. Stat. Mech.-Theory E.* **2017**, 113303 (2017).
- ⁴⁷R. J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics*, 3rd printing, Dover Books on Physics Series, Chap. 4: Ising model on the Bethe lattice, pp. 47–59 (Dover, Mineola/NY, 2007).
- ⁴⁸P. D. Gujrati, “Bethe or Bethe-like lattice calculations are more reliable than conventional mean-field calculations”, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 809–812 (1995).
- ⁴⁹J. Yedidia, W. Freeman e Y. Weiss, “Constructing free energy approximations and generalized belief propagation algorithms”, *IEEE T. Inform. Theory* **51**, 2282–2312 (2005).
- ⁵⁰M. Mézard e G. Parisi, “The Bethe lattice spin glass revisited”, *Eur. Phys. J. B* **20**, 217–233 (2001).
- ⁵¹F. Morone, F. Caltagirone, E. Harrison e G. Parisi, *Replica theory and spin glasses*, 2014.
- ⁵²P. Charbonneau, *From the replica trick to the replica symmetry breaking technique*, 2022.
- ⁵³T. Yamada, M. Torikai e M. Yamashita, “Uniaxial order of lattice Maier-Saupe model in an external field - phase diagram in Bethe approximation”, *Mole. Cryst. Liq. Cryst.* **516**, 64–73 (2010).
- ⁵⁴G. Luckhurst, “Biaxial nematic liquid crystals: fact or fiction?”, *Thin Solid Films* **393**, Proceedings from the 4th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 40–52 (2001).
- ⁵⁵R. Y. Dong, “Recent developments in biaxial liquid crystals: an NMR perspective”, *Int. J. Mod. Phys. B* **24**, 4641–4682 (2010).