Part VII

Teoria de Campo Médio

6 Teoria de campo médio: microscopia

Ver capítulo 4 ref. 6.

7 Transições de primeira ordem: transição líquido-gás

As transições líquido-gás diferem-se da que estudamos até aqui pela teoria de Landau em dois aspectos fundamentais:

- 1. As transições são de primeira ordem, com uma região de parâmetros onde as duas fases coexistem, tendo um calor latente;
- 2. Não há quebra de simetria.

Consideremos um recipiente com um número fixo de partículas e volume fixo. As fases líquido e gás são separadas por uma película que funciona como uma partição, tendo de um lado o gás, menos denso, e de outro, o líquido, mais denso. A película pode se mover, e partículas podem passar de um lado a outro, bem como troca de energia, buscando minimizar a energia livre. Com isso, a temperatura, a pressão e o potencial químico possuem o mesmo valor nas duas fases que coexistem, mesmo tendo densidades, $n_l e n_g$, diferentes. Os diagramas típicos das fases dos fluidos, podendo tanto serem clássicos como quânticos, está representado na figura 1. O líquido e o gás possuem uma linha de coexistência onde as duas fases existem em equilíbrio. No diagrama p - Tela denomina-se também curva de pressão de vapor. Ela termina no ponto crítico (p_c, T_c) . A densidade crítica n_c é determinada pela equação de estado. O diagrama $\mu - T$ mostra também a curva de coexistência terminando no ponto crítico (μ_c, T_c) . Podemos chegar ao ponto crítico seguindo a linha de coexistência quando temos as duas fases coexistindo ou por qualquer outro



Figure 1: Diagrama de fase (a) $\mu - T$ e (b) p - T para o líquido-gás e (c) para o modelo de Ising mostrando a linha de coexistência (dupla linha) e a linha isócora (tracejado). Extraído de CL.

caminho quando temos apenas uma das fases estável. Há vários caminhos que distinguem-se por serem especiais. Um deles é a linha representada em tracejado na figura e representa a *isócora* crítica (critical isochore), quando a densidade é mantida constante e igual a densidade crítica n_c . Outros caminhos especiais incluiem a *isobárica crítica*, quando mantemos $p = p_c$ e a *isotérmica* crítica, quando mantemos $T = T_c$.

Nosso interesse agora é comparar as duas transições, gás-líquido e ferromagnético de Ising. Com isso podemos estabelecer as semelhanças que nos permitem buscar uma descrição para a transição gás-líquido por meio da teoria de Landau, mesmo sendo uma transição de fase de primeira ordem e sem quebra de simetria. Comparando os dois diagramas de fase do gás-líquido, $\mu - T e p - T$, com o diagrama h = T do modelo de Ising, observamos que ambos possuem a linha de coexistência e o ponto crítico. Podemos, em ambos os casos, contornarmos o ponto crítico para passarmos de uma fase a outra de forma contínua. Para o modelo de Ising, as duas fases são a magnetização $m_+ = m$ $m_- = -m$. No ponto crítico o valor do parâmetro de ordem é $m = m_c = 0$. Podemos, portanto, reescrever o parâmetro de ordem na forma $\langle \phi \rangle = m - m_c$. Essa expressão sugere uma analogia para a transição gás-líquido, ou seja, definirmos um parâmetro de ordem para essa transição na forma, $\langle \phi \rangle = n - n_c$. Uma diferença importante nas curvas de coexistência dos diagramas de fase do gás-líquido e do modelo de Ising está que no segundo caso a linha é horizontal e simétrica enquanto que para o fluido ela é curva. A razão dessa diferença está na simetria por reversão temporal que garante a mesma energia livre para os dois estados $m \to -m$. Consequentemente, a linha de coexistência ocorre para h = 0 e o parâmetro de ordem é m = 0. Essa simetria não existe no fluido e não há valores especiais para os parâmetros críticos p_c, T_c e n_c .

Vamos analisar a figura para estabelecermos as similaridades e diferenças das duas transições. Em primeiro lugar, para o sistema magnético, o caminho natural para a transição é mostrado na figura (a) na curva b-c-d. Essencialmente, iniciamos em $T > T_c$ e h = 0. Continuamos o caminho ao longo da linha h = 0 e para $T < T_c$ temos o aparecimento do parâmetro de ordem e a fase de ordenamento magnético com o parâmetro de ordem crescendo continuamente na medida que a temperatura diminui. O caminho normal para o fluido está representado na figura (b) na linha b'-c'-d'. Aqui mantemos a pressão constante e deixamos o volume aumentar na medida que a temperatura aumenta. Há uma transição de fase de primeira ordem quando a temperatura cruza a linha de coexistência, que é o conhecido fenômeno de fervura do fluido (ou condensação se estivermos no sentido contrário). A linha b"-c"-d" representa a linha isobárica crítica, passando pelo ponto crítico e tendo a pressão $p = p_c$ durante todo o tempo. Se quisermos buscar um caminho aproximadamente equivalente no ferromagnético, temos que buscar o caminho b'-c'-d' na figura (c). Nesse caso, o campo magnético muda com a temperatura e quando cruzamos a linha de coexistência há uma descontinuidade no valor do parâmetro de ordem, como no caso do fluido. Dessa discussão, podemos sugerir que o caminho que melhor se aproxima do caminho h = 0 do ferromagnético para o fluido é o representado por b-c-d na figura (d), ou seja, o caminho ao longo da isocórica crítica, mantendo $n = n_c$ constante durante toda o caminho.



Figure 2: Diagramas de fase para o ferromagnético, (a) e (c), e para o fluido, (b) e (d), mostrando diversos caminhos para as transições de fase. Extraído de CL.

Curva isócora e ponto crítico Vamos agora desenvolver uma teoria de Landau para o fluido. O parâmetro de ordem será $n - n_c$ e utilizaremos a densidade de energia

$$w(T,\mu,n) = f - \mu n \tag{1}$$

a qual nos produz o resultado

$$-p(\mu, T) = \min_{n} [w(T, \mu, n)]$$
(2)

Em primeiro lugar, vamos determinar o ponto crítico. Para isso, precisamos determinar três parâmetros: p_c, T_c, μ_c . Precisamos de três condições físicas. A primeira delas é a equação de estado:

$$\frac{\partial w}{\partial n} = \frac{\partial f}{\partial n} - \mu = 0 \tag{3}$$

Essa equação é sempre satisfeita se o sistema está em equilíbrio, para todos valores de μ, T . Ela estabelece a condição entre μ e T quando o sistema encontra-se na linha isocórica, quando $n = n_c$. A seguna condição pode ser extraída observando-se a figura :



Figure 3: Diagrama p - n para um fluido a diversas temperaturas. Extraído de CL.

Nesse caso, a compressibilidade deve ser infinita, ou seu inverso deve se anular,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \to \frac{1}{n^2} \frac{\partial n}{\partial \mu}|_{n=n_c} \to \infty$$

$$\kappa_T^{-1} = 0 \qquad (4)$$

de onde temos

$$\frac{\partial^2 w(T_c, \mu_c, n)}{\partial n^2}|_{n=n_c} = \frac{\partial^2 f(T_c, n)}{\partial n^2}|_{n=n_c} = 0$$
(5)

A terceira condição tem sua justificativa no fato que a linha de coexistência termina no ponto crítico. Ou seja, duas soluções, uma para n_l e outra para n_g , adquirem o mesmo valor nesse ponto, $n = n_c$. Na teoria de funções analíticas, e tratando w(n) como uma função analítica, essa condição leva a terceira derivada de w em relação a n se anular no ponto crítico:

$$\frac{\partial^3 w(T_c, \mu_c, n)}{\partial n^3}|_{n=n_c} = \frac{\partial^3 f(T_c, n)}{\partial n^3}|_{n=n_c} = 0$$
(6)

Temos agora as três condições necessárias para determinar o ponto crítico. Para isso, vamos fazer uma expansão de w em potências de $\langle \phi \rangle = n - n_c$, dentro da teoria de Landau,

$$w = w(T, \mu, n_c) + \frac{1}{2}r \langle \phi \rangle^2 - v \langle \phi \rangle^3 + u \langle \phi \rangle^4 - h \langle \phi \rangle$$
(7)

onde temos

$$h = u - \frac{\partial f(T, n)}{\partial n}|_{n=n_c}$$

$$r(T) = \frac{\partial^2 f(T, n)}{\partial n^2}|_{n=n_c}$$

$$v(T) = \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 f(T, n)}{\partial n^3}|_{n=n_c}$$

$$u(T) = \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f(T, n)}{\partial n^4}|_{n=n_c}$$
(8)

No ponto crítico, $h(\mu_c, T_c), r(T_c)$ e $v(T_c)$ devem anular-se de acordo com as condições 3-6. Podemos, portanto, fazer uma expansão em séries,

$$\Delta \mu = \mu - \mu_c$$

$$\Delta T = T - T_c \tag{9}$$

e temos agora

$$h = \Delta \mu - b\Delta T + 0((\Delta T)^2)$$

$$r = a\Delta T + 0((\Delta T)^2)$$

$$v = g\Delta T + 0((\Delta T)^2)$$
(10)

e de 8 temos

$$b = \left(\frac{\partial^2 f(T, n)}{\partial T \partial n}\right)_{T=T_c, n=n_c}$$

$$a = \left(\frac{\partial^3 f(T, n)}{\partial T \partial n^2}\right)_{T=T_c, n=n_c}$$

$$g = \left(\frac{\partial^4 f(T, n)}{\partial T \partial n^3}\right)_{T=T_c, n=n_c}$$
(11)

Temos ainda que encontrar uma expressão para o coeficiente u. Para isso, vamos aproximar u como sendo independente de T, o que é razoável no nosso nível de aproximação. Com isso, escrevemos

$$u = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 f(T_c, n)}{\partial n^4} \right)_{n=n_c}$$
(12)

Embora a energia livre de Landau para o fluido possui expoentes pares e ímpares, os coeficientes anulam-se (exceto para o termo em quarta ordem) e temos, *para o ponto crítico*, uma forma semelhante.

Vamos encontrar agora a forma da isócora crítica nos diagramas $\mu - T$ e p - T. Na isócora crítica, temos $n = n_c$ e $\langle \phi \rangle = 0$. Logo, das eqs. 3 e 8, temos

$$h(\mu, T) = 0 \tag{13}$$

e então,

$$\Delta \mu = b\Delta T + 0((\Delta T)^2) \tag{14}$$

Para a isócora crítica no planop-T,vamos começar por notar que

$$-p = w(T, \mu, n_c) \rightarrow -p_c = w(T_c, \mu_c, n_c)$$

$$\tag{15}$$

Podemos expandir agora $w(T, \mu, n_c)$ em ΔT e $\Delta \mu$:

$$w(T,\mu,n_c) = -p_c - \Delta \mu n_c + e\Delta T + O((\Delta T)^2)$$
(16)

O coeficiente e se extrai da condição

$$w(T,\mu,n_c) = f(T,n_c) - \mu n_c$$

$$\Rightarrow e = \left(\frac{\partial f(T, n_c)}{\partial T}\right)_{T=T_c} \tag{17}$$

Da equação 14, temos finalmente

$$p - p_c = (bn_c - e)\Delta T + 0((\Delta T)^2)$$
(18)

As duas equações mostram que a linha isócora crítica possui uma inclinação não nula e também uma curvatura (não calculada aqui).

A equação de estado do fluido, fora da linha isócora, pode ser obtida diretamente

$$\frac{\partial w}{\partial \langle \phi \rangle} = r \langle \phi \rangle - 3w \langle \phi \rangle^2 + 4u \langle \phi \rangle^3 - h = 0$$
⁽¹⁹⁾

Podemos encontrar a inversa da compressibilidade na medida que essa se aproxima da isócora crítica,

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{\partial^2 w}{\partial n^2} = n_c^{-2} \kappa_T = r = a(T - T_c) + 0((\Delta T)^2)$$
(20)

de onde temos

$$\kappa_T \propto (T - T_c)^{-\gamma}, \text{ com } \gamma = 1$$
(21)

Seguindo os passos do que fizemos para o modelo de Ising, podemos acrescentar um termo gradiente na energia livre e calcular o comprimento de correlação e as correlações espaciais. O resultado é similar,

$$S_{nn}(\vec{q}) = \frac{T}{r + cq^2} = n^2 \kappa_T \frac{T}{1 + (q\xi)^2}$$

onde $\xi = \left(\frac{c}{r}\right)^{-1/2} \propto (T - T_c)^{-1/2}$ (22)

Da mesma forma que no modelo de Ising, temos um comprimento de correlação que diverge com um expoente crítico 1/2.

O espalhamento da luz é proporcional a S_{nn} . Logo, vemos que a intensidade da luz espalhada aumenta significativamente no ponto crítico quando se aproxima desse ao longo da linha isócora crítica. Esse é o fenômeno que mencionamos da *opalescência crítica*.

Curva de coexistência Vamos considerar agora a curva de coexistência. Nesse caso, p, μ, T devem ser iguais nas duas fases, líquida e gasosa. As densidades $n_l \in n_g$ diferem entre si e do valor no ponto crítico e podem ser escritas na forma

$$n_{l} = n_{c} + \langle \phi_{l} \rangle$$

$$n_{g} = n_{c} + \langle \phi_{g} \rangle$$
(23)

e as pressões nas duas fases são

$$p_l = -w(T, \mu, n_l)$$

$$p_g = -w(T, \mu, n_g)$$
(24)

Para encontrar a equação de estado, vamos escrever $\langle \phi \rangle$ em duas partes:

$$\langle \phi \rangle = \phi_0 + \Delta \phi \tag{25}$$

Escolhemos $\phi_0 \in \mu$ como função de T de forma a não termos termos de ordem ímpar na expansão de $w(T, \mu, n)$ em potências de $\Delta \phi$. Teremos dois valores de $\Delta \phi$ que minimizam a energia livre:

$$n_{g} = n_{c} + \phi_{0} - \Delta\phi$$

$$n_{l} = n_{c} + \phi_{0} + \Delta\phi$$
(26)

Podemos agora escrever a expansão de w em potências de $\Delta\phi$:

$$w = -p_c - h(\phi_0)\Delta\phi + \frac{1}{2}r(\phi_0)(\Delta\phi)^2 - v(\phi_0)(\Delta\phi)^3 + u(\phi_0)(\Delta\phi)^4$$
(27)

Comparando com a expansão de w em $\phi,$ temos

$$h(\phi_0) = h - r\phi_0 + 3v\phi_0^2 - 4u\phi_0^3$$

$$r(\phi_0) = r - 6v\phi_0 + 12u\phi_0^2$$

$$v(\phi_0) = v - 4u\phi_0$$
(28)

Para eliminarmos o termo de terceira ordem temos que fazer

$$v(\phi_0) = 0 \to v - 4u\phi_0 = 0 \to \phi_0 = \frac{v}{4u} = \frac{g\Delta T}{4u}$$
 (29)

Para eliminarmos o termo de primeira ordem, temos que escrever

$$h(\phi_0) = h - r\phi_0 + 3v\phi_0^2 - 4u\phi_0^3 = h - r\phi_0 + 2v\phi_0^2 = 0$$

$$\Rightarrow h = a\Delta T \left(\frac{g\Delta T}{4u}\right) + 2g\Delta T \left(\frac{g\Delta T}{4u}\right)^2$$

$$= \frac{a}{4u}(\Delta T)^2 + 0((\Delta T)^3)$$
(30)

Isso significa que temos $\Delta \mu$ em função de ΔT :

$$\Delta \mu = b \Delta T \tag{31}$$

Comparando as eqs. 14 e 31, vemos que a linha de coexistência e a linha isócora crítica têm a mesma inclinação no ponto crítico mas suas curvaturas são diferentes (para verificar isso é necessário calcularmos explicitamente o termo em $(\Delta T)^2$ na equação 14. Temos, então, para a linha de coexistência

$$w(T,\mu,n) = w(T,\mu,n_c) + \frac{1}{2}r(\phi_0)(\Delta\phi)^2 + u(\Delta\phi)^4$$
(32)

onde

$$r(\phi_0) = r + 12u\phi_0^2$$

= $a\Delta T + 12u\frac{(g\Delta T)^2}{16u^2}$
= $a\Delta T + 0((\Delta T)^2)$ (33)

Esse resultado é, a menos de termos em segunda ordem em ΔT , igual ao obtido para a energia livre no modelo de Ising. A minimização da energia livre produz o resultado semelhante ao do modelo de Ising,

$$\Delta \phi = \pm \left(\frac{-r(\phi_0)}{4u}\right)^{1/2} = \pm \left(\frac{-a\Delta T}{4u}\right)^{1/2} + 0((\Delta T)^2)$$
(34)

O resultado é que temos, no plano p-T, a mesma inclinação para a linha de coexistência mas uma curvatura diferente, como no caso $\mu - T$.

Resumindo o resultado, temos que a diferença entre as densidades do gás e do líquido, $\Delta \phi$, tende a zero com $|\Delta T|^{\beta}$, onde $\beta = 1/2$, na teoria de campo médio. Já a densidade média entre o gás e o líquido, $(n_l + n_g)/2 = n_c + \phi_0$ tende a zero com ΔT . Esse resultado é conhecido como a *lei dos diâmetros retilíneos*. Os desvios dessa lei tem a dependência $(\Delta T)^{1-\alpha}$, onde α é o expoente crítico do calor específico. Essa correção é necessária para os sistemas reais para os quais a teoria de campo médio não se aplica.

A figura 4 mostra esquematicamente a dependência T - n. A curva assemelha-se a que temos para o ferromagnetismo do modelo de Ising, exceto pela falta de simetria. A figura 5 mostra os resultados experimentais para diferentes gases. Observe que há uma impressionante classe de universalidade para o comportamento dos diferentes fluidos, uma vez normalizados pelas suas grandezas características, T_c e n_c . No entanto, há uma importante correção no expoente, onde temos $\Delta \phi \propto (T_c - T)^{\beta}$ com $\beta = 1/3$, que está representado no gráfico pela linha cheia. Note que essa clase de universalidade envolve diferentes fluidos, com diferentes interações, incluindo gases nobres, fluidos moleculares biatômicos e triatômicos. Por exemplo, as temperaturas críticas tem valures que variam de 44,5 K para o Ne, 126,0 K para o N_2 154 K para o O_2 e 190,6 K para o CH_4 . A figura 5 mostra também o resultado para o ferromagnetismo do MnF_2 , onde temos um resultado similar, mas simétrico, como é de se esperar devido a simetria do sistema.

Os resultados entre o fluido e o ferromagneto de Ising são muito similares, apesar da existência dos expoentes ímpares no primeiro caso. As principais diferenças estão na assimetria do comportamento $\Delta \phi - \Delta T$ e na existência de uma curvatura na linha de coexistência, e as densidades médias do líquido e do gás diferem da densidade crítica por um termo proporcional a ΔT ,



 $n_l + n_g - 2n_c \sim \Delta T \tag{35}$

Figure 4: Representação esquemática para o limite da transição de fase para o gás-líquido, mostrando a assimetria no parâmetro de ordem em torno da densidade crítica. Extraído de CL.



Figure 5: (acima) Limite da transição de fase em unidades relativas para a transição de fase gáslíquido para oito fluidos moleculares diferentes obtida experimentalmente. O expoente crítico é $\beta = 1/3$. (Ref. E.A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945)). (abaixo) Limite da transição paramagnética-ferromagnética do MnF_2 , com expoente crítico $\beta = 1/3$. (Ref. P. Heller e G.B. Benedek, Phys. Rev. Letters **8**, 428 (1962)). Figura extraída da ref. 11.

8 Transições de primeira ordem: cristal líquido isotrópico nemático

As transições isotrópico-nemático nos cristais líquidos são descritas por meio de um parâmetro de ordem tensorial, como discutido no capítulo 3. As duas fases estão representadas na figura 6.



Figure 6: Diagramas esquemáticos das fases isotrópicas e nemáticas de um cristal líquido com molécula tipo bastão. Extraído de DG.

Resumindo o que já foi discutido, o parâmetro de ordem pode ser escrito na forma

$$\bar{Q} = \langle Q \rangle = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(S-P) & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2}(S+P) & 0\\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}$$
(36)

onde

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3(\vec{l} \cdot \vec{n})^2 - 1 \right\rangle$$

$$P = \frac{3}{2} \left\langle (\vec{l} \cdot \hat{j})^2 - (\vec{l} \cdot \hat{m})^2 \right\rangle$$
(37)

onde $\hat{j} \in \hat{m}$ representam versores nas direções perpendiculares ao diretor \vec{n}, \vec{l} é um vetor unitário na direção longitudinal da molécula bastão e a média é feita sobre todas as moléculas do sistema. Como já discutimos, em geral, P = 0 e S pode ser escrito na forma

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3\cos^2\theta - 1 \right\rangle \tag{38}$$

onde θ é o ângulo entre o vetor unitário \vec{l} e o diretor \vec{n} .

O parâmetro de ordem é um tensor de segunda ordem com traço nulo. Isso garante que, na fase isotrópica, seu valor médio anula-se. A densidade de energia livre deve ser invariante para todas as rotações. Q transforma-se como um tensor para o grupo de rotações. Logo, para construirmos uma teoria de Landau para a fase isotrópica e nemática devemos usar como função o escalar Tr $\langle Q \rangle^p$, onde p = 2, 3, ... Esses termos são invariantes para as rotações. O termo em p = 1 não tem contribuição uma vez que o traço de Q é nulo. A expansão pode ser escrita na forma,

$$f = \frac{1}{2}r\left(\frac{2}{3}\operatorname{Tr}\langle Q\rangle^{2}\right) - w\left(2\operatorname{Tr}\langle Q\rangle^{3}\right) + u\left(\frac{2}{3}\operatorname{Tr}\langle Q\rangle^{2}\right)^{2}$$
$$= \frac{1}{2}rS^{2} - wS^{3} + uS^{4}$$
(39)

Temos dois termos de quarta ordem, ou seja, $(\operatorname{Tr} \langle Q \rangle^2)^2$ e Tr $\langle Q \rangle^4$. Para tensores 3×3, simétrica de traço nulo, eles são proporcionais e, portanto, basta incluir um deles. A equação 39 é conhecida como a extensão de Landau-de Gennes, sendo consequência do trabalho de de Gennes, em 1971, estendendo a teoria de Landau para os cristais líquidos.

Novamente, escrevemos

$$r = a(T - T^*) \tag{40}$$

para que tenhamos o comportamento esperado para a densidade de energia livre. Vamos assumir que $u \, e \, w$ são independentes da temperatura. A diferença fundamental em relação ao modelo de Ising é a presença do termo cúbico no parâmetro de ordem, $-wS^3$. Na ausência desse termo, teríamos uma transição de fase de segunda ordem. Esse termo altera significativamente o resultado. A presença do termo cúbico só é possível porque o parâmetro de ordem é um tensor, ou seja, uma dependência quadropolar, o qual é invariante por rotação e portanto não impede a presença de termos ímpares. Se as moléculas tivessem um sentido preferencial e, portanto, uma forma tipo vetorial para o parâmetro de ordem, isso não aconteceria. A figura 7 apresenta de forma esquemática a dependência de f em função de S para vários valores da temperatura T. Temos duas equações que nos ajudam a determinar os diferentes comportamentos. A equação de estado,

$$\frac{\partial f}{\partial S} = (r - 3wS + 4uS^2)S = 0 \tag{41}$$

е

$$f = \left(\frac{1}{2}r - wS + uS^2\right)S^2 = 0$$
(42)

Combinando essas equações, temos

$$S_c = \frac{w}{2u}$$

$$r_c = a(T_c - T^*) = \frac{w^2}{2u}$$
(43)

que é a condição para a qual temos duas soluções, $S_c = 0$ e $S_c = w/2u$, para a qual f anula-se simultaneamente, em um ponto de mínimo absoluto.

Para $T < T_c$, o mínimo em S finito torna-se o mínimo absoluto mas o mínimo em S = 0ainda é um mínimo local, até a temperatura $T = T^*$, quando o mínimo em S finito é o único mínimo existente. Portanto, em $T = T_c$ ocorre uma transição de fase de primeira ordem, da fase desordenada, com S = 0 para uma fase ordenada com $S \ge w/2u$. Aumentando a temperatura acima de T_c temos novamente dois mínimos mas o mínimo em S = 0 é o mínimo absoluto. Da equação 41 temos

$$S = \frac{3w \pm [9w^2 - 16ur]^{1/2}}{8u} \tag{44}$$

ou seja, temos apenas um mínimo (em S = 0) a partir da temperatura T^{**} , determinada por

$$r^{**} = a(T^{**} - T_c) = \frac{9w^2}{16u}$$
(45)

Note que

$$T^{**} - T_c = \frac{w^2}{16u} > 0 \tag{46}$$

Logo, a região $T^* < T_c < T^{**}$ é uma região de metaestabilidade. No intervalo $T^* - T_c$, temos uma metaestabilidade para a fase isotrópica, sendo T^* o limite dessa fase. Para $T_c - T^{**}$, temos a região de metaestabilidade da fase nemática, com seu limite em $T = T^{**}$.



Figure 7: Densidade de energia livre f em função do parâmetro de ordem S para diferentes temperaturas T da transição isotrópica-nemática. A transição é de primeira ordem e os limites de metaestabilidade para superresfriamento é T^* e para superaquecimento é T^{**} . Extraído CL.

Voltemos a transição de fase. A entropia para a fase desordenada na teoria de campo médio é zero. A entropia para a fase nemática é negativa. Para calcularmos seu valor, escrevemos a densidade de energia livre na menor ordem em S,

$$f_c(T) = \frac{1}{2}rS_c - wS_c^2 + uS_c^4 = \left(\frac{1}{2}r - \frac{w^2}{2u} + \frac{w^2}{4u}\right)S_c^2$$
$$= \frac{1}{2}(r - r_c)S_c^2 = \frac{1}{2}a(T - T_c)\left(\frac{w}{2u}\right)^2$$
(47)

de onde extraímos a entropia da fase nemática (relativa a entropia da fase isotrópica),

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{1}{2}aS_c^2 = -\frac{1}{2}a\left(\frac{w}{2u}\right)^2 \tag{48}$$

Quando levamos em conta as outras variáveis termodinâmicas, a entropia volta a ser sempre positiva. Podemos calcular agora o calor latente absorvido durante a transição da fase nemática para a fase isotrópica:

$$q = -T_c S = \frac{1}{2} a T_c \left(\frac{w}{2u}\right)^2 \tag{49}$$

Vamos introduzir agora o campo conjugado do parâmetro de ordem. As moléculas que formam os cristais líquidos nemáticos são denominadas *nematógenos* e são diamagnéticos anisotrópicos. Elas possuem menor energia quando seu eixo alinha-se paralelo a um campo magnético. O hamiltoniano de interação se escreve na forma

$$\mathcal{H}_{ext} = -\int \mathrm{d}\vec{r}\chi_a \frac{3}{2} Q_{ij} H_i H_j = -\frac{3}{2} \int \mathrm{d}\vec{r}\chi_a H^2 S \tag{50}$$

onde χ_a é a diferença entre a susceptibilidade da molécula nemátcia nas direções paralela e perpendicular do seu eixo longitudinal e \vec{H} é um campo magnético externo aplicado ao longo de \vec{n} . Podemos escrever então

$$h = \frac{3}{2}\chi_a H^2 \tag{51}$$

como sendo o campo conjugado de S. Temos então,

$$g(T,h) = f(T,S) - hS$$
(52)

Podemos agora calcular a susceptibilidade,

$$\frac{\partial f}{\partial S} - h = 0$$

$$\Rightarrow rS - 3wS^2 + 4wS^3 = h$$

Derivando em relação a h novamente,

$$\left(r - 6wS + 12wS^2 \right) \frac{\partial S}{\partial h} = 1$$

$$\Rightarrow \chi = \frac{\partial S}{\partial h} = \frac{1}{(r - 6wS + 12wS^2)}$$
(53)

 χ tende a divergência na medida que a temperatura diminui na sua fase isotrópcia. A transição de primeira ordem em $T_c > T^*$ evita a divergência, como mostra a figura 8. Note que, de acordo com 44, $\chi^{-1} = 0$ para $T = T^{**}$, que é o lmite da metaestabilidade da fase nemática.



Figure 8: Gráfico de χ^{-1} em função da temperatura para a transição de primeira ordem. Extraído de CL.

As transições de primeira ordem apresentam ciclo de histerese, a qual está associada com os fenômenos de superresfriamento e superaquecimento. Termodinamicamente, a transição de fase deveria ocorrer para $T = T_c$. No entanto, a fase de alta temperatura a S = 0 é estável para pequenas flutuações. Isso permanece até $T = T^*$, temperatura que pode ser alcançada por resfriamento. Na região entre $T_c \in T^*$ a transição de fase só acontece se ocorrer uma flutuação suficientemente grande.

Para $T < T^*$, qualquer flutuação infinitesimal é suficiente para que ocorra a transição de fase para a fase ordenada. Na prática, portanto, a transição de fase ocorre para alguma temperatura entre $T_c \in T^*$, dependendo das condições da amostra e das condições do experimento. Análise similar acontece para o superaquecimento.

O termo essencial para o aparecimento da transição de primeira ordem foi o termo cúbico no parâmetro de ordem. Devemos esperar, portanto, que sempre que esse termo não seja nulo, tenhamos uma transição de fase de primeira ordem. Os líquidos devem seguir comportamento similar. A teoria de Landau-de Gennes prevê muitas das propriedades qualitativas do sistema nessa fase crítica. Porém, ela não permite uma análise quantitativa. Isso decorre do truncamento da expansão em série de potências no parâmetro de ordem, o que não se justifica quando temos uma diferença de valor finito na transição de fase. A inclusão de termos de maior potência no parâmetro de ordem leva a correções tanto em T_c como também para S_c . No caso de uma transição quase de segunda ordem, ou seja, quando $T_c - T^*$ for pequeno, o modelo discutido, com o truncamento, produz resultados razoáveis.

8.1 Forças de interação: modelo microscópico

Vamos brevemente, sem entrar nos detalhes, apresentar dois modelos de interação para os cristais líquidos na fase nemática. O primeiro é o *método do campo molecular*, de Maier-Saupe (1958), onde a interação de par entre as moléculas bastão é expressa de forma geral

$$V_{12} = V_{12}(r, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) \tag{54}$$

onde r é a distância entre os centros de massa dos bastões, θ_i , ϕ_i são os ângulos orientacional e azimutal, respectivamente. Para obtermos uma forma para a interação, utilizamos a teoria de campo médio, escrevendo o potencial de uma única molécula como um potencial médio de todas as outras moléculas. A interação toma a forma

$$V(\cos\theta) = -vP_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle \tag{55}$$

onde a contribuição das demais moléculas é caracterizada pelo grau de ordem $\langle P_2 \rangle$, $-P_2(\cos \theta)$ é a dependência angular do potencial o qual é mínimo quando a molécula for paralela a \vec{n} e máximo quando for perpendicular. v(>0) é a intensidade da interação intermolecular.

Não vamos nos alongar no assunto, CL apresentam um problema nessa linha a qual permite ir além na discussão.

Para uma

O outro modelo deve-se a Onsager e essencialmente leva em conta a rigidez das moléculas tipo bastão. Com isso, ele espera que levando em consideração o volume excluído é suficiente para obter uma descrição da transição de fase em função da densidade do líquido. Neese caso, se os bastões estão paralelos, o volume excluído é favorecido, isto é, diminui.

Ambos os modelos são discutidos no capítulo 16 de DG, ver também a ref. 12.

References

- P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 2000.
- [2] H.E. Stanley, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S358 (1999).
- [3] R.B. Potts, Proc. Cambridge Philos. Soc. 48, 106 (1952).
- [4] Wu, F.Y., *Rev. Mod. Phys.* **54**, 235 (1982)
- [5] Alexander L. Fetter e John D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems, Dover, 1971 (ed. Dover 2003).
- [6] H. Bruus e K. Flensberg, Introduction to Many-Body Theory in Condensed Matter Physics, 3a. ed., Oxford, 2004.
- [7] A. Pelissato, E. Vicari, Critical phenomena and renormalization-group theory, Phys. Rep. 368, 549 (2002).
- [8] H. Kleinert, Critical exponents from seven-loop strong-coupling φ4 theory in three dimensions, Phys. Rev. D 60, 085001 (1999), e H. Kleinert, V. Schulte-Frohlinde, Critical Propoerties of φ⁴-Theories, World Scientific (2001).
- [9] R.J. Birgeneau et al., Phys. Rev. A 27, 1251 (1983).
- [10] B. Freelon et al., Phys. Rev. E 84, 031705 (2011).
- [11] James P. Sethna, Entropy, Order Parameters, and Complexity, Oxford (2008).
- [12] Michael J. Stephyen e Joseph P. Straley, *Physics of liquid crystals*, Rev. Mod Phys. 46, 617 (1974).