



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

KLEBER EITI YAMAGUTI

**A NATUREZA TRICRÍTICA DA FASE  
NEMÁTICA**

---

Londrina  
2010

**KLEBER EITI YAMAGUTI**

**A NATUREZA TRICRÍTICA DA FASE  
NEMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho.

Londrina  
2010

Catálogo Elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina.

### **Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

Y19n Yamaguti, Kleber Eiti.

A natureza tricrítica da fase nemática / Kleber Eiti Yamaguti. –  
Londrina, 2010, 105 f.: il.

Orientador: Manuel Simões Filho.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de  
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2010.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Simetria (Física) – Teses. 3.  
Bosons – Teses. 4. Cristais líquidos – Teses. I. Simões Filho, Manuel. II.  
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa  
de Pós-Graduação em Física. III. Universidade Estadual de Maringá. IV.  
Título.

CDU 539.2

KLEBER EITI YAMAGUTI

**A NATUREZA TRICRÍTICA DA FASE  
NEMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Manuel Simoes Filho  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
UFSC – Santa Catarina

---

Prof. Dr. Fernando da Silva Alves  
UTFPR – PR

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Mara Domiciano  
UTFPR – PR

---

Prof. Dr. Andre Tsutomu Ota  
UEL – Londrina – PR

Londrina, 26 de fevereiro de 2010.

YAMAGUTI, Kleber Eiti. **A natureza tricrítica da fase nemática**. 2010. 105 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

## RESUMO

O fenômeno das fases críticas é um tema muito importante do ponto de vista conceitual, principalmente por quebrar paradigmas das teorias modernas dos fenômenos críticos. Estes fenômenos podem ser obtidos a partir de mecanismos de quebra espontânea de simetria contínua - modelo bem consolidado na física de partículas - onde há o surgimento de Bósons de Nambu-Goldstone que implicarão em flutuações cujas correlações tornam-se infinitas em toda a extensão da fase de simetria quebrada, e não somente nas vizinhanças de um ponto crítico como a teoria tradicionalmente prevê. Além disso o funcional gerador de Goldstone é puramente Gaussiano promovendo um expoente crítico do parâmetro de ordem  $\beta = 0,25$  quando tomamos a dimensionalidade física conveniente  $d = 3$ . Com estes conceitos, pretendemos explicar o comportamento crítico universal global da fase nemática que, já a algum tempo, tem sido observada, mas sem uma resposta satisfatória.

**Palavras-chave:** Quebra espontânea de simetria contínua. Bósons (modos) de Nambu-Goldstone. Cristal líquido nemático. Universalidade global. Expoente crítico global.

YAMAGUTI, Kleber Eiti. **A natureza tricrítica da fase nemática.** 2010. 105 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

### **ABSTRACT**

The phenomena of critical phases are very important topic of conceptual point of view, mainly by breaking paradigms of modern theories of critical phenomena. These phenomena can be suggested by mechanisms of spontaneous breaking of continuum symmetry - well established model in particle physics - where there is the appearance of Nambu-Goldstone Bosons leads to fluctuations whose correlations become infinite in the full length of broken symmetry phase and not only in the vicinity of a critical point as the traditionally theory predicts. Moreover, the Goldstone functional generator is purely Gaussian promoting a critical exponent of the order parameter  $\beta = 0, 25$  when we take the appropriate physical dimensionality  $d = 3$ . With these concepts, we intend to explain the critical universal global nematic phase behavior that has been already suggested in the literature but has not had a satisfactory response.

**Key-words:** Continuum spontaneous breaking of symmetry. Nambu-Goldstone bosons (modes). Nematic liquid crystals. Global universality. Global critical exponent.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Plot do parâmetro de ordem  $S$  versus a temperatura reduzida convencional  $(T_{NI} - T)/T_{NI}$  para 4O.6/6O.4..... 15
- Figura 2.2** – Plot de  $S$  versus a nova temperatura reduzida global  $t_N^U$  para uma série de compostos de 4O.6/6O.4. .... 16
- Figura 2.3** – Plot de  $S$  versus a temperatura reduzida convencional  $(T_{NI} - T)/T_{NI}$  para uma série de compostos de *nO.m.* .... 17
- Figura 2.4** – Plot de  $S$  versus a nova temperatura reduzida global  $t_N^U$  para uma série de compostos de *nO.m.* .... 17
- Figura 2.5** – Gráfico da anisotropia da susceptibilidade em função da temperatura. Obviamente, compostos líquido cristalinos diferentes são definidos em regiões diferentes do diagrama tanto na região de temperatura e na quantidade termodinâmica ..... 20
- Figura 2.6** – Colapso dos dados experimentais das anisotropias (susceptibilidade magnética  $(\Delta\xi)$  e da birrefringência  $(\Delta n)$ ) em função da temperatura nemática. Os resultados mostram um comportamento global e universal em todo o domínio nemático ..... 21
- Figura 2.7** – Gráfico do Logaritmo da anisotropia em função do logaritmo da temperatura nemática. Os dados experimentais apresentam um comportamento de lei de potencia com um coeficiente angular dado por  $\beta \approx 0.25$  que recobre todo o domínio da fase nemática..... 22
- Figura 3.1** – Ilustração do fenômeno da opalescência crítica: As fotos reproduzem uma mistura de hexano e metanol a uma temperatura acima de 42 graus Celsius e depois sendo resfriada. Com o passar do tempo o sistema atravessa o ponto crítico e é possível verificar o comportamento "leitoso" do sistema [21] ..... 33
- Figura 3.2** – Gráfico do log da função de correlação versus log de  $r/\xi$ . Neste gráfico mostramos o decaimento exponencial característico longe do

ponto crítico e um comportamento de lei de potencia na vizinhaça da transição. 26 .....	34
<b>Figura 4.1</b> – Ilustração do fenômeno da quebra espontânea de simetria: O lápis em pé e um sistema completamente simétrico. Porém, quando o lápis cai a simetria é perdida.[25].....	36
<b>Figura 4.2</b> – Ferromagnetos em um estado aleatoriamente orientado(a), e em um estado ordenado devido a presença de um campo magnético externo(b). ....	37
<b>Figura 4.3</b> – Cristais líquido nemáticos e suas ondas rotacionais de baixa frequência. ....	38
<b>Figura 4.4</b> – Forma do potencial do tipo "chapéu mexicano" que descreve um sistema com quebra de simetria continua.....	38
<b>Figura 4.5</b> – Ferromagneto com número de onda igual a zero e custo energético nulo (a) e ferromagneto com número de onda muito pequeno e pequeno custo energético(b) .....	39
<b>Figura 4.6</b> – Potencial $U(\phi)$ para diferentes sinais de $\mu^2$ .....	42
<b>Figura 4.7</b> – Potencial $U(\phi_1, \phi_2)$ para diferentes sinais de $\mu^2$ .....	45
<b>Figura 5.1</b> – Tipos de pontos fixos: A: atrativo, B: repulsivo e C: misturado.....	59
<b>Figura 5.2</b> – Estados críticos na aproximação gaussiana para um modelo em $\phi^4$ . Em (a) temos um sistema em $d < 4$ , em (b) um sistema em $d > 4$ . Por um critério puramente de estabilidade da hamiltoniana o parametro $u > 0$ , uma vez que $u < 0$ não tem significado físico.....	69
<b>Figura 6.1</b> – Representações artísticas de uma fase nemática a) calamítica e b) discótica. 66.....	74
<b>Figura 6.2</b> – Representações artísticas de uma fase colestérica.....	75
<b>Figura 6.3</b> – Representações artísticas de uma fase esmetica.....	76
<b>Figura 6.4</b> – Transição de fase nemática- isotrópica: A parte branca é a fase nemática enquanto que a parte transparente e a fase isotrópica [39].....	80
<b>Figura 6.5</b> – Representação de um feixe de laser atravessando uma amostra líquida cristalina do 6CB que esta na fase isotrópica se aproximando da transição nemática - isotrópica. A trajetória do feixe de laser começa a se tornar cada vez mais brilhante e espessa quando se aproxima da transeção. Este fenômeno e um claro indicativo de um fenômeno pré-transicional [46].....	89

- Figura 7.1** – Ilustração de um feixe de laser atravessando uma amostra líquida - cristalina do 6CB na fase nemática. A direita o feixe atravessa a amostra quando a mesma se encontra na fase isotrópica, neste caso, o feixe de laser não espalhou e é possível ver claramente a trajetória. Já a foto a esquerda mostra o intenso espalhamento de luz pela amostra na fase nemática. Cabe aqui uma observação relevante: temos um fenômeno de espalhamento na fase nemática! Isto não é um fenômeno de transição de fase como vimos anteriormente..... 91
- Figura 7.2** – Gráfico da Birrefringência Normalizada em função da temperatura nemática. Neste gráfico é possível notar o valor do expoente crítico do parâmetro de ordem  $\beta = 0,25$  que se estende sobre toda a fase nemática. 85 ..... 93
- Figura 7.3** – Gráfico Log da Birrefringência Normalizada em função do Log da temperatura nemática. Neste gráfico é possível notar o comportamento linear dos dados experimentais e com isto observar o valor do expoente crítico do parâmetro de ordem  $\beta = 0,25$  que se estende sobre toda a fase nemática ..... 94

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>CAPÍTULO 2 – UNIVERSALIDADE NEMÁTICA</b> .....	14
<b>CAPÍTULO 3– TRANSIÇÕES DE FASE E FENÔMENOS CRÍTICOS</b> .....	23
3.1 Transições descontínuas .....	25
3.2 Transições contínuas e os fenômenos críticos.....	26
3.3 Fenômeno da opalescência crítica.....	30
<b>CAPÍTULO 4– QUEBRA ESPONTÂNEA DE SIMETRIA</b> .....	35
4.1 Quebra espontânea de simetria.....	41
4.1.1 Quebra de simetria discreta.....	41
4.1.2 Quebra de simetria contínua .....	43
4.2 Flutuações em torno do vácuo.....	46
4.3 Aplicação: Quebra de simetria contínua no ferromagnetismo .....	49
<b>CAPÍTULO 5 – GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO GAUSSIANO</b> .....	57
5.1 Hamiltoniana Crítica Gaussiana.....	63
5.2 Grupo de renormalização do modelo gaussiano.....	66
5.2.1 Análise dimensional da hamiltoniana gaussiana.....	68
<b>CAPÍTULO 6 – OS CRISTAIS LÍQUIDOS</b> .....	72
6.1 Parâmetro de ordem nemático .....	76
6.2 A Fase nemática .....	78
6.3 Transição de fase nemática - isotrópica.....	82
<b>CAPÍTULO 7 – FASES NEMÁTICAS CRÍTICAS</b> .....	90
<b>8 CONCLUSÃO</b> .....	101
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	102

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

A teoria singular dos fenômenos críticos prevê que, assintoticamente próximo ao ponto crítico, as quantidades termodinâmicas exibem um comportamento singular segundo leis de potência e que estas são caracterizadas por expoentes críticos e funções de escala universais [1]. Na prática, estes efeitos se limitam a regiões muito pequenas já que, os efeitos críticos são observados em intervalos finitos de temperatura ao redor do ponto crítico [2]. Algumas fenomenologias bem características podem ser observadas nestas regiões; uma delas é o fenômeno da opalescência crítica que é muito comum em fluidos simples ou misturas de fluidos e particularmente muito explorado pela literatura para representar tal fenômeno. Perto do ponto crítico as flutuações, em particular as flutuações da densidade, dominam o sistema e, com isso, as flutuações aparecerão em todas as escalas possíveis, com dimensões que variam desde a escala atômica até as dimensões da amostra. Nas experiências de opalescência, joga-se luz sobre a amostra e, toda vez que o sistema estiver se aproximando da temperatura crítica, reflexões sucessivas ocorrerão devido as várias regiões de densidade distintas, produzindo uma luminosidade característica.

Propriedades universais são resultados previstos na vizinhança de uma transição de fase. Mostraremos neste trabalho evidências experimentais que mudarão nossos conceitos de criticalidade ao longo da fase nemática onde, ao invés de um fenômeno local, passaremos a observar fenômenos globais. Em síntese: passaremos de um estudo do comportamento crítico universal de uma transição de fase, em uma região ao redor uma temperatura crítica, para o estudo do comportamento crítico de uma fase inteira, exibindo um comportamento crítico global.

As evidências são apresentadas a partir de resultados coletados de vários resultados experimentais retirados da literatura [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. São uma enormidade de dados experimentais, das mais variadas anisotropias termodinâmicas que descrevem a fase nemática e apresentam um comportamento global único e universal, não apenas nas vizinhanças da transição de fase, mas também em toda sua extensão, não importante a natureza dos seus pontos fixos terminais. E é possível reforçar ainda mais estas evidências devido ao fenômeno de espalhamento de luz da fase nemática que é, como já é de conhecimento da literatura, criticamente opalescente em toda esta fase (e não uma transição de fase). Aliás, fenômeno que já havia sido observado por Reinitzer [10] em 1888 quando observou que a amostra de um derivado do colesterol apresentava dois pontos de fusão, uma delas rotulada pelo nome de ponto de clareamento (clearing-point) devido ao espalhamento de luz que ocorre na fase.

A universalidade nemática foi proposta pela primeira vez por Freed, segundo uma teoria de Landau na transição tricrítica nemática-esmética A, ao estudar compostos da série homóloga do  $nO.m$  onde a variação de  $n$  e  $m$  promoveria diferentes naturezas de transições de fase. Ele mostrou que é possível caracterizar a fase nemática segundo um princípio de estados correspondentes que seria explicado pela teoria tricrítica de Landau. Além disso, a partir de uma re-escala de

temperatura (temperatura nemática) é possível definir uma curva única e universal que comporta todos os dados experimentais. Mais tarde, usando vários resultados experimentais coletados da literatura, Simões mostrou que além de única e universal, os dados experimentais apresentam um comportamento descrito por uma lei de potência que é a mesma para a fase nemática, sugerindo assim um expoente crítico global para o parâmetro de ordem e com valor  $\beta = 0,25$ .

Porém estas evidências, basicamente experimentais, ainda não encontram modelos satisfatórios que expliquem a natureza da fase crítica, ou em particular, da fase nemática crítica. Esta tese tem como objetivo apresentar uma proposta para compreender o fenômeno da universalidade nemática. Para isto, foram aplicadas ao problema o mecanismo da quebra espontânea de simetria contínua. Esse mecanismo aparece em vários campos da física, em particular, na física de partículas e nos dá a possibilidade de descrever fenômenos que, em princípio, não teriam nada em comum com os modelos tradicionais. Na prática, o mecanismo de quebra espontânea de simetria nos permite descrever o fenômeno crítico em diferentes sistemas físicos, de forma bastante geral, e com resultados completamente diferentes daquele que a teoria dos fenômenos críticos prevêem.

Especificamente, quando os sistemas apresentam quebra espontânea de simetria contínua, há o surgimento de modos de Nambu-Goldstone responsáveis por gerar flutuações com comprimentos de onda muito longos ao redor da direção da simetria quebrada que tem custo energético quase nulo. Este fenômeno permite definir uma fase como ordem de longo alcance uma vez que esta implicará em flutuações cujas correlações tornam-se infinitas em toda a extensão da fase de simetria quebrada. Estes argumentos serão responsáveis por justificar o caráter universal global da fase nemática. Já o valor do expoente crítico do parâmetro de ordem apresenta um valor  $\beta = 0,25$  é resultado da análise dimensional do

funcional gerador de Goldstone que é um funcional gaussiano e que em cristais líquidos é descrito pela hamiltoniana elástica de Frank. Com isso, a família de expoentes críticos gaussianos, em particular, o expoente  $\beta$  tomará o valor 0,25 porque a dimensionalidade do sistema físico é tridimensional.

Para chegarmos aos nossos objetivos dividimos esta tese na seguinte forma: no capítulo 2 vamos apresentar o as evidências da existência da universalidade nemática. Neste capítulo, este problema estará amparado por resultados experimentais de outros autores e resultados de nosso grupo de pesquisa. A partir desses resultados experimentais construiremos um modelo para explicar o fenômeno da universalidade nemática.

No capítulo 3, será apresentada uma breve revisão sobre transições de fase e fenômenos críticos. Em especial, é recomendada uma atenção maior à seção que discute o fenômeno da opalescência crítica em fluidos simples.

No capítulo 4 está a parte mais importante do nosso trabalho. Neste capítulo será exposto o fenômeno da quebra espontânea de simetria e as suas implicações. Além de formalizar o fenômeno em sí, serão analisadas o comportamento das flutuações no estado de vácuo e, dentro do contexto da quebra de simetria, veremos a formação de funcionais gaussianos d-dimensionais. Com isso, a ligação com fenômenos experimentais tridimensionais, nos levarão a interpretações do valor dos expoentes críticos da aproximação gaussiana. E por final, apresentamos um rápido exemplo de quebra de simetria contínua em sistemas ferromagnéticos. Em geral, por ser um sistema extremamente simétrico, ele é de fácil compreensão. Neste caso o ferromagnetismo nos ajudará a compreender de forma mais limpa, como funciona o fenômeno de quebra de simetria.

No capítulo 5 é apresentada uma breve introdução sobre grupo de renormalização. Neste capítulo focamos basicamente nos conceitos de fluxos de renormali-

zação na busca por pontos fixos e a análise de sua relevância (ou irrelevância) no mapeamento dos diagramas dos parâmetros que definem os sistemas físicos. Em particular, estaremos fazendo renormalização da aproximação gaussiana e relacionando seus pontos fixos com as famílias de expoentes críticos gaussianos que são dependentes da dimensão do sistema. Com isto, pretende-se encontrar o expoente crítico que irá descrever a fase nemática crítica.

No capítulo 6 é apresentada uma rápida revisão sobre os cristais líquidos, tendo como foco a fase nemática como sendo o resultado da quebra espontânea de simetria da fase isotrópica. Com isto, também, será necessário fazermos um breve estudo sobre a transição nemática-isotrópica tricrítica, uma vez que os resultados experimentais nos mostram a muito tempo fortes indícios da tricriticalidade da transição.

Para finalizar nos capítulos 6 e 7 descrevemos o problema na linguagem (formulação) dos cristais líquidos e com isto justificando e finalizando o trabalho.

## Capítulo 2

# UNIVERSALIDADE NEMÁTICA

A tentativa de interrelacionar várias propriedades físicas de cristais líquidos a fim de caracterizar as propriedades críticas em um princípio dos estados correspondentes, tem levado a alguns fenômenos bem interessantes, principalmente quando observa-se que a universalidade não é verificada apenas na vizinhança de uma transição de fase crítica, como tradicionalmente os modelos prevêm, mas englobam toda a fase líquido cristalina, em especial a fase nemática. Estudos nesta direção foram propostas por Freed<sup>1</sup> e Simões onde, em todos estes trabalhos foram propostas, dentre outros estudos, o fenômeno da universalidade nemática<sup>2</sup>.

No trabalho de Freed, foram realizadas análises detalhadas do ponto tricrítico da série homóloga do  $nO.m$  onde  $4 < n < 8$  e  $1 < m < 8$  [12, 13] . Neste estudo foram realizadas variações nos valores de  $m$  e  $n$  , que representam a quantidade de ligantes da cadeia de cada molécula e que podem ditar as regras que dominam

---

<sup>1</sup>Agradecimentos a Joanne Trutko e ao prof. Freed por gentilmente me enviar os artigos.

<sup>2</sup>Para um estudo mais detalhado recomendamos a leitura do trabalho de dissertação de mestrado do David Simeão [11].

a transição nemática-esmética-A. Quando  $n > 5$  ( $n < 5$ ) a transição é de primeira (segunda) ordem e para  $n = 5$ ,  $m > 8$  ( $< 8$ , exceto para o 60.6) conduz a uma transição de primeira (segunda) ordem [14].

Para caracterizar a transição de fase segundo os princípios dos estados correspondentes é necessário primeiro definir variáveis reduzidas para eliminar as dependências sobre as quantidades físicas que estão sendo medidas, uma vez que elas só servem como localizador da fase em uma determinada região de temperatura. O resultado está ilustrado na figura (2.1), onde o comportamento do

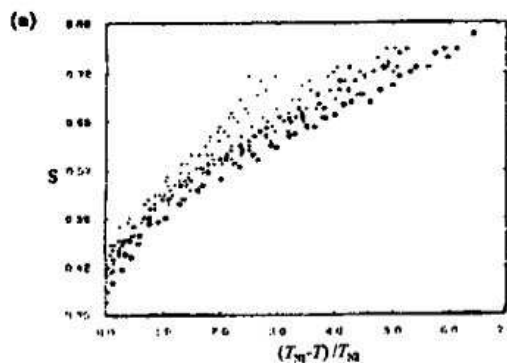


Figura 2.1: Plot do parâmetro de ordem  $S$  versus a temperatura reduzida convencional  $(T_{NI} - T)/T_{NI}$  para o 40.6/60.4.

parâmetro de ordem  $S$  em função da temperatura reduzida convencional

$$t = \frac{T_{NI} - T}{T_{NI}} \quad (2.1)$$

foram estudadas para 14 misturas distintas de 40.6/60.4 correspondendo a um intervalo de concentrações  $x$  que variam entre 0 e 1. Nesta equação,  $T_{NI}$  é a temperatura de transição nemática-isotrópica e  $T$  a temperatura. Um outro plot análogo para uma série de compostos do  $nO.m$  estão ilustradas na figura (2.3) e também foram descritas em função da temperatura reduzida convencional.

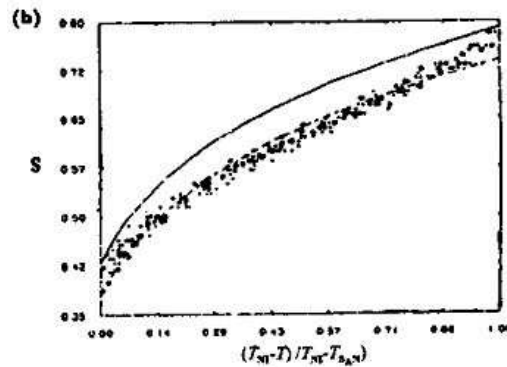


Figura 2.2: Plot de  $S$  versus a nova temperatura reduzida global  $t_N^U$  para uma série de compostos de  $4O.6/6O.4$ .

Como podemos ver nas figuras (2.1) e (2.3) elas apresentam grandes espalhamentos das curvas que são atribuídas ao tamanho relativamente largo de  $\Delta T_N(x) = (T_{NI} - T_{S_{AN}}(x))$  versus  $x$  e de  $n$  e  $m$ , respectivamente. Porém, quando  $S$  é plotado nas figuras (2.2) e (2.4) em função de  $t_N^U$ , onde

$$t_N^U = \frac{T_{NI} - T}{T_{NI} - T_{S_{AN}}} \quad (2.2)$$

ou seja, uma temperatura reduzida que cobre todo o domínio da fase nemática, obtém-se uma curva única e universal. Este comportamento é observado em outros 16 casos de compostos puros e misturas de uma série homóloga de  $nO.m$  como mostrado na figura (2.4).

Verificou-se ainda que esta curva universal não é obtida somente por alguns tipos de misturas que exibem uma transição de fase de segunda ordem mas, também aplicada aos casos onde encontramos transições de fase de primeira ordem após trocar a temperatura de transição de fase  $T_{S_{AN}}$  por  $T_{S_{AN}}^* (< T_{S_{AN}})$ . Lembrando que esta é uma temperatura onde uma transição de segunda ordem ocorreria se não tivesse antes uma descontinuidade devido a transição de primeira ordem. O valor de  $T_{S_{AN}}^*$  é obtido empiricamente por um único parâmetro ajustável (para

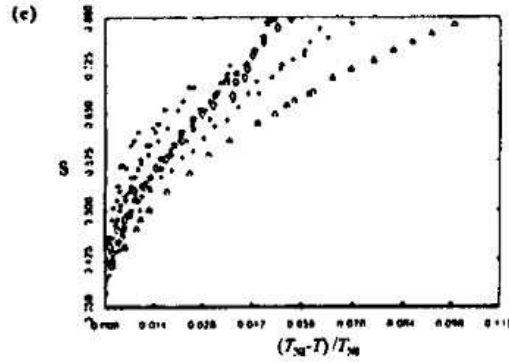


Figura 2.3: Plot de  $S$  versus a temperatura reduzida convencional  $(T_{NI} - T)/T_{NI}$  para uma série de compostos de  $nO.m$ .

cada  $x$ ) de forma a termos  $S$  em função de  $t_N^U$  colapsando em uma curva universal como visto nas figuras (2.2) e (2.4). Além disso, esses resultados para

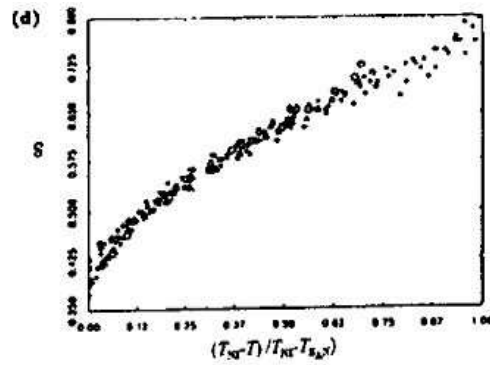


Figura 2.4: Plot de  $S$  versus a nova temperatura reduzida global  $t_N^U$  para uma série de compostos de  $nO.m$ .

$(T_{S_{AN}} - T_{S_{AN}}^*)$  são consistentes, dentro das incertezas experimentais, com a teoria de Landau e então é possível interpretar os resultados obtidos da rescala de temperatura  $t_N^U$ .

Alguns resultados relevantes foram obtidos: O parâmetro de ordem  $S_{S_{AN}}$  na

temperatura nemática de segunda ordem  $T_{S_{AN}}$  ou  $T_{S_{AN}}^*$  se o caso for de uma transição de primeira ordem, é constante e igual a  $0,760 \pm 0,005$  para todos os compostos da série homóloga. Portanto,  $S_{NI}$ , o valor de  $S_N$  na transição nemática-isotrópica, é aproximadamente o mesmo para todos os compostos da série homóloga. Essas observações podem ser colocadas em uma teoria de Landau para transições esmética-nemática [?] onde convencionalmente a energia livre podem ser escritas em termos da ordem nemática e esmética,

$$F = \alpha(T)\psi^2 + \beta\psi^4 + \gamma\psi^6 + \frac{(\delta S)^2}{2\chi(T)} - C\delta S\psi^2, \quad (2.3)$$

onde  $\alpha = \alpha_0[S - S_{S_{AN}^*}]$ ,  $\delta S = S - S_c$ ,  $\chi$  e  $C$  são constantes positivas e  $\chi$  depende do comprimento do intervalo nemático. Como  $F$  deve ser um mínimo com respeito a  $\delta S$ , a sua derivada dever ser zero; isso permite expressar  $\delta S$  como  $\delta S = \chi C\psi^2$  e portanto um ponto tricrítico é previsto para  $\chi(T_{S_{AN}}) = 2\beta_0/C^2$ . Para  $\chi(T_{S_{AN}}) < 2\beta_0/C^2$  existem uma transição de segunda ordem em  $T_{S_{AN}} = T_{S_{AN}}^*$  e se  $\chi(T_{S_{AN}}) > 2\beta_0/C^2$  haverá uma transição de primeira ordem em  $T_{S_{AN}} = T_{S_{AN}}^* + \beta_0^2/16\alpha_0\gamma$ .

A observação de que  $S_{S_{AN}} = 0,76$  em  $T_{S_{AN}}^*$  em todos os casos sugere que é possível reescrever  $\alpha(T, x) = \alpha(S) = \alpha_0[S - S_{S_{AN}}]$  na equação (2) com  $\alpha_0$  constante. Dessa forma, a transição  $S_A - N$  é induzida (dirigida) por um parâmetro de ordem nemático. Dado que a transição  $N - I$  ocorre na mesma temperatura  $T_{NI}$  para todas as misturas de 40.6/60.4 com o mesmo valor de  $S_{NI}$  aproximadamente, o uso de  $t_N^U$  pode ser uma forma conveniente de mudança de escala entre os pontos terminais da fase nemática. Neste sentido, se  $S_N$  versus  $T$  tem comportamento linear, ou seja,

$$S_N = S_{NI} + b(x)(T_{NI} - T), \quad (2.4)$$

então este fato conduz a

$$b(x) = \frac{(S_{S_{AN}} - S_{NI})}{T_{NI} - T_{S_{AN}}^*(x)} \quad (2.5)$$

levando a curva

$$S(T) = S_{NI} + (S_{S_{AN}} - S_{NI})t_N^U \quad (2.6)$$

que descreve todo o comportamento do parâmetro de ordem  $S$  no domínio da fase nemática, ou seja, uma curva universal.

Nos trabalhos realizados por Simões, diferente do trabalho de Freed que utilizou apenas 1 composto líquido cristalino, a abrangência foi maior. Foram realizadas análises detalhadas de uma série de compostos líquidos cristalinos de várias anisotropias termodinâmicas em função da temperatura recobrimdo toda fase nemática, como podem ser vistas na figura 2.5. Como podemos ver na figura, cada composto líquido cristalino está definido em regiões diferentes do diagrama, tanto do ponto de vista da anisotropia quanto da temperatura mostrando, com isto, que cada composto apresenta características próprias.

Para fazer o estudo das propriedades universais define-se novamente a escala de temperatura reduzida global, que foi chamada de temperatura nemática, onde são escolhidos os pontos fixos terminais  $T_{NI}$  como a temperatura de transição nemática-isotrópica e  $T^*$ , como a temperatura de transição de fase a baixas temperaturas que define a temperatura de transição nemática-cristalina,  $T_{NC}$ , ou seja,

$$t_N = \frac{T - T^*}{T_{NI} - T^*}. \quad (2.7)$$

Dessa forma, quando  $T = T_{NI}$  a temperatura nemática assume o valor  $t_N = 1$  e quando  $T = T^*$  a temperatura nemática recebe o valor  $t_N = 0$ . Como pode ser verificada no gráfico 2.6 a rescala de temperatura nemática colocou todos os dados experimentais colapsados em uma única curva que abrange toda a região da fase nemática. Outro diferencial do trabalho é o estudo log – log dos dados

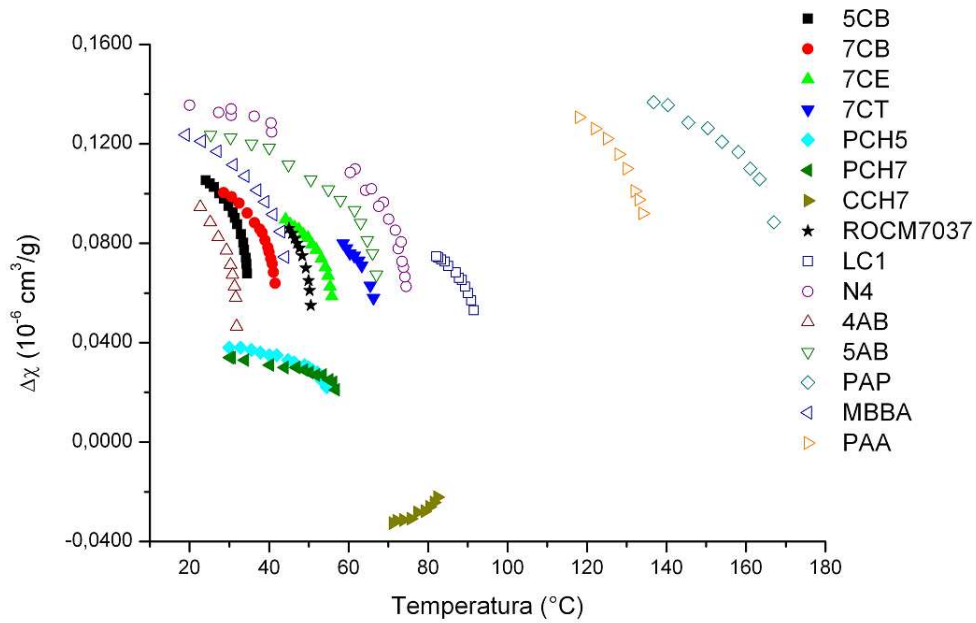


Figura 2.5: Gráfico da anisotropia da susceptibilidade em função da temperatura. Obviamente, compostos líquido cristalinos diferentes são definidos em regiões diferentes do diagrama tanto na região de temperatura e na quantidade termodinâmica.

experimentais a fim de se extrair o expoente responsável pelo comportamento do fenômeno em questão. O resultado é uma reta cujo coeficiente angular vale  $\beta \approx 0,25$ , que se estende por toda a fase, passando por todos os dados experimentais, como podemos ver no gráfico 2.7.

Se estivéssemos restritos às vizinhanças de um ponto crítico, estes resultados estariam nos mostrando uma característica típica de um comportamento crítico, ou seja, um comportamento de uma lei de potência com dependência na temperatura  $|T - T_c|$  na direção do ponto crítico do tipo  $|T - T_c|^p$  onde  $p$  é o expoente crítico do observável em questão. Porém há diferença notável e fundamental, os dados experimentais abrangem toda a fase, e não somente na vizinhança do ponto crítico, como afirmados pela teoria dos fenômenos críticos.



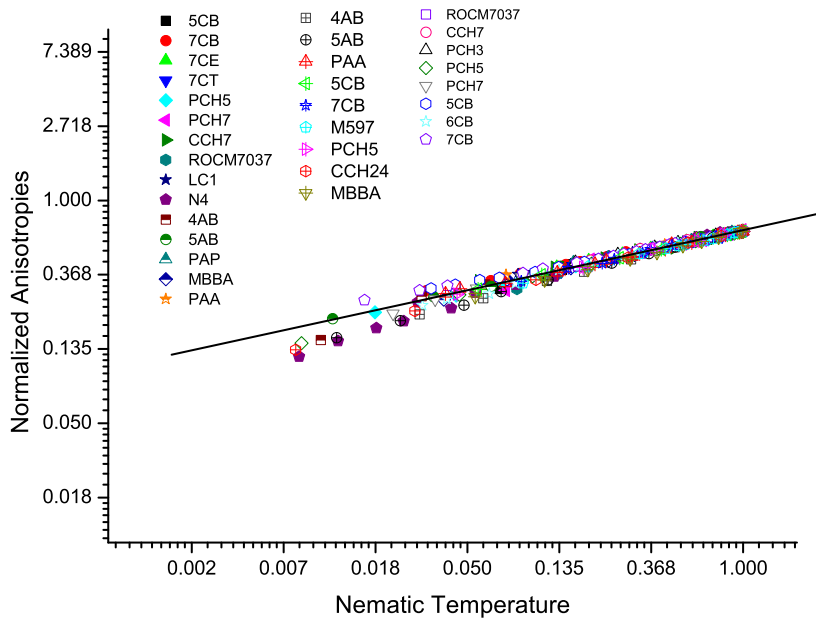


Figura 2.7: Gráfico do Logarítmo da anisotropia em função do logarítmo da temperatura nemática. Os dados experimentais apresentam um comportamento de lei de potência com um coeficiente angular dado por  $\beta \approx 0.25$  que recobre todo o domínio da fase nemática.

nemático e isto poderia nos levar a ideia de que este fenômeno ocorresse somente em compostos homólogos. Nos trabalhos de Simões a variedade de dados experimentais das mais variadas anisotropias termodinâmicas permitiu generalizar o fenômeno e tirar conclusões mais sólidas sobre a universalidade nemática. Além disso, foi possível mostrar que o expoente crítico do parâmetro do ordem que abrange toda a fase nemática tem o valor  $\beta = 0,25$ . O objetivo dessa tese é apresentar um modelo que explique este comportamento universal global e mostrar a razão do expoente crítico da fase ter valor  $\beta = 0,25$ , que aparece nos trabalhos acima.

## Capítulo 3

# TRANSIÇÕES DE FASE E FENÔMENOS CRÍTICOS

Do ponto de vista termodinâmico, uma fase em equilíbrio corresponde a um mínimo da energia livre,  $F = U - TS$ , onde  $U$  é a energia interna,  $T$  é a temperatura e  $S$  a entropia. Em geral, essas fases são resultados da competição entre o termo de energia interna  $U$  e o termo de entropia  $TS$  [16]. Em sistemas sólidos, mais conhecido na literatura como “hard-materials”,  $U$  tende a dominar sobre  $TS$  e portanto, com boa aproximação, a energia interna é quem determina a estrutura de equilíbrio da fase e, além disso, as flutuações térmicas são tratadas como perturbações em relação ao estado de energia mínimo. Já nos sistemas definidos como matéria mole ou “soft-matter” o cenário pode ser completamente o oposto:  $U$  pode ser menor que  $TS$  ou pode não depender efetivamente de todas as mudanças configuracionais do sistema. Neste caso, o estado de equilíbrio é aquele que maximiza a entropia ao invés de minimizar a energia interna [17]. Além disso, flutuações da entropia em torno de seu valor de equilíbrio máximo, cria forças cujos efeitos são tão reais como as decorrentes de um gradiente de potencial.

Independente de qual ramo da energia livre domina o sistema, o balanço geral entre a energia e a entropia conduz a uma ordem local, definida em determinado domínio característico. Este domínio ou escala de comprimento em que as propriedades gerais do sistema começam a se tornar visivelmente diferentes do estado original dá a medida do que chamados de comprimento de correlação do material. Esta quantidade dá a distância em que as flutuações dos graus de liberdade microscópicos estão significativamente correlacionados entre si. Se os entes nestes domínios apresentam um intervalo de correlação infinita, dizemos que o sistema tem ordem de longo alcance. Se o intervalo de correlação entre os entes forem da ordem das distâncias entre átomos ou moléculas, dizemos que o sistema tem ordem de curto alcance. E, finalmente, se não há correlação entre os entes do sistema, a distribuição dos átomos ou moléculas são completamente aleatória, não há ordem, e o sistema é dito desordenado. Cada um desses domínios os estados da matéria apresentam uma fenomenologia bem característica que os tornam únicos e diferentes das outras fases.

Sob certas condições, quando mudamos alguns parâmetros externos como, por exemplo, temperatura, pressão, campos externos, o sistema pode mudar abruptamente seu comportamento macroscópico. Estas regiões são representadas por um ponto, uma linha ou um plano bem definido no diagrama de fase marcando com isso uma transição de fase de um estado da matéria para outro estado. Basicamente há duas formas de ocorrer uma transição: no primeiro caso temos as chamadas transições descontínuas, onde duas ou mais fases podem coexistir em equilíbrio estável sob a condição de que a energia livre é um mínimo. No outro caso ocorrem as chamadas transições contínuas onde, diferente do primeiro caso, podem ocorrer uma transição onde a distinção entre as duas fases desaparecem, tornando-se uma região onde a fase é única e crítica.

### 3.1 Transições descontínuas

Na transição descontínua, ou de primeira ordem, há sempre um ponto, linha ou plano onde duas ou mais fases são coexistentes e com propriedades macrosópicas distintas. Além disso, levemente fora da linha de coexistência existe uma fase cujas propriedades estão continuamente conectadas a uma das fases coexistentes. Neste caso podemos esperar vários comportamentos descontínuos das várias quantidades termodinâmicas quando passamos de uma fase estável para outra e, além disso, o comprimento de correlação na transição descontínuas é geralmente finito.

Do ponto de vista termodinâmico, a transição de fase descontínua é acompanhada de uma mudança descontínua da derivada primeira da energia livre. Por isso o nome transição de primeira ordem. Logo, uma transição de fase de primeira ordem irá implicar em uma variação descontínua de algumas quantidades físicas como, por exemplo,

$$\Delta V = V_I - V_{II} = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i}^I - \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i}^{II}, \quad (3.1)$$

que implica na variação do volume entre as duas fases, e também em uma descontinuidade do tipo,

$$\Delta S = S_I - S_{II} = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i}^{II} - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i}^I, \quad (3.2)$$

que reflete na diferença da entropia das duas fases. Como a energia livre de Gibbs é a mesma para ambas as fases na transição, a equação fundamental  $H = G + TS$  mostra que a entalpia das duas fases são diferentes,

$$\Delta H = H_I - H_{II} = T\Delta S, \quad (3.3)$$

onde a diferença da entalpia,  $\Delta H$  é chamada de calor latente. Logo, uma transição descontínua é caracterizada por apresentar calor latente e uma mudança no volume [18].

## 3.2 Transições contínuas e os fenômenos críticos

A transição de fase contínua ocorre quando atravessamos um ponto crítico. Neste tipo de transição duas ou mais fases se tornarão idênticas ao redor do ponto crítico. Além disso, nesta região, as correlações são efetivamente infinitas uma vez que as flutuações aparecem em todas as escalas de distância. Além do comprimento de correlação divergir de maneira contínua quando nos aproximamos do ponto crítico, várias outras quantidades termodinâmicas divergem da mesma maneira. Estas quantidades comportam-se como leis de potência e apresentam expoentes característicos que podem ser representadas da seguinte forma

$$f(\epsilon) = A\epsilon^\lambda(1 + B\epsilon^y + \dots), \quad (3.4)$$

onde  $y > 0$ ,  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  e  $\lambda$  é chamado de expoente crítico. E então, definimos o expoente crítico de  $f(\epsilon)$  como

$$\lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon}. \quad (3.5)$$

Se  $\lambda < 0$ ,  $f(\epsilon)$  diverge no ponto crítico. Se  $\lambda > 0$ ,  $f(\epsilon)$  vai a zero no ponto crítico. Já no caso onde  $\lambda = 0$ , podemos ter várias situações diferentes. Por exemplo, pode ocorrer uma divergência logarítmica onde  $f(\epsilon) = A \ln |\epsilon| + B$  como, também a função com a seguinte dependência,  $f(\epsilon) = A + B\epsilon^{1/2}$ . Esses expoentes críticos estão relacionados com leis de potências de diversas grandezas tais como [19]:

- 1) Expoente  $\alpha$ , relacionando o calor específico

$$c \sim |\epsilon|^{-\alpha}, \quad (3.6)$$

onde  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ .

- 2) Expoente  $\beta$ , associado ao parâmetro de ordem

$$m \sim |\epsilon|^\beta, \quad (3.7)$$

válida para temperaturas abaixo da temperatura crítica.

3) Expoente  $\gamma$ , relativo à susceptibilidade magnética

$$\chi \sim |\epsilon|^{-\gamma}, \quad (3.8)$$

4) Expoente  $\nu$ , relativo ao comportamento do comprimento de correlação

$$\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}. \quad (3.9)$$

Em contraste com as transições de fase descontínuas, estes expoentes apresentam um comportamento universal. Isto é, sistemas muito diferentes se comportam da mesma maneira na região próxima a transição de fase contínua. Além disso, esses expoentes críticos independem de detalhes microscópicos da interação entre os átomos ou moléculas. Na verdade, eles se dividem em um pequeno número de classes de universalidade, cada um caracterizado por somente propriedades globais tais como simetria da hamiltoniana, dimensionalidade do sistema, etc. Aplicando as teorias de escala podemos relacionar os vários expoentes críticos [20]. Para isto, supõe-se que na vizinhança de um ponto crítico, a densidade de energia livre  $g(T, H)$  é dada pela soma de uma parte regular (sem muita importância na região do ponto crítico)  $g_0(T, H)$  e uma parte singular (quantidade relevante no domínio crítico)  $g_s(T, H)$ , ou seja,

$$g(T, H) = g_0(T, H) + g_s(T, H). \quad (3.10)$$

É mais conveniente escrever a parte singular em termos de variáveis reduzidas que se anulam na criticalidade, ou seja,

$$t = \frac{T - T_c}{T} \quad h = \frac{\mathbf{H}}{H}. \quad (3.11)$$

de forma que a equação 3.10 será reescrita como

$$g(T, H) = g_0(T, H) + g_s(t, h). \quad (3.12)$$

A hipótese de escala consiste em supor que  $g_s$  é uma função homogênea generalizada das suas variáveis,

$$g_s(t, h) = b^{-d} g_s(t', h') \quad (3.13)$$

que é rescrita em termos de variáveis de escala

$$g_s(t, h) = b^{-d} g_s(b^{y_t} t, b^{y_h} h) \quad (3.14)$$

onde,  $b$  é um parâmetro arbitrário e  $y_t$  e  $y_h$  expoentes críticos. A arbitrariedade de  $b$  permite fazer a escolha  $b^{y_t} t = 1$ , e portanto,

$$g_s(t, h) = t^{d/y_t} \Phi \left( \frac{h}{t^{y_h/y_t}} \right) \quad (3.15)$$

onde  $\Phi$  é a função de escala. A partir desta equação podemos encontrar todos os expoentes termodinâmicos. O calor específico que é definido por  $\partial^2 g / \partial t^2 \propto |t|^{d/y_t - 2}$ , para  $h = 0$ ,

$$\alpha = 2 - \frac{d}{y_t}, \quad (3.16)$$

a magnetização espontânea  $\partial g / \partial h \propto (-t)^{(d-y_h)/2}$ , também para  $h = 0$

$$\beta = \frac{d - y_h}{y_t} \quad (3.17)$$

e a susceptibilidade  $\partial^2 g / \partial h^2 \propto |t|^{(d-2y_h)/y_t}$ , para  $h = 0$ ,

$$\gamma = \frac{2y_h - d}{y_t} \quad (3.18)$$

Em particular, para encontrar o expoente  $\delta$  nós temos

$$M = \frac{\partial g}{\partial h} = t^{d-y_h/y_t} \Phi \left( \frac{h}{t^{y_h/y_t}} \right) \quad (3.19)$$

Quando invertemos, para expressar  $h$  em função de  $M$ , nós temos a forma de escala de Widom. Para que  $M$  tenha um limite finito quanto  $t \rightarrow 0$ ,  $\Phi(x)$  deve se

comportar como  $x^{d/y_h-1}$  quando  $x \rightarrow \infty$ . Portanto, quanto  $t = 0$ ,  $M \propto h^{d/y_h-1}$ , ou

$$\delta = \frac{y_h}{d - y_h}. \quad (3.20)$$

Com isto, podemos encontrar os quatro principais expoentes críticos termodinâmicos  $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$  em termos dos parâmetros  $y_t$  e  $y_h$  e uma das consequencias disto é que podemos definir relações de escala entre eles como, por exemplo

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \alpha + \beta(1 + \delta) = 2. \quad (3.21)$$

Para obter os dois expoentes críticos termodinâmicos que faltam é necessário fazer uma análise de escala na função de correlação. Próximo ao ponto crítico a lei de transformação da função de correlação é definida por,

$$G(r, t) = b^{-2(d-y_h)} G\left(\frac{r}{b}, b^{tt}t\right) \quad (3.22)$$

e que segue a sua forma de escala

$$G(r, t) = |t|^{2(d-y_h)/y_t} \Psi\left(\frac{r}{|t|^{-1/y_t}}\right). \quad (3.23)$$

Como já vimos, para distâncias razoavelmente grandes, esperamos que  $G$  decaia com  $e^{-r/\xi}$ , a partir disto, podemos identificar o comprimento de correlação  $\xi \propto |t|^{-1/y_t}$ , ou seja,

$$\nu = \frac{1}{y_t}. \quad (3.24)$$

Já para  $t = 0$  nós temos  $G \propto r^{-2(d-y_h)}$ , e então

$$\nu = d + 2 - 2y_h, \quad (3.25)$$

assim, como os outros expoentes já citados, estes também podem ser relacionados por relações de escala, tais como

$$\alpha = 2 - d\nu \quad \gamma = \nu(2 - \eta). \quad (3.26)$$

### 3.3 Fenômeno da opalescência crítica

Nesta seção vamos expor um fenômeno importante da física dos fenômenos críticos: fenômeno da opalescência crítica na transição gás-líquido. Nas proximidades da temperatura crítica  $T_c$ , os tamanhos das regiões de gás e de líquido começam a variar em escalas cada vez maiores até um ponto onde as flutuações da densidade ficam da ordem do comprimento de onda da luz e assim a mesma é espalhada. O que, inicialmente, era transparente fica todo leitoso<sup>1</sup> quando nos aproximamos do ponto crítico, como podemos ver na figura 3.1. Este fenômeno é chamado de opalescência crítica. Se a amostra do fluido for iluminada com luz, uma luz difusa e brilhante será observada.

Para compreender este fenômeno observa-se que perto do ponto crítico, o coeficiente de compressibilidade é muito grande, e uma variação infinitamente pequena na pressão causará enormes flutuações na densidade de moléculas, portanto, forte dispersão da luz. Assim em uma mesma região, ocorrem flutuações de ambas as fases de maneira desordenada que podem alcançar proporções que vão desde uma escala da unidade molecular até o tamanho inteiro da amostra, não havendo uma escala definida; o sistema é completamente invariante por transformações de escala, tornando a fase única e crítica.

Para compreendermos o comportamento dessas flutuações, temos que compreender a forma com que as funções de correlação,  $G(r)$ , assumem. A função de correlação é definida como

$$G(r) = \langle \delta\phi(0)\delta\phi(r) \rangle = \langle \phi(0)\phi(r) \rangle - \langle \phi(0) \rangle \langle \phi(r) \rangle, \quad (3.27)$$

onde  $\langle . \rangle$  representa uma média estatística de uma quantidade,  $\phi$  é uma função qualquer definida na posição  $r$  e  $\delta\phi$  as flutuações de  $\phi$ . As teorias de campo

---

<sup>1</sup>Há muitas variações para esta palavra: branco, esbranquiçado, leitoso, turvo, creme, etc

médios prevêm que, se  $T \neq T_c$  existe um comprimento característico que determina a escala de decaimento de  $G(r)$  que, para longas distâncias, tem o seguinte comportamento

$$G(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}}, \quad (3.28)$$

onde  $\eta$  é um dos expoentes críticos e  $\xi$  é o comprimento de correlação responsável por medir o alcance das correlações entre as flutuações para longas distâncias ( $r \gg \xi$ ). Dessa forma, partículas situadas a uma distância  $r \gg \xi$  estarão descorrelacionadas.

Por outro lado, quando nos aproximamos da vizinhança do ponto crítico a função de correlação apresenta um comportamento característico onde  $r \ll \xi$  e então a função de correlação assume o valor

$$G(r) \sim e^{-r/\xi}, \quad (3.29)$$

o que permite definir o comprimento de correlação ou também chamado de escala natural,

$$\xi(T) \sim |T - T_c|^{-\nu}, \quad (3.30)$$

na vizinhança de  $T_c$ , onde  $\nu$  é um expoente crítico. E, finalmente, quando estamos em  $T = T_c$  a função correlação obedece a lei de potência bastante particular

$$G(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}, \quad (3.31)$$

que define o expoente crítico  $\eta$ , também chamado de expoente de dimensão anômala. Dizemos neste caso que, no ponto crítico, o decaimento se torna algébrico, o que significa que há uma ausência de escala.

Quando  $T \rightarrow T_c$  a correlação entre dois pontos diverge, vai haver um aumento nas correlações entre as flutuações e, por isso, não importam suas distâncias, eles estarão conectados. As flutuações dominam completamente o sistema e todas as

quantidades termodinâmicas dependem somente de  $\xi$ , forçando o sistema como um todo a ser uma fase única. Esta divergência no ponto crítico está intimamente associada com o conceito de invariância de escala. A invariância de escala é uma simetria do sistema crítico. Além disso, com esses resultados, podemos ver que fixando uma escala  $r$ , quanto  $T \rightarrow T_c$ , temos  $\xi \rightarrow \infty$  e então nos movemos para a esquerda do diagrama representado pela figura 3.2. Quando  $T = T_c$  a função de correlação torna-se uma lei de potência. Vemos também que longe da transição a função de correlação apresenta um decaimento exponencial [22]. Estes resultados foram introduzido pela primeira vez para explicar o fenômeno da opalescência crítica de fluidos simples em uma transição líquido-gás, propostas por *Ornstein* e *Zernike*, onde eles mostraram que o espalhamento de luz que ocorria na transição de fase devido às inhomogeneidades do sistema era resultado da divergência das correlações [23].

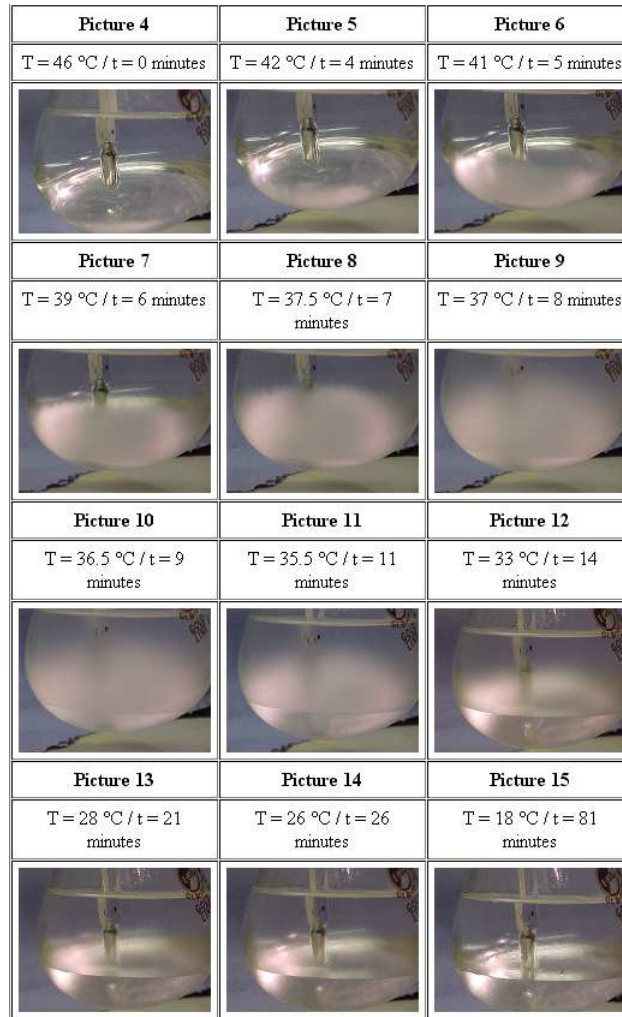


Figura 3.1: Ilustração do fenômeno da opalescência crítica: As fotos reproduzem uma mistura de hexano e metanol a uma temperatura acima de 42 graus Celsius e depois sendo resfriada. Com o passar do tempo o sistema atravessa o ponto crítico e é possível verificar o comportamento “leitoso” do sistema [21].

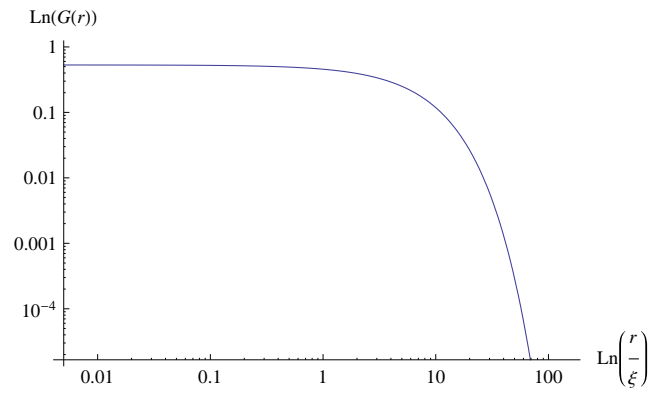


Figura 3.2: Gráfico do log da função de correlação versus log de  $r/\xi$ . Neste gráfico mostramos o decaimento exponencial característico longe do ponto crítico e um comportamento de lei de potência na vizinhança da transição.

## Capítulo 4

# QUEBRA ESPONTÂNEA DE SIMETRIA

Toda vez que fazemos uma transformação nas equações que descrevem algum sistema físico, e elas mostrarem-se invariantes frente a estas transformações, dizemos que há uma simetria. Há varias formas de se realizar estas operações, porém, existe um caso particular de simetria (uma invariância) que chamaremos de simetria escondida ou simetria quebrada. Aqui simetria escondida vai significar que, quando o sistema se encontra no seu estado fundamental (ou vácuo) ou um estado qualquer onde a energia livre do sistema é minimizada, o estado não respeita a simetria, ou seja, não é um invariante sob a simetria [24].

Para exemplificar este fenômeno vamos observar a figura 4.1. Quando o lápis se encontra inicialmente em pé, o sistema é completamente simétrico, ou seja, todas as direções ao seu redor são equivalentes. Porém, quando soltamos o lápis, ele cairá em uma determinada direção e lá permanecerá, ou seja, o sistema tem uma direção e se tornou mais estável de forma que ele atingiu o seu nível de menor energia. A simetria, que era completamente visível ao problema, desapareceu

com a queda desse lápis. Neste caso, dizemos que a simetria que existia antes está escondida por trás daquele lápis caído.

Mas, se existe uma simetria que não aparece no estado assumido pelo sistema, onde esta simetria está escondida? Como veremos a seguir, elas estarão escondidas, na linguagem da teoria de campo, em partículas de massa nula chamadas de Bosons de Nambu-Goldstone ou, na linguagem da matéria condensada, modos de Goldstone. Ou seja, a resposta a essa pergunta começa a ser respondida quando entendemos o teorema de Goldstone.

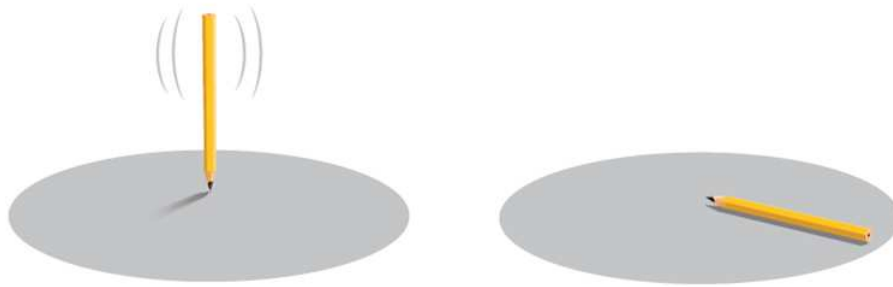


Figura 4.1: Ilustração do fenômeno da quebra espontânea de simetria: O lápis em pé é um sistema completamente simétrico. Porém, quando o lápis cai a simetria é perdida.[25]

Um exemplo bem ilustrativo foi formulado por Heisenberg(1928) onde ele mostrou que a hamiltoniana de um ferromagneto é um invariante rotacional. Porém, quando este material que, inicialmente, têm seus spins orientados aleatoriamente, como podemos ver na figura 4.2a, é exposto a um campo magnético externo, os spins irão se alinhar na direção do campo magnético. Quando este campo magnético for desligado verifica-se que ainda haverá magnetização remanente, que é incompatível com a invariância rotacional, figura 4.2b. Isto, em princípio, implica que mesmo que todas as equações que descrevem o sistema físico sejam invarian-

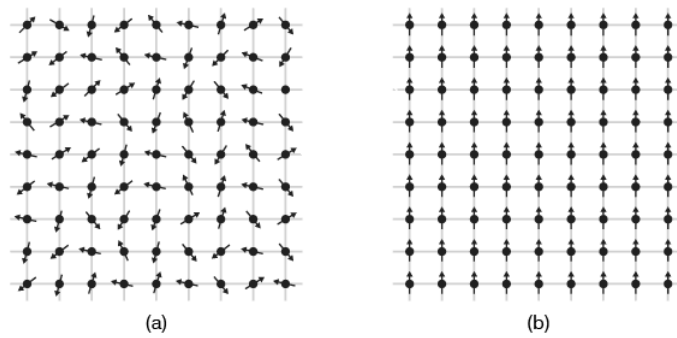


Figura 4.2: Ferromagnetos em um estado aleatoriamente orientado(a), e em um estado ordenado devido a presença de um campo magnético externo(b).

tes por rotações, alguma coisa aconteceu no sistema pois, mesmo na ausência do campo magnético externo, que quebraria explicitamente a invariância rotacional, o sistema físico ainda apresenta magnetização, ou seja, uma direção preferida. Em outras palavras, quando observamos este sistema não encontramos uma simetria rotacional mas, por trás disso, existe um sistema que é invariante rotacional.

Toda vez que ocorrer uma quebra de simetria contínua haverá flutuações coletivas com um pequeno número de onda ou grandes comprimentos de onda em torno da direção da simetria quebrada. O fato desse estado de energia ter uma simetria quebrada implica que o sistema apresenta certa rigidez, ou seja, uma direção foi escolhida, e portanto as flutuações coletivas na direção da simetria apresentarão baixas frequências [26]. Em cristais, a quebra de ordem translacional introduz uma rigidez à deformações por cisalhamento e conseqüentemente aparecerão fônons de baixa frequência. Em magnetos, a quebra de simetria rotacional conduz a uma rigidez magnética e a aparição de ondas de spin. Em cristais líquidos, a fase nemática quebra a simetria rotacional e introduz uma rigidez elástica orientacional e, conseqüentemente, flutuações cooperativas da orientação molecular irão se

comportam como ondas rotacionais como ilustramos na figura 4.3

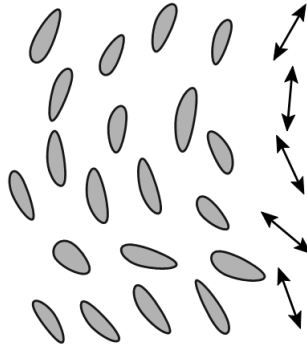


Figura 4.3: Cristais líquidos nemáticos e suas ondas rotacionais de baixa frequência.

Goldstone(1961) previu o fenômeno e no ano seguinte Goldstone, Salam e Weinberg(1962) provaram este teorema. O teorema diz que toda vez que uma simetria global contínua é espontaneamente quebrada, aparecem excitações coletivas de massa nula(Modos de Goldstone). Ou em outras palavras, toda vez que existir um estado fundamental que não tem as mesma simetria das equações de movimento, hamiltonianas, lagrangeanas e etc, vão aparecer equações de campo livres.

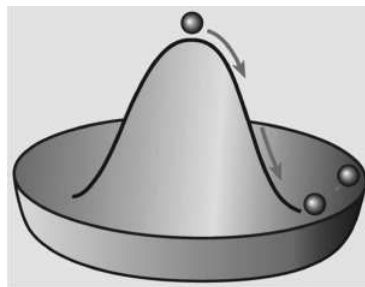


Figura 4.4: Forma do potencial do tipo “chapéu mexicano” que descreve um sistema com quebra de simetria contínua.

A figura 4.4 ilustra esta idéia de uma outra forma. Temos um potencial onde

o eixo vertical representa a energia potencial do sistema e os eixos horizontais têm duas variáveis dinâmicas a serem determinadas posteriormente. Como vemos na figura, o mínimo está na região mais baixa em um dos pontos que percorrem esta região deste potencial que é comumente chamando de chapéu mexicano. Além disso, podemos escolher qualquer ponto nesta região de mínimo uma vez que todos eles são equivalentes ou, em outras palavras, esta região os mínimos são degenerados. Uma vez escolhido um ponto neste mínimo do potencial, podemos tentar nos mover radialmente neste potencial mas, percebemos que deveremos aumentar a energia para que possamos nos mover. Porém, se o movimento for no sentido tangencial a este círculo, é possível realizar o movimento sem nenhum gasto energético adicional. Na teoria quântica de campos, quando temos excitações que requerem um aumento de energia potencial, implicará que essas excitações exigirão o acréscimo de uma massa. Ou seja, precisamos de uma certa energia para a produção delas. Porém, quanto temos excitações das variáveis dinâmicas que não requerem um aumento de energia potencial, não teremos aumento de massa do sistema.

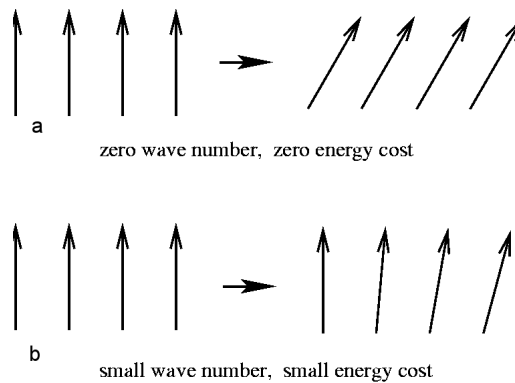


Figura 4.5: Ferromagneto com número de onda igual a zero e custo energético nulo (a) e ferromagneto com número de onda muito pequeno e pequeno custo energético(b)

Um exemplo de como os bosons de Nambu-Goldstone aparecem é verificado na figura 4.5a, onde a simetria de um material ferromagnético é a de rotação. Fazemos, então, uma rotação em cada um dos spins de maneira igual. Dessa forma, o custo energetico para mover o sistema como um todo é nulo. No próximo exemplo, figura 4.5b, fazemos pequenas rotações de tal forma que a cada vizinho aumentamos um pouco mais a rotação, ou seja, variações locais de rotação. Isto forma o que chamamos de ondas de spin, que pode se propagar por todo o material ferromagnético. O número de onda dessa onda de spin é muito pequeno de tal forma que requer uma pequena quantidade de energia para se propagar e produzir flutuações de comprimento de ondas muito grandes. Se todos os ângulos dos spins fossem iguais, no limite em que o número de onda vai a zero ( $k \rightarrow 0$ ), e portanto o comprimento de onda dessa onda de spin vai ao infinito ( $\lambda \rightarrow \infty$ ), teremos uma situação onde a energia necessária para propagar esse tipo de onda vai a zero. Conseqüentemente, a probabilidade dessas flutuações surgirem espontaneamente vai ao infinito quando o comprimento de onda é infinitamente longo e normalmente, espera-se que medidas de flutuação  $\langle |S(k)|^2 \rangle$  comporte-se como

$$\beta \langle |S(k)|^2 \rangle = \frac{M_0}{Rk^2} \quad (4.1)$$

quando  $k \rightarrow 0$ . Aqui,  $R$  é uma constante positiva e  $M_0$  uma constante de normalização.  $\beta \langle |S(k)|^2 \rangle$  é conhecida como a transformada de Fourier da função de correlação e, portanto, espera-se um comportamento infinitamente de longo alcance. Essas ondas de spins com comprimento de onda tendendo ao infinito são boson de Nambu-Goldstone. Assim, estamos recuperando a invariância rotacional na forma de uma onda de spins de comprimento de onda infinito com um custo zero de energia. Ou seja, isto é o mesmo que fazer uma transformação de simetria rotacional sem custo de energia. Portanto, conseguimos mostrar que os bosons de Nambu-Goldstone não massivos é o lugar onde a simetria rotacional é

escondida. Notemos que, na fase de simetria quebrada, as correlações mostradas não dependem de nenhuma escala de comprimento, portanto, o sistema é livre para assumir qualquer escala.

## 4.1 Quebra espontânea de simetria

### 4.1.1 Quebra de simetria discreta

Vamos agora formalizar o que descrevemos acima, até agora [27, 28], em particular, sobre quebras espontâneas de simetria globais. Um caso mais simples ocorre quando estudamos um campo escalar  $\phi$  de apenas uma componente descrito por uma densidade lagrangeana

$$L = \frac{1}{2}\partial^\mu\phi\partial_\mu\phi + \frac{1}{2}\mu^2\phi^2 - \frac{1}{4}\lambda^2\phi^4. \quad (4.2)$$

onde  $\lambda > 0$  é necessário para que a energia seja mínima. Além disso, a densidade hamiltoniana fica representada por

$$H = \frac{1}{2}(\partial_0\phi)^2 + \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + U(\phi) \quad (4.3)$$

onde

$$U(\phi) = -\frac{1}{2}\mu^2\phi^2 + \frac{1}{4}\lambda^2\phi^4. \quad (4.4)$$

Queremos encontrar um campo constante que minimiza o campo  $U(\phi)$ , logo queremos que

$$\frac{dU}{d\phi} = -\mu^2\phi + \lambda^2\phi^3 = 0 \quad (4.5)$$

e

$$\frac{d^2U}{d\phi^2} = -\mu^2 + 3\lambda^2\phi^2 > 0. \quad (4.6)$$

A partir dessas condições podemos identificar dois casos qualitativamente diferentes e basicamente, dependerão do sinal do coeficiente  $\mu^2$ . Como podemos ver na

figura (4.6), o potencial para  $\mu^2 > 0$  está representado na figura (4.6b) e, para  $\mu^2 < 0$  está representado na figura (4.6a). Para o caso (b), com  $\mu^2 > 0$ , temos o caso usual onde o valor esperado do campo no vácuo

$$\phi_v = 0. \quad (4.7)$$

Por outro lado, no caso (a), quando  $\mu^2 < 0$ , podemos observar que o campo  $\phi = 0$  não é um mínimo para estas condições, sendo, na verdade, atingido quando

$$\phi_v = \pm \frac{\mu}{\lambda} \quad (4.8)$$

que irá corresponder ao valor esperado do campo em um vácuo duplamente degenerado. Vemos aqui que o valor esperado no vácuo possui dois valores diferentes, conectados pela transformação  $\phi \rightarrow -\phi$ , como visto no figura 4.6a.

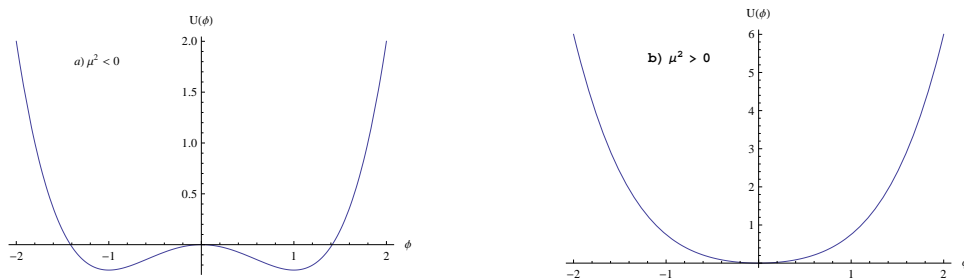


Figura 4.6: Potencial  $U(\phi)$  para diferentes sinais de  $\mu^2$ .

Quando o sistema escolhe um dos vácuos, a simetria  $\phi \rightarrow -\phi$  é espontaneamente quebrada. Dizemos, neste caso que houve uma quebra espontânea de simetria discreta. A diferença entre as duas situações ilustradas em 4.6a e 4.6b representam uma transição de fase onde  $\mu^2$  é o parâmetro de variação de um parâmetro de ordem. Para compreender este conceito de simetria quebrada, vamos escolher um dos vácuos, por exemplo, o valor

$$\phi_v = + \frac{\mu}{\lambda} \quad (4.9)$$

e passar para um campo  $\eta(x)$  que são flutuações em torno do vácuo e que satisfaz a transformação

$$\eta(x) = \phi(x) - \phi_v \quad (4.10)$$

de tal forma que, no final,

$$\eta_v = 0. \quad (4.11)$$

Substituindo a equação (4.10) na equação (4.2) nosso potencial em termos de  $\eta$  fica

$$U(\eta) = \frac{\eta^4 \lambda^2}{4} - \eta^3 \lambda \mu + \eta^2 \mu^2 - \frac{\mu^4}{4\lambda^2} \quad (4.12)$$

que conduz a lagrangeana em termos de  $\eta$

$$L = \frac{1}{2} \partial^\mu \eta \partial_\mu \eta - \eta^2 \mu^2 - \eta^3 \lambda \mu + \frac{\eta^4 \lambda^2}{4} + \frac{\mu^4}{4\lambda^2} \quad (4.13)$$

que, como podemos observar, não apresenta explicitamente uma simetria de reflexão; existe um termo  $\eta^3$  que quebra a simetria de paridade. Na verdade, a simetria está escondida na lagrangeana, ou seja, o vácuo não compartilha a simetria da lagrangeana. Com isso é interessante que façamos um estudo mais detalhado nesta região de simetria quebrada.

### 4.1.2 Quebra de simetria contínua

O problema começa a se tornar mais interessante ou, na verdade, mais importante, quando a simetria que é espontaneamente quebrada é tomada como contínua. Para ilustrarmos este fenômeno, vamos considerarmos uma densidade lagrangeana que descreve a interação entre dois campos,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , da seguinte forma

$$L = \frac{1}{2} (\partial^\mu \phi_1) (\partial_\mu \phi_1) + \frac{1}{2} (\partial^\mu \phi_2) (\partial_\mu \phi_2) - \frac{1}{2} \mu^2 (\phi_1^2 + \phi_2^2) - \frac{1}{4} \lambda^2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)^2. \quad (4.14)$$

Como uma lagrangeana é definida como

$$L = T - U \quad (4.15)$$

o potencial neste caso corresponde a

$$U(\phi_1, \phi_2) = -\frac{1}{2}\mu^2(\phi_1^2 + \phi_2^2) + \frac{1}{4}\lambda^2(\phi_1^2 + \phi_2^2)^2. \quad (4.16)$$

Se tomarmos esta lagrangeana invariante frente às transformações de um grupo de simetria de rotação no plano que contém  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , dada pelas transformações

$$\begin{pmatrix} \phi'_1 \\ \phi'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & +\cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

podemos encontrar o valor do vácuo de tal forma que satisfaça os seguintes mínimos

$$\frac{dU}{d\phi_1} = \phi_1 [(\phi_1^2 + \phi_2^2)\lambda^2 - \mu^2] = 0 \quad \frac{dU}{d\phi_2} = \phi_2 [(\phi_1^2 + \phi_2^2)\lambda^2 - \mu^2] = 0 \quad (4.17)$$

Como no caso discreto nós podemos identificar dois casos. Quando  $\mu^2 > 0$  o mínimo ocorre em

$$\phi_v = 0 \quad (4.18)$$

e dizemos então que o estado fundamental é simétrico, como podemos observar na figura 4.7a. Já no caso de  $\mu^2 < 0$  o mínimo ocorre em um plano de  $\phi$  que satisfaz a condição

$$\phi_{1_v}^2 + \phi_{2_v}^2 = \frac{\mu^2}{\lambda^2} = a^2. \quad (4.19)$$

Todos os pontos da circunferência de raio  $a$  encontram-se no estado de vácuo. Logo, nesta região, encontramos infinitos vácuos degenerados.

Como todos os pontos desta circunferência são equivalentes, faremos a expansão em torno do vácuo particular escolhendo os pontos em

$$\phi_{1_v} = \frac{\mu}{\lambda} \quad \phi_{2_v} = 0 \quad (4.20)$$

e, como anteriormente, introduziremos novos campos,  $\eta$  e  $\rho$  que serão flutuações ao redor deste vácuo.

$$\eta(x) = \phi_1 - \phi_{1_v} \quad \rho(x) = \phi_2 \quad (4.21)$$

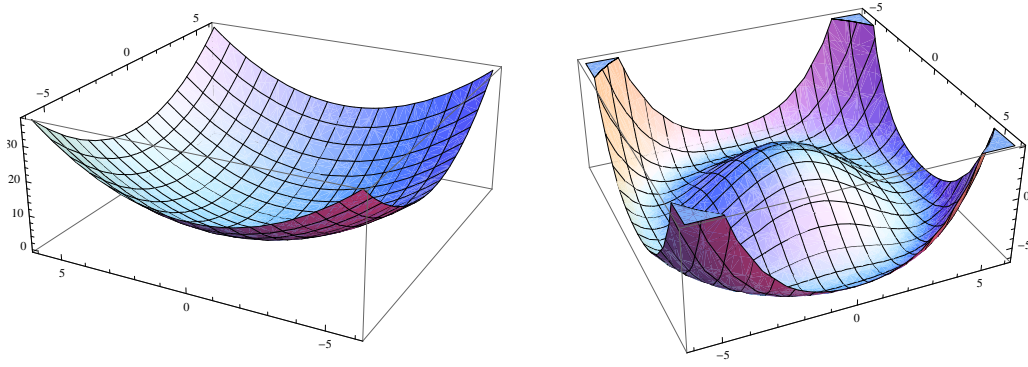


Figura 4.7: Potencial  $U(\phi_1, \phi_2)$  para diferentes sinais de  $\mu^2$ .

Substituindo no potencial 4.16, chegamos a seguinte expressão em termos das novas variáveis

$$U(\eta, \rho) = \eta^2 \mu^2 - \frac{\mu^4}{4\lambda^2} + \lambda\mu (-\eta^3 - \eta\rho^2) + \lambda^2 \left( \frac{\eta^4}{4} + \frac{\eta^2 \rho^2}{2} + \frac{\rho^4}{4} \right) \quad (4.22)$$

e portanto chegando a lagrangeana

$$L = \left[ \frac{1}{2}(\partial^\mu \eta)(\partial_\mu \eta) - \eta^2 \mu^2 \right] + \left[ \frac{1}{2}(\partial^\mu \rho)(\partial_\mu \rho) \right] + \lambda\mu (\eta^3 + \eta\rho^2) - \lambda^2 \left( \frac{\eta^4}{4} + \frac{\eta^2 \rho^2}{2} + \frac{\rho^4}{4} \right) + \frac{\mu^4}{4\lambda^2}. \quad (4.23)$$

Aqui verificamos duas propriedades: a primeira é que o primeiro termo da equação corresponde à equação de Klein-Gordon para uma partícula massiva. Já o segundo termo da equação mostra uma ausência do termo quadrático em  $\rho$ , ou em outras palavras, que o termo de massa está ausente e ele representa uma equação de campo livre. Isto não é um acidente. Este é um resultado do Teorema de Goldstone que prevê que no fenômenos de quebra espontânea de simetria em campos de simetria globalmente contínuas são sempre acompanhadas pela aparição de uma ou mais partículas sem massa, ou bósons de Nambu-Goldstone.

## 4.2 Flutuações em torno do vácuo

Um estudo importante é tratar das contribuições das flutuações para a lagrangeana com quebra de simetria contínua [29, 30]. Para isto, continuamos com o exemplo do potencial chapéu mexicano. Vamos considerar que as flutuações sejam pequenas e, portanto, podemos considerar somente termos de até segunda ordem em  $\eta$  que vão nos levar a uma aproximação gaussiana e conseqüentemente nos possibilitando ao cálculo das funções de correlação. Como podemos perceber, o termo de flutuação em  $\eta$ , em direção radial, apresenta o mesmo resultado da flutuação em uma componente. Neste caso a função de partição da equação de Klein-Gordon para as flutuações fica

$$Z[\eta] = \int D[\eta] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \eta \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \mu^2 \right] \eta \right\} \quad (4.24)$$

onde  $d$  representa a dimensão espacial de  $x$  e  $D$  representa a soma sobre todas as configurações do sistema. Usando as transformadas de Fourier

$$\eta(x) = \sum_k \eta(k) e^{ikx} \quad \eta(k) = \frac{1}{V} \int d^d x \eta(x) e^{-ikx} \quad (4.25)$$

obtemos,

$$Z[\eta] = \int D[\eta] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \sum_{k'} \eta(k') e^{ik'x} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \mu^2 \right] \sum_k \eta(k) e^{ikx} \right\} \quad (4.26)$$

e, após alguns cálculos, encontramos

$$Z[\eta] = \int D[\eta] \exp \left\{ -\frac{1}{2} [-k^2 - \mu^2] \sum_{k'} \sum_k \eta(k') \eta(k) \int e^{i(k+k')x} d^d x \right\} \quad (4.27)$$

Utilizando das propriedades integrais da delta de Dirac

$$\int \eta(k') \delta(k - k') dk' = \eta(k) \quad (4.28)$$

e, aplicando a propriedade de que  $\eta(-k) = \eta(k)^*$  onde  $k' = -k$ , temos

$$Z[\eta] = \int D[\eta] \exp \left\{ \frac{1}{2} [k^2 + \mu^2] \sum_{k'} \sum_k \eta(k') \eta(k) \delta(k - k') \right\}. \quad (4.29)$$

Logo

$$Z[\eta] = \int D[\eta] \prod_k \exp \left\{ \frac{1}{2} [k^2 + \mu^2] \eta(k) \eta(k)^* \right\}$$

onde a função de correlação no espaço de Fourier ficará definida como

$$G_\eta(k) = \langle \eta(k) \eta(k)^* \rangle = \frac{1}{[k^2 + \mu^2]} \quad (4.30)$$

ou, no espaço das posições em  $d = 3$ ,

$$G_\eta(x) = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{e^{-ikx}}{k^2 + \mu^2} = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-x/\xi_0}}{x} \quad (4.31)$$

onde  $\xi_0 = (1/\mu)^{1/2}$  e  $(x/\xi_0) \gg 1$ . Estes resultados ficam muito mais claros quando pensamos em fenômenos críticos. O comportamento exponencial decrescente de  $G_\eta(x)$  com a distância  $x$  é uma característica de flutuações usuais (não críticas), ou seja, flutuações longe do ponto crítico. Quando  $\mu \rightarrow 0$  temos  $\xi_0 = \infty$  que é equivalente à teoria de Landau quando  $\xi_0$  é uma quantidade que depende da temperatura e que vai de um valor finito para um valor infinito, ou seja,

$$G_\eta(x) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{x} \quad (4.32)$$

e assim o comportamento de  $G_\eta(x)$  muda de uma exponencial decrescente para lei de potência. Isto é a indicação do surgimento das flutuações críticas. A função  $G_\eta(x)$  na forma encontrada é análogo ao resultado encontrado pela teoria da opalescência crítica por Orstein e Zernicke.

Porém, as flutuações em  $\rho$ , ou seja, as flutuações transversais, a diferença é nítida, uma vez que não há termo proporcional a  $\mu^2 \rho^2$ . Este é o caso onde temos as integrais chamadas gaussianas onde as flutuações são descritas por campos livres.

Assim, temos

$$Z[\rho] = \int D[\rho] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \rho \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \rho \right\} \quad (4.33)$$

onde fazemos uma substituição dos campos por funções transformadas de Fourier

$$\rho(x) = \sum_k \rho(k) e^{ikx} \quad \rho(k) = \frac{1}{V} \int d^d x \rho(x) e^{-ikx} \quad (4.34)$$

ou seja,

$$Z[\rho] = \int D[\rho] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \sum_{k'} \rho(k') e^{ik'x} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \sum_k \rho(k) e^{ikx} \right\}. \quad (4.35)$$

Após alguns cálculos simples encontramos

$$Z[\rho] = \int D[\rho] \exp \left\{ \frac{k^2}{2} \sum_{k'} \sum_k \rho(k') \rho(k) \int e^{i(k+k')x} d^d x \right\} \quad (4.36)$$

Novamente, utilizando das propriedades integrais da delta de Dirac

$$\int \rho(k') \delta(k - k') dk' = \rho(k) \quad (4.37)$$

e aplicando a propriedade de que  $\rho(-k) = \rho(k)^*$  onde  $k' = -k$ , temos agora

$$Z[\rho] = \int D[\rho] \exp \left\{ \frac{k^2}{2} \sum_{k'} \sum_k \eta(k') \rho(k) \delta(k - k') \right\}, \quad (4.38)$$

que pode ser expressa como

$$Z[\rho] = \int D[\rho] \prod_k \exp \left\{ \frac{k^2}{2} \rho(k) \rho(k)^* \right\} \quad (4.39)$$

onde a função de correlação no espaço de Fourier é definida como

$$G_\rho(k) = \langle \rho(k) \rho(k)^* \rangle = \frac{1}{k^2} \quad (4.40)$$

ou, no espaço das posições em  $d = 3$

$$G_\rho(k) = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{e^{-ikx}}{k^2} = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{x}. \quad (4.41)$$

Aqui nos deparamos com o fato de que  $G_\rho$  é singular quando  $k \rightarrow 0$  para todo valor de  $\mu^2 < 0$ , ou seja, para toda a fase de simetria quebrada e não apenas em um ponto. Além disso, com respeito ao comportamento a longas distâncias, na fase de simetria quebrada, somente os modos em  $\rho$  são termodinamicamente relevantes. Na física dos fenômenos críticos, a componente em  $\eta$  embora crucial quando

estamos próximos ao ponto crítico, não é uma variável termodinâmica na fase ordenada [31]. Logo, as correlações tendem ao infinito quando  $k \rightarrow 0$ , e, portanto, os modos em  $\eta(0)$  sempre aparecem nos estados quebrados espontaneamente, ou seja, as correlações transversais apresentam intervalo infinito  $\xi_\rho = (1/\mu)^{1/2} = \infty$ , que também é chamada de comportamento de longo alcance.

Em teoria quântica de campos o resultado que mostramos é consequência de fenômenos de quebra espontânea de simetria onde surgem campos sem massa, também conhecidos como Bosons de Goldstone (no nosso caso, modos de Goldstone). Essas flutuações sem massa ocorrem em sistemas onde a hamiltoniana efetiva possui uma simetria contínua global no espaço das componentes do parâmetro de ordem. Nota-se uma diferença marcante com relação às flutuações de Goldstone em  $\eta$ , onde as flutuações críticas sem massa aparecem apenas quando  $\mu \rightarrow 0$ , isto é, quando  $T \rightarrow T_c$ .

### 4.3 Aplicação: Quebra de simetria contínua no ferromagnetismo

Para compreendermos os resultados que acabamos de encontrar vamos aplicá-los aos fenômenos de transições de fase[32, 33] e encontrar o comportamento das flutuações de algum observável termodinâmico que, no nosso caso, será a susceptibilidade magnética. A justificativa é simples: A susceptibilidade está relacionada com a função de correlação e esta, por sua vez, mede o comportamento das flutuações.

Como vimos, em capítulos anteriores, uma importante propriedade das transições contínuas é a divergência na temperatura crítica  $T_c$  da escala de comprimento do sistema, tornando o sistema com uma única fase. Por isso, espera-se

que o sistema apresente uma invariância de escala. Além disso, estes fenômenos são acompanhadas pela divergência do tamanho das flutuações térmicas. Como consequência, muitos observáveis termodinâmicos tem, próximos a temperatura crítica, um comportamento de lei de potência na diferença da temperatura, ou seja, comporta-se como

$$|T - T_c|^p \quad (4.42)$$

onde  $p$  é um expoente crítico que está associado ao observável. Com isto, precisamos separar, as variáveis de flutuação térmicas próximas ao ponto crítico que possam ser escritas como um campo N-dimensional

$$\phi(\mathbf{x}) = (\phi_1(\mathbf{x}), \dots, \phi_N(\mathbf{x})) \quad (4.43)$$

onde este campo será definido como a generalização do parâmetro de ordem dependente do espaço. A energia desse campo será definida por uma hamiltoniana  $H = H[\phi(\mathbf{x})]$  e o valor esperado térmico do campo é definido por

$$\Phi(\mathbf{x}) = \langle \phi(x) \rangle \quad (4.44)$$

de tal forma que ele assume um valor diferente de zero abaixo da temperatura de transição, e um valor nulo acima da temperatura da transição. O estado de temperatura mais alta, onde o valor esperado é nulo, é chamado de estado desordenado. Para baixas temperaturas, onde o valor esperado é não nulo, o estado é chamado de ordenado. Para compreendermos em detalhe os resultados que encontramos na seção acima usaremos a transição ferromagnética, que é um modelo já padronizado na literatura para estudar os fenômenos de transição. Nesta transição, uma fase paramagnética em altas temperaturas, transforma-se, na temperatura de Curie  $T_c$ , em uma fase ferromagnética ordenada.

Materiais ferromagnéticos, como o *Fe*, *Co* e *Ni*, possuem momentos de dipolo magnéticos que tenderão a se alinhar paralelamente uns aos outros a fim de mi-

nimizar a energia de troca dos elétrons. Assim, os momentos magnéticos locais podem ser descritos por um campo de três componentes ( $d=3$ )

$$\phi(\mathbf{x}) = (\phi_1(\mathbf{x}), \phi_2(\mathbf{x}), \phi_3(\mathbf{x})). \quad (4.45)$$

Quando estamos à temperatura zero, o alinhamento irá forçar o sistema a se tornar globalmente ordenado. Assim o valor esperado térmico do campo é não nulo e o sistema exibirá uma magnetização espontânea  $\phi(\mathbf{x}) \equiv \vec{m}(\mathbf{x})$  que servirá como o parâmetro de ordem. Além disso,  $\vec{m}(\mathbf{x})$  é um vetor que pode apontar para qualquer direção no espaço tridimensional, ou seja, a direção é completamente arbitrária, sua direção dependerá de fatores externos como um campo externo ou tratamentos de superfícies da amostra estudada.

Quando a temperatura é aumentada, a magnetização espontânea começa a diminuir devido aos efeitos de desordem das flutuações térmicas. Quando ele se aproxima da temperatura de Curie  $T_c$ , a magnetização espontânea tenderá a zero continuamente de acordo com a lei de potência

$$|\mathbf{m}| = |T - T_c|^\beta \quad (4.46)$$

e acima da temperatura de Curie ele é identicamente zero e o sistema está na sua fase desordenada. Do ponto de vista da simetria, a existência de uma magnetização espontânea abaixo de  $T_c$  é resultado de uma quebra espontânea de simetria rotacional.

Os experimentos de medidas de espalhamento de luz são úteis para medir o comportamento das flutuações. Nestes casos, o espalhamento é causado pela densidade de magnetização onde podemos utilizar a hamiltoniana de Ginzburg Landau para medir estas intensidades.

Em um sistema ferromagnético, a probabilidade de se encontrar uma configura-

ração particular, na vizinhança de um ponto crítico, é dado por

$$P[\vec{m}(\mathbf{x})] \propto \exp \left[ -\beta \int d^d \mathbf{x} \left[ \frac{K}{2} (\nabla m)^2 + \frac{t^2}{2} m^2 + um^4 - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m} \right] \right] \quad (4.47)$$

onde  $\beta = 1/K_B T$ ,  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\vec{m}$  é o vetor magnetização, e  $t$ ,  $u$  e  $K$  são coeficientes de Landau onde, em particular,  $u = 0$  e  $u > 0$  serão necessários para estudar o ponto crítico. Neste sistema de magnetos, deverá existir uma configuração mais provável ao longo da qual os magnetos irão se alinhar e, portanto, é conveniente definir a magnetização como

$$\vec{m}(\mathbf{x}) = \bar{m} \hat{e}_l \quad (4.48)$$

onde  $\hat{e}_l$  é um vetor unitário, e  $l$  representará a direção longitudinal do ordenamento do sistema e  $\bar{m}$  é a magnitude de orientação. Com isto, a configuração mais provável é encontrada quando minimizamos a energia livre do ponto de sela

$$\frac{\partial \Psi}{\partial m_{\bar{m}}} = \bar{m}(t + 2u\bar{m}^2) = 0 \quad (4.49)$$

e que nos leva as seguintes soluções

$$\bar{m} = \begin{cases} 0 & \text{se } t \geq 0 \\ \left(\frac{-t}{2u}\right)^{1/2} & \text{se } t < 0 \end{cases}$$

Na prática, o que realmente queremos, é estudar o comportamento das flutuações ao redor da configuração de equilíbrio. Podemos fazer isto escrevendo a magnetização como

$$\vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_l(\mathbf{x}))\hat{e}_l + \sum_{\alpha=2}^n \phi_t^\alpha(\mathbf{x})\hat{e}_\alpha \quad (4.50)$$

onde  $\hat{e}_l$  e  $\hat{e}_\alpha$  formam a base ortonormal de um conjunto de  $n$  vetores e  $\phi_l$  e  $\phi_t$  referem-se às flutuações longitudinais e transversais, respectivamente. Dessa forma podemos escrever a hamiltoniana  $\beta H$  como função de parametros de flutuação. Como  $\bar{m}\hat{e}_l$  é um mínimo, não haverá termos lineares na expansão de  $\beta H$  em

termos de  $\phi$ . Com isto iremos expandir as contribuições de cada fator da energia livre até a ordem quadrática, ou seja

$$\begin{aligned}
(\nabla \bar{m})^2 &= (\nabla \phi_l)^2 + \sum_{\alpha=2}^n (\nabla \phi_t^\alpha)^2 \\
(m)^2 &= \bar{m}^2 + 2\bar{m}\phi_l + \phi_t^2 + \phi_l^2 \\
(m)^4 &= \bar{m}^4 + 4\bar{m}^3\phi_l + 6\bar{m}^2\phi_l^2 + 2\bar{m}^2\phi_t^2
\end{aligned} \tag{4.51}$$

onde, por conveniência, foi trocada a notação que representa a média  $\langle a \rangle$  pela representação  $\bar{a}$ . A expansão de  $\beta H$  será dada por

$$\begin{aligned}
\beta H = -\ln P &= V \left( \frac{t}{2} \bar{m}^2 + u \bar{m}^4 \right) + \int d^d \mathbf{x} \left[ \frac{K}{2} (\nabla \phi_l)^2 + \frac{\phi_t^2}{2} (t + 12u \bar{m}^2) \right] \\
&+ \int d^d \mathbf{x} \left[ \frac{K}{2} (\nabla \phi_t^\alpha)^2 + \frac{\phi_t^2}{2} (t + 4u \bar{m}^2) \right]
\end{aligned} \tag{4.52}$$

onde os comprimentos de correlação inversa são

$$\xi_l^{-2} = \frac{t + 12u \bar{m}^2}{K} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_l^2 \bar{m}} = \begin{cases} \frac{t}{K} & \text{se } t \geq 0 \\ \frac{-2t}{K} & \text{se } t < 0 \end{cases}$$

e

$$\xi_t^{-2} = \frac{t + 4u \bar{m}^2}{K} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_t^2 \bar{m}} = \begin{cases} \frac{t}{K} & \text{se } t \geq 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases}$$

Como vemos no resultado acima, para  $t > 0$  não há nenhuma diferença entre as componentes transversais e longitudinais. Mas, para o sistema ordenado, onde  $t < 0$  não haverá forças de restauração para as flutuações transversais. Isto corresponde aos modos de Goldstone e ocorre devido a simetria rotacional da fase ordenada.

Para compreendermos as implicações desses resultados devemos calcular as funções de correlação transversais e longitudinais. Para isso, devemos levar uma aproximação harmônica de  $\beta H$  onde se produz uma soma de hamiltonianas de

diferentes componentes de flutuações  $\phi_t$  e  $\phi_t^\alpha$  onde estas quantidades são independentes de cada uma, ou seja,

$$\langle \phi_l \phi_t^\alpha \rangle = 0 \quad \langle \phi_t^\gamma \phi_t^\alpha \rangle = 0 \quad (4.53)$$

para  $\gamma \neq \alpha$ . Para determinar as funções de correlação transversais e longitudinais, devemos expressar a energia livre em termos dos modos de Fourier, ou seja

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \phi(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}. \quad (4.54)$$

Assim, a probabilidade de encontrarmos as flutuações em uma configuração particular é dada por

$$P(\phi_l, \phi_t^\alpha) \propto \prod_{\mathbf{q}, \alpha} \exp \left[ -\frac{K}{2} (q^2 + \xi_l^{-2}) |\phi_{l,\mathbf{q}}|^2 \right] \cdot \exp \left[ -\frac{K}{2} (q^2 + \xi_{t,\alpha}^{-2}) |\phi_{t,\mathbf{q}}|^2 \right] \quad (4.55)$$

Utilizando o fato de que  $P = \exp[-\beta H]$ , nós podemos agora identificar a energia do sistema. Como estamos no equilíbrio termodinâmico e  $T \neq 0$  qualquer sistema sofre flutuações da energia da ordem de  $1/2(k_B T)$  por cada grau de liberdade. Assim podemos utilizar o princípio da equipartição da energia para mostrar que a função de correlação longitudinal comporta-se como

$$G_l(q) = \langle |\phi_l(q)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K(q^2 + \xi_l^{-2})} \quad (4.56)$$

e a função de correlação transversal

$$G_t(q) = \langle |\phi_t(q)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K(q^2 + \xi_t^{-2})} \quad (4.57)$$

Aqui, o mesmo estudo será feito com os resultados obtidos com o comprimento de correlação. Para  $T > 0$  as funções de correlação transversais e longitudinais apresentam o mesmo comportamento. Porém, para  $T < 0$ , como o comprimento de correlação transversal é zero, a função de correlação transversal apresenta um comportamento característico

$$\langle |\phi_t(q)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K q^2} \quad (4.58)$$

onde no caso particular quando  $q \rightarrow 0$  temos um polo e este polo é um modo de Goldstone. Como vimos, quando o sistema quebra a simetria ele escolhe um vácuo. Isso irá corresponder a um sistema de magnetos que poderão somente apresentar flutuações coletivas de comprimentos de onda extremamente longos ou números de onda extremamente pequenos para que o custo energético seja nulo. Com isto, como podemos ver pela equação, para todo  $T < 0$ , quando  $q \rightarrow 0$  temos um sistema infinitamente correlacionado na fase toda uma vez que a equação 4.58 obedece uma lei de potência e como tal é susceptível a invariância de escala, fenômeno este que era de nosso conhecimento apenas em um ponto crítico, mas agora ele é definido na fase toda. Além disso, podemos calcular a parte longitudinal e transversal da função de correlação no espaço das posições.

Próximo ao ponto crítico, o comprimento de correlação longitudinal comporta-se como

$$\xi_l = \begin{cases} \frac{(t)^{1/2}}{\sqrt{K}} & \text{se } t \geq 0 \\ \frac{(-2t)^{1/2}}{\sqrt{K}} & \text{se } t < 0 \end{cases}$$

de forma que as singularidades podem ser escritas como  $\xi_{\pm} \approx \xi_0 |t|^{-\nu}$  onde  $t = |T - T_c|$  e  $\nu_{\pm} = 1/2$  é um expoente crítico universal e  $\xi_0 = 1/\sqrt{K}$ . O comprimento de correlação transversal é igual ao longitudinal para  $t > 0$  porém é infinita para todo  $t < 0$ . Ainda para  $t < 0$ , na criticalidade, sabemos que a correlação decai como  $1/x^{d-2}$ .

Podemos integrar a função de correlação e encontrar a susceptibilidade de *bulk*. A divergência da susceptibilidade longitudinal é obtida da forma

$$\chi_l \propto \int d^d \mathbf{x} G_l(\mathbf{x}) \propto \int_0^{\xi_l} \frac{d^d x}{x^{d-2}} \propto \xi_l^2 \approx A_{\pm} t^{-1} \quad (4.59)$$

onde  $d = 3$  e o comportamento crítico é encontrado. Já para  $T < 0$  não haverá um limite superior para as correlações transversais. Isto é,

$$\chi_t \propto \int d^d \mathbf{x} G_t(\mathbf{x}) \propto \int_0^L \frac{d^d x}{x^{d-2}} \propto L^2 \quad (4.60)$$

a susceptibilidade pode ser relacionada ao tamanho do sistema.

Portanto, vimos neste capítulo uma aplicação direta do fenômeno de quebra espontânea de simetria e as suas implicações. Como podemos observar, na fase de simetria quebrada a teoria prevê que a correlação é uma função com decaimento algébrico, ou seja, uma lei de potência que não contém nenhuma escala de comprimento; isto implica que as propriedades de larga escala do sistema são livres para qualquer tamanho no comprimento de escala. Esta é a chamada propriedade crítica. As propriedades críticas são independentes da natureza microscópica do sistema. Eles são propriedades universais e independentes da estrutura de rede ou composições atômicas. A diferença aqui é que este comportamento não é resultado de um comportamento no ponto crítico, e nem em suas vizinhanças, mas acontece em toda a fase. Esta é a conclusão importante de nosso tratamento.

# Capítulo 5

## GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO GAUSSIANO

Na linguagem do grupo de renormalização o estado físico de um sistema, em uma determinada temperatura, pode ser representada por um ponto em um espaço arbitrário de parâmetros que definem este dado sistema. Isto pode ser representado por um vetor  $\mu$  definido como

$$\mu = \{r, u, v, h, \dots, K_n, \dots\} \quad (5.1)$$

onde os coeficientes  $r, u, v, h$  e  $K_n$  são parâmetros que definem as equações que descrevem um determinado estado físico. Quando aplicamos transformações do grupo de renormalização, também chamado de fluxos do grupo de renormalização, é possível mapear o ponto  $\mu$  em um outro ponto  $\mu'$ , no espaço dos parâmetros

$$\mu' = \{r', u', v', h', \dots, K'_n, \dots\} \quad (5.2)$$

de tal forma que o mapeamento satisfaz a relação

$$\mu' = R_b \mu. \quad (5.3)$$

onde  $b > 1$  é o fator de reescala espacial, responsável por reduzir o número de graus de liberdade do sistema integrando as flutuações do sistema com comprimento de onda  $\lambda$  que estão no intervalo  $a \leq \lambda \leq ba$ . Como o comportamento crítico é dominado por flutuações que apresentam invariância de escala na região definida pelo comprimento de correlação, Kadanoff sugeriu um procedimento para eliminar gradualmente graus de liberdade correlacionados em escalas de comprimento  $x \ll \xi$  até torná-las simples e descorrelacionadas. Sob as transformações, teremos processos de reescala espaciais onde  $x' = x/b$  e conseqüentemente, o comprimento de correlação também é reescalado como  $\xi' = \xi/b$ . A estratégia do cálculo consiste na iteração de  $R_b$  por muitas vezes e analisar as conseqüências disto. Uma das propriedades das transformações do grupo de renormalização são as transitividades

$$R_{b_1} R_{b_2} = R_{b_1 b_2} \quad (5.4)$$

Ou seja, transformações sucessivas com os fatores de reescala  $b_1$  e  $b_2$  deverão ter o mesmo efeito de uma transformação com um fator de reescala  $b_1 \times b_2$ . Esta propriedade é importante e será utilizada mais a frente.

Da mesma forma, podemos representar o mapeamento operacional no espaço dos parâmetros de uma hamiltoniana,

$$H_{n+1} = R_b H_n, \quad (5.5)$$

onde cada hamiltoniana depende somente do resultado precedente ao cálculo iterativo. Em particular, podemos ter sucessivas hamiltonianas que serão sempre iguais no processo iterativo. Quando isto acontece dizemos que alcançamos um

ponto fixo, portanto,

$$H_{n+1} = R_b H_n = H_n = H^*. \quad (5.6)$$

O resultado da iteração e conseqüentemente, o mapeamento do espaço dos parâmetros, podem levar o sistema a regiões de pontos fixos onde a reescala do comprimento de correlação torna-se  $\xi' = \xi'/b$ . Há vários tipos de pontos fixos: os atrativos, os repulsivos e aqueles que são resultado da mistura de pontos fixos como podemos observar na figura 5.1.

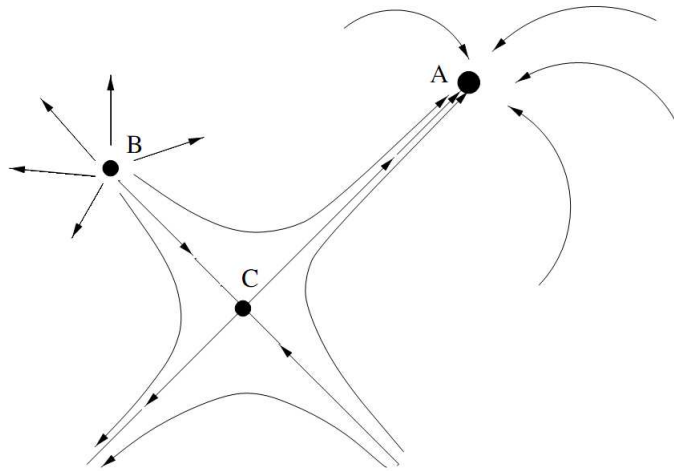


Figura 5.1: Tipos de pontos fixos: A: atrativo, B: repulsivo e C: misturado.

Em particular, quando a renormalização alcança um ponto fixo, temos a situação onde

$$\mu' = \mu = \mu^*, \quad (5.7)$$

e dessa forma nós podemos linearizar as transformações ao redor deste ponto fixo considerando que eles sejam variações infinitesimais, ou seja,

$$\mu = \mu^* + \delta\mu, \quad (5.8)$$

$$\mu' = \mu^* + \delta\mu', \quad (5.9)$$

Fazemos agora uma expansão de Taylor nas transformações ao redor do ponto fixo. Assim,

$$\delta\mu' = A_b(\mu^*)\delta\mu, \quad (5.10)$$

onde a matriz  $A_b(\mu^*)$  é dada por

$$A_b(\mu^*) \equiv \left[ \frac{dR_b}{d\mu} \right]_{\mu^*}. \quad (5.11)$$

Além disso, a matriz deverá satisfazer uma equação do tipo

$$A_b(\mu^*)\mathbf{X}_i = \lambda_i\mathbf{X}_i \quad (5.12)$$

onde  $\mathbf{X}_i$  são os autovetores e  $\lambda_i$  os autovalores da matriz  $A_b(\mu^*)$ . Transformações sucessivas com os fatores de escala  $b_1$  e  $b_2$  devem se comportar de forma equivalente às transformações  $b_1 \times b_2$ . Esta propriedade foi observada acima e implica em

$$A_{b_1}(\mu^*)A_{b_2}(\mu^*) = A_{b_1b_2}(\mu^*), \quad (5.13)$$

e dessa maneira, quando o sistema está se movendo infinitesimalmente próximo ao ponto fixo, a trajetória é especificada completamente pelos autovetores e autovalores de  $A_b$  e isto permitirá calcular os expoentes críticos e estabelecer relações entre eles. Como primeiro passo para se chegar a estes resultados é importante mostrar que os autovalores devem satisfazer a seguinte equação:

$$\lambda_i(b_1)\lambda_i(b_2) = \lambda_i(b_1b_2). \quad (5.14)$$

Se aplicarmos a equação de autovalores, nós temos

$$A_{b_1b_2}\mathbf{X}_i = \lambda_i(b_1b_2)\mathbf{X}_i, \quad (5.15)$$

para a transformação com parametro de escala  $b = b_1b_2$ . E se, a transformação

for primeiro  $b = b_2$  e depois  $b = b_1$ , obtemos

$$A_{b_1} [A_{b_2} \mathbf{X}_i] = A_{b_1} [\lambda_i(b_2) \mathbf{X}_i], \quad (5.16)$$

$$= \lambda_i(b_2) A_{b_1} \mathbf{X}_i, \quad (5.17)$$

$$= \lambda_i(b_2) \lambda_i(b_1) \mathbf{X}_i. \quad (5.18)$$

E dessa forma, os autovalores da matriz de transformação devem tomar a seguinte forma

$$\lambda_i(b) = b^{y_i}, \quad (5.19)$$

onde  $y_i$  é conhecido como indice crítico. Qualquer desvio da hamiltoniana do valor do ponto fixo pode ser expandido em termos de autovetores  $\mathbf{X}_i$  de  $A_b(\mu^*)$ , ou seja,

$$\delta\mu = \sum_i g_i \mathbf{X}_i, \quad (5.20)$$

para pequenos valores de  $|\delta\mu| = |\mu - \mu^*|$ . Em outras palavras  $\mathbf{X}_i$  são os vetores base para deslocamentos infinitesimais no espaço dos parâmetros e os coeficientes  $g_i$ , também chamados de campos de escala, são as componentes do vetor  $\delta\mu$ . Para avaliar o efeito das tranformações do grupo de renormalização, devemos expandir também

$$\delta\mu' = \sum_i g'_i \mathbf{X}_i, \quad (5.21)$$

e, quando operamos as tranformações do grupo de renormalização temos,

$$\delta\mu' = \sum_i R_b g'_i \mathbf{X}_i, \quad (5.22)$$

$$= \sum_i g_i R_b \mathbf{X}_i, \quad (5.23)$$

$$= \sum_i g_i \lambda_i \mathbf{X}_i, \quad (5.24)$$

$$= \sum_i g_i b^{y_i} \mathbf{X}_i. \quad (5.25)$$

Logo, temos o comportamento do campos de escala sob tranformações do grupo de renormalização:

$$g'_i = b^{y_i} g_i. \quad (5.26)$$

Distinguimos três casos:

$y_i > 0$ :  $g_i$  aumentará sob as transformações da renormalização e o sistema irá se mover para fora do ponto fixo. Dizemos que  $g_i$  é uma variável relevante.

$y_i < 0$ :  $g_i$  diminuirá sob as transformações da renormalização e o sistema irá se mover em direção ao ponto fixo. Dizemos que  $g_i$  é uma variável irrelevante.

$y_i = 0$ :  $g_i$  é uma variável marginal. Implica que em ordem linear o campo correspondente não muda o fluxo do grupo de renormalização.

Com isso, como a função de partição se mantém invariante sob renormalização, ou seja

$$Z(H') = Z(H), \quad (5.27)$$

, a energia livre  $F$  também será invariante. Dessa forma, expressamos a invariância da energia livre como

$$f(H')d^d x' = f(H)d^d x \quad (5.28)$$

ou,

$$f(H')b^{-d}d^d x = f(H)d^d x, \quad (5.29)$$

então,

$$f(H) = b^{-d}f(H'). \quad (5.30)$$

Ao invés de trabalhar com as hamiltonianas, nós podemos trabalhar de maneira equivalente com o conjunto de constantes de acoplamentos  $\mu$  e  $\mu'$  que parametrizam as hamiltonianas e escrever

$$f(\mu) = b^{-d}f(\mu'), \quad (5.31)$$

de forma que, perto do ponto fixo, temos,

$$f(g_1, g_1, g_1, \dots) = b^{-d} f(b^{y_1} g_1, b^{y_2} g_2, b^{y_3} g_3, \dots). \quad (5.32)$$

Isto funciona para valores arbitrários de fator de escala espacial  $b$ , após repetidas iterações da renormalização. Esta é a definição da função homogênea generalizada.

## 5.1 Hamiltoniana Crítica Gaussiana

Vamos analisar agora as condições de criticalidade das integrais gaussianas. Nosso ponto de partida é uma função de partição com perturbação até  $\phi^4$  onde inicialmente é necessário uma análise dimensional [34, 35]. Para isto, vamos começar definindo a função de partição na forma funcional

$$Z[\eta] = \int D[\eta] e^{-\beta L} \quad (5.33)$$

onde

$$L = \int d^d \mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \gamma (\nabla \eta)^2 + at \eta^2 + \frac{1}{2} b \eta^4 + \dots - h \eta \right\}. \quad (5.34)$$

Além disso, é conveniente fazer uma re-escala do parâmetro de ordem  $\eta$  de tal forma que o termo de  $(\nabla \eta)^2$  seja 1/2. Com isto temos os seguintes parâmetros

$$\phi \equiv (\beta \gamma)^{1/2} \eta \quad \frac{r}{2} \equiv \frac{1}{2} \bar{a} t \quad \frac{u}{4} \equiv \frac{1}{2} \frac{b}{\beta \gamma^2} \quad (5.35)$$

Assim, podemos identificar a hamiltoniana efetiva

$$H_{eff}[\phi] \equiv \beta L = \int d^d \mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{1}{2} r \phi^2 + \frac{1}{4} u \phi^4 + \dots - h \phi \right\} \quad (5.36)$$

onde é necessário identificar as dimensões de todos os parâmetros que compõem a hamiltoniana efetiva uma vez que estas quantidades são argumentos de uma exponencial e, portanto, não devem apresentar nenhum tipo de dependência dimensional. Assim, como  $H_{eff}$  é adimensional então

$$[H_{eff}] = 1 \quad (5.37)$$

onde estaremos usando a notação  $[\dots]$  para representar a dimensão da quantidade em questão. Dessa forma, somos capazes de encontrar as dimensões de vários parâmetros. A dimensão de  $\phi$  pode ser calculada se fizermos

$$\left[ \int d^d \mathbf{x} (\nabla \phi)^2 \right] = 1 \Rightarrow l^d \cdot l^{-2} \cdot [\phi]^2 = 1 \quad (5.38)$$

portanto

$$[\phi] = l^{\frac{2-d}{2}} \quad (5.39)$$

onde  $l$  tem dimensão de comprimento. Da mesma forma, podemos encontrar a dimensões de  $[r]$ ,  $[u]$  e  $[h]$ ,

$$\left[ \int d^d \mathbf{x} r \phi^2 \right] = \left[ \int d^d \mathbf{r} u \phi^4 \right] = \left[ \int d^d \mathbf{x} h \phi \right] = 1 \quad (5.40)$$

e portanto, respectivamente, temos

$$[r] = l^{-2} \quad [u] = l^{d-4} \quad [h] = l^{-\frac{(d+2)}{2}} \quad (5.41)$$

Agora, podemos escrever a função de partição como uma integral funcional do tipo gaussiana mais as devidas modificações que nós trataremos como teoria de perturbações. Assim, temos as seguintes variáveis adimensionais

$$\varphi \equiv \frac{\phi}{l^{1-d/2}} \quad x \equiv \frac{\mathbf{r}}{l} \quad \bar{u} \equiv \frac{u}{l^{d-4}} \quad \bar{r} \equiv \frac{r}{l^{-2}} \quad \bar{h} \equiv \frac{h}{l^{-\frac{(d+2)}{2}}} \quad (5.42)$$

Na aproximação de Landau, é de conhecimento que  $r \propto (T - T_c)$  e agora, como a aproximação gaussiana temos que  $r \propto 1/\xi(T)^2$ , ou seja, proporcional ao comprimento de correlação  $\xi$ . Como, na criticalidade, somente a escala de comprimento  $\xi$  é importante, é interessante reescrever novamente nossos parâmetros adimensionais em função de uma unidade de escala de comprimento já que  $[r] = l^{-2}$ . Assim podemos usar  $r^{-1/2}$  como unidade de escala de comprimento e portanto definir as novas variáveis,

$$\varphi \equiv r^{(2-d)/4} \phi \quad x \equiv r^{1/2} \mathbf{r} \quad \bar{u} \equiv r^{(d-4)/2} u \quad \bar{r} = 1 \quad \bar{h} \equiv r^{(2+d)/4} h \quad (5.43)$$

e a função de partição torna-se

$$Z[\bar{\phi}] = \int D\varphi e^{(-H_0\varphi - H_{int}\varphi)} \quad (5.44)$$

onde

$$H_0 = \int d^d \mathbf{x} \frac{1}{2} (\nabla \varphi)^2 + \frac{1}{2} \bar{r} \varphi^2 \quad (5.45)$$

$$H_{int} = \int d^d \mathbf{x} \left[ \frac{1}{4} \bar{u} \varphi^4 + \bar{h} \varphi \right] \quad (5.46)$$

Quando  $H_{int} = 0$  (hamiltoniana perturbativa ou termos de interação) a integral se torna uma aproximação gaussiana e portanto teremos soluções exatas.

A hamiltoniana em  $\varphi^4$  com  $r = 0$  é chamada de hamiltoniana crítica ( $H_c$ ). A análise de escala na hamiltoniana crítica

$$H_c = \frac{1}{2} \int ((\nabla \varphi)^2 + 2\bar{u} \varphi^4) d^d \mathbf{x} \quad (5.47)$$

conduzirá a hamiltoniana de pontos fixos ( $H_{PF}$ )

$$H_{PF} = \frac{1}{2} \int ((\nabla \varphi)^2 + 2u^* \varphi^4) d^d \mathbf{x}. \quad (5.48)$$

E isto nos levará a duas situações: hamiltoniana com pontos fixo de campo livre, ou seja,  $H_{PF}(u^* = 0)$  e então a função de partição é uma integral que descreverá o comportamento crítico gaussiano ou uma hamiltoniana de pontos fixos de campo interativo  $H_{PF}(u^*)$  que descreve flutuações que atuam em  $T_c$ .

O ponto fixo  $u^* = 0$  é chamado de ponto fixo trivial ou ponto fixo gaussiano. Este tipo de ponto fixo ocorre em alguns modelos que descrevem adequadamente fenômenos críticos produzidos por flutuações não interagentes e assim, a hamiltoniana do tipo gaussiana é adequada para descrever fenômenos de flutuação fora da região crítica.

Por outro lado, quando o ponto fixo  $u^* \neq 0$  ele é chamado de ponto fixo não trivial. Se o número de componentes do campo for  $n = 1$  o ponto fixo será

chamado de ponto fixo de Ising e se  $n = 3$  o ponto será chamado de ponto fixo de Heisenberg.

## 5.2 Grupo de renormalização do modelo gaussiano

Nosso objetivo é definir o grupo de renormalização do modelo gaussiano [36, 37] e por conveniência devemos mudar para o espaço do  $k$ . No espaço  $k$  a hamiltoniana fica

$$H = \int_0^\Lambda \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \left[ \frac{1}{2}(r + k^2)|\varphi(k)|^2 - h\varphi \right] \quad (5.49)$$

e tomando o “cutoff” ultravioleta em  $k$  sendo  $\Lambda$ . A soma parcial da renormalização se realiza sobre os modos em  $k$  que será responsável por eliminar flutuações em escalas entre  $a < x < ba$  que é similar a remover modos de Fourier com números de onda  $\Lambda/b < k < \Lambda$ . A hamiltoniana poderá ser separada por dois termos envolvendo variáveis rápidas ( $\varphi_r$ ) e lentas ( $\varphi_l$ ):

$$H = H_r + H_l, \quad (5.50)$$

$$H_l = \int_0^{\Lambda/b} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \left[ \frac{1}{2}(r + k^2)|\varphi_l(k)|^k - h\varphi_l \right], \quad (5.51)$$

$$H_r = \int_{\Lambda/b}^\Lambda \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \left[ \frac{1}{2}(r + k^2)|\varphi_r(k)|^k \right]. \quad (5.52)$$

O primeiro passo é integrar sobre os modos rápidos

$$Z = \int [d\varphi_l] d[\varphi_r] \exp[-(H_l + H_r)] \quad (5.53)$$

$$= \int \prod_{0 < k < \Lambda/b} d[\varphi_l] \exp[-H_l] \prod_{\Lambda/b < k < \Lambda} d[\varphi_r] \exp[-H_r], \quad (5.54)$$

$$= Z_r \int_{0 < k < \Lambda/b} d[\varphi_l] \exp[-H_l], \quad (5.55)$$

onde

$$Z_r = \exp \left[ -\frac{n}{2} \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \ln(r + k^2) \right]. \quad (5.56)$$

A contribuição de  $Z_r$  é apenas uma constante para a energia livre e será ignorada. A nova hamiltoniana ( $H'$ ) é definida quando redefinimos as distâncias, ou equivalentemente, os vetores de onda quando  $k' = bk$ , de tal forma que o *cutoff* original seja recuperado, logo

$$H_l = \int_0^{\Lambda} \frac{b^{-d} d^d k'}{(2\pi)^d} \left[ \frac{1}{2} (r + k'^2) |\varphi_l(b^{-1}k)|^2 - h\varphi_l \right], \quad (5.57)$$

e assim reescalamos o campo de forma a preservar a forma da equação, ou seja,

$$\varphi_l(b^{-1}k') = z\varphi'_l(k') \quad (5.58)$$

cujo coeficientes que preservarão a equação é

$$z = b^{1+d/2}. \quad (5.59)$$

Desse maneira, a hamiltoniana renormalizada será

$$H' = \int_0^{\Lambda} \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} \left[ \frac{1}{2} (z^2 d^{-d} r + k'^2) |\varphi'_l(k')|^2 - zh\varphi'_l \right], \quad (5.60)$$

$$= \int_0^{\Lambda} \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} \left[ \frac{1}{2} (r' + k'^2) |\varphi'_l(k')|^2 - h'\varphi'_l \right]. \quad (5.61)$$

com os correspondentes expoentes

$$y_r = 2, \quad (5.62)$$

$$y_h = 1 + \frac{d}{2}. \quad (5.63)$$

Com estes dois resultados podemos ter a lista completa do expoentes críticos termodinâmicos gaussianos,

$$\alpha = 2 - \frac{d}{2}, \quad \beta = \frac{d-2}{4}, \quad \gamma = 1, \quad \delta = \frac{d+2}{d-2}, \quad \nu = \frac{1}{2}, \quad \eta = 0. \quad (5.64)$$

e, conseqüentemente, podemos ter todos os valores dos expoentes críticos termodinâmicos dependentes da dimensionalidade. Porém, existem condições de validade para estes expoentes críticos. Os resultados da combinação da teoria de Landau e a aproximação gaussiana podem ser resumidos segundo os resultados dos expoentes críticos abaixo.

### 5.2.1 Análise dimensional da hamiltoniana gaussiana

#### Termos de interação de ordem $\varphi^4$

Na hamiltoniana crítica,  $u$  pode variar no seu domínio físico, para apenas valores positivos, ou seja,  $u \geq 0$ . Desse modo, o eixo positivo de  $u$  no espaço dos parâmetros  $(r, u)$  representará todos os estados críticos do sistema. Estes estados estarão representados no plano crítico  $r = 0$  ou, em outras palavras, pela família de linhas definida por  $(r = 0, u)$ .

O resultado se refletirá nos valores dos expoentes críticos termodinâmicos quando, por exemplo, analisamos as condições de existência do parâmetro  $\bar{u}$ , que escrito explicitamente resulta na expressão

$$\bar{u} = ur^{(d-4)/2} = ua^{d-4/2}t^{(d-4)/2}. \quad (5.65)$$

Deste resultado tiramos algumas conclusões. Quando  $d > 4$ , teremos a situação onde  $\bar{u} \rightarrow 0$  quando  $t \rightarrow 0$ . Assim, a teoria de campo médio torna-se muito precisa quando  $T \rightarrow T_c$ . Isto se reflete nos valores dos expoentes críticos da aproximação gaussiana que tendem a estarem corretos no sentido dos valores previstos na teoria de campo médio. Logo, a teoria de Landau descreve bem o ponto crítico. Podemos notar ainda que para  $d = 4$  eles concordam ainda mais. Dessa forma, nossa análise dimensional já determina a dimensão crítica superior e a importância das flutuações. Vemos que, de alguma maneira, quatro dimensões

está conectada com a validade do modelo gaussiano ( $r = u = 0$ ) quando tomadas perturbações até  $\varphi^4$ .

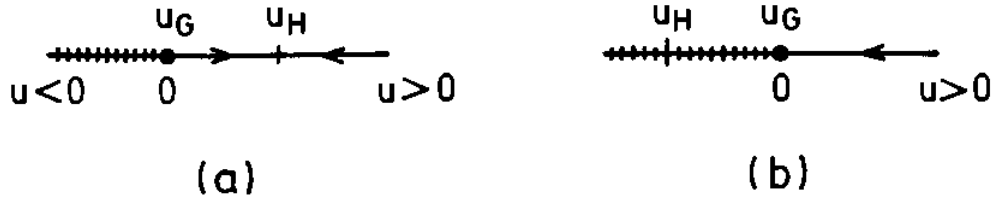


Figura 5.2: Estados críticos na aproximação gaussiana para um modelo em  $\varphi^4$ . Em (a) temos um sistema em  $d < 4$ , em (b) um sistema em  $d > 4$ . Por um critério puramente de estabilidade da hamiltoniana o parâmetro  $u > 0$ , uma vez que  $u < 0$  não tem significado físico.

Na figura 5.2 observamos que as setas da figura 5.2a mostram que a hamiltoniana crítica para um sistema com  $d < 4$  irá tender sempre para  $u_H$ , o ponto fixo de Heisenberg. Ou seja,  $u_H$  é estável e o ponto fixo gaussiano  $u_G$  é instável. Dizemos portanto, que  $u$  é um operador relevante pois quando  $r \rightarrow 0$  temos  $u \rightarrow \infty$ , ou seja, diverge no ponto fixo.

Porém, como podemos ver na figura 5.2b, quando o sistema tem  $d > 4$ ,  $u_G$  será um ponto fixo estável e todas as hamiltonianas críticas tenderão a hamiltoniana gaussiana onde  $u_G = 0$ , quando  $r \rightarrow 0$ , ou seja,  $u$  torna-se uma variável irrelevante. E neste caso,  $u_H$  estará em uma região não física onde  $u < 0$ .

Já, quando  $d = 4$  e  $u_H = u_G = 0$  ambos  $u_H$  e  $u_G$  são coincidentes e exibem uma estabilidade dita marginal e requer um estudo diferenciado de sua estabilidade que foge do escopo deste trabalho.

A conclusão que chegamos é que, sistemas com interação da ordem de  $\phi^4$  que mantenham uma hamiltoniana gaussiana só são possíveis se  $d \geq 4$  e portanto per-

mitindo  $u = 0$ . E, dessa forma, os valores dos expoentes críticos de campo médio apresentam concordância com os expoentes críticos da aproximação gaussiana. Em particular, isto nos mostra que, se quisermos o valor do expoente crítico do parâmetro de ordem gaussiano que tenha o valor  $\beta = 0,50$ , também conhecido como expoente crítico de Landau clássico, a dimensionalidade do sistema será obrigatoriamente à  $d = 4$ .

### Termos de interação de ordem $\phi^6$

Agora nós discutiremos o efeito da interação no modelo gaussiano de ordem  $\phi^6$ , ou seja, quando adicionamos

$$v \int \phi^6(x) d^d x \quad (5.66)$$

a hamiltoniana que nos leva à hipótese de haver uma expansão (interações) até  $\phi^6$ . Procedemos para o termo  $\bar{v}$  da mesma maneira como fizemos para o parâmetro  $\bar{u}$ . Escrevendo explicitamente, obtemos:

$$\bar{v} = vr^{(2d-6)/2} = ua^{d-3}t^{d-3}. \quad (5.67)$$

Os coeficientes da potência de  $v$  pertencente ao termo de perturbação devem ser

$$vr^{(d-3)} \quad (5.68)$$

. Perto de um ponto crítico, nós temos  $r \rightarrow 0$  com  $u \neq 0$ , e as flutuações que envolvem potências dessas variáveis são desprezíveis quando  $d > 4$ . Por outro lado, próximos ao ponto tricritico ( $u = 0$ ) correções envolvendo  $v$  são desprezadas quando  $d > 3$  ( $v$  é um operador irrelevante e portanto convergente para o valor zero).

Nosso objetivo aqui é olhar as transformações de escala dos parâmetros do modelo gaussiano de modo a entender quando os termos de interação do tipo,  $\phi^4$  ou  $\phi^6$  são relevantes ou irrelevantes em pontos fixos gaussianos.

O principal problema aqui é determinar a dimensão crítica superior. Quando  $d = 4$ , para uma perturbação de ordem  $\phi^4$  o parametro  $\bar{v}$  torna-se irrelevante. Ou seja, para  $\phi^4$  o parametro  $\bar{v}$  é irrelevante para uma hamiltoniana gaussiana. Porém, a forma alternativa de tratar  $\bar{v}$  em uma perturbação em  $\phi^6$  é escolher  $d = 3$  e com isso torná-la uma dimensão crítica superior. Quando escolhermos  $u = v = 0$  o sistema estará em um ponto tricrítico e as regras para  $\bar{v}$  serão as mesmas tratadas para  $\bar{u}$ .

Vemos imediatamente a partir desses resultados que acima de 4 dimensões o termo quartico,  $u$ , é irrelevante e acima de 3 dimensões o termo  $v$  é irrelevante (no ponto livre, ou seja, se de alguma forma  $u$  é ajustado para zero, como em um ponto tricrítico). Com isto, a dimensão crítica superior para o ponto tricrítico é  $d = 3$ .

Acima de  $d = 4$  o ponto fixo gaussiano é estável quando adicionamos o termo  $\phi^4$ . Entre  $d = 3$  e  $d = 4$ , o ponto fixo gaussiano é instável para um termo em  $\phi^4$ , mas é estável para um termo em  $\phi^6$ .

Portanto quando  $d = 3$ , que é a dimensão física experimentalmente conveniente, a integral é puramente gaussiana ( $r = u = v = 0$ ). Dessa forma o expoente crítico para o parâmetro de ordem na aproximação gaussiana em  $d = 3$ ,  $\beta = (d - 2)/4$ , deverá ser  $\beta = 1/4$ .

## Capítulo 6

# OS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são mesofases termodinamicamente estáveis, que apresentam um grau de ordenamento intermediário entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos. Estes sistemas apresentam ordem a partir de uma propriedade muito particular, uma vez que cada unidade funcional pode apresentar as mais variadas formas geométricas, favorecendo possíveis condições de orientação. Com isso, a função de distribuição molecular dessas fases pode envolver somente ordem orientacional ou ainda ordem orientacional mais uma ordem translacional que será uma função periódica em 1 ou 2 dimensões. Estas fases, conhecidas como cristais líquidos, compartilham as propriedades dos líquidos, possuem certa fluidez, ao mesmo tempo que têm propriedades ópticas de um sólido como, por exemplo, a reflexão seletiva da luz branca polarizada.

Os materiais que apresentam estas propriedades podem ser encontrados na natureza ou até sintetizadas. Elas são divididas em dois grupos: os termotrópicos e os liotrópicos. Nos cristais líquidos termotrópicos temos moléculas cujas unidades básicas são moléculas anisométricas, ou seja, moléculas com geometria não

esférica que assumem aproximadamente uma forma do tipo calamíticas (prolatas) ou discóticas (oblatas). Os cristais líquidos liotrópicos têm como unidade básica as micelas, que são aglomerados de moléculas geralmente compostas de misturas de moléculas anfífilas e um solvente (geralmente água). As moléculas anfífilas têm como característica o caráter antagônico onde podemos encontrar grupos de polaridades distintas. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água e a outros solventes polares. Já a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não polares.

Uma característica muito particular dos cristais líquidos é o polimorfismo mesomórfico. As fases líquidas cristalinas apresentam uma quantidade razoável de fases. G. Friedel foi responsável por classificar algumas dessas fases levando-se em conta as propriedades ópticas do sistema. Segundo Friedel, a fase mais simples é encontrada quando é possível ver através de microscopia óptica polarizada descontinuidades lineares exteriorizadas através de texturas em forma de linhas. Estas observações permitiram Friedel deduzir a configuração do eixo óptico ao redor destas linhas e então concluir que essas linhas são singularidades orientacionais do eixo óptico. E por isso foi escolhido o nome de nemáticos. Na fase nemática cada molécula é definida orientacionalmente por um vetor unitário  $\mathbf{a}$  que coincide com seu eixo de simetria e que estará orientada em uma direção particular do espaço. As resultantes das médias das orientações individuais são descritas por uma quantidade vetorial unitária chamada diretor  $\mathbf{n}$ . Não há correlação de longo alcance entre os centros de massa das moléculas, ou seja, eles apresentam simetria translacional tridimensional como nos fluidos. O eixo molecular não apresenta polaridade mesmo quando os constituintes moleculares forem polares, levando, portanto, a invariância de  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ . Dizemos que, neste caso, o líquido nemático comporta-se como um material uniaxial, como podemos ver na fig.(6.1).

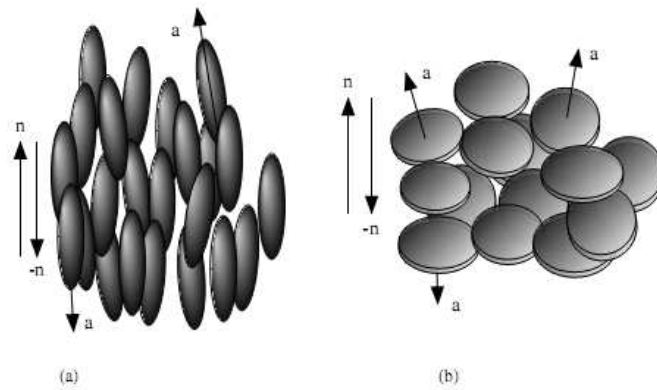


Figura 6.1: Representações artísticas de uma fase nemática a) calamítica e b) discótica.

Friedel também considerou que compostos da família do colesterol eram apenas uma fase particular da fase nemática. Chamada de fase colestérica, os entes estão dispostos espacialmente de forma espiralada, devido suas propriedades estruturais. A fase colestérica é uma fase nemática onde suas moléculas apresentam quiralidade. Moléculas quirais são moléculas que não apresentam nenhum plano de simetria, ou seja, não produzem uma imagem especular igual a si próprio. Uma molécula desse tipo é chamada de molécula assimétrica ou molécula quiral. A fase nemática quiral é parecida com a fase nemática, ela também apresenta ordem orientacional de longo alcance e não apresenta ordem posicional dos seus centros de massas dos seus constituintes moleculares. O que diferencia da fase nemática é que, nessa fase, o diretor varia a sua direção por todo o meio de forma regular. A estrutura da fase colestérica consiste de moléculas de cristais líquidos em um arranjo estatisticamente paralelos com o diretor  $\mathbf{n}$ , como na fase nemática usual. Porém, a assimetria dos seus constituintes moleculares causa uma leve e gradual rotação do diretor. Essa mudança gradual do diretor faz com que ele descreva uma hélice. Em qualquer plano perpendicular do eixo de rotação, o eixo maior das moléculas tendem a alinhar-se ao longo de uma série de planos parale-

los equidistantes, e o diretor roda através de um ângulo fixo, como ilustrado na figura(6.2). A estrutura de hélice pode ser descrita pelo diretor, quando definido da seguinte forma:

$$n_x = \cos(\phi), \quad n_y = \sin(\phi), \quad n_z = 0.$$

onde, tomamos o eixo da hélice sendo paralela ao eixo  $z$ , com  $\phi = t_0z + cte$ . A rotação do diretor é completa quando a distância for  $p = 2\pi/|t_0|$ , sendo esta distância chamada de passo do colestérico. O comprimento da periodicidade do passo é normalmente a metade da distância ( $p/2$ ) já que  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ .

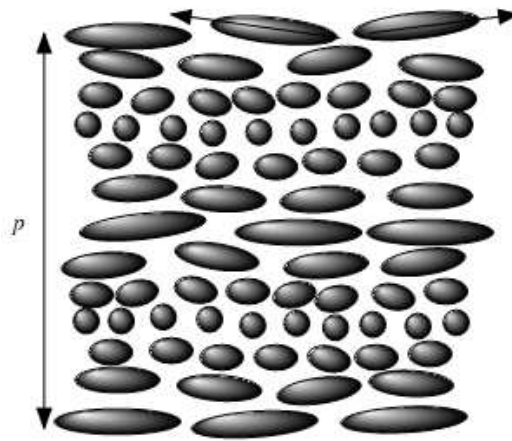


Figura 6.2: Representações artísticas de uma fase colestérica.

Friedel definiu a fase esméctica, o segundo tipo de mesofase. Neste caso, as moléculas estão arranjadas em camadas. Embora a espessura dessas camadas seja praticamente fixa, essas camadas podem ser deformadas a ponto de surgirem texturas que exibem linhas singulares na forma de conicas focais. Ao invés de definir como conicas focais, Friedel chamou-os de esmécticos por essas estruturas serem frequentemente encontradas em soluções de sabão. De acordo com critérios de quebra de simetria, as moléculas perdem, pelo menos, simetria translacional em uma direção no espaço.

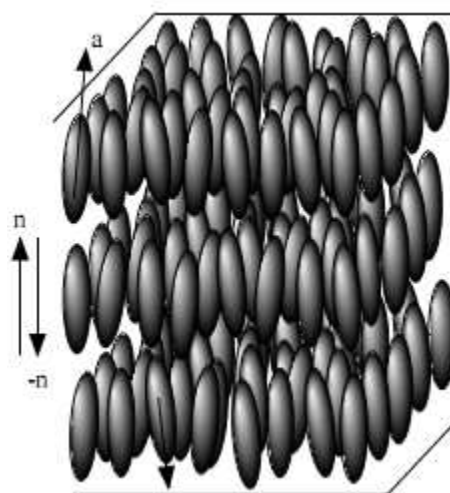


Figura 6.3: Representações artísticas de uma fase esmética.

Na fase esmética, as moléculas mostram um grau de ordem translacional. As moléculas estão arranjadas em camadas e exibem alguma correlação entre as suas posições além da ordem orientacional. Ou seja, apresentam ordem orientacional de longo alcance (como os nemáticos), mas ela também tende a alinhar entre eles em planos ou camadas. Todo movimento fica restrito entre esses planos. O aumento de ordem significa que o estado esmético é mais "sólido" que a fase nemática. Existem dezenas de fases que apresentam a fase esmética, mas, de forma geral, elas se diferenciam quanto ao ângulo entre o eixo molecular e a direção do plano das camadas. Como exemplo, a fase esmética da figura (6.3)

## 6.1 Parâmetro de ordem nemático

O que diferencia uma fase para outra, do ponto de vista de uma fase líquido cristalina, é a quantidade de ordem de cada uma possui. Esta ordem está dire-

tamente ligada a uma determinada simetria da fase. O sistema pode passar por uma transição de fase onde há uma quebra de simetria e podemos quantificá-la a partir de uma quantidade chamada parâmetro de ordem  $Q$ . Na linguagem dos cristais líquidos, a transição deverá ser descrita por um parâmetro de ordem, de forma que em uma fase menos simétrica(mais ordenada),  $Q \neq 0$ , e quando em uma fase mais simétrica(menos ordenada),  $Q = 0$  [38].

O parâmetro de ordem pode ser definido de várias formas, dependendo das características do sistema estudado. Por exemplo, uma transição de fase líquido-gás define-se o parâmetro de ordem como a diferença da densidade entre as duas fases e, dessa forma, o parâmetro de ordem é um objeto escalar. Uma transição de ferromagnetos o parâmetro de ordem é a magnetização do sistema e com isso devido às suas características, ele deve ser definido como um objeto vetorial. Porém quando vamos estudar os cristais líquidos, a sua ordem não permite a associação a um objeto vetorial. Na prática utilizam-se objetos mais sofisticados: os tensores.

Experimentalmente sabemos que várias quantidades termodinâmicas apresentam propriedades anisotrópicas como, por exemplo, a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), a permissividade elétrica ( $\epsilon$ ), o índice de refração ( $n$ ), etc. Usualmente as propriedades macroscópicas anisotrópicas são relacionadas com as propriedades anisotrópicas microscópicas. Em cristais líquidos essa quantidade é resultado de um valor médio térmico das variáveis microscópicas do parâmetro de ordem tensorial, ou seja,

$$\langle Q_{ij}(\mathbf{n}) \rangle = S Q_{ij}(\mathbf{n}). \quad (6.1)$$

Devido a sua propriedade tensorial anisotrópica o sistema é descrito segundo um

sistema de coordenadas particular de modo que,

$$Q_{ij} = \xi_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k \xi_{kk} \delta_{ij} \quad (6.2)$$

onde  $\xi_{ij}$  é qualquer observável termodinâmico que apresenta anisotropia. Por essa razão as anisotropias são relacionadas com o parâmetro do ordem.

## 6.2 A Fase nemática

Na fase nemática, o eixo de simetria maior alinha-se, em média, ao longo de uma direção comum especificada por um vetor unitário  $\mathbf{n}$  chamado diretor. Seus centros de massa, porém, estão aleatoriamente distribuídos como em um fluido isotrópico. A existência e a estabilidade desta fase é devida, em grande parte, à entropia. Logo, as moléculas apresentam entropia rotacional e entropia translacional. O movimento translacional aleatório e orientado é fortemente inibido mesmo em pequenas frações de volume.

A altas temperaturas ou baixas densidades, as moléculas rodam livremente em direção arbitrária em todas as direções ao redor do seu eixo formando um fluido isotrópico homogêneo. Na fase nemática, as moléculas se alinham ao longo do diretor, que pode estar ordenado em uma direção arbitrária. A fase isotrópica é invariante em relação a rotações e translações arbitrárias. A fase nemática escolhe uma direção particular para o alinhamento molecular. Ela continua sendo invariante translacional mas é invariante rotacional somente ao redor do eixo paralelo ao diretor  $\mathbf{n}$ . A fase nemática apresenta simetria menor que a da fase isotrópica e com isto normalmente dizemos que ela é uma fase com simetria quebrada.

Esta redução de simetria pode ser quantificada por um parâmetro de ordem, que é diferente de zero na fase nemática e zero na fase isotrópica. Um parâmetro de ordem conveniente  $Q_{ij}$  para a fase nemática pode ser sugerido se definirmos

como  $\nu_i$  um vetor unitário que especificará a direção do eixo maior da molécula nemática. Ou seja,

$$Q_{ij} = \left\langle \nu_i \nu_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\rangle = Q \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (6.3)$$

onde  $\langle . \rangle$  é a média do ensemble em equilíbrio e

$$Q = \frac{1}{2} \langle 3(\nu \cdot \mathbf{n})^2 - 1 \rangle. \quad (6.4)$$

Este parâmetro de ordem reflete a quebra de simetria rotacional e ainda, como é da natureza dos nemáticos, é invariante sobre a operação de inversão,  $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ . Diferentes direções de  $\mathbf{n}$  definem diferentes estados de equilíbrio ordenados. Transformações entre estes estados são produzidos por rotações que são operações de simetria da fase isotrópica.

Normalmente a temperatura de transição de fase nemática-isotrópica é referida como um ponto de clareamento porque o estado nemático é enevado e a fase isotrópica é transparente, como podemos ver na figura 6.4. Isto significa que a luz é espalhada fortemente na fase nemática. Portanto a fase nemática será sempre criticamente opalescente. Este caráter enevado da fase nemática tem como causa as flutuações orientacionais da moléculas.

Se as flutuações são pequenas variações na uniformidade de  $\mathbf{n}$ , ou seja,

$$\mathbf{n}(\mathbf{x}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{x}), \quad (6.5)$$

então  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{x})$  deverá ser ortogonal a  $\mathbf{n}_0$ ,  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n}_0 = 0$ , de modo a preservar  $\mathbf{n}^2 = 1$ . Portanto  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{x})$  deverá apresentar apenas duas componentes transversais a  $\mathbf{n}_0$ . Logo as flutuações da fase nemática são apenas transversais à direção de ordem. Como não há direção energeticamente favorável para  $\mathbf{n}$ , rotações uniformes dos nemáticos não irão mudar sua energia livre  $F$ . Somente distorções espacialmente não uniformes (flutuações transversais) irão aumentar  $F$ . Porém,  $F$  deve

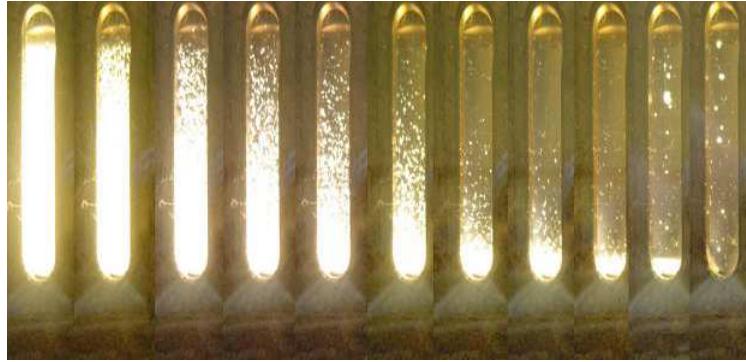


Figura 6.4: Transição de fase nemática-isotrópica: A parte branca é a fase nemática enquanto que a parte transparente é a fase isotrópica [39].

ser pequeno e pode ser expandido em uma série de potências de gradientes de  $\mathbf{n}$ . A energia mais simples que podemos escrever é a energia elástica do tipo Lei de Hook

$$E = \frac{1}{2} \int d^3x K (\nabla \mathbf{n})^2 \quad (6.6)$$

que é a forma reduzida da energia livre de deformação dos nemáticos chamada de energia de Frank o que nos mostra que  $\nabla \mathbf{n}$  são variáveis transversas e portanto comportam-se como modos de Nambu-Goldstone. Aqui, é extremamente importante olhar para esta equação e identificá-la como uma integral gaussiana e principalmente observar que  $d = 3$ . O resultado disto pode ser representado segundo as distorções mais básicas em cristais líquidos e que são resumidas na conhecida energia livre de Frank

$$E_F = \frac{1}{2} \int d^3x \{ K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + K_3 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \} \quad (6.7)$$

onde  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  são definidos como módulo de rigidez ou constantes elásticas associadas, respectivamente com as distorções, *splay*, *twist* e *bend* dos nemáticos.

Dada a energia de Frank, podemos investigar as flutuações espontâneas do diretor na fase nemática ordenada. Logo, é do nosso interesse calcular a função

de correlação [40]. Se a direção de equilíbrio  $\mathbf{n}_0$  está na direção do eixo-Z e as flutuações do diretor  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{x})$  em primeira aproximação tem apenas duas componentes ou seja  $\delta n(x) = (\delta n_1, \delta n_2, 0)$  a energia de Frank irá se reduzir a

$$E_F = \frac{1}{2} \int d^3x \{ K_1 (\partial_1 n_1 + \partial_2 n_2)^2 + K_2 (\partial_2 n_1 - \partial_1 n_2)^2 + K_3 [(\partial_3 n_1)^2 + (\partial_3 n_2)^2] \} \quad (6.8)$$

Cada componente da flutuação do diretor pode ser expandida em termos dos modos de Fourier

$$\delta n_\alpha(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \delta n_\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \quad (6.9)$$

Dividiremos o número de onda em ao longo do diretor e as suas componentes transversais

$$\mathbf{q} = q_l \hat{e}_z + \mathbf{q}_t \quad (6.10)$$

e definindo

$$\hat{q}_l = \hat{e}_z \times \hat{q}_t \quad (6.11)$$

Então acabamos de definir o sistema de coordenadas em  $q$  e decompor  $n$  no plano perpendicular a  $\hat{e}_z$  obtemos

$$\mathbf{n}(\mathbf{q}) = n_t \hat{q}_t + n_l \hat{q}_l \quad (6.12)$$

Assim, podemos integrar sobre o volume  $V$  e encontrar que

$$E_F = \frac{1}{2} \sum_q [(K_1 q_t^2 + K_3 q_l^2) |\delta n_1(\mathbf{q})|^2 + (K_2 q_t^2 + K_3 q_l^2) |\delta n_2(\mathbf{q})|^2] \quad (6.13)$$

Aplicando o teorema da equipartição da energia encontramos as amplitudes quadráticas médias de dois modos do diretor em função do número de onda  $q$ , ou seja, temos a expressão para as funções de correlação:

$$\langle |\delta n_1(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_1 q_t^2 + K_3 q_l^2} \quad (6.14)$$

e

$$\langle |\delta n_2(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_2 q_t^2 + K_3 q_l^2}. \quad (6.15)$$

Aqui, o importante é observar a expressão e imediatamente identificar a estrutura  $(1/q^2)$  que é característica de uma quebra de simetria. Segundo, o teorema da equipartição da energia diz que as flutuações de  $\mathbf{n}$  satisfazem a relação simplificada

$$\langle |\delta \mathbf{n}(q)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K q^2}. \quad (6.16)$$

Essas flutuações reduzem a ordem e tendem a restaurar a isotropia rotacional. Se  $K$  fosse zero, as flutuações em  $\mathbf{n}$  iriam divergir e destruiriam a fase nemática. Assim, a existência de quebra de simetria da fase nemática requer a existência de uma certa rigidez  $K$  diferente de zero, permitindo assim a existência da fase nemática. E por último, das implicações a mais importante é o fato de que este comportamento é resultado do Teorema de Goldstone que implicará em um comportamento de lei de potência que não ocorre somente em um ponto crítico isolado mas ocorre em toda a extensão da fase nemática.

### 6.3 Transição de fase nemática-isotrópica

O comportamento singular de várias quantidades físicas na transição de fase nemática isotrópica podem ser obtidas com a teoria de Landau-de Gennes e as previsões dessa teoria podem ser comparadas com os dados experimentais. Devido a sua própria natureza de transição de primeira ordem, parte da região crítica, próxima ao ponto crítico, não pode ser acessada experimentalmente. Assim, os expoentes críticos, sendo definidos nesta pequena região, não podem ser determinados sem o uso de alguma extrapolação. A primeira tentativa para se obter o expoente crítico do parâmetro de ordem versus temperatura na transição

nemática-isotrópica veio de Pogy [41] que obteve o valor  $\beta = 1/2$ , conhecido também como valor clássico, num composto de *MBBA*. Posteriormente, Keyes[42] mostrou que o valor  $\beta = 1/4$ , conhecido como valor tricrítico, podia se ajustar aos dados experimentais muito bem, demonstrando assim uma potencial ambiguidade na obtenção dos expoentes críticos em transições de fase de primeira ordem[43]. Keyes ainda sugeriu que estes expoentes críticos divergem na direção da temperatura  $T^*$  (temperatura da fase isotrópica super-resfriada), antes sendo limitada pelo corte apresentado pela transição de primeira ordem em  $T_{NI}$  e que estas eram características devido a natureza tricrítica da transição. E como esta diferença de temperatura são muito pequenas, a natureza da transição nemática-isotrópica é aceita, na realidade, como sendo fracamente de primeira ordem, ou seja, muito próximos a uma transição de segunda ordem. Experimentalmente, estas características são manifestadas por uma pequena variação no calor latente e a observação de grandes anomalias pré-transicionais, por exemplo, espalhamento da luz, em uma região relativamente ampla na vizinhança da transição, pelo lado da fase isotrópica. A diferença entre o comportamento crítico e tricrítico na transição é muito difícil de se verificar. A principal razão para se suspeitar o comportamento tricrítico é o valor do expoente  $\beta$ . Para o expoente  $\beta$ , o melhor valor  $\beta = 0,247 \pm 0,01$  foi obtido para o *8CB*. Este valor suporta fortemente o caráter tricrítico da transição. Desta forma, mostra que o comportamento desta transição é perto de um ponto tricrítico e assim dificilmente parece concordar com o modelo de Landau-de Gennes.

Tradicionalmente, sobre as vias de um modelo de Landau-de Gennes, a transição de fase nemática-isotrópica é descrita por uma expansão da energia livre em séries de potências do parâmetro de ordem tensorial  $Q_{ij}$ ,

$$F = F_{iso} + \frac{3}{4}AQ_{ij}Q_{ji} + \frac{3}{2}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{9}{16}C(Q_{ij}Q_{ji})^2 + \dots, \quad (6.17)$$

onde  $F_{iso}$  é a densidade de energia livre da fase isotrópica,  $Q_{ij}$  descreve o grau de ordem na fase nemática. O coeficiente  $A$  é assumido ter a forma  $A = a(T - T^*)$ , enquanto  $B$  e  $C$  são considerados como independentes da temperatura. Para nemáticos uniaxiais, a direção preferida das moléculas é ao longo da direção  $\hat{n}$ , assim,  $Q_{ij}$  tem a seguinte forma

$$Q_{ij} = Q \left[ \hat{n}_i(r)\hat{n}_j(r) - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right] \quad (6.18)$$

onde  $\hat{n}_i$  são as componentes de  $\hat{n}$  e  $Q$  representa a magnitude da ordem que estão alinhadas paralelamente a  $\hat{n}$ . Quando a fase nemática apresenta simetria uniaxial, substituímos a equação (6.18) na expressão (6.17), obtemos a expansão de quarta ordem da energia livre em uma série de potencial dos invariantes do parâmetro de ordem:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{3}BQ^3 + \frac{1}{4}CQ^4. \quad (6.19)$$

A presença do termo cúbico na equação (6.19), que não desaparece no ponto de transição de fase nemática-isotrópica, confere o caráter de primeira ordem à transição. A constante  $B$  tem magnitude muito pequena[44] e isto reflete no fato de que o salto na entropia é pequeno e a transição é muito próxima a uma transição de fase de segunda ordem, ou seja,  $B \cong 0$ . A constante  $C$  também apresenta um pequeno valor e isto dá margem a uma possível proximidade de uma transição nemática-isotrópica de um ponto tricrítico ( $C=0$ ) [45].

Deste modo, vamos estudar as propriedades da transição nemática-isotrópica na vizinhança de um ponto tricrítico. A expressão da densidade de energia livre deverá ser uma expansão em termos do parâmetro de ordem até sexta ordem, ou seja

$$F = F_{iso} + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{3}BQ^3 + \frac{1}{4}CQ^4 + \frac{1}{5}DQ^5 + \frac{1}{6}EQ^6. \quad (6.20)$$

Então, nós assumimos que  $A = a(T - T^*)$ , onde  $T^*$  é a temperatura que define o limite de estabilidade da fase isotrópica e  $a$  é uma constante positiva. As outras

constantes  $B$ ,  $C$ ,  $D$  e  $E$  são tomadas como independentes da temperatura.  $Q$  é o parâmetro de ordem usual dado por  $Q = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo molecular e o diretor  $\mathbf{n}$ . Em geral, quando dois coeficientes apresentam a mesma simetria e anulam-se simultaneamente na transição nós temos um ponto tricrítico. Na nossa expressão, os coeficientes  $C$  e  $A$  apresentam a mesma simetria e quando  $C = A = 0$  eles nos fornecerão um ponto tricrítico. Portanto, a energia livre alternativa fica

$$F = F_{iso} + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{3}BQ^3 + \frac{1}{4}CQ^4 + \frac{1}{6}EQ^6, \quad (6.21)$$

onde, obrigatoriamente,  $E > 0$  para manter a estabilidade da expansão. Com a expansão (6.21) nós podemos ter um ponto tricrítico com  $B = 0$  e  $C = 0$ . Uma forma de se estudar uma transição fracamente de primeira ordem é quando temos o valor de  $B$  negativo e muito pequeno, uma vez que, o pequeno valor de  $B$  é resultado do pequeno valor do calor latente. Além disso, a natureza de primeira ordem da transição nemática-isotrópica e a vizinhança de um ponto tricrítico são encontrados se tomarmos o valor de  $C$  pequeno e negativo. Nessas aproximações, é normal tomarmos  $B = 0$ , apensar de isto não implicar que o termo cúbico seja completamente descartado da expansão da energia livre. Esta aproximação implica que quando estamos muito próximos ao ponto crítico o valor de  $B$  é tão pequeno que pode ser desprezado. Assim, cabe agora acharmos as condições de equilíbrio e estabilidade da energia livre. Ou seja, as equações que minimizam  $F$  serão

$$\frac{\partial F}{\partial Q} = Q(A + CQ^2 + EQ^4) = 0, \quad (6.22)$$

e

$$\frac{\partial^2 F}{\partial Q^2} = A + 3CQ^2 + 5EQ^4 \geq 0. \quad (6.23)$$

Isto permite encontrar informações importantes, por exemplo, a temperatura de

transição de fase nemática-isotrópica  $T_{NI}$  em relação a  $T^*$

$$T_{NI} = T^* + \frac{3C^2}{16aE}, \quad (6.24)$$

e o valor do parâmetro de ordem nesta temperatura

$$Q_{NI} = \left( \frac{3C}{4E} \right)^{1/2}. \quad (6.25)$$

A temperatura do limite da estabilidade nemática,  $T^{**}$ , em relação a  $T^*$

$$T^{**} = T^* + \frac{C^2}{4aE} = T_{NI} + \frac{C^2}{16aE}, \quad (6.26)$$

e o parâmetro de ordem nesta temperatura

$$Q^{**} = \left( \frac{C}{2E} \right)^{1/2}. \quad (6.27)$$

E por último, no limite absoluto de estabilidade da fase isotrópica,  $T = T^*$  o parâmetro de ordem é

$$Q^* = \left( \frac{C}{E} \right)^{1/2}. \quad (6.28)$$

A minimização de (6.22) leva às seguintes soluções:

$$Q = 0, \quad (6.29)$$

$$Q^2 = \frac{C}{2E} \left[ 1 + \left( 1 - 4 \frac{AE}{C^2} \right)^{1/2} \right] \quad (6.30)$$

Ou seja, para  $T > T^{**}$  somente a fase isotrópica é estável e então  $Q = 0$ . Em  $T = T^{**}$  a fase nemática é metaestável e  $Q \neq 0$ . Em  $T = T_{NI}$  ambas as fases são igualmente estáveis. E a região de coexistência entre as duas fases fica no intervalo  $T^{**} - T^*$ . Em  $T^*$  a fase isotrópica é metaestável, e para  $T < T^*$  somente a fase nemática é estável e portanto  $Q \neq 0$ .

O critério de Ginzburg serve para determinar o limite, imposto pelas flutuações, de aplicabilidade da teoria de Landau. Em outras palavras ela determina

o comprimento da região crítica. A região crítica é determinada através do uso de duas formulações equivalentes do critério de Ginzburg. Nós podemos escrever que a região crítica é determinada por

$$\langle Q^2 \rangle = G(\xi) \quad (6.31)$$

onde  $G(r)$  é a função de correlação  $\langle Q(r)Q(0) \rangle - \langle Q^2 \rangle$  e  $\xi$  é o comprimento de correlação. A validade da teoria de Landau pode ser estimada, como sugerida por Ginzburg, examinando as flutuações em volta da solução  $Q = 0$  e  $Q \neq 0$ . Para a transição nemática-isotrópica, o critério de Ginzburg pode ser posto na seguinte forma

$$h\xi^3 \gg kT \quad (6.32)$$

onde  $h$  é o peso da barreira que separa a fase ordenada da fase desordenada e próximos a temperatura  $T_{NI}$  as flutuações envolvem regiões de volume  $\xi^3$ . A inequação então mostra que flutuações ativadas termicamente conduzindo a estados ordenados e desordenados, ou vice e versa, não ocorrem com a mesma probabilidade. Assim, somente sob estas condições, a teoria pode ser válida. Já o comprimento de correlação  $\xi$  é dado por

$$\xi^2 = \frac{\xi_0^2 T^*}{T - T^*} \quad (6.33)$$

onde  $\xi$  é o raio de correlação. Já a função de correlação é dada por

$$G(r) = \frac{k_B T}{8\pi D r} \exp[-r/\xi] \quad (6.34)$$

e

$$\xi = \frac{D}{2a(T_c - T)}. \quad (6.35)$$

que é, mais uma vez, o resultado tradicional da função de correlação na vizinhança da transição de fase, ou seja, um comportamento exponencial decrescente

com características de flutuações não críticas, ou seja, flutuações bem distantes do ponto crítico. Como  $\xi$  varia com a temperatura desde valores finitos até valores infinitos ( $T = T_c$ ), o comportamento de  $G(r)$  muda de uma exponencial decrescente para uma lei de potência anômala (crítica), indicando um sinal da aparição de flutuações críticas. Estas flutuações aparecem experimentalmente em forma de espalhamento de luz quando nos aproximamos do ponto crítico, como podemos ver na figura 6.5.

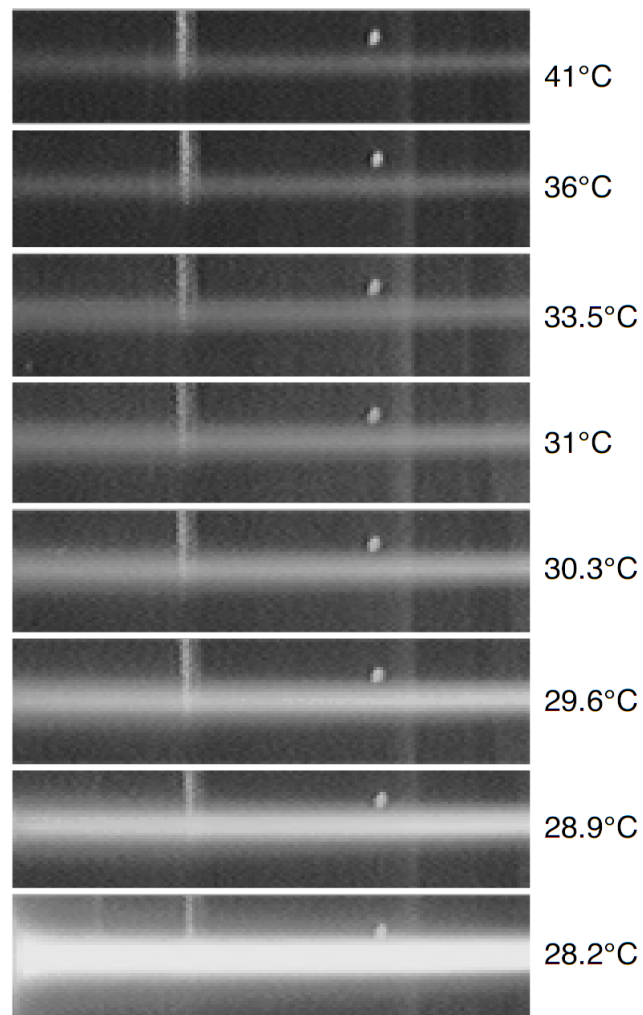


Figura 6.5: Representação de um feixe de laser atravessando uma amostra líquida cristalina do *6CB* que está na fase isotrópica se aproximando da transição nemática-isotrópica. A trajetória do feixe de laser começa a se tornar cada vez mais brilhante e espessa quando se aproxima da transição. Este fenômeno é um claro indicativo de um fenômeno pré-transicional [46].

## Capítulo 7

# FASES NEMÁTICAS CRÍTICAS

Para compreender o trabalho é necessário relembrar o resultado de 1888 onde Friedrich Reinitzer, ao estudar as propriedades térmicas do benzoato de colesterila, descobriu que havia estranhamente dois pontos de fusão: um a 145,5 °C onde a amostra se tornava uma substância líquida e “leitosa” e posteriormente a 178,5 °C onde o líquido turvo se tornava claro e transparente[47].

Ao longo desse período, uma enorme quantidade de informações sobre esse fenômeno foram obtidas e, ainda assim, a natureza das fases líquida-cristalinas e suas transições de fase continuam cheias de controvérsias. Hoje, nós sabemos que a característica turva descrita por Reinitzer é devido ao espalhamento de luz visível. Medidas experimentais mostram que a intensidade de luz visível espalhada pela fase nemática é da ordem de  $10^6$  vezes maior do que o espalhamento de luz pela fase líquida isotrópica[48, 49]. A figura 7.1 ilustra este espalhamento quando um feixe de laser atravessa a fase nemática e a luz é espalhada pela amostra, ao contrário da fase isotrópica na qual nada aconteceu.

Paralelamente, precisamos lembrar também que uma das evidências experimentais que ocorrem em transições de fase líquido-gás na vizinhança de um ponto

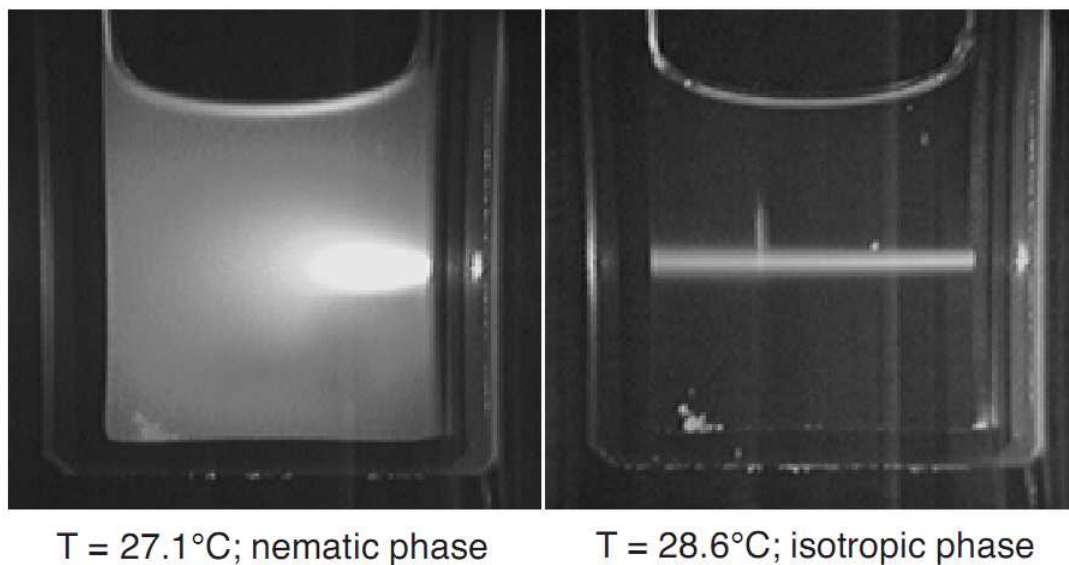


Figura 7.1: Ilustração de um feixe de laser atravessando uma amostra líquida-cristalina do *6CB* na fase nemática. A direita o feixe atravessa a amostra quando a mesma se encontra na fase isotrópica, neste caso, o feixe de laser não espalhou e é possível ver claramente a trajetória. Já a foto a esquerda mostra o intenso espalhamento de luz pela amostra na fase nemática. Cabe aqui uma observação relevante: temos um fenômeno de espalhamento na fase nemática! Isto não é um fenômeno de transição de fase como vimos anteriormente.

crítico é o fenômeno da opalescência crítica [50]. Ao aproximarmos do ponto crítico, os tamanhos das regiões de gás e de líquido começam a flutuar em escalas cada vez maiores e quando as flutuações da densidade ficam da ordem do comprimento de onda da luz, a luz é espalhada. O que era transparente fica enevoadado. Após atravessar a região crítica o sistema volta ao normal.

A comparação destes dois resultados são importantes e convenientes pois o mesmo fenômeno de espalhamento de luz, particularmente falando do fenômeno da opalescência crítica, que ocorre localmente na vizinhança de um ponto crítico, é

o mesmo comportamento que acontece em cristais líquidos nemáticos, porém, ao longo de em todo o domínio da fase nemática [51].

Além disso, a respeito do comportamento do parâmetro de ordem ao longo de toda a fase nemática, podemos observar uma evolução muito interessante a respeito dos estudos do comportamento crítico na vizinhança da transição nemática-isotrópica. Uma tentativa para se obter o expoente crítico do parâmetro de ordem foi realizada por Pogy onde obteve o valor  $\beta = 1/2$ , conhecido também como valor clássico, num composto de *MBBA*. Posteriormente, Keyes mostrou que o valor  $\beta = 1/4$  se ajustava melhor aos dados experimentais. Já mais recentemente, Chirtoc [52] fez medidas muito cuidadosas em dados experimentais da série homóloga do *nCB* ( $n = 5 - 8$ ) encontrando um valor  $\beta_C = 0.241 \pm 0.012$  para o expoente crítico do parâmetro de ordem, concordando ainda mais com a tricriticalidade da transição.

Mais recentemente, Freed, e Simões et al. mostraram que o parâmetro de ordem da fase nemática apresenta um comportamento universal global. Como vimos no capítulo sobre Universalidades Nemáticas, vários conjuntos de dados experimentais foram estrategicamente submetidos a uma reescala linear e o resultado disto foi que o comportamento do parâmetro de ordem na região da fase nemática apresentava um comportamento universal singular que acontece em toda a extensão desta fase. Usando dados experimentais da anisotropia da susceptibilidade magnética ( $\Delta\chi$ ), anisotropia da permissividade elétrica ( $\Delta\epsilon$ ) e birrefringência ( $\Delta n$ ) de vários compostos que apresentam a fase nemática é possível mostrar que esses dados colapsam em uma única curva, como podemos novamente ver, no gráfico 7.2.

Após esta análise, podemos tomar o gráfico  $\log - \log$  desses dados experimentais e mostrar que o comportamento do parâmetro de ordem apresenta um

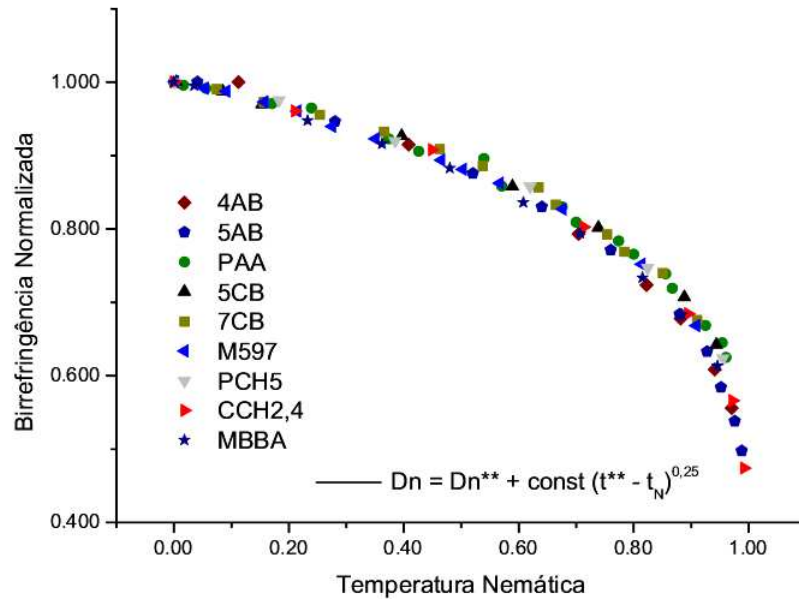


Figura 7.2: Gráfico da Birrefringência Normalizada em função da temperatura nemática. Neste gráfico é possível notar o valor do expoente crítico do parâmetro de ordem  $\beta = 0,25$  que se estende sobre toda a fase nemática.

comportamento de lei de potência que se estende por toda a fase nemática, não havendo qualquer tipo de distinção a respeito do comportamento da fase e da transição de fase e além disso, este comportamento mostrou que a fase nemática apresenta um expoente do parâmetro de ordem com valor tricrítico, ou seja,  $\beta = 0,25$  para toda a região da fase nemática, como novamente estamos vendo nos dados do gráfico 7.3.

Neste trabalho foi usado o princípio do fenômeno da quebra espontânea de simetria. Quando estamos a altas temperaturas o sistema é completamente simétrico e dizemos que esta é a fase isotrópica do sistema. Quando começamos a diminuir a temperatura do sistema haverá um ponto, uma temperatura  $T_{NI}$ ,

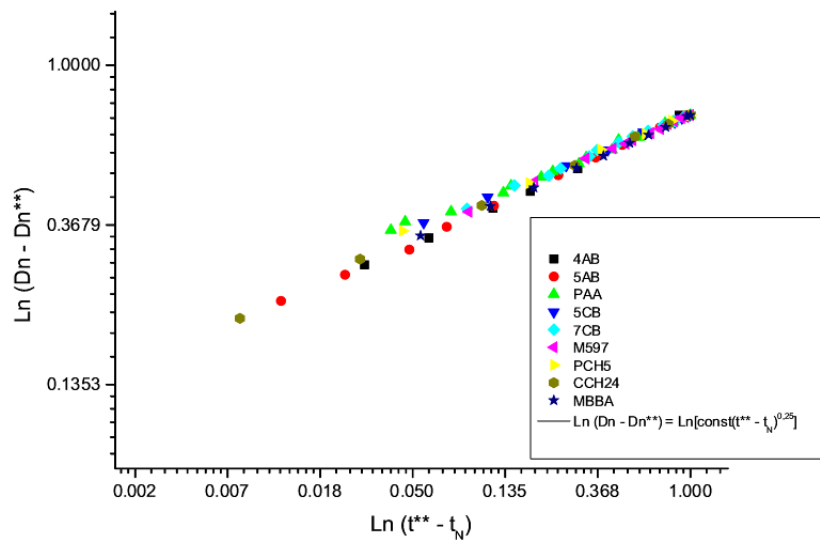


Figura 7.3: Gráfico Log da Birrefringência Normalizada em função do Log da temperatura nemática. Neste gráfico é possível notar o comportamento linear dos dados experimentais e com isto observar o valor do expoente crítico do parâmetro de ordem  $\beta = 0,25$  que se estende sobre toda a fase nemática.

onde o sistema irá perder a simetria e passará a se orientar em uma determinada direção comum; surge então a figura do diretor,  $\mathbf{n}$ .

O surgimento desta direção quebrará a simetria esférica contínua da fase isotrópica e, ao redor da temperatura  $t_{NI}$ , aparecem dois tipos de flutuações que caracterizarão o sistema, os modos longitudinais e os modos transversais. Enquanto os modos longitudinais são relevantes apenas na vizinhança da transição de fase, os modos transversais, também chamados de modos de Goldstone, dominam as flutuações de longo alcance do sistema.

Além disso, é fácil ver que a energia que descreve os modos de Goldstones (integrais gaussianas) apresentam a mesma estrutura matemática responsáveis

por descrever a energia de flutuação elástica da fase nemática e que esta, por sua vez, é responsável também pelo forte espalhamento de luz na fase.

Uma outra característica presente neste trabalho é a questão que envolve o estudo da dimensão física conveniente e sua consequência no valor do expoente crítico do parâmetro de ordem. Como estamos estudando um sistema tridimensional, isto afetará diretamente no valores dos expoentes críticos das hamiltonianas críticas. No nosso caso, um valor  $\beta = 0,25$ , ou seja, tricrítico.

Para chegarmos ao resultado pretendido, faremos este estudo na linguagem dos cristais líquidos, para isso, consideramos o funcional densidade de energia que descreve a fase nemática [53],

$$H = \int d^3x \exp\left[\frac{1}{2}L_1(\partial_i Q_{ij})^2 + \frac{1}{2}L_2(\partial_i Q_{jk})^2 + \dots\right. \\ \left. + \frac{1}{2}A(Q_{ij}Q_{ji}) + \frac{1}{3}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{1}{4}C(Q_{ji})^2 + \frac{1}{4}DQ_{ij}Q_{jk}Q_{kl}Q_{li} + \dots\right] \quad (7.1)$$

onde

$$Q_{ij} = \left\langle \nu_i \nu_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\rangle = Q(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}), \quad (7.2)$$

ou, de maneira equivalente

$$Q = \frac{3}{2} \left\langle \left( \vec{\nu} \cdot \vec{n} \right)^2 - \frac{1}{3} \right\rangle, \quad (7.3)$$

onde  $\vec{\nu}$  é a direção local do eixo maior da molécula nemática. A parte responsável pelos gradientes da hamiltoniana efetiva envolve a construção de invariantes escalares, de dois gradientes em termos do tensor parâmetro de ordem  $Q_{ij}$ . Trabalhando com até a terceira ordem em  $Q$ , nós temos

$$T(Q) = \sum_{i=1}^8 T_i \quad (7.4)$$

onde as oito contribuições são dadas explicitamente por

$$\begin{aligned}
T_1 &= \frac{L_1}{2}(\nabla_\alpha Q_{\beta\gamma})(\nabla_\alpha Q_{\beta\gamma}) \\
T_2 &= \frac{L_2}{2}(\nabla_\alpha Q_{\alpha\gamma})(\nabla_\beta Q_{\beta\gamma}) \\
T_3 &= \frac{L_3}{2}(\nabla_\gamma Q_{\alpha\beta})(\nabla_\beta Q_{\alpha\gamma}) \\
T_4 &= \frac{L_4}{2}Q_{\alpha\beta}\nabla_\mu Q_{\beta\nu}\nabla_\mu Q_{\nu\alpha} \\
T_5 &= \frac{L_5}{2}Q_{\alpha\beta}\nabla_\mu Q_{\mu\beta}\nabla_\nu Q_{\nu\alpha} \\
T_6 &= \frac{L_6}{2}Q_{\alpha\beta}\nabla_\beta Q_{\mu\nu}\nabla_\alpha Q_{\mu\nu} \\
T_7 &= \frac{L_7}{2}Q_{\alpha\beta}\nabla_\beta Q_{\mu\nu}\nabla_\nu Q_{\mu\alpha} \\
T_8 &= \frac{L_8}{2}Q_{\alpha\beta}\nabla_\beta Q_{\mu\nu}\nabla_\mu Q_{\nu\alpha}
\end{aligned}$$

onde os oito parâmetros  $L_i$  são constantes e serão definidos mais à frente. Se assumirmos que a amplitude  $Q$  do tensor parâmetro de ordem é constante no espaço a fim de expressarmos o resultado final em termos do diretor e dos gradientes do diretor, com a ajuda da identidade  $\hat{n}_\beta\nabla_\alpha\hat{n}_\beta = 0$ , encontramos os seguintes resultados.

$$\begin{aligned}
T_1 &= Q^2 L_1 (\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)^2 \\
T_2 &= \frac{L_2}{2} Q^2 ((\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha)^2) \\
T_3 &= \frac{L_3}{2} Q^2 ((\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha)^2 + (\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)(\nabla_\beta \hat{n}_\alpha)) \\
T_4 &= \frac{L_4}{6} Q^3 (\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)^2 \\
T_5 &= \frac{L_5}{6} Q^3 (2(\nabla \cdot \hat{n})^2 - (\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha)^2) \\
T_6 &= L_6 Q^3 ((\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha)^2 - \frac{1}{3}(\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)^2) \\
T_7 &= \frac{L_7}{6} Q^3 (2(\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha)^2 - (\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)(\nabla_\beta \hat{n}_\alpha)) \\
T_8 &= \frac{L_8}{6} Q^3 (2(\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha)^2 - (\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)(\nabla_\beta \hat{n}_\alpha))
\end{aligned}$$

Essas oito equações podem ser reagrupadas em um grupo de quatro quantidades diferentes na forma de

$$T = \kappa_1(\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)^2 + \kappa_2(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \kappa_3(\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha)^2 + \kappa_4(\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)(\nabla_\beta \hat{n}_\alpha) \quad (7.5)$$

onde

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= L_1 Q^2 + \frac{L_4}{6} Q^3 - \frac{L_6}{3} Q^3 \\ \kappa_2 &= \frac{L_2}{2} Q^2 + \frac{L_5}{3} Q^3 \\ \kappa_3 &= \frac{L_2}{2} Q^2 + \frac{L_3}{2} Q^2 - \frac{L_5}{6} Q^3 + L_6 Q^3 + \frac{L_7}{3} Q^3 + \frac{2L_8}{3} Q^3 \\ \kappa_4 &= \frac{L_3}{2} Q^2 - \frac{L_7}{6} Q^3 - \frac{L_8}{6} Q^3 \end{aligned}$$

As quantidades que multiplicam os  $\kappa$ 's não são todos independentes, existirão identidades onde

$$\begin{aligned} (\nabla_\alpha \hat{n}_\beta)^2 &= (\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n}))^2 + (\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n}))^2 \\ &\quad - \nabla_\alpha (\hat{n} \cdot \nabla \hat{n}_\alpha) + \nabla_\alpha (\hat{n}_\alpha \nabla \cdot \hat{n}) \end{aligned}$$

e também

$$\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n}) = -(\hat{n} \cdot \nabla) \hat{n} \quad (7.6)$$

e, como cada contribuição será integrado sobre todo o espaço para obter a contribuição das flutuações na hamiltoniana efetiva, nós podemos deixar de lado os termos que são proporcionais aos gradientes totais e escrever

$$H_F = \frac{1}{2} \int d^3x \{ K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + K_3 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \} \quad (7.7)$$

onde

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} K_1 &= \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_4 \\ \frac{1}{2} K_2 &= \kappa_1 \\ \frac{1}{2} K_3 &= \kappa_1 + \kappa_3 \end{aligned}$$

ou, em termos dos parametros originais

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}K_1 &= Q^2 \left( L_1 + \frac{L_2 + L_3}{2} \right) + \frac{Q^3}{6} (L_4 + 2L_5 - 2L_6 - L_7 - L_8) \\ \frac{1}{2}K_2 &= Q^2 L_1 + \frac{Q^3}{6} (L_4 - 2L_6) \\ \frac{1}{2}K_3 &= Q^2 \left( L_1 + \frac{L_2 + L_3}{2} \right) + \frac{Q^3}{6} (L_4 - L_5 + 4L_6 + 2L_7 + 2L_8)\end{aligned}$$

e dessa forma, encontramos as três constantes elásticas independentes  $K_1, K_2, K_3$ . Se nós simplificarmos  $K_1 = K_2 = K_3 = K$  podemos identificar que o funcional densidade de energia livre é dividido em um termo elástico mais o potencial de Landau-de Gennes onde o termo elástico é a quantidade responsável por penalizar possíveis distorções do meio nemático e o potencial de Landau-de Gennes que é minimizado quando  $Q$  for uniaxial e grau de orientação fixa. Neste caso temos

$$|\nabla Q_{ij}|^2 = z|\nabla Q|^2 + wQ^2|\nabla \mathbf{n}|^2 \quad (7.8)$$

onde  $z$  e  $w$  são constantes e

$$\Psi_{LdG}(Q) = \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{3}BQ^3 + \frac{1}{4}CQ^4 + \dots \quad (7.9)$$

a densidade de energia homogênea de Landau-de Gennes. As vezes é mais conveniente escrevermos a hamiltoniana como

$$H = H_{\parallel} + H_{\perp}, \quad (7.10)$$

onde

$$\begin{aligned}H_{\parallel} &= \int d^3x \left[ \frac{K}{2}|\nabla Q|^2 + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{3}BQ^3 + \frac{1}{4}CQ^4 + \dots \right] \\ H_{\perp} &= \int d^3x \left[ \frac{1}{2}K(\partial_i n_j)^2 \right].\end{aligned} \quad (7.11)$$

Nesta nova formulação,  $H_{\parallel}$  e  $H_{\perp}$  representam, respectivamente, a densidade hamiltoniana longitudinal(no sentido da direção da ordem) e a densidade hamiltoniana transversal (no sentido da perpendicular da ordem nemática).

A quebra de simetria acontece quando o movimento de vibração molecular angular não são mais isotrópicos e torna-se orientado ao longo de uma determinada direção: a direção do diretor  $\vec{n}$ . Devido a forma de  $Q$ , Eq.(7.3), somente as componentes das vibrações angulares  $\vec{\nu}$  ao longo da direção de  $\vec{n}$  serão computadas para a determinação do parâmetro de ordem  $Q$ . Aquelas vibrações que são perpendiculares a  $\vec{n}$  não contribuem para o valor de  $Q$ ; Se dividirmos as vibrações moleculares  $\vec{\nu}$  em

$$\vec{\nu} = \alpha\vec{n} + \delta\vec{n}, \quad (7.12)$$

onde  $\langle \vec{\nu} \rangle = \alpha\vec{n}$ ,  $\langle \delta\vec{n} \rangle = 0$  and  $\delta\vec{n} \cdot \vec{n} = 0$ , nós podemos ver que

$$\vec{\nu} \cdot \vec{n} = (\alpha\vec{n} + \delta\vec{n}) \cdot \vec{n} = \alpha, \quad (7.13)$$

ou seja, que  $Q$  depende somente de  $\alpha$ . Com este resultado, a componente  $H_{\parallel}$ , que é normalmente usada para o estudo da transição de fase nemática-isotrópica, não descreve as componentes da vibração molecular na direção perpendicular à direção do diretor. Contudo, como veremos, estes componentes perpendiculares são descritos pelo termo  $H_{\perp}$ . Para verificar isto, partindo das condições de normalização do diretor  $\vec{n} \cdot \vec{n} = 1$ , sabemos que  $n_i(\delta n_i) = 0$ . Assim,  $\partial_j n_i$  é perpendicular a  $n_i$  e, conseqüentemente, o termo  $\partial_j n_i$  descreve as flutuações perpendiculares a direção do diretor.

Quando ocorre a quebra espontânea de simetria, ou seja, quando surge a fase nemática, as flutuações irão se dividir em duas partes: em modos transversais e modos longitudinais que apresentam comportamentos distintos. O comprimento de correlação longitudinal,  $\xi_l$ , é dado por

$$\xi_l^2 = \frac{1}{a(T - T_c)} \quad (7.14)$$

onde  $a$  é uma constante e a função de correlação longitudinal,  $G_l(q) = \langle |S(q)|^2 \rangle$ ,

sendo dado por

$$G_l(q) = \frac{k_B T}{K(q^2 + \xi_l^{-2})}. \quad (7.15)$$

Por outro lado, na fase de simetria quebrada, o comprimento de correlação transversal,  $\xi_t$ , satisfaz a regra,

$$\xi_t^{-2} = 0 \quad (7.16)$$

que levará a função de correlação transversal,  $G_t(q) = \langle |n(q)|^2 \rangle$ , dada por

$$\langle |\delta \mathbf{n}(q)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K q^2} \quad (7.17)$$

onde o comportamento dessa função quando  $q \rightarrow 0$  caracteriza os modos de Goldstone definida para todo intervalo da fase nemática. Além disso, outra observação importante é a sua dimensão volumétrica, ou seja,  $d = 3$ . Isto porque, devemos também observar cuidadosamente que a energia elástica de Frank é uma integral funcional gaussiana tridimensional e, neste caso, as condições de criticalidade da integral gaussiana nos mostram que, para o expoente crítico gaussiano do parâmetro de ordem, o seu valor corresponderá a  $\beta = 0,25$  e, portanto, justificando o valor observado experimentalmente em toda a região que define a fase nemática.

## Capítulo 8

# CONCLUSÃO

Nesta tese descrevemos o comportamento crítico universal e o expoente crítico do parâmetro de ordem  $\beta = 0,25$  que recobre toda a fase nemática. Para isto, foi utilizado a teoria da quebra espontânea de simetria contínua, um modelo muito conhecido em física de partículas. O resultado deste estudo nos mostrou que quando encaramos a fase nemática como o resultado de uma quebra espontânea de simetria contínua, haverá sempre o surgimento de modos de flutuações transversais, também conhecidos como Bosons de Nambu-Goldstone ou, para nosso estudo, modos de Goldstone. Os modos de Goldstone são descritos por integrais funcionais gaussianas e tem como característica, promover funções de correlação com formato de leis de potência que são definidas em todo domínio da fase de simetria quebrada e não apenas em um determinado ponto, ou temperatura crítica, como a teoria dos fenômenos críticos prevê. Além disso, a dimensionalidade do sistema físico é  $d = 3$  promovendo expoentes gaussianos e portanto o valor do expoente crítico do parâmetro de ordem é  $\beta = 0,25$  para toda a fase nemática.

# Bibliografia

- [1] C. Domb and M. S. Green, *Phase transition and Critical Phenomena*, Vol. **6**, Academic, New York, 1976.
- [2] M. E. Fisher, *Lecture notes in physics: Critical Phenomena*, vol. **186**, edited by F. J. Hahne, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [3] J. H. Freed, A. Nayeem, S. B. Rananavare, *Proceedings: The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*, Edited by G. R. Luckhurst and C. A. Veracini, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 131 (1994).
- [4] M. Simões, S. Domiciano, *Phys. Rev. E*, **66**, 061703 (2002)
- [5] M. Simões, S. Domiciano, *Phys. Rev. E* **68**, 011705 (2003)
- [6] M. Simões, D. Simeão, *Phys. Rev. E* **74**, 051701 (2006)
- [7] M. Simões, D. Simeão *Phys. Rev. E* **73**, 062702 (2006)
- [8] M. Simões, D. Simeão, A. de Campos, A. J. Palangana *Phil. Mag.* **87**, 5237 (2007)
- [9] M. Simões, D. Simeão, S. M. Domiciano, A. de Campos *Phys. Lett. A* **372**, 5346 (2008)
- [10] F. Reinitzer, *Mh. Chem.* **9**, 421, (1888).

- [11] D. Simeão, Dissertação de mestrado: *Sobre o Comportamento Universal da Fase Nematica*, (2008).
- [12] S. B. Rananavare, V. G. K. M. Pisipati, J. H. Freed, *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 255 (1987).
- [13] S. B. Rananavare, V. G. K. M. Pisipati, J. H. Freed, *Liq. Cryst.*, **3**, 957 (1988).
- [14] V. G. K. M. Pisipati, S. B. Rananavare, J. H. Freed, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **4(6)**, 135 (1988)
- [15] P. J. Collings, *Liquid Crystals*. Taylor and Francis Publish.(1997)
- [16] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge (1995).
- [17] T. C. Lubensky, *arXiv : cond – mat/9609215v1*
- [18] L. E. Reichl, *A modern course in statistical physics*, John Wiley and Sons Inc. (1998)
- [19] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, Edusp ,São Paulo (2001)
- [20] S. R. A. Salinas, *Introdução à física Estatística*, EDUSP, São Paulo, (2001)
- [21] [http : //physicsofmatter.com/NotTheBook/CriticalOpal/OpalFrame.html](http://physicsofmatter.com/NotTheBook/CriticalOpal/OpalFrame.html)
- [22] Le Bellac M. *Quantum and statistical field theory* (Oxford, 1991)
- [23] Stanley, H. E. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press, New York (1971).

- [24] Foster. D., *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation functions*, Benjamin Publishing, (1975)
- [25] [http : //nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2008/info.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2008/info.pdf)
- [26] James P. Sethna, *Statistical Mechanics - Entropy Order Parameters Complexity*, Clarendon Press, Oxford (2007)
- [27] Le Bellac M. *Thermal field theory* (1996)
- [28] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 715 (1970)
- [29] Kapusta J.I. *Finite-temperature field theory* (1989)
- [30] Uzunov D.I. *Introduction to theory of critical phenomena*.
- [31] B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.*, **188(2)**, 898 (1969)
- [32] H. Kleinert, V. S. Frohlinde, *Critical properties of  $\phi^4$  - Theories*, World Scientific, (2000).
- [33] Mehran Kardar, *Statistical Physics of Fields*, Cambridge University Press (2007).
- [34] Nigel D. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, Addison Wesley (1992).
- [35] J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 1996.
- [36] Michael Plishke and Birger Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, World Scientific (1994).

- [37] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford (1993).
- [38] G. Vertogen e W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals.*, Springer-Verlag, (1988)
- [39] [http : //www.fsc.ufsc.br/ bechtold/grupo/imagem.html](http://www.fsc.ufsc.br/bechtold/grupo/imagem.html)
- [40] G. F. Mazenko, *Fluctuations, Order and Defects*, Wiley, USA, (2003)
- [41] Poggi, Y., Allen, P., Filippini, J. C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **37**, 1 (1976).
- [42] Keyes, P. H., *Phys. Lett.*, **67A**, 132 (1978).
- [43] P. K. Mukherjee, *Jour. Mod. Phys. B*, **12(15)**, 1585 (1988)
- [44] M. A. Anisimov, *Critical phenomena in Liquids and Liquid Crystals*, Gordon and Breach, Philadelphia, (1991).
- [45] Anisimov, M. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **A162**, 1 (1988).
- [46] P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, Cambridge University Press, 1996.
- [47] O. Lehmann, *Z.Phys.Chem.* **4**, 462, (1889).
- [48] P. Chatelain, *Acta Crystallog.*, **1**, 135(1948)
- [49] I. Khoo, *Liquid Crystals*, Wiley, (2007)
- [50] T. Andrews, *Phil. Trans. R. Soc.* **159**, 575 (1869).
- [51] M. J. Stephen e J. P. Straley, *Rev. of Mod. phys.*, **46(4)**, (1974)
- [52] I. Chirtoc, M. Chirtoc, C. Glorieux, J. Thoen, *Liq. Cryst.*, **31**, 229(2004)
- [53] de Gennes, P. G., *Physics of Liquid Crystals*, Clarendon, Oxford Univ. Press, London (1974).