Part VII

Teoria de Campo Médio

9 Pontos multicríticos

Até aqui discutimos as transições de fase tendo como controle uma úniva variável externa, a temperatura. Nesse caso, podemos ilustrar o comportamento com um único diagrama, com um *ponto crítico* separando a fase ordenada da fase desordenada. Quando temos outros campos adicionais, que não induzem ordem, como a pressão, o diagrama de fase fica multidimensional, os pontos críticos tornam-se linhas de transição de fase e para alcançarmos um ponto crítico é necessário fixar dois ou mais campos não indutores de ordem. Esses pontos denominam-se *pontos multicríticos*.

9.1 Pontos tricríticos

Examinamos as transições de primeira ordem induzidas pela existência de termos de terceira ordem na expansão da densidade de energia livre no parâmetro de ordem. Transições de primeira ordem aparecem também quando a simetria do hamiltoniano impede a existência de termos de terceira ordem. Consideremos a expansão usual nesses casos da teoria de Landau:

$$f = \frac{1}{2} r \langle \phi \rangle^2 + u_4 \langle \phi \rangle^4 + u_6 \langle \phi \rangle^6 \tag{1}$$

Como usual, escrevemos $r = a(T - T^*)$. Temos duas situações:

a) Se $u_4 > 0$, podemos desprezar u_6 e temos uma transição de segunda ordem com $r_c = 0$ e $T_c = T^*$.

b) Se $u_4 < 0$, temos que incluir o termo u_6, assumindo que $u_6 > 0$ para que tenhamos estabilidade termodinâmica (caso contrário, termos de ordem superior devem ser incluídos). Nesse caso, dois mínimos secundários aparecem simetricamente em relação a $\langle \phi \rangle = 0$ na medida que T diminui. Quando as energias livres dos mínimos secundários em $\langle \phi \rangle \neq 0$ cruzam o eixo $T = 0$, temos uma

transição de primeira ordem. A figura esquematiza o comportamento de f com o parâmetro de ordem para diversas temperaturas.

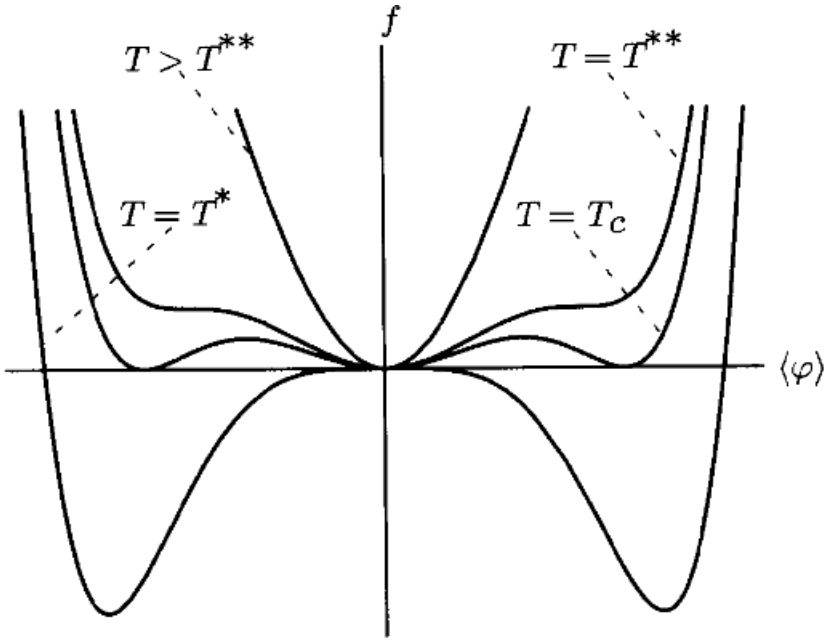


Figure 1: Densidade de energia livre f em função do parâmetro de ordem $\langle\phi\rangle$. Temos três características: T_c que é a temperatura de transição de fase de primeira ordem e T^*e T^{**} que representam os limites de metaestabilidade para o aquecimento e resfriamento respectivamente. Extraído de CL.

A temperatura de transição pode ser encontrada com as condições

$$\begin{aligned} f(r_c, \langle\phi\rangle) &= 0 \Rightarrow \frac{1}{2} r_c \langle\phi\rangle^2 + u_4 \langle\phi\rangle^4 + u_6 \langle\phi\rangle^6 = 0 \\ \frac{\partial f(r_c, \langle\phi\rangle)}{\partial \langle\phi\rangle} &= 0 \Rightarrow r_c \langle\phi\rangle + 4u_4 \langle\phi\rangle^3 + 6u_6 \langle\phi\rangle^5 = 0 \end{aligned} \tag{2}$$

$\langle\phi\rangle = 0$ é uma solução. As outras soluções são rapidamente encontradas e temos

$$\langle\phi_c\rangle = \pm \left[\frac{|u_4|}{2u_6}\right]^{1/2} \tag{3}$$

e

$$r_c = a(T_c - T^*) = \frac{1}{2}\frac{|u_4|^2}{u_6} \tag{4}$$

O diagrama $r - u_4$ está representado esquematicamente na figura. A linha de transição de segunda ordem para $u_4 > 0$ é denominada de *linha lambda*, originada de sua primeira observação na transição normal-superfluido de misturas de He líquido.

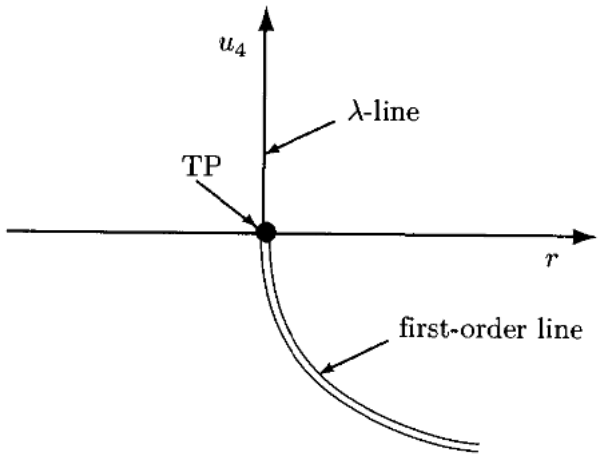


Figure 2: Diagrama de fase para a eneriga livre. A linha $r = 0$, $u_4 > 0$, é a linha lambda de transição de segunda ordem. A linha dupla representa a transição de primeira ordem e o ponto TP é o ponto crítico. Extraído de CL.

Podemos calcular o calor latente e o limite de metaestabilidade pelo aquecimento, seguindo os mesmos passos que fizemos para o caso isotrópico-nemático. O resultado é

$$\begin{aligned} q &= -T_c s = \frac{a}{4}\frac{|u_4|}{u_6} \\ r^{**} &= a(T^{**} - T^*) = \frac{2\,|u_4|^2}{3u_6} \end{aligned} \tag{5}$$

No ponto tricrítico não temos mais a transição de primeira ordem e $\langle\phi_c\rangle$ e q vão a zero. A figura esquematiza o diagrama $r - u_4$ mostrando também o comportamento da densidade de energia livre com o parâmetro de ordem. Ao longo da linha de transição de primeira ordem temos a coexistência de três fases: $\langle\phi\rangle = 0$ e $\langle\phi\rangle = \pm\langle\phi_c\rangle$. Em $u_4 = 0$ temos uma transição de segunda ordem. Observe,

no entanto, que nesse caso o expoente crítico do parâmetro de ordem β é 1/4 e não mais 1/2:

$$\langle\phi\rangle = \pm\left[\frac{r}{6u_6}\right]^{1/4} \tag{6}$$

Se considerarmos um campo externo conjugado ao parâmetro de ordem, h, temos no ponto crítico

$$\langle\phi\rangle = \left[\frac{h}{6u_6}\right]^{1/5} \tag{7}$$

e o expoente crítico δ é 5 em vez de 3. Os outros expoentes críticos, γ e ν, no ponto crítico não diferenciam-se do resultado da teoria de campo médio para $u_4 = 0$ e $u_4 > 0$.

A figura mostra um digrama de fase tridimensional $\langle\phi\rangle - r - u_4$ ilustrando o que foi discutido acima.

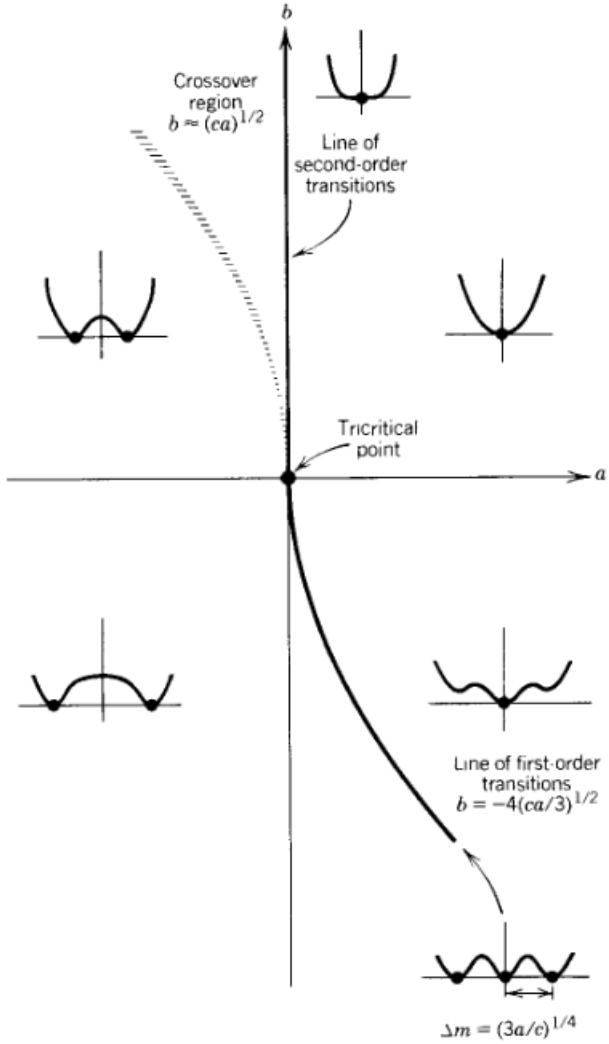


Figure 3: Diagrama de fase $r - u_4$ e esquema de diagrama de fase $f - \langle\phi\rangle$ (insets). Extraído de K. Huang (ref.).

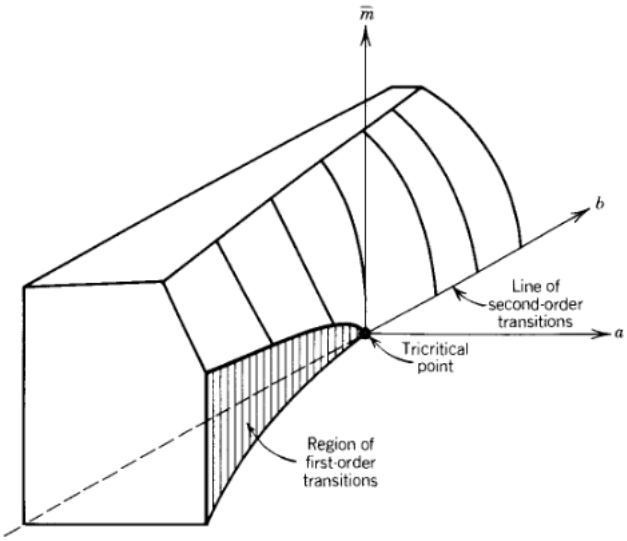


Figure 4: Diagrama de fase $\langle\phi\rangle - r - u_4$ ($\bar{m} - a - b$ na nomenclatura do Huang). Extraído da ref. .

9.2 Exemplos de pontos tricríticos

Metamagnetos e o $FeCl_2$

Materiais magnéticos que tem transição de primeira ordem quando na presença de um campo magnético crescendo são denominados *metamagnetos*. Um dos exemplos mais estudado é o $FeCl_2$ (ver ref. R.J. Birgeneau, W.B. Yelon, E. Cohen, e J. Markovski, Phys. Rev. B5, 2607 (1972)). Nesses materiais os íons magnéticos do Fe^{2+} formam planos de redes triangulares, paralelas, separadas por íons de cloro. Cada íon de Fe^{2+} é envolto por uma estrutura de seis íons de cloro e possui um spin efetivo igual a um (ver fig.). A anisotropia da rede favorece o alinhamento dos spins perpendicular às camadas. Há uma interação de troca positiva na rede (intra-camada) e negativa inter-camada. O resultado é que o estado ordenado possui os spins alinhados na camada mas anti-alinhados em camadas vizinhas, formando uma estrutura de sub-redes antiferromagnética.

Aplicando-se um campo magnético perpendicular às camadas, o spin médo de uma sub-rede aumenta enquanto que o da outra diminui. Para campos suficientemente grandes, a ordem antiferromagnética é destruída em favor de uma ordem ferromagnética. A figura 15 mostra o campo interno, obtido pela diferença entre o campo magnético externo e o campo de desmagnetização em

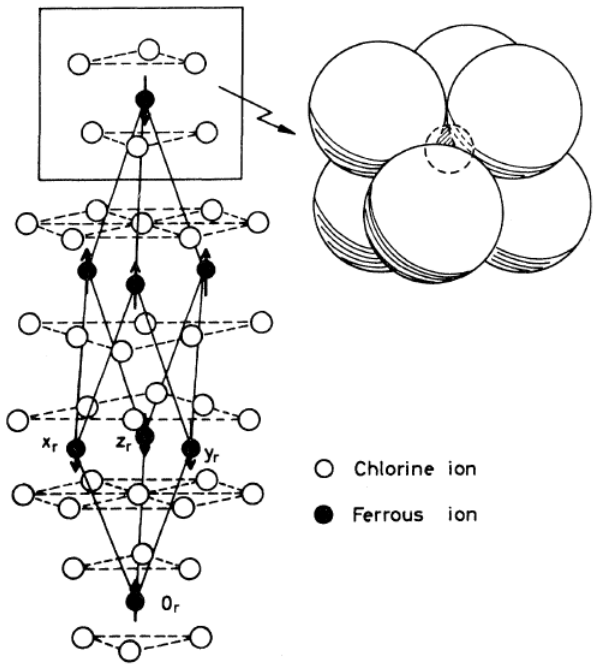


Figure 5: Estrutura cristalina do $FeCl_2$. Ref. 15.

função da temperatura e a magnetização em função da temperatura. O comportamento do campo magnético interno não mostra nenhuma evidência de um ponto multicrítico. No entanto, a magnetização evidencia esse comportamento. Acima da temperatura do ponto tricrítico ($T_{TP} = 21,2\,K$) temos uma linha de transição de segunda ordem separando as fases paramagnéticas e antiferromagnética. Abaixo de T_{TP}, temos duas fases com diferentes valores de magnetização, caracterizando a existência de uma linha de transição de primeira ordem. A figura mostra o quadrado do campo de magnetização da subrede em função da temperatura reduzida. O expoente crítico obtido é $2\beta_1 = 0,38$, o qual deve ser comparado com a previsão da teoria de Landau, $2\beta_{1,L} = 1$.

Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada no CL. Apenas como referência, apresentamos o hamiltoniano que permite entender o problema:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\vec{l},\vec{l'}} J_{\vec{l},\vec{l'}}\vec{S}_l \cdot \vec{S}_{\vec{l'}} - D\sum_{\vec{l}}(S_{\vec{l},\parallel})^2 - \sum_{\vec{l}}(H_{\parallel}S_{\vec{l},\parallel} + \vec{H}_{\perp} \cdot \vec{S}_{\vec{l},\perp}) \tag{8}$$

onde D é o campo de anisotropia originado da interação spin-órbita.

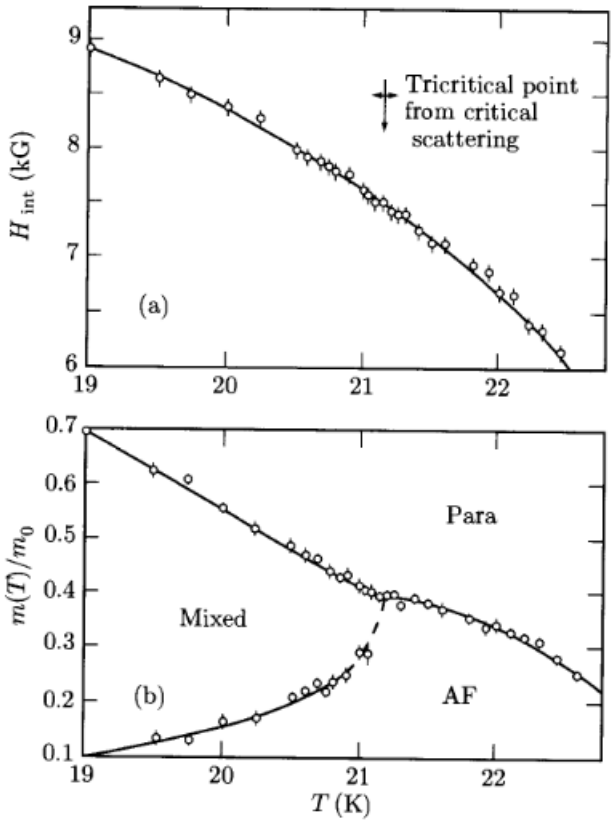


Figure 6: Diagrama de fase do metamagnético $FeCl_2$ para (a) o campo interno no plano e (b) a magnetização em função da temperatura. Ref. 15.

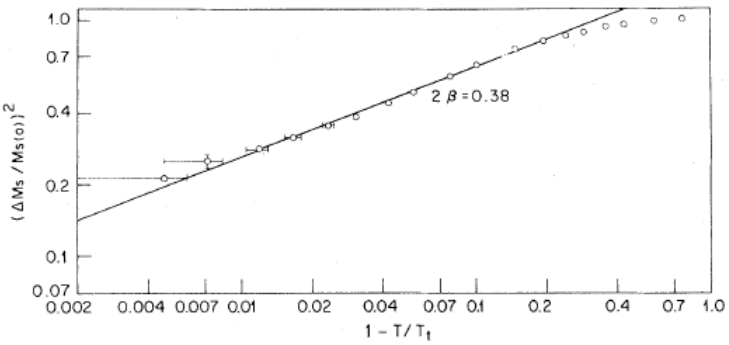


Figure 7: Quadrado da magnetização da sub-rede em função da temperatura reduzida. s significa "*staggered*" e Δm_s é a descontinuidade do campo "*staggered*" Ref. 15.

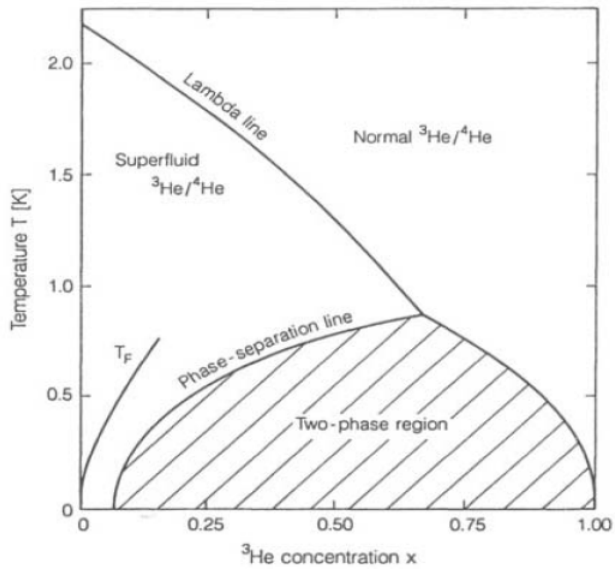


Figure 8: Diagrama de fase $T - X(He^3)$ para a mistura $He^3 - He^4$.

Mistura $He^3 - He^4$ Um outro sistema que apresenta ponto tricrítico é a mistura de He^3 e He^4. Para o He^4 puro temos uma transição entre o fluido normal e a fase superfluida, caracterizada por um parâmetro de ordem complexo. Diluindo o He^4 no He^3, a tempratura de transição do superfluido diminui. Ao mesmo tempo ocorre uma inclinação do sistema para formar fases separadas. Como consequência, a linha λ da transição de segunda ordem termina em um ponto onde a separação de fases em uma fase rica em He^3 e outra pobre em He^3 aparece. O diagrama de fase está apresentado na figura e o mesmo diagrama de fase com os dados experimentais estão nas figuras 9 e 10. Uma discussão do modelo teórico pode ser encontrada no CL ou no artigo original (M. Blume, V.J. Emery e R.B. Griffiths, Phys. Rev. A **4**, 1071 (1971)). O hamiltoniano pode ser descrito por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle \vec{l}, \vec{l}' \rangle} S_{\vec{l}} S_{\vec{l}'} - K \sum_{\langle \vec{l}, \vec{l}' \rangle} S_{\vec{l}}^2 S_{\vec{l}'}^2 + \Delta \sum_{\vec{l}} S_{\vec{l}}^2 \tag{9}$$

onde $S_{\vec{l}}$ pode assumir os valores $\pm 1, 0$. $\left\langle S_{\vec{l}}^2 \right\rangle$ representa a densidade dos átomos de He^4 e $1 - \left\langle S_{\vec{l}}^2 \right\rangle$ a densidade dos átomos de He^3.

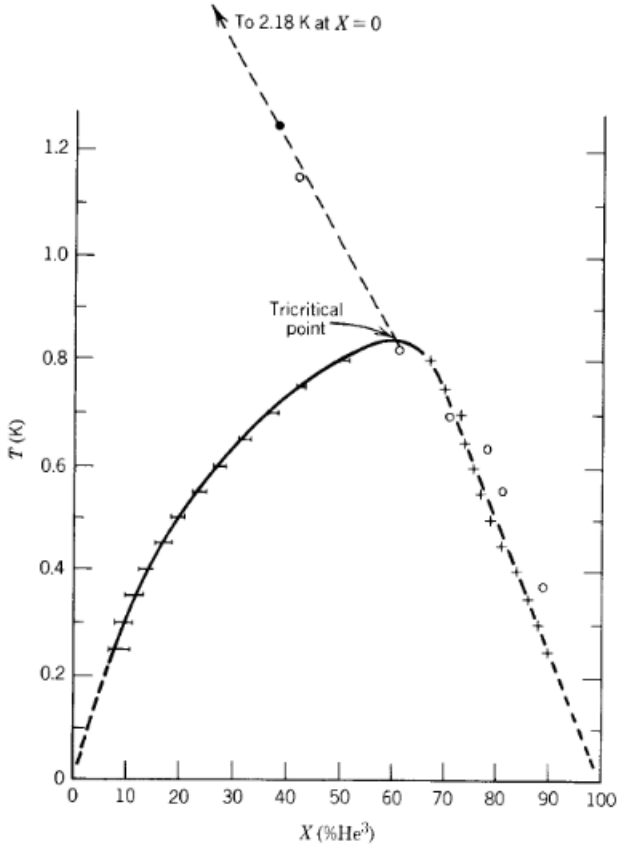


Figure 9: Diagrama de fase $T -$ composição do sistema $He^3 - He^4$. Extraído da ref. 16.

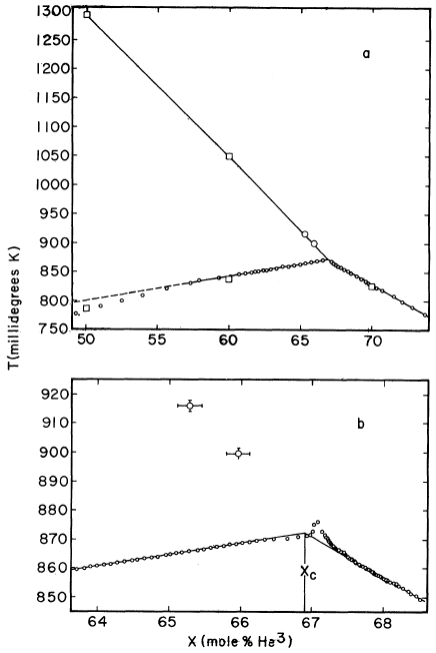


Figure 10: Diagrama de fase $T - X(He^3)$. Ref. 17.

9.3 Pontos bicríticos e tetracríticos

A presença de anisotropias que favoreçam o alinhamento dos spins em alguma direção particular da rede leva a quebra da simetria $O(n)$ do hamiltoniano de Heisenberg, fazendo aparecer uma classe de pontos multicríticos. Dentro da teoria de Landau, podemos escrever a densidade de energia livre introduzindo dois parâmetros de ordem, ϕ_1 e ϕ_2:

$$f = \frac{1}{2}r(\phi_1^2 + \phi_2^2) - \frac{1}{2}g(\phi_1^2 - \phi_2^2) + u_1\phi_1^4 + u_2\phi_2^4 + 2u_{12}\phi_1^2\phi_2^2 \tag{10}$$

Se fizermos $g = 0$, $u_1 = u_2 = u_{12}$, então temos o modelo XY com vetor de duas dimensões para o parâmetro de ordem $\phi = (\phi_1, \phi_2)$ e as interações são isotrópicas. A quebra de simetria vem quando $g \neq 0$. Nesse caso, se $g > 0$, ϕ_1 vai ordenar o sistema antes de ϕ_2 e vice-versa se $g < 0$. A forma do diagrama de fase depende dos termos de quarta ordem (ver fig.):

(i) $u_1u_2 < u_{12}^2$

Nesse caso temos uma linha de transição de primeira ordem ao longo de $g = 0$, com $r < 0$ separando a fase com $\phi_1 \neq 0$, $\phi_2 = 0$ da fase com $r > 0$ e $\phi_1 = 0$ e $\phi_2 \neq 0$. (fig. (a)). Duas linhas distintas de transição de segunda ordem encontrams-e no ponto $r = 0$, $g = 0$, que é o *ponto bicrítico.*

(ii) $u_1u_2 > u_{12}^2$

Aqui temos uma fase intermediária, quando ambos ϕ_1 e ϕ_2 são não nulos, separadas por uma linha de transição de segunda ordem das fases $\phi_2 = 0$ e $\phi_1 = 0$. Nesse caso, as quatro linhas de transição de segunda ordem encontram-se no ponto $r = 0$ e $g = 0$, que é um *ponto tetracrítico.*

Na ausência de campo magnético externo o sistema é antiferromagnético com magnetização *staggered* $\vec{m}_s$. Quando aplicamos um campo paralelo ao eixo de anisotropia, inicialmente a magnetização aumenta em uma das sub-redes em relação a outra, preservando a direção de $\vec{m}_s$. Para um valor crítico do campo, a direção de $\vec{m}_s$ espontâneamente muda de direção para uma direção perpendicular ao campo. Essa transição é denominada de *spin-flop.* É uma transição de primeira ordem que termina em um ponto bicrítico. Na fase antiferromagnética, a magnetização de uma

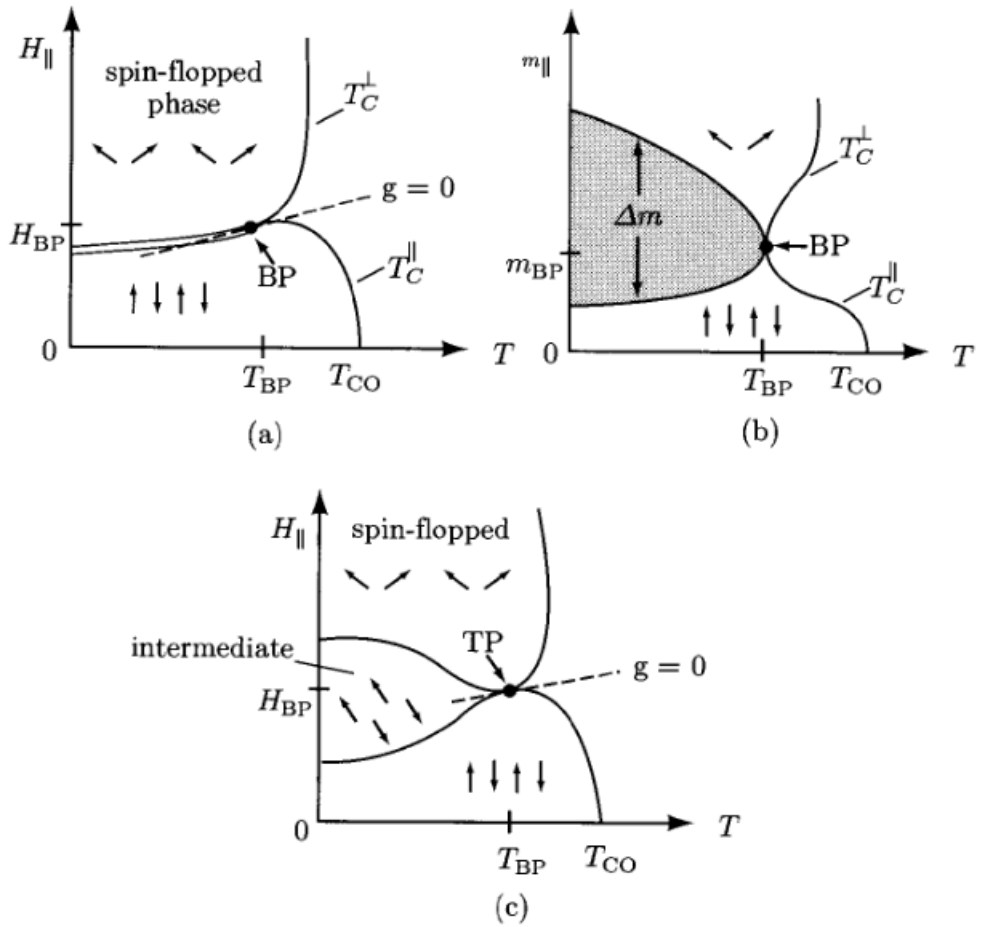


Figure 11: Representação esquemática do diagrama de fase (a) $H - T$ e (b) $m - T$ de um antiferromagneto anisotrópico em um campo com ponto bicrítico (BP) com splin-flop. (c) Diagrama de fase de um antiferromagnético anisotrópico com ponto tetracrítico. Extraído de CL, ref. M.E. Fisher e D.R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **32**, 1350 (1974).

das sub-redes domina sobre a outra, mas ambas são paralelas ao campo. Na fase spin-flop, a componente do spin paralela ao campo é a mesma nas duas sub-redes mas a componente perpendicular ao campo alterna o sinal. A figura 14 apresenta um diagrama de fase tridimensional $H_\perp - H_\parallel - T$ mostrando linhas bicríticas e tetracríticas.

Podemos representar esses resultados partindo do hamiltoniano 8, variando os parâmetros D, J. No entanto, flutuações são importantes para determinar a curvatura correta próximo dos pontos multicríticos. Na figura mostramos o diagram de fase do MnF_2, que mostra um ponto bicrítico. Na figura mostramos o diagram de fase do $GdAlO_3$ na presença de um campo magnético externo

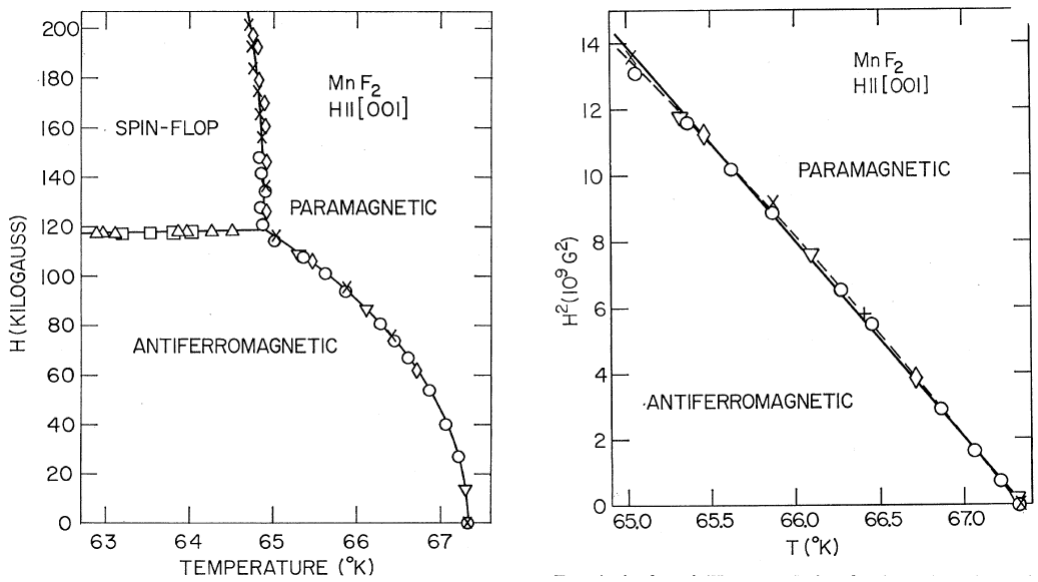


Figure 12: Diagrama de fase do MnF_2 com um campo paralelo ao eixo de anisotropia, mostrando um ponto bicrítico. Os dados experimentais foram obtidos por medidas de atenuação do som. Extraído de CL, ref. Y. Shapira e S. Foner, Phys. Rev. B **1**, 3083 (1970).

paralelo ao eixo de anisotropia, quando temos um ponto bicrítico e perpendicular ao eixo de anisotropia quando temos um ponto tetracrítico.

9.4 Ponto de Lifshitz

Lifshitz (1941) mostrou que além das fases homogêneas, que discutimos até aqui, pode haver transições de fase espacialmente não-homogêneas. Nesse caso, a energia livre deve conter termos com derivadas dos parâmetros de ordem em elação as coordenadas. Derivadas lineares invariantes como essas são conhecidas como *invariantes de Lifshitz*. Não vamos detalhar esse caso, mas apenas introduzi-lo. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada no CL ou no DG. Para efeito de discussão, a energia livre de Landau pode ser escrita de forma genérica como

$$F = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\vec{r}[r\phi^2 + c_{\shortparallel}(\nabla_{\shortparallel}\phi)^2 + c_{\perp}(\nabla_{\perp}\phi)^2 + D(\nabla^2\phi)^2] + u\int \mathrm{d}\vec{r}\phi^4 \tag{11}$$

O parâmetro de ordem pode ser um escalar ou um vetor de $n-$componentes. Quando temos $c_{\shortparallel}$ e $c_{\perp}$ positivos, a fase ordenada é espacialmente uniforme. Se $c_{\perp} < 0$, o sistema diminui sua

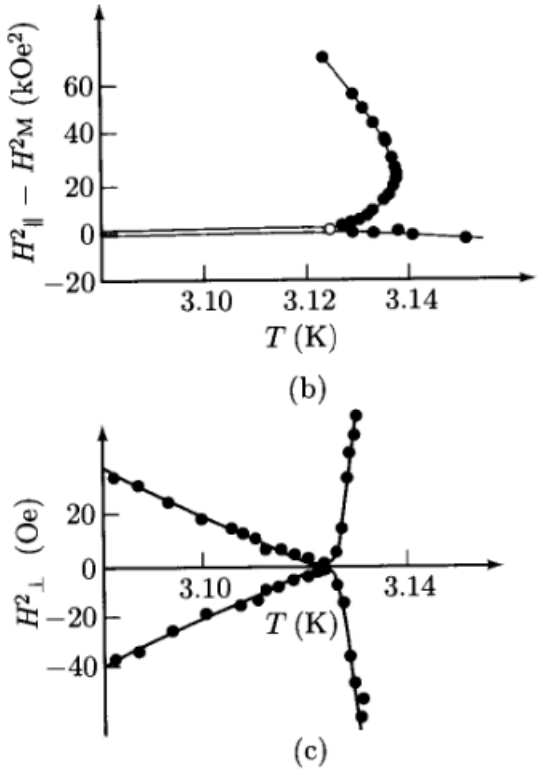


Figure 13: Diagrama de fase do $GdAlO_3$ em um campo $H_{\parallel}$ paralelo ao eixo de anisotropia e um campo $H_{\perp}$ perpendicular ao eixo de anisotropia. Extraído de CL. Ref. H. Rohrer e Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **38**, 909 (1977).

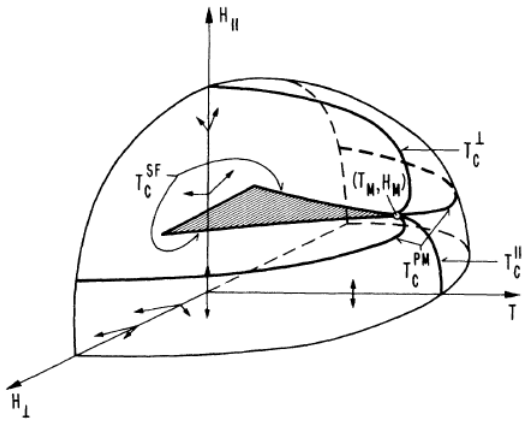


Figure 14: Diagrama de fase $H_{\perp} - H_{\parallel} - T$ para um antiferromagnético uniaxial anisotrópico. $T_c^{\perp}$ e $T_c^{\parallel}$ são as linhas bicríticas e T_c^{SF} e T_c^{PM} são as linhas tetracríticas. Ref. H. Rohrer e Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **38**, 909 (1977).

energia criando estruturas espacialmente moduladas com vetores de onda de valor $|c_\perp/D|$. O ponto $r = 0$, $c_\perp = 0$ é o ponto de Lifshitz. A figura ilustra os diagramas de fase da energia livre de Landau-Lifschitz para (a) um parâmetro de ordem escalar e (b) um parâmetro de ordem vetorial.

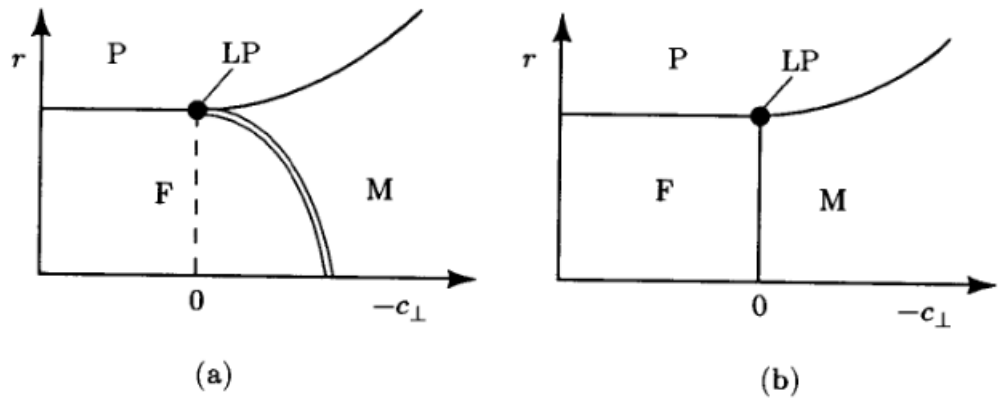


Figure 15: Diagrama de fase esquemático para a energia livre de Landau-Lifshitz para (a) parâmetro de ordem escalar e (b) parâmetro de ordem vetorial. A altas temperaturas temos a fase paramagnética (P), a baixas temperaturas a fase ferromagnética (F) e para temperaturas baixas com $c_\perp$ negativo temos a fase modulada (M). Essas fases encontram-se no ponto de Lifshitz (LP). As transições P-F e P-M são transições de segunda ordem na teoria de campo médio. A transição F-M é uma transição de primeira ordem para ϕ escalar e segunda ordem quando for vetorial. Extraído de CL.

Pontos de Lifschitz podem estar presentes em diversos sistemas físicos como magnéticos (MnP, ver mais abaixo), ferroelétricos, misturas poliméricas, cristais líquidos, sistemas com transição de fase estrutural com instabilidades de paredes de domínio, sais com transferência de carga (TTF-TCNQ), e modelos ANNNI. Vamos explorar um pouco esse último (detalhes no CL) e ilustrar experimentalmente com o MnP.

O modelo de Ising com segundos vizinhos anisotrópicos (ANNNI - *anisotropic-next-nearest-neighbor Ising model*) tem seu hamiltoniano escrito na forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,\langle \vec{r},\vec{r}' \rangle} S_{i,\vec{r}} S_{i,\vec{r}'} - J_1 \sum_{i,\vec{r}} S_{i,\vec{r}} S_{i+1,\vec{r}} + J_2 \sum_{i,\vec{r}} S_{i,\vec{r}} S_{i+2,\vec{r}} \tag{12}$$

onde $\vec{l} = (\vec{r}, i)$, e $\vec{r}$ é um vetor de posição bidimensional. A figura ilustra a estrutura do Hamiltoniano bem como trás seu estado fundamental. Nesse modelo temos a interação de troca

ferromagnética dos spins de Ising em primeiros vizinhos e segundos vizinhos. Os detalhes da análise estão no CL. Em resumo, para $J_2 < J_1/4$ temos uma fase ferromagnética uniforme em $T = T_{FM} = zJ + 2J_1 - 2J_2$, onde z é o número de vizinhos. Para $J_2 > J_1/4$, a medida que a temperatura diminui, a fase paramagnética torna-se instável em relação a flutuações de $S_{\vec{l}}$ e finalmente forma uma fase modulada. A temperatura nula, para $J_2 > J_1/2$, o estado fundamental consiste de pares alternados de camadas paralelas (ver fig.).

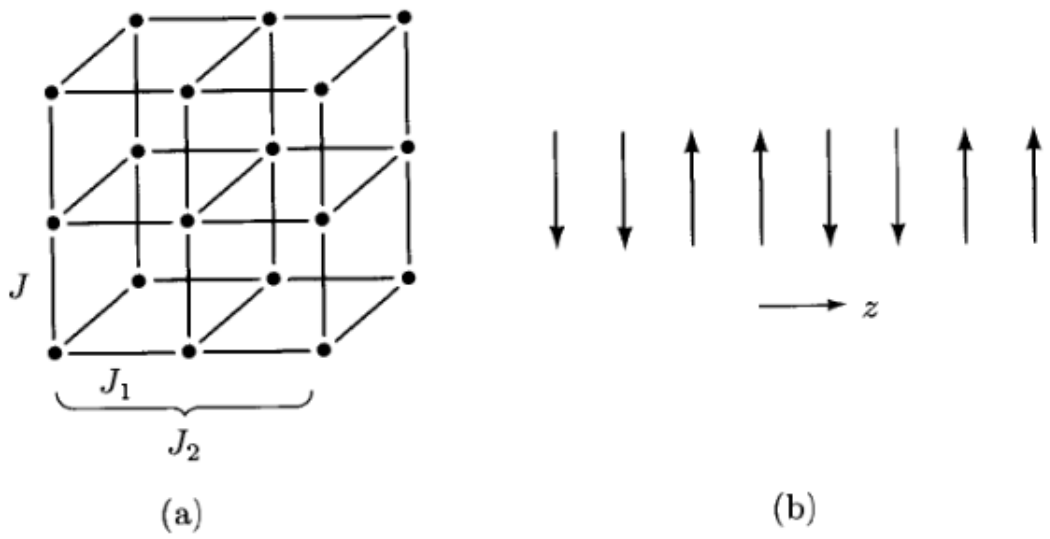
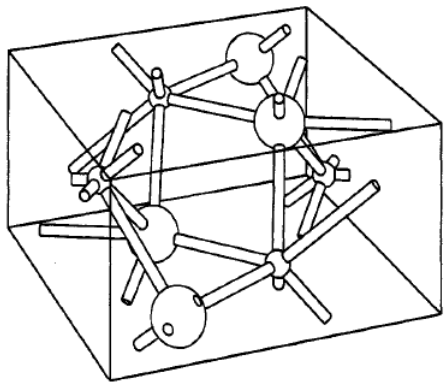


Figure 16: (a) Interações de primeiros e segundos vizinhos no modelo ANNNI. (b) Estado fundamental a $T = 0$ e $J_2 > J_1/2$ para o modelo ANNNI. Extraído de CL.

O MnP é um metal com estrutura ortorrombica. Os três eixos são normalmente escolhidos de forma que $a > b > c$. O MnP tem uma transição de segunda ordem para-ferromagnética a $T_c = 291\,K$. Ele tem uma segunda transição de fase a $T_\alpha = 47\,K$, para uma fase espiral. O campo magnético tem orientação ao longo do eixo a e roda no plano bc. Quando aplica-se um campo magnético ao longo da direção b, temos o aparecimento de uma fase modulada. A fase ferromagnética, paramagnética e modulada encontram-se em um ponto de Lifshitz. A figura ilustra esse resultado.



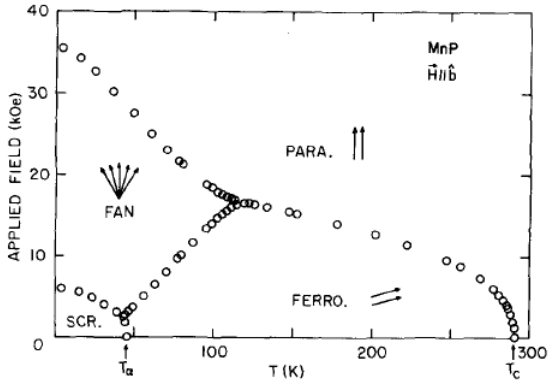


Figure 17: (Superior) Célula unitária do MnP com quatro átomos de Mn e quatro átomos de P; $a = 5,916$, $b = 5,260$, $c = 3,173$. Ref. A. Yanase e A. Hasegawa, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 1989 (1980). (Inferior) Diagrama de fase global do MnP com um campo paralelo a b. Ref. Y. Shapira, C.C. Becerra, N.F. Oliveira Jr., T.S. Chang, Phys. Rev. B **24**, 2780 (1981).

10 A transição líquido-sólido

A transição líquido-sólido é uma transição de primeira ordem e um dos casos particularmente difíceis de analisar sob o ponto de vista da teoria de Landau, mesmo quando temos uma situação de transição de quase segunda ordem. O seu estudo, no entanto, permite compreender algumas observações experimentais de grande importância. S. Alexander e j. McTague (ref.) aplicaram a teoria de Landau procurando entender a grande preferência para a cristalização em estruturas bcc. Mais recentemente,, Groh e Mulder (ref.) retomaram esse trabalho mas sob a perspectiva da teoria de funcional de densidade e examinaram a preferência, em alguns casos, da cristalização em estruturas FCC. Aqui, vamos discutir a teoria de Landau seguindo a discussão do CL.

Em primeiro lugar, vamos relembra a motivação para encontrarmos uma universalidade no processo de cristalização dos sólidos. Para altas temperaturas, todos as estruturas cristalinas dos elementos metálicos do lado esquerdo da Tabela Periódica (gruos IA, IIA, IIIB-VIB), com exceção do Mg, e também os lantaneídeos e os actinídeos formam estruturas bcc próximos ao ponto de fusão a baixas pressões. Isso ocorre mesmo quando a temperaturas mais baixas o elemento estabiliza-se em outras estruturas cristalinas. Estudos de nucleação homogênea em cristais também tende a favorecer a estrutura bcc. O rápido resfriamento de ligas $Fe-Ni$ apresenta uma primeira estrutura bcc antes de estabilizar-se em uma estrutura fcc. Estudos de dinâmica molecular mostram que fluidos de Lennard-Jones apresentam uma fase inicial (meta-estável) bcc antes de estabilizarem-se na fase fcc. Por outro lado, sólidos não-cristalinos quando o processo de nucleação cristalina estiver inibida (?), tendem a ter estrutura local icosaédrica. Essa estrutura, como sabemos, não permite a formação de um cristal de longo alcance. Resultados de espalhamento em metais amorfos como o NiP, $Ni_{32}Pd_{53}P_{15,}PdSi$,e $CuMg$ mostram padrões similares a clusters icosaédricos. Esses resultados indicam a existência de uma universalidade no processo de solidificação (cristalização). Vamos analisar esse processo utilizando a teoria de Landau e assumindo que os átomos ou moléculas possuem estrutura esférica.

References

[1] 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 $\varphi 4$ theory in three dimensions*, Phys. Rev. D **60**, 085001 (1999), e H. Kleinert, V. Schulte-Frohlinde, **Critical Propoerties of φ^4-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).

[13] W. Maier e A. Saupe, Z. Naturforsch. A **13**,564 (1958); **14**, 882 (1959); **15**, 287 (1960).

[14] L. Onsager, *The effects of shape on the interaction of colloidal particles*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **51**, 627 (1949).

[15] R.J. Birgeneau, G. Shirane, M. Blume, e W.C. Koehler, Phys. Rev. Lett. **33**, 1098 (1974).

[16] K. Huang, **Statistical Mechanics**, John Wiley & Sons, 1963 (1987).

[17] E.H. Graf, D.M. Lee e J.D. Reppy,Phys. Rev. Lett. **19**, 417 (1967).