

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

ESTUDO TEÓRICO DA TRANSIÇÃO ESMÉTICO-A-NEMÁTICO
NOS CRISTAIS LÍQUIDOS

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

LUIZ FERNANDO FAVA

ABRIL - 1980

-Estudo Teórico da Transição Esmético-A-Nemático
nos Cristais Líquidos

Luiz Fernando Fava

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do grau de

"Mestre em Ciências"

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

S. Jayaraman

Prof. Subramania Jayaraman, Ph.D.

Orientador *jo' ter*

Faruk Nome

Prof. Faruk Nome Aguilera, Ph.D.

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

S. Jayaraman

Prof. Subramania Jayaraman, Ph.D.

V. H. Santos

Prof. Vitor Hugo F. dos Santos, Ph.D.

Fernando Cabral

Prof. Fernando Cabral, Ph.D.

AOS

MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

AO PROFESSOR SUBRAMANIA JAYARAMAN

AO PROFESSOR JOSEPH PARSONS

AO PROFESSOR VITOR HUGO F. DOS SANTOS

AO CHEFE DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA

AOS MEUS COLEGAS

AO FUNCIONÁRIO CARLOS DUARTE

RESUMO

A questão se a transição Esmético-A-Nemático, normalmente de primeira ordem, pode ser de segunda ordem é um pouco controversa, tanto experimentalmente como teóricamente.

Neste trabalho nós apresentamos um estudo comparativo entre a Teoria do Campo Médio, aplicada às transições de fase Esmético-A-Nemático dos Cristais Líquidos por McMillan ^{9,10}, e a Teoria Fenomenológica de Landau - de Gennes ¹¹.

Procuramos destacar, em cada teoria, as condições impostas pela mesma que determinam a natureza da transição. Desenvolvemos também, usando o modelo de McMillan do Campo Médio, uma expansão da função Energia Livre em termos dos dois primeiros parâmetros de ordem translacionais da fase Esmética-A, supondo esta fase com ordem Nemática saturada. Determinamos os coeficientes da expansão e os dois parâmetros de ordem da fase Esmética-A como função da temperatura.

Este estudo é feito para mostrar os efeitos deste acoplamento sobre a natureza de primeira ou de segunda ordem na transição.

Algumas outras experiências e trabalhos teóricos são propostos para esclarecer um pouco mais esta questão.

ABSTRACT

The question of whether the normally first-order Smectic-A to Nematic phase transition can be second order is somewhat controversial, experimentally and theoretically.

In this work a comparative theoretical study on the Mean-Field Theory (MFA), applied to the phase transitions Smectic-A-Nematic by McMillan^{9,10}, and the phenomenological Landau-de Gennes Theory is presented. We emphasize the conditions imposed by each theory which determine the nature of the transition.

We expand the Free Energy density function for Smectic-A phase with saturated Nematic order, in terms of the first two translational order parameters and their coupling. The Mean-Field McMillan's theory is used with a Gaussian interparticle potential and we compare the coefficients of the two expansions to determine the temperature dependence of the two Smectic-A phase order parameters. This study is made to show the effects of this coupling on the first or second-order nature of the transition.

Some experiments and theoretical calculations are proposed to elucidate somewhat this question.

S U M Á R I O

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Conceito e Propriedades dos Cristais Líquidos	1
1.2. Classificação dos Cristais Líquidos	3
1.3. Definição de um parâmetro de ordem	7
1.4. Tipos de Transição de Fase	13
1.5. Objetivos do Trabalho	14
CAPÍTULO 2 - TEORIA DO CAMPO MÉDIO APLICADO À FASE ESMÉTICA-A	18
2.1. Os Parâmetros de Ordem da Fase Esmética-A..	18
2.2. Teoria Molecular Simples de McMillan	21
2.3. Resultados Numéricos da Teoria de McMillan.	30
2.4. Melhoramentos na Teoria Molecular do Campo Médio	37
CAPÍTULO 3 - TEORIA DE LANDAU - DE GENNES PARA TRANSIÇÃO ESMÉTICO-A-NEMÁTICO	45
3.1. Teoria de Landau para Transição de Segunda Ordem	45
3.2. Transição de Primeira Ordem	47
3.3. Acoplamento do Parâmetro de Ordem Nemático com o Parâmetro de Ordem Esmético-A	50
3.4. Teoria de Landau para Transição S_A - N com Ordem Nemática saturada	54
3.5. Teoria do Campo Médio (MFA) para Esméticos-A com Ordem Nemática saturada	58
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E DISCUSSÕES FINAIS	66
4.1. Comparações entre Resultados Previstos pelas Teorias e alguns resultados experimentais	66
4.2. Conclusões	68
BIBLIOGRAFIA	73

INTRODUÇÃO

1.1. CONCEITO E PROPRIEDADES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Um cristal líquido é a denominação que se dá para um estado intermediário característico da matéria entre uma fase sólida cristalina e um líquido isotrópico. De fato, descobriu-se que certos compostos orgânicos mostram uma série de fases intermediárias entre o sólido e o líquido, apresentando também propriedades mecânicas e de simetria intermediárias entre o sólido e o líquido. Por esta razão, eles são chamados Cristais Líquidos; embora um nome mais apropriado talvez fosse fases mesomórficas (mesofases).

Os cristais líquidos possuem muitas das propriedades mecânicas de um líquido: alta fluidez, não suportam esforços tangenciais à sua superfície, deslizam facilmente uma camada sobre as outras, etc. e ao mesmo tempo apresentam também algumas propriedades similares aos cristais: exibem anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas¹, indicando um certo grau de ordenação de suas moléculas.

Nós podemos destacar dois tipos principais de Cristais Líquidos, segundo a maneira como eles são obtidos: os Cristais Líquidos Termotrópicos e os Cristais Líquidos Liotrópicos. Os primeiros são obtidos pelo aquecimento de compostos orgânicos de vários tipos: por exemplo, ácidos, compostos azoxi, esterés colestéricos, etc., passando para determinada mesofase em uma certa temperatura característica, chamada temperatura de transição.

Certas soluções coloidais e certos polímeros também apresentam comportamento de um cristal líquido e são os chamados

Cristais Líquidos Liotrópicos. Para esses cristais líquidos, o parâmetro variável (controlável) mais importante é a concentração (e secundariamente a temperatura), sendo que a transição entre uma mesofase e outra é função da concentração. Para os Cristais Líquidos Termotrópicos, o parâmetro variável e controlável mais importante é a temperatura (e secundariamente a pressão).

Nosso interesse nesse trabalho são os cristais líquidos termotrópicos e, em especial, as teorias das transições de fase entre duas mesofases características dos Cristais Líquidos chamados Esmética-A e Nemática, que descreveremos adiante.

O papel da geometria das moléculas nos cristais líquidos foi discutido por Gray ¹. Certas características estruturais mais comuns são encontradas nas moléculas que formam os cristais líquidos e elas podem ser resumidas como segue ²:

- a) as moléculas dos cristais líquidos são alongadas. Os cristais líquidos ocorrem mais facilmente se as moléculas do composto orgânico tem segmentos planos, por exemplo, anéis benzeno;
- b) a parte rígida central que contém uma ligação dupla ou tripla define o eixo maior (eixo longo) da molécula;
- c) a existência de fortes dipolos e grupos facilmente polarizáveis parecem importantes;
- d) os grupos ligados às extremidades da parte rígida central da molécula são flexíveis, por exemplo, cadeias alquil, e parecem ser de menor importância no arranjo estrutural mas servem para aumentar o comprimento da molécula.

Dois cristais líquidos, que tem sido extensivamente estudados, como o p-p'-dimetoxiazobenzol (abreviado PAA)³ e o p,p,metoxibenzilideno (MBBA)³, são mostrados na figura 1.

1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

A classificação dos cristais líquidos, baseada em suas propriedades estruturais, foi proposta, pela primeira vez, por G. Friedel (1922).

Vamos representar por traços longos retos os eixos longos das moléculas e suporemos a molécula como uma barra rígida².

Na figura 2, representamos esquematicamente o arranjo das moléculas nas fases dos cristais líquidos.

a) Líquido Isotrópico: à alta temperatura se tem o líquido isotrópico no qual os eixos longos das moléculas apontam em direções aleatórias, as posições dos centros de massa também são aleatórias no espaço e o padrão da figura (filme) de Raio-X não contém anéis definidos e precisos. O líquido isotrópico é completamente desordenado e, é opticamente isotrópico.

b) Fase Nemática: à uma temperatura mais baixa temos a fase Nemática. A fase nemática, como vemos na figura 2b, se caracteriza por uma ordem orientacional de longo alcance, isto é, os eixos longos das moléculas tendem a se alinhar em uma direção preferencial. Os centros de massa das moléculas são ainda

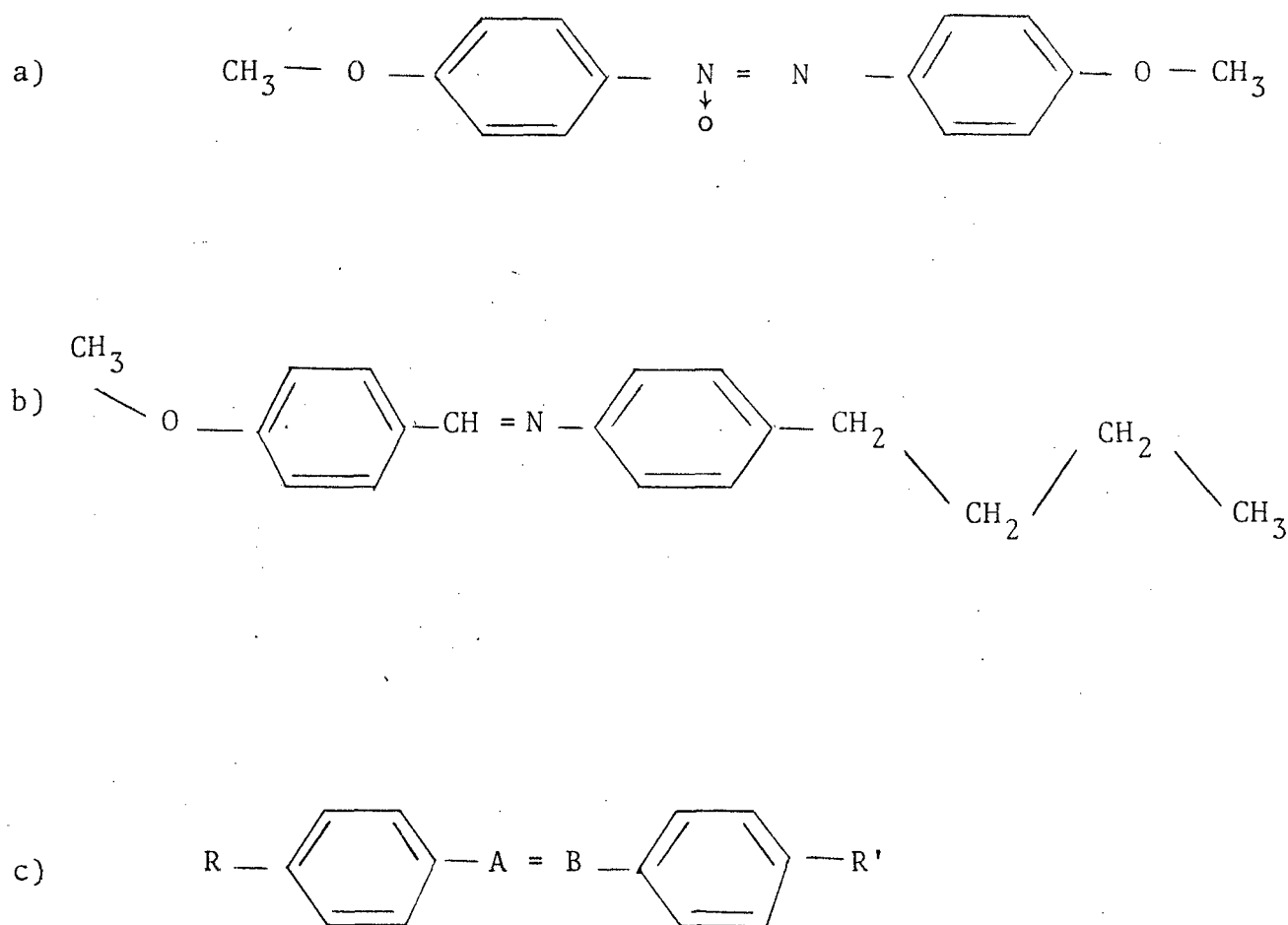


FIGURA 1 - MOLÉCULAS TÍPICAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Em a) mostramos a molécula do p-p'-dimetoxiazobenzol (PAA) que tem um comprimento aproximado de 20 \AA e largura aproximada de 5 \AA . Os anéis benzeno são aproximadamente coplanares³.

Em b) mostramos a molécula de N-(p-metoxibenzilideno)-p-butilanilina (MBBA).

Em c) a forma geral de moléculas orgânicas que dão origem a mesofases. Vemos dois anéis aromáticos rigidamente ligados por uma ligação dupla (ou tripla) A-B e duas cadeias extremas flexíveis R e R',³ que são, em geral, cadeias alquil.

aleatoriamente distribuídas no espaço. A fase nemática é opticamente uniaxial mas sua figura padrão de Raios-X não apresenta anéis bem definidos. A viscosidade desta fase é baixa e ela flue como um líquido.

A maioria dos fenômenos interessantes nos cristais líquidos envolve a geometria e a dinâmica do eixo preferencial. Por isso é útil definir um vetor unitário $\vec{n}(\vec{r})$ dando a orientação local do eixo preferencial de alinhamento das moléculas na fase nemática. Este vetor é chamado na literatura "vetor diretor" ou simplesmente "diretor".

- c) Fase Colestérica: este tipo de fase mesomórfica, assim denominada porque observada tipicamente nos derivados dos colesteróis, é considerada como uma fase nemática especial na qual a estrutura se acha torcida em relação a um eixo perpendicular à direção preferencial. A configuração é precisamente aquela que se obteria torcendo, em relação ao eixo Z, (eixo de torção), um nemático inicialmente alinhado na direção x. O diretor \vec{n} gira a medida que se avança ao longo do eixo de torção. Em qualquer plano perpendicular ao eixo de torção, os eixos longos das moléculas tendem a estar alinhadas ao longo de uma só direção preferencial \vec{n} neste plano, mas em séries de planos paralelos equidistantes, a direção preferencial \vec{n} gira de um ângulo determinado, como ilustrado na figura 2c. Nesta estrutura colestérica, a ponta do vetor \vec{n} da direção preferencial

das moléculas descreve uma hélice (com apropriado passo e eixo). Termodinamicamente, um Cristal Líquido Colestérico é similar a um Cristal Líquido Nemático, sendo este um colestérico de passo infinito e não um outro tipo de estrutura. Em particular, não há transição de fase entre a fase Nemática e a Colestérica de um dado material e um Cristal Líquido Nemático dopado com materiais enanciomórficos (sem simetria especular) torna-se colestérico de longo passo (mas finito) ².

- d) Fase Esmética: nesta fase, que ocorre a uma temperatura mais baixa que a fase nemática ou colestérica, as moléculas estão arranjasdas em camadas e exibem algumas correlações nas posições dos seus centros de massa, além da ordem orientacional, já existente na fase Nemática. Um certo número de diferentes classes de Esméticos tem sido reconhecidos ⁴. Na fase Esmética-A as moléculas são alinhadas paralelamente a uma direção preferencial (\vec{n}) e seus centros de massa estão dispostos formando camadas perpendiculares à direção preferencial não tendo, no entanto, ordem de longo alcance dentro das camadas. As camadas podem deslizar livremente umas sobre as outras e a viscosidade é baixa. A distância entre as camadas é aproximadamente igual ao comprimento da molécula e os centros de massa das moléculas estão distribuídos aleatoriamente sobre os planos das camadas. A fase Esmética-A é opticamente uniaxial e sua figura padrão de Raios-X contém um anel definido

correspondente ao espaço ou distância interplanar
- 20 \AA^5 .

Na fase Esmética-C o eixo preferencial não é perpendicular às camadas, isto é, as moléculas estão inclinadas em relação ao plano das camadas, e por isso esta fase apresenta simetria biaxial. Esta fase, quando ocorre, é a uma temperatura mais baixa do que a fase Esmética-A.

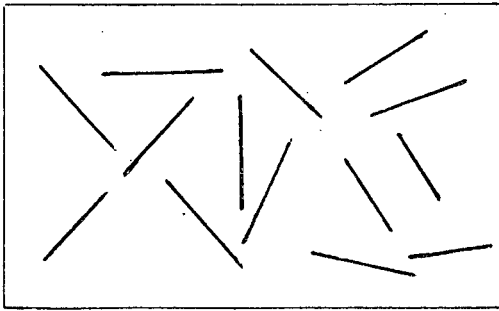
A fase Esmética-B, além das características peculiares dos esméticos, apresenta uma distribuição ordenada dos centros de massa das moléculas sobre os planos das camadas. As observações sugerem que há uma ordem cristalina hexagonal da distribuição dos centros de massa sobre o plano das camadas ⁶.

Há outras fases esméticas citadas na literatura ³ (sugeridas por estudos de Raios-X) e que presumivelmente apresentam um maior grau de ordem do arranjo molecular dentro dos planos. Não detalharemos aqui estes outros tipos de esméticos pois mais trabalhos adicionais são necessários para elucidar a natureza destas fases.

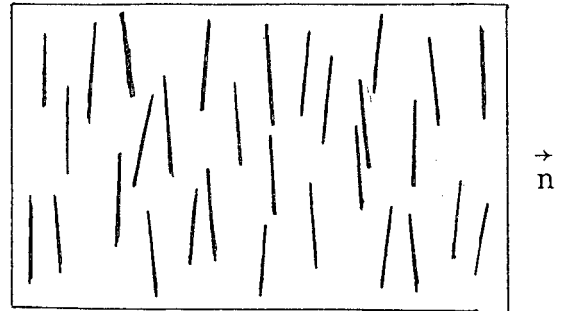
1.3. DEFINIÇÃO DE UM PARÂMETRO DE ORDEM

Algumas substâncias mesomórficas formam apenas um tipo principal de mesofase, isto é, esmética, nemática ou colestérica, mas, em outros casos, uma fase esmética é estável até uma certa temperatura e então dá lugar a uma fase nemática ou colestérica, fases essas que são identificadas opticamente, por exemplo, por suas texturas características.

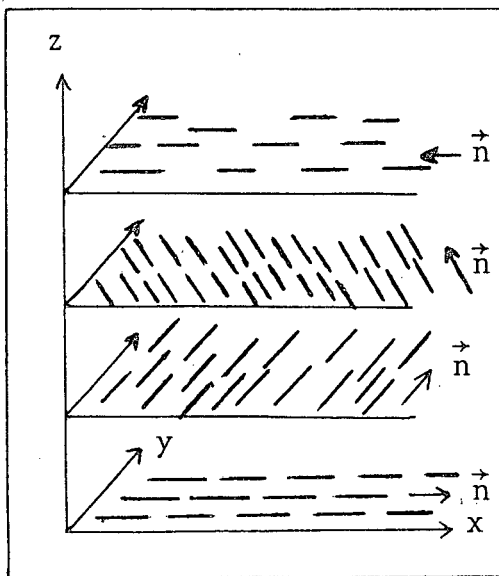
FIGURA 2



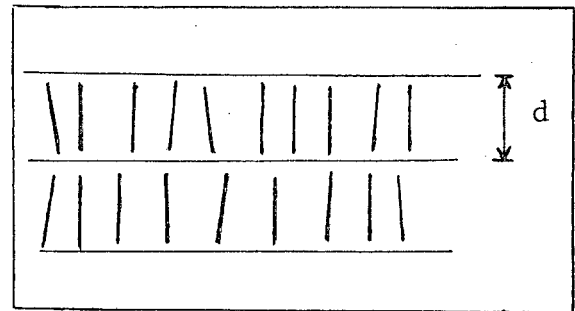
(a)



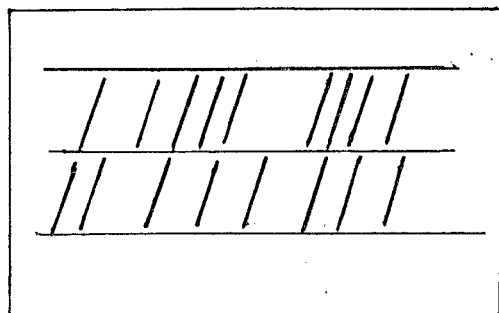
(b)



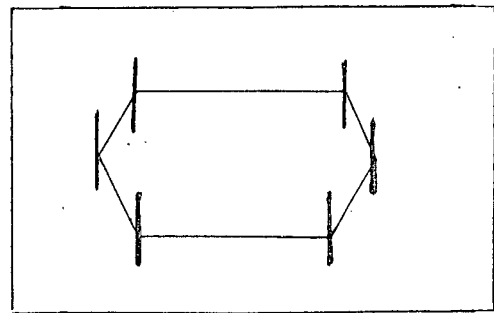
(c)



(d)



(e)



(f)

A fase Nemática tem uma simetria mais baixa do que o líquido isotrópico (que está a uma temperatura mais alta). Nós expressamos isso qualitativamente dizendo que a fase Nemática é "mais ordenada". Realmente, nós vimos que a fase Nemática é "mais ordenada" do que o líquido isotrópico, no sentido que esta fase tem uma orientação média dos eixos maiores das moléculas segundo uma direção preferencial \vec{n} . Para colocar isso quantitativamente, nós precisamos definir um parâmetro de ordem que seja diferente de zero na fase nemática e que seja zero, por razões de simetria, na fase isotrópica. Para alguns sistemas físicos, uma adequada escolha para o parâmetro de ordem é óbvia; por exemplo, nos materiais ferromagnéticos, o parâmetro de ordem é o vetor magnetização \vec{M} , que tem três componentes independentes M_α . Na fase nemática a escolha não é uma tarefa simples e temos muitas grandezas que podem ser escolhidas como parâmetro de ordem.

Vamos estabelecer agora um parâmetro de ordem microscópico para a fase nemática. Suponhamos, por simplicidade, que as moléculas dos Nemáticos e Colestéricos possam ser pensadas como rígidas e tem a forma de uma barra cilíndrica. Desta forma, nós podemos introduzir um vetor unitário $\vec{a}^{(i)}$ ao longo do eixo maior da $i^{\text{ésima}}$ molécula que descreve sua orientação. Este vetor não deve ser confundido com o diretor \vec{n} que dá a direção preferencial média das moléculas. Uma vez que os cristais líquidos possuem um centro de simetria, a média dos $\vec{a}^{(i)}$ dá zero. Então não é possível introduzir um vetor para parâmetro de ordem dos cristais líquidos, análogo ao vetor magnetização nos ferromagnéticos. Um parâmetro de ordem natural para descrever a ordem orientacional nos Nemáticos ou Colestéricos é o tensor de segunda ordem ².

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_i (a_{\alpha}^{(i)} a_{\beta}^{(i)} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \quad (1)$$

onde a soma é sobre as N moléculas em um pequeno volume macroscópico localizado no ponto \vec{r} . Os a_{α} são as componentes de \vec{a} em um sistema de eixos fixos no laboratório. Este parâmetro de ordem é um tensor simétrico de ordem dois, com traço zero e, em geral tem cinco componentes. Na fase isotrópica, $S_{\alpha\beta}$ se anula pois as moléculas tem orientações aleatórias.

Para definir um parâmetro de ordem para moléculas rígidas não lineares, nós introduzimos um sistema de coordenadas cartesianas x' , y' , z' fixo nas moléculas. No caso de um cristal líquido uniaxial, o tensor parâmetro de ordem é definido por

$$S_{\alpha'\beta'}(\vec{r}) = \langle \cos \theta_{\alpha'} \cos \theta_{\beta'} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha'\beta'} \rangle \quad (2)$$

onde $\theta_{\alpha'}$ é o ângulo entre o eixo molecular α' e a direção preferencial ou eixo óptico e os símbolos $\langle \rangle$ indicam uma média sobre as moléculas de um pequeno volume macroscópico. No caso de molécula linear ou molécula com eixo maior bem definido, as duas definições (1) e (2) são equivalentes.

Para um cristal com simetria uniaxial e, as classes mais importantes de cristais líquidos pertencem a esta classe, a única direção preferencial das moléculas neste caso é ao longo do diretor \vec{n} e então o parâmetro de ordem (1) pode ser escrito na forma

$$S_{\alpha\beta} = S (n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \quad (3)$$

onde n_{α} são as componentes de \vec{n} no sistema de coordenadas fixo

no laboratório. Em particular, escolhendo \vec{n} ao longo do eixo dos z, as únicas componentes de S diferentes de zero são:

$$S_{zz} = \frac{2}{3} S \quad S_{xx} = S_{yy} = -\frac{1}{3} S \quad (4)$$

A quantidade escalar S é uma medida do alinhamento das moléculas. Quantitativamente, se $f(\theta)$ é a função de distribuição de probabilidade, então $f(\theta) \sin\theta d\theta$ dá fração de moléculas cujos eixos formam ângulos entre θ e $\theta + d\theta$ com a direção preferencial. Desse modo, podemos escrever S como

$$S = \int_0^{\pi} \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) f(\theta) d(\cos\theta) = \langle P_2(\cos\theta) \rangle_f \quad (5)$$

onde o símbolo $\langle \rangle$ denota uma média estatística feita sobre a função distribuição orientacional $f(\cos\theta)$.

Na fase isotrópica $S = 0$, na fase nemática ou colestérica temos $0 < S < 1$. O limite $S=1$ corresponde ao alinhamento perfeito de todas as moléculas.

Para os cristais líquidos que apresentam fase esméctica-A, tendo em vista a estrutura característica desta fase, um parâmetro de ordem adicional tem que ser introduzido para descrever uma ordem translacional que leva em conta a ordenação dos centros de massa das moléculas situadas em planos normais ao diretor \vec{n} (eixo dos z). Veremos, mais adiante como se introduz esse parâmetro.

1.4. TIPOS DE TRANSIÇÕES DE FASE

Nós podemos classificar os tipos de transições de fase que podem ocorrer em sistemas termodinâmicos, fazendo uso em especial de uma função de estado do sistema, a função Energia Livre de Helmholtz, definida como $F = U - TS$, onde U é a energia interna do sistema, T a temperatura e S a entropia.

Nós podemos caracterizar o tipo de transição que ocorre de uma fase para outra lembrando que, na temperatura de transição, a função energia livre F é não analítica com a temperatura. Em vista disso podemos classificar as transições como segue:

- Transição de fase de ordem zero (0^{a} ordem).

A função F é descontínua na temperatura de transição. Esse tipo de transição ocorre, por exemplo, em um sistema de hadrons de alta energia com interação forte, pois esse sistema não conserva o número de partículas.

- Transição de fase de primeira ordem (1^{a} ordem).

A função F neste caso é contínua na temperatura de transição, mas $(\frac{\partial F}{\partial T})_T = -S$ é descontínua na temperatura de transição.

Neste tipo de transição de fase, o parâmetro de ordem apresenta uma descontinuidade na temperatura de transição T_c , dando um gráfico em função da temperatura como o esboçado na figura 3a.

Como exemplo de uma transição de 1^{a} ordem, temos a fusão de um cristal sólido ferroelétrico, como o Ba Ti O_3 , onde a polarização tem uma descontinuidade na temperatura de transição⁷.

- Transição de fase de segunda ordem (2^{a} ordem)

Agora a função F e $(\frac{\partial F}{\partial T})_V$ são contínuas na temperatura de transição mas, $(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2})_V$, que é proporcional ao calor específico do material a volume constante, é descontínua na temperatura de Transição.

Nesta transição, o parâmetro de ordem em função de temperatura cai continuamente para zero na temperatura de Transição.

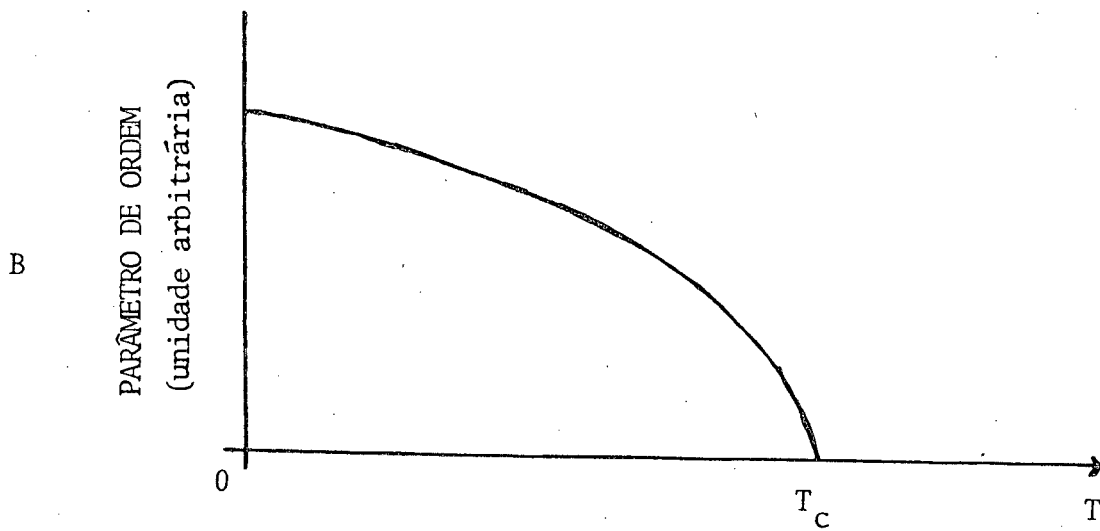
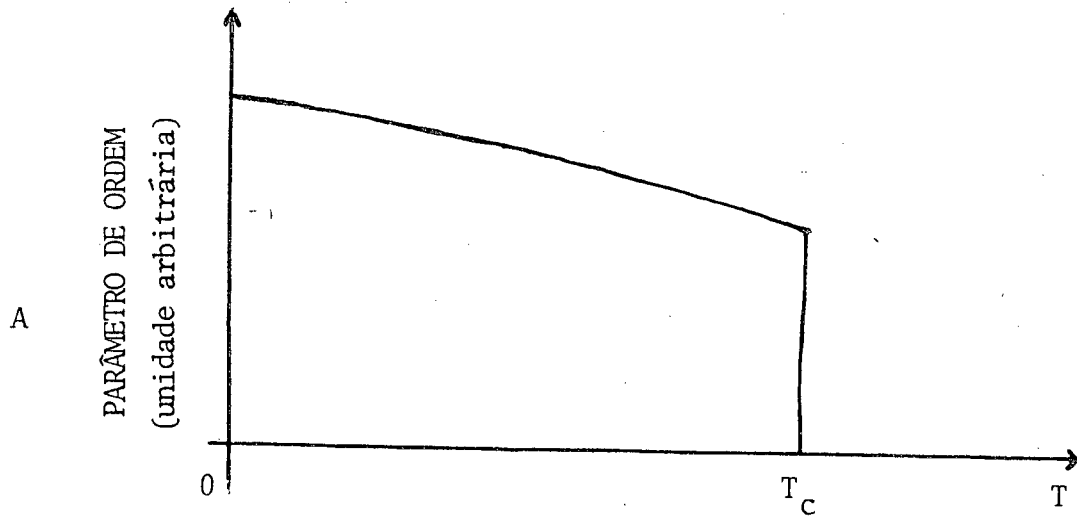
Na figura 3b mostramos o comportamento típico da variação do parâmetro de ordem com a temperatura para um sistema que apresente uma transição de 2^{a} ordem. Como exemplo de uma transição de 2^{a} ordem, podemos citar a variação da magnetização espontânea M de um material ferromagnético com a temperatura, que é idêntica àquela da figura 3b.

1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste trabalho vamos apresentar um estudo comparativo entre a Teoria do Campo Médio (MFA), desenvolvida para os Cristais Líquidos Nemáticos por Maier e Saupe ⁸, posteriormente estendida para os Cristais Líquidos Esméticos-A (S_A) por McMillan ^{9,10}, e a Teoria de Landau, que foi aplicada por de Gennes ^{11,12}, McMillan, Meyer e Lubensky ¹³, entre outros, para a transição Esmético A - Nemático (S_A -N).

O propósito deste trabalho é estudar a transição S_A -N, dentro do escopo da Teoria do Campo Médio e da Teoria de Landau, procurando destacar em cada modelo estudado as condições que determinam ser a transição de primeira (1^{a}) ou segunda (2^{a}) ordem.

FIGURA 3



Vamos descrever os resultados teóricos obtidos nos trabalhos acima citados, fazer comparações entre eles e os resultados experimentais disponíveis na literatura.

O trabalho está dividido em quatro capítulos. O primeiro, que é o que estamos acabando de apresentar, trata de uma introdução do estudo teórico dos cristais líquidos. O segundo trata da apresentação da Teoria de McMillan, discussão dos resultados obtidos e melhoramentos introduzidos na teoria. No terceiro capítulo é feita uma breve apresentação da Teoria de Landau para a transição S_A-N , tratando, após, com mais detalhes o estudo da transição dos Esméticos-A, quando o grau de ordem nemático está saturado, incluindo o acoplamento entre dois parâmetros de ordem translacionais. Também aqui é apresentada uma expansão para a função energia livre dos Esméticos-A em termos dos parâmetros de ordem (Expansão de Landau), determinação dos coeficientes da expansão em função da temperatura, inclusive os parâmetros de ordem e verificação das condições em que as transições são de 1^a ou 2^a ordem, conforme o valor do coeficiente do termo de quarto grau da expansão da função Energia Livre do Sistema.

No quarto capítulo discutimos os resultados dos modelos teóricos já apresentados, comparando-os com alguns resultados experimentais extraídos da literatura, apresentamos as conclusões e apontamos alguns problemas em aberto para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

TEORIA DO CAMPO MÉDIO APLICADA AOS CRISTAISLÍQUIDOS ESMÉTICOS-A

2.1. OS PARÂMETROS DE ORDEM DA FASE ESMÉTICA-A

Um exame das propriedades óticas e de difração de Raios-X da fase Esmética-A, mostra que ela tem simetria uniaxial, tem uma direção preferencial para suas moléculas, aqui chamado vetor-diretor e anotado por \vec{n} , ao longo da qual as moléculas, consideradas como barras rígidas, tendem a se alinhar e possui uma periodicidade translacional unidimensional na direção de \vec{n} .

Os centros de massa das moléculas tendem a se localizar em planos (camadas) perpendiculares a \vec{n} e, em geral, não há ordem dos centros de massa sobre os planos.

Nos nemáticos, como já vimos, a ordem orientacional das moléculas é descrita pelo parâmetro de ordem $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$, onde P_2 é o Polinômio de Legendre de 2ª ordem, θ é o ângulo entre o eixo longo da molécula e o diretor \vec{n} e o símbolo $\langle \rangle$ indica um valor médio calculado usando a função de distribuição orientacional das moléculas.

A dedução deste parâmetro de ordem orientacional foi feita por Maier e Saupe⁸, partindo do Hamiltoniano que descreve a interação dipolo-dipolo entre as moléculas a qual é a responsável pela orientação das mesmas segundo uma direção preferencial.

No caso dos Nemáticos, Priestley¹⁴ descreveu como a função de distribuição orientacional pode ser expandida em uma série de Polinômios de Legendre de ordem par por:

$$f(\cos\theta) = \sum_{L(\text{par})} \frac{2L+1}{2} \langle P_L(\cos\theta) \rangle P_L(\cos\theta) \quad (6)$$

O parâmetro de ordem tradicional dos Nemáticos $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ aparece na expansão como o primeiro termo não trivial. Os termos sucessivos $\langle P_L(\cos\theta) \rangle$ contêm valores médios dos Polinômios de Legendre de maior ordem e podem ser pensados como parâmetros de ordem de ordem mais elevada.

Pode este tratamento formal da função distribuição (e parâmetros de ordem) ser generalizado para incluir a estrutura do Esmético-A ?

Wojtowicz¹⁵ apresenta este mesmo tratamento formal para escrever a função distribuição dos Esméticos-A (e os parâmetros de ordem). Vamos apresentar o tratamento de Wojtowicz.

Os Cristais Líquidos Esméticos-A possuem ordem orientacional e translacional. A função de distribuição molecular deve, portanto, descrever ambas as tendências das moléculas se alinharem ao longo de \vec{n} e formar camadas perpendiculares a \vec{n} . A função distribuição é, portanto, função de $\cos\theta$ e z e pode ser expandida em uma dupla série:

$$f(\cos\theta, z) = \sum_{\substack{L=0 \\ (\text{par})}} \sum_{n=0} A_{Ln} P_L(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \quad (7)$$

onde d é a distância entre camadas e a função de z descreve a tendência dos centros de massa das moléculas estarem distribuídas em camadas perpendiculares ao eixo z . Pela condição de normalização temos

$$\int_{-1}^1 \int_0^d f(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) = 1 \quad (8)$$

Os coeficientes A_{Ln} são achados pela técnica usual:

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \int_{-1}^1 \int_0^d P_L(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) f(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta)$$

onde na integral da direita nós reconhecemos a definição de valor médio de uma função em relação a uma certa função distribuição. Temos então

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \rangle \quad (L, n \neq 0) \quad (9)$$

Alguns coeficientes são:

$$A_{00} = \frac{1}{2d}$$

$$A_{0n} = \frac{1}{d} \langle \cos \frac{2\pi n z}{d} \rangle \quad n \neq 0$$

(10)

$$A_{L0} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos\theta) \rangle \quad L \neq 0$$

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \rangle \quad L, n = 0$$

Acima notamos os $\langle P_L(\cos\theta) \rangle$ que são reconhecidos como os parâmetros de ordem orientacional da fase nemática; $\langle \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \rangle$ são os parâmetros de ordem puramente translacionais os quais descrevem que as moléculas, já orientadas segundo sua direção preferencial, formam uma onda de densidade que nós supomos que está na direção do eixo preferencial (eixo z); além

disso, nós notamos os parâmetros de ordem mistos, $\langle P_L(\cos\theta) \cos \frac{2\pi n z}{d} \rangle$ que descrevem a correlação ou acoplamento entre os graus de ordem orientacional e translacional. Os três parâmetros de ordem de mais baixo grau nas equações (10) aparecem em todas as teorias publicadas da fase Esmética-A, e por isso mereceram símbolos especiais:

$$\eta \equiv \langle P_2(\cos\theta) \rangle$$

$$\tau \equiv \langle \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \rangle \quad (11)$$

$$\sigma \equiv \langle P_2(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \rangle$$

Na fase isotrópica, $\eta = \tau = \sigma = 0$; na fase nemática, $\eta \neq 0$; $\tau = \sigma = 0$; na fase esmética $\eta \neq 0$, $\tau \neq 0$, $\sigma \neq 0$. Para uma ordem perfeita, todos eles tendem a unidade. Um dos objetivos das teorias moleculares é calcular a dependência com a temperatura para esses parâmetros de ordem. Embora as três quantidades da equação (11) sejam suficientes para descrever os modelos mais simples resolvidos pela aproximação do campo médio, uma boa aproximação para a verdadeira função de distribuição, $f(\cos\theta, z)$, necessita muitos termos na equação (7).

2.2. TEORIA MOLECULAR SIMPLES DE McMILLAN

Mesmo não conhecendo em detalhes a natureza precisa da fase Esmética-A, nós sabemos que deve existir uma dependência da orientação (θ) e da distância (r_{12}) no potencial de interação

entre duas moléculas dessa fase.

Kobayashi ¹⁶ sugeriu uma fórmula simples para o potencial de interação entre duas moléculas que tem a forma:

$$V_{12} = U(r_{12}) + W(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}) \quad (12)$$

onde r_{12} é a distância de separação entre os centros de massa das duas moléculas, θ_{12} é o ângulo formado entre as direções dos seus eixos maiores, sendo $U(r_{12})$ o potencial de curto alcance (forças centrais), enquanto $W(r_{12})$ é o potencial associado às forças que orientam as moléculas umas em relação às outras (forças de dispersão anisotrópicas, forças do tipo quadruplo-quadruplo, etc.). Para determinar o potencial de uma molécula no campo médio das demais moléculas, devemos tomar a média de V_{12} sobre todas as orientações e posições da outra molécula usando a função distribuição típica da fase Esmética-A $f(z, \cos\theta)$. Tomando o eixo dos z como o eixo de orientação preferencial das moléculas, seus centros de massa localizados preferencialmente sobre planos paralelos x - y e interceptando z nos pontos $0, \pm d, \pm 2d, \text{etc.}$ e, aplicando o procedimento de calcular a média de V_{12} descrita por Wojtowicz na eq. (12), nós obtemos o potencial de uma molécula como:

$$V_1(z, \cos\theta) = \langle V_{12} \rangle = \langle U(r_{12}) \rangle + \langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta_{12}) \rangle P_2(\cos\theta) \quad (13)$$

onde as médias $\langle U(r) \rangle$ e $\langle W(r) P_2(\cos\theta) \rangle$ são funções de z , a posição do centro de massa da molécula considerada com relação à camada e onde θ é ângulo entre o eixo \vec{a} desta molécula e \vec{n} . Para

obter a eq. (13) nós fazemos uso da relação $P_2(\cos \theta_{12}) = P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2) + \text{termos em } (\phi_1 - \phi_2)$. Os termos que contêm o ângulo azimutal desaparecem ao fazer a média uma vez que a fase Esmética-A tem simetria cilíndrica.

Calculando, então, a média de $U(r_{12})$ sobre todas as posições da molécula 2 por meio da função distribuição dos Esméticos-A $f(z, \cos\theta)$ temos

$$\langle U(r_{12}) \rangle = \int_0^\infty f(z_2) U(r_{12}) dz_2$$

onde nós omitimos a parte angular da função f .

Tomando a representação da função $U(r_{12})$ em integral de Fourier temos:

$$U(r_{12}) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \tilde{U}_c(x_{12}, y_{12}; s) \cos sz_{12} ds$$

onde \tilde{U}_c é a transformada cosseno de Fourier da função U . Substituindo a expansão de Fourier de $U(r_{12})$ na expressão $\langle U(r_{12}) \rangle$ temos:

$$\begin{aligned} \langle U(r_{12}) \rangle &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \int_0^\infty \tilde{U}_c(s) \cos sz_{12} f(z_2) dz_2 = \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \tilde{U}_c(s) \langle \cos(sz_2) \rangle \cos sz_1 ds + \\ &+ \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \tilde{U}_c(s) \langle \text{sen}(sz_2) \rangle \text{sen } sz_1 ds \end{aligned}$$

Temos agora que calcular $\langle \cos(sz_2) \rangle$ e $\langle \sin(sz_2) \rangle$ que aparecem nas integrais acima.

Para isso usamos a expansão da função $f(z_2)$ em série de Fourier:

$$f(z_2) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right),$$

onde os

$$A_n = \frac{2}{d} \int_0^d \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) f(z_2) dz_2 = \frac{2}{d} \langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \rangle.$$

Temos agora para $\langle \cos(sz_2) \rangle$ e $\langle \sin(sz_2) \rangle$ os seguintes valores:

$$\begin{aligned} \langle \cos(sz_2) \rangle &= \int_0^{\infty} \cos sz_2 f(z_2) dz_2 = \\ &= \int_0^{\infty} dz_2 \cos sz_2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{d} \langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \rangle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \rangle \delta\left(s - \frac{2\pi n}{d}\right), \end{aligned}$$

onde δ é a função Delta de Dirac.

Podemos ver também que $\langle \sin(sz_2) \rangle = 0$ e então escrever a expressão $\langle U(r_{12}) \rangle$ do seguinte modo:

$$\langle U(r_{12}) \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \tilde{U}_c(s) \sum_{n=0}^{\infty} \langle \cos(\frac{2\pi n z_2}{d}) \rangle \delta(s - \frac{2\pi n}{d}) \cos s z_1 ds$$

$$\langle U(r_{12}) \rangle = \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{U}_c(\frac{2\pi n}{d}) \langle \cos \frac{2\pi n z_2}{d} \rangle \cos \frac{2\pi n z_1}{d}$$

ou escrevendo $U_n = \frac{2}{\pi} \tilde{U}_c(\frac{2\pi n}{d})$ temos

$$\langle U(r_{12}) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} U_n \langle \cos \frac{2\pi n z_2}{d} \rangle \cos \frac{2\pi n z_1}{d} . \quad (14)$$

As mesmas considerações e cálculos acima são aplicadas à função $W(r_{12})$ para calcular a expressão $\langle W(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}) \rangle$. Temos, então:

$$\langle W(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} W_n \langle P_2(\cos \theta_2) \cos(\frac{2\pi n z_2}{d}) \rangle \cos \frac{2\pi n z_1}{d} \quad (15)$$

onde, como antes, $W_n = \frac{2}{\pi} \tilde{W}_c(\frac{2\pi n}{d})$.

Substituindo os valores dados pelas equações (14) e (15) na equação (13) e retendo apenas os primeiros termos temos:

$$V_1(\cos \theta, z) = U_0 + U_1 \tau \cos(\frac{2\pi z}{d}) + \dots \\ + \left[W_0 \eta + W_1 \sigma \cos(\frac{2\pi z}{d}) + \dots \right] P_2(\cos \theta) \quad (16)$$

onde os U_0 , U_1 , W_0 e W_1 são as transformadas cosseno de Fourier das

funções U e W respectivamente e onde η , τ e σ são os parâmetros de ordem, orientacional, translacional e misto, já introduzidos antes na equação (11). U_0 é um termo constante e pode ser considerado. O termo U_1 mostra a influência da ordem translacional τ em forçar as moléculas a se arranjamem em camadas; o termo W_0 mostra a influência do parâmetro de ordem orientacional η em forçar as moléculas a se alinharem na direção de \vec{n} ; o termo W_1 mostra como o grau de ordem translacional pode influenciar a ordem orientacional (e vice-versa) através da ação do parâmetro misto σ .

McMillan, como na Teoria de Maier-Saupe, supôs que a ordem dos Esméticos-A surge da interação atrativa entre as moléculas e assim, em seu primeiro modelo apresentado em (1971)⁹, tomou somente a parte anisotrópica $W(r)$ da expressão de Kobayashi. McMillan adotou para a função $W(r_{12})$ a forma Gaussiana:

$$W(r_{12}) = - \frac{v_0}{N r_0^3 \pi^{3/2}} e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2} \quad (17)$$

onde r_{12} é a distância entre os centros de massa das moléculas 1 e 2 e r_0 é da ordem do comprimento da secção rígida central da molécula e determina o alcance da interação.

Calculando apenas os termos W_0 e W_1 da expansão (16) temos:

$$V_M(\cos\theta, z) = - v_0 \left[\eta + \sigma \alpha \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] P_2(\cos\theta) \quad (18)$$

$$\text{onde } \alpha = 2 e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2} \quad (19)$$

A equação (18) representa o potencial médio de uma molécula na posição z devido à distribuição das outras moléculas $f(z_2, \cos\theta_2)$ e calculado pela aproximação do campo médio. Na equação (18) temos os dois parâmetros de ordem: o orientacional η e o translacional σ , que descreve a amplitude da densidade de onda dos centros de massa na direção z .

Já tendo obtido uma forma particular para o potencial de uma só molécula, nós podemos calcular as propriedades termodinâmicas para o modelo proposto por McMillan. Segundo as regras da Mecânica Estatística Clássica, nós temos para a função distribuição correspondente à função potencial da equação (18) o seguinte:

$$f_M(\cos\theta, z) = Z^{-1} \exp \left[-\beta V_M(\cos\theta, z) \right] \quad (20)$$

$$Z = \int_0^1 \int_0^d \exp \left[-\beta V_M(\cos\theta, z) \right] dz d(\cos\theta)$$

onde Z é a função de partição molecular e $\beta = 1/kT$, sendo k a constante de Boltzmann.

O potencial V_M , equação (18), contém os parâmetros de ordem η e σ , indeterminados e que devem ser resolvidos auto consistentemente para encontrar sua dependência com a temperatura. Combinando a equação (11) com a (20) temos:

$$\eta = \langle P_2(\cos\theta) \rangle_{f_M} = \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos\theta) f_M(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) \quad (21)$$

$$\sigma = \langle P_2(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \rangle_{f_M} = \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) f_M(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) \quad (21)$$

Cada equação acima contém um parâmetro de ordem no seu lado esquerdo e os dois parâmetros de ordem nas integrais do lado direito. As equações auto-consistentes acima admitem diversas soluções simultâneas. Entre elas temos as três soluções:

1) $\eta = \sigma = 0 \rightarrow$ líquido isotrópico (nenhuma ordem característica); 2) $\sigma = 0, \eta \neq 0 \rightarrow$ a teoria reduz-se a Teoria de Maier-Saupe para a fase Nemática (ordem orientacional apenas: as moléculas tendem a se alinhar com seus eixos maiores em uma direção preferencial \vec{n}); 3) $\eta \neq 0, \sigma \neq 0 \rightarrow$ fase Esmética-A (além da ordem orientacional também temos a translacional: os centros de massa das moléculas estão localizados em planos perpendiculares a \vec{n}). Para saber quais das possíveis soluções da equação (21) representam as fases fisicamente observadas, nós devemos calcular a energia livre e determinar quais as soluções que minimizam esta função em diferentes temperaturas.

Nós sabemos que a função energia livre é dada por:

$$F = U - TS \quad (22)$$

onde U é a energia interna do sistema e S é a entropia dadas respectivamente pelas expressões abaixo para o modelo dos Esméticos-A desenvolvido

$$U = \frac{1}{2} N \langle V_M \rangle = - \frac{1}{2} N v_0 (\eta^2 + \alpha \sigma^2) \quad e \quad (23)$$

$$S = - Nk \langle \ln f_M \rangle = - \frac{Nv_0}{T} (\eta^2 + \alpha \sigma^2) + Nk \ln Z \quad (24)$$

onde N é o número de moléculas.

Substituindo (23) e (24) na equação (22) e considerando o valor de Z dado pela equação (20) temos:

$$F = \frac{1}{2} N v_0 (\eta^2 + \alpha \sigma^2) - NkT \ln \left\{ d^{-1} \int_0^d dz \int_0^1 d(\cos\theta) \right. \\ \left. \times \exp \left[(v_0/kT) (\eta + \alpha \sigma \cos \frac{2\pi z}{d}) \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \right] \right\} \quad (25)$$

Podemos também, por fim, calcular o calor específico, a volume constante, por meio de

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (26)$$

Estas são as equações que precisamos para calcular a temperatura de transição Esmético-A-Nemático T_{SN} , parâmetros de ordem, entropia, etc. para o modelo de McMillan.

Nós notamos na equação (25), função energia livre F , que ela contém novamente o termo adicional, como no caso dos Nemáticos, além do termo usualmente esperado $\ln Z$. Esse termo surge porque nós aproximamos o potencial de um par de moléculas V_{12} pelo potencial médio V_M de uma única molécula. A forma da equação (25) é, de fato, correta, pois se fizermos $(\frac{\partial F}{\partial \eta})_T$ e $(\frac{\partial F}{\partial \sigma})_T$ e igualarmos a zero, vamos obter as equações auto-consistentes (21).

Na Teoria de McMillan, dois parâmetros físicos precisam ser discutidos: v_0 e $\alpha \cdot v_0$, que depende da natureza das forças intermoleculares nos nemáticos e que nesta Teoria de McMillan é considerado constante, determina a temperatura de transição nemático-isotrópico T_{NI} e fixa a escala de temperatu

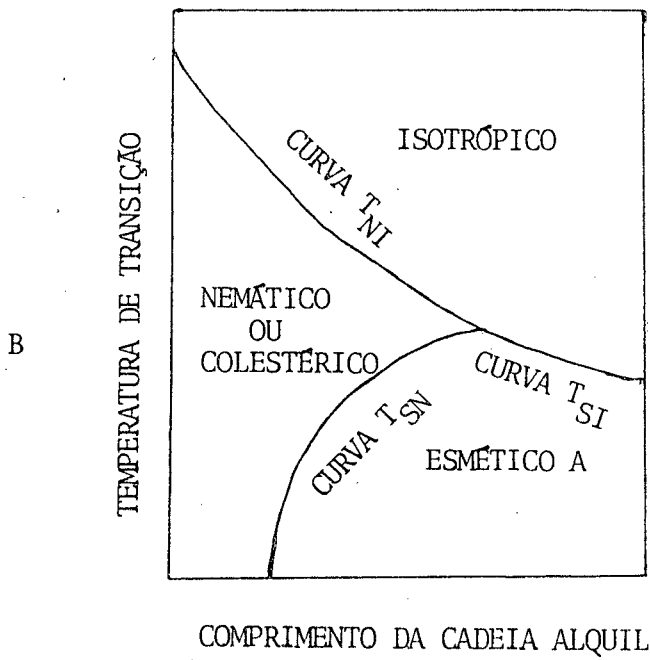
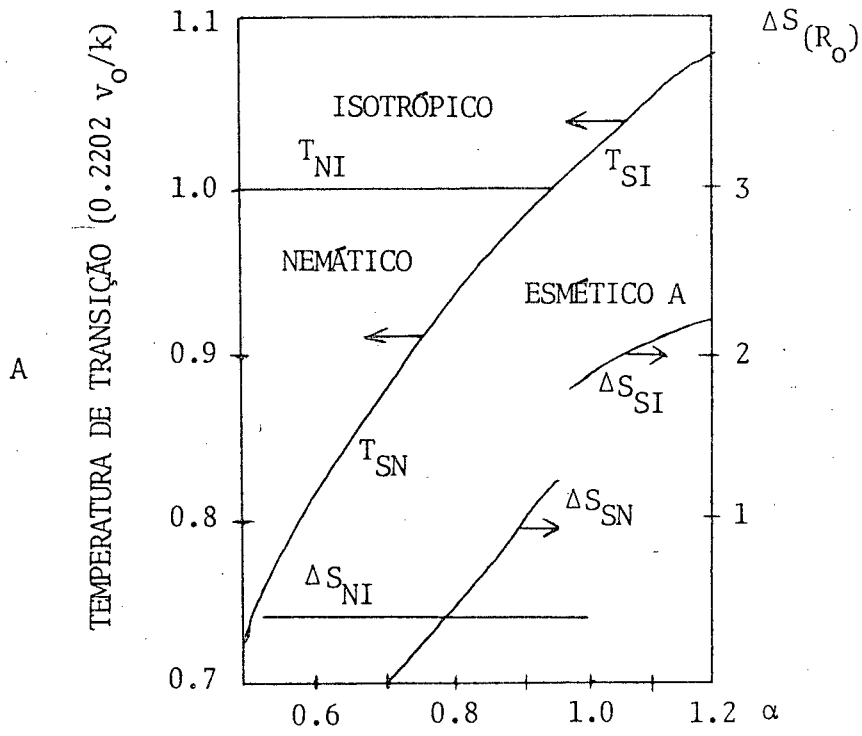
ras no modelo de McMillan. No que se segue, nós usaremos o resultado calculado numericamente para a temperatura de transição T_{NI} como sendo: $T_{NI} = 0.2202 \frac{v_0}{k}^{17}$. O outro parâmetro α , dado pela equação (19), varia entre 0 e 2 e determina a temperatura de transição Esmético-A-Nemático T_{SN} . McMillan sustenta que o espaçamento entre camadas d é determinado pelo comprimento da molécula, enquanto que r_0 , que entra como alcance na força de interação, é determinado pelo comprimento da secção central rígida da molécula. Com esta suposição α cresce com o crescimento do comprimento da molécula (crescendo d). Nas séries homólogas de um composto, o comprimento da secção rígida central da molécula é o mesmo e o comprimento da molécula é determinado pela cadeia alquil ligada à mesma.

2.3. RESULTADOS NUMÉRICOS DE McMILLAN

McMillan calculou numericamente os parâmetros de ordem η e σ , a entropia e o calor específico como funções da temperatura para vários valores de α .

As temperaturas de transição como função do α , calculadas pelo modelo teórico, são mostradas no diagrama de fase da figura 4, retirado do trabalho de McMillan. A temperatura de transição Esmético-A-Nemático T_{SN} é uma função crescente de α e atinge T_{NI} quando $\alpha = 0.98$. Nós podemos comparar o gráfico da figura 4a com o gráfico da figura 4b, que corresponde ao tipo mais comum de diagrama de fase obtido experimentalmente. Podemos ver algumas semelhanças e algumas discrepâncias. A temperatura de transição T_{SN} cresce com o comprimento do grupo alquil (α) e a

FIGURA 4



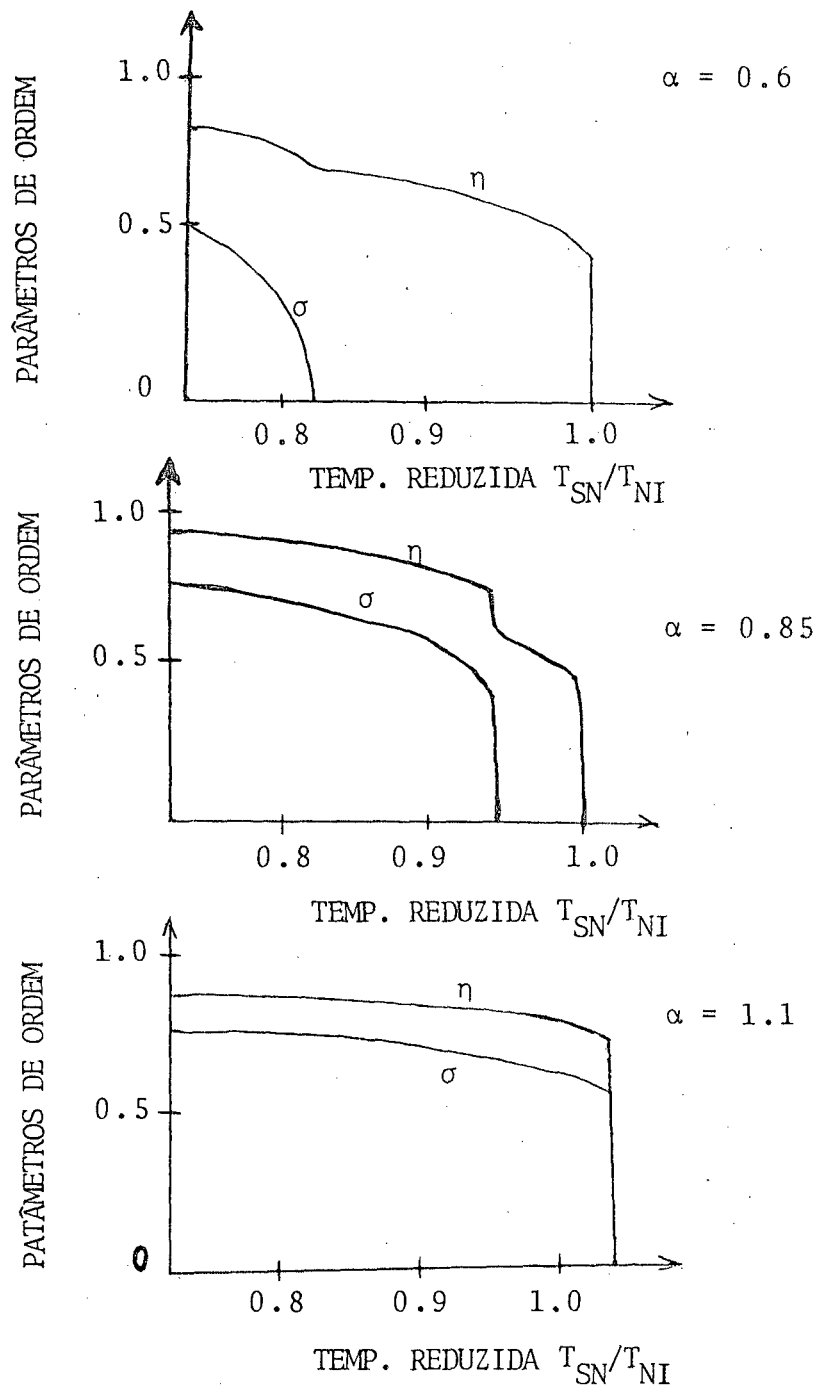
curva T_{SN} tende à curva T_{NI} . Para grande comprimento da cadeia alquil nós temos somente fases esmética e isotrópica. Segundo o modelo teórico, a curva T_{SI} é uma continuação da curva T_{SN} enquanto que experimentalmente a curva T_{SI} é uma continuação da curva T_{NI} . Também experimentalmente a curva mostra que a temperatura de transição T_{SN} cresce com o comprimento da cadeia alquil até um certo valor e depois, mesmo crescendo o comprimento da cadeia, T_{SN} permanece praticamente inalterado.

A figura 5 mostra os gráficos do parâmetro de ordem σ dos Esméticos como função da temperatura para três valores de α . Nós vemos que a transição de fase Esmético-A-Nemático (S_A-N) é de 2ª ordem para $\alpha < 0.70$ e é primeira ordem para $0.70 < \alpha < 0.98$. Para $\alpha > 0.98$ a fase esmética-A passa diretamente para a fase isotrópica.

Vemos que para $\alpha = 0.60$ (figura 5a) temos, conforme figura 4a, $T_{SN}/T_{NI} = 0.805$ e o parâmetro σ vai a zero continuamente (transição de 2ª ordem); para $\alpha = 0.85$ temos $T_{SN}/T_{NI} = 0.940$ e a transição S_A-N é de 1ª ordem. Observamos que, como o parâmetro de ordem dos Esméticos-A σ e o parâmetro de ordem dos Nemáticos η estão acoplados, ambos sofrem uma descontinuidade em T_{SN} . Para $\alpha = 1.1$ (figura 5c) a fase Esmética-A passa diretamente para isotrópica, temos $T_{SI}/T_{NI} = 1.038$ e ambos os parâmetros de ordem caem descontinuamente para zero.

McMillan também calculou numericamente a variação da entropia e o calor específico como funções da temperatura para os três valores de α citados acima e apresenta os gráficos em seu trabalho⁹. Os gráficos de entropia da transição ΔS_{SN} , feitos a partir do modelo teórico, exibem a tendência do gráfico experimental feito para o 4-etoxibenzeno-4-amino-n-alquil- α -metil

FIGURA 5



cinamato, porém os valores experimentais e os teóricos apresentam discrepâncias, sendo os valores teóricos duas a três vezes maior que os experimentais.

Não vamos discutir aqui, com mais detalhes, as comparações entre os valores experimentais e os teóricos obtidos por McMillan, para a entropia de transição ΔS e o calor específico c_v , pois isso não será essencial para os nossos objetivos.

Os resultados numéricos da Teoria de McMillan, apresentados e discutidos nas linhas precedentes, nos mostram que, embora algumas evidências experimentais estejam mantidas, o modelo teórico apresenta ainda algumas discrepâncias principalmente com relação às curvas do diagrama de fase (Figuras 4a e 4b) e os valores da entropia de transição. Veremos, mais adiante, alguns melhoramentos introduzidos na Teoria de McMillan.

É conveniente agora listar algumas suposições e aproximações feitas por McMillan em seu modelo teórico, antes apresentado:

- 1) O potencial intermolecular de McMillan foi simplificado tomando apenas o termo $W(r_{12}) P_2(\cos\theta_{12})$ da equação (12). A relação entre esse modelo simplificado e a estrutura da molécula não está esclarecida, embora McMillan sugira que o crescimento da extremidade da molécula (cadeia alquil) não afeta a interação usada no modelo mas apenas permite um espaço interplanar maior e um maior valor do parâmetro α .
- 2) O potencial intermolecular foi tratado dentro da aproximação do campo médio que não leva em conta interações de curto-alcance e os efeitos das flutuações do parâmetro de ordem.

- 3) As moléculas foram supostas rígidas, o que significa que os movimentos internos das moléculas não afetam a transição de fase.

2.4. MELHORAMENTOS NA TEORIA MOLECULAR DO CAMPO MÉDIO

Vamos apresentar duas tentativas de melhoramento da Teoria Molecular para a transição de fase $S_A - N$ (Esmético-A-Ne-mático).

Uma delas foi apresentada por McMillan em seu trabalho publicado em 1972¹⁰ e a outra por Lee e colaboradores em 1973¹⁸.

McMillan incluiu o termo $U(r_{12})$ no potencial intermolecular da equação (12), apresentando o potencial intermolecular como:

$$V_{12}(r_{12}, \cos\theta_{12}) = - \frac{v_0}{Nr_0^3 \pi^{3/2}} e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{12} - \frac{1}{2} + \delta\right) \quad (27)$$

onde a notação é a mesma já usada e δ é uma constante característica da parte do potencial de curto alcance, introduzido para desacoplar η e τ . Nós notamos que este potencial de um par de moléculas inclui agora também o termo $U(r_{12})$ do tipo:

$$U(r_{12}) = \delta W(r_{12}) \quad (28)$$

Retornando agora à equação (16) e calculando os coeficientes de Fourier U_0 , U_1 , W_0 e W_1 , para tomar somente os primei

ros termos, nós ficamos com o potencial de uma única molécula no campo médio das outras como:

$$V_M(z, \cos\theta) = -v_0 \left\{ \delta\alpha\tau \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) + \left[\eta + \alpha\sigma \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] P_2(\cos\theta) \right\} \quad (29)$$

onde, como antes:

$$\alpha = 2 e^{-\left(\pi r_0/d\right)^2}$$

Com o potencial médio de uma molécula calculado, nós temos, como antes, a função distribuição dada por:

$$f_M(z, \cos\theta) = \exp \left[-V_M(z, \cos\theta)/kT \right] . \quad (30)$$

Agora podemos calcular a função de partição Z , os parâmetros de ordem η , τ e σ e a função energia livre $F = U - TS$ como já fizemos antes, equações (20), (21) e (25).

O modelo foi estudado e calculado numericamente para vários valores de δ e α por McMillan¹⁰. Ele estava particularmente interessado em duas substâncias, Nonanoato de Colesterila e Miristato de Colesterila. Os cálculos foram feitos para o Nonanoato com $\alpha = 0.41$, $\delta = 0$ e $\delta = 0.65$; para o Miristato com $\alpha = 0.45$ e com $\delta = 0$ e 0.65 .

Os parâmetros de ordem como funções da temperatura, para $\delta = 0.65$ e para ambos os valores de α , foram similares em aparência aqueles mostrados na figura 5b. O modelo, portanto, mostra duas sucessivas transições de primeira ordem: Esmético-A-Colestérico seguido por Colestérico-Isotrópico em concordância com

observações experimentais. Nós mostramos nas Figuras 6a e 6b os resultados extraídos do trabalho de McMillan para os parâmetros de ordem e calor específico como funções da temperatura reduzida T/T_{CI} .

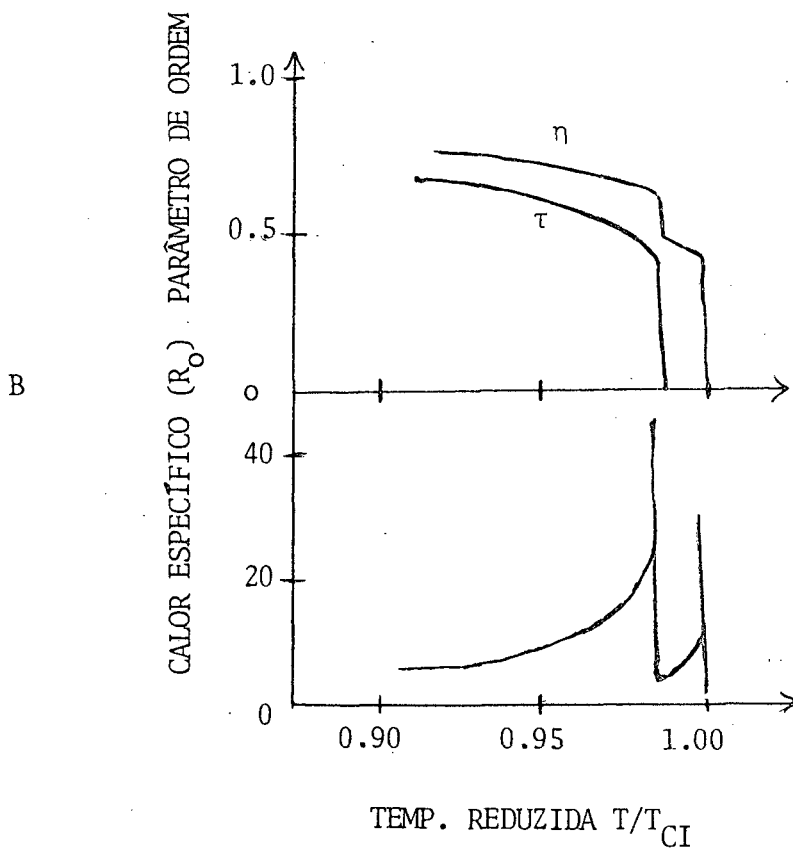
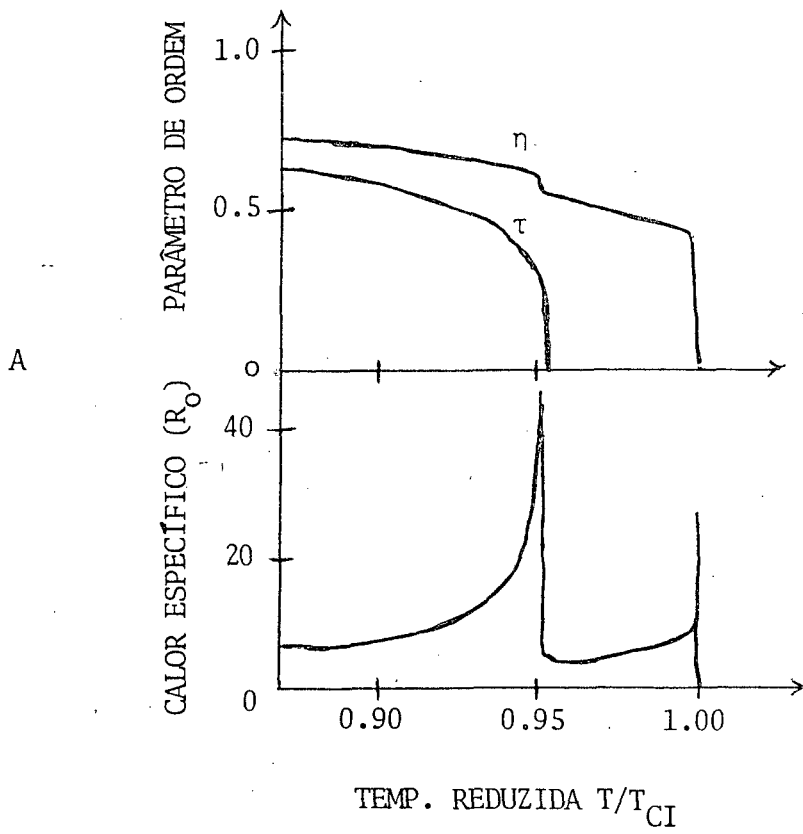
Motivado pela discordância entre os diagramas de fase teórico e experimental (Figuras 4A e 4B), Lee e colaboradores¹⁸ derivaram uma versão modificada da Teoria do Campo Médio para a transição Esmético-A-Nemático.

Não vamos apresentar aqui, em detalhes, o tratamento dado por Lee e colaboradores, mas fundamentalmente as mudanças introduzidas e a melhoria em alguns resultados.

Em primeiro lugar, Lee deixou o potencial intermolecular V_{12} de McMillan, equação (27) intato, sem a tentativa de derivar o potencial de uma única molécula V_1 pelo processo do Campo Médio, isto é, V_{12} não foi expandido em uma Série de Fourier truncada, como foi feito na equação (14). A Termodinâmica do problema foi baseada em princípios variacionais.

Cálculos numéricos foram feitos pelos autores usando $\delta = 0.65$ e vários valores de um parâmetro $\zeta_0 = 2\pi z_0/d$ (ζ_0 faz o mesmo papel aqui que o parâmetro α de McMillan). As temperaturas de transição T_{NI} , T_{SN} e T_{SI} foram determinadas precisamente pelo modelo e o diagrama de fase obtido em função de ζ_0^{-1} concordou muito bem com o diagrama representativo experimental mostrado na figura 4B. As variações da entropia de transição ΔS entre Esmético-A-Nemático também foram calculadas. A teoria prediz que a variação da entropia ΔS tende a zero quando $T_{SN}/T_{NI} = 0.88$ ¹⁸. Portanto esse modelo prevê uma mudança de transição de primeira para segunda ordem quando a razão T_{SN}/T_{NI} atinge 0.88 e abaixo desse valor, o que corresponde ao valor de $1/\beta_0 = 0.378$ ¹⁸, que

FIGURA 6



praticamente concorda com o resultado de McMillan.

Nós devemos destacar as três importantes mudanças feitas por Lee e colaboradores na Teoria de McMillan e investigar qual ou quais foram as mais relevantes nos melhoramentos obtidos em relação aos dados experimentais. São as seguintes as modificações: a) a teoria foi baseada em princípios variacionais com U (a energia interna do sistema) sendo calculada diretamente do potencial entre duas moléculas V_{12} ; b) a expressão completa do potencial de Kobayashi foi usada (com δ finito), isto é, incluindo a parte do potencial puramente dependente da posição $U(r)$; c) o potencial entre duas moléculas não foi aproximado por uma Série de Fourier truncada, embora a energia interna U tenha sido escrita em termos do valor médio desse potencial entre duas moléculas.

Das três mudanças apontadas, (a) parece não ser a mais relevante, pois a teoria é ainda uma aproximação do campo médio. (c) é uma mudança significativa, entretanto não pode ser a responsável por um melhoramento tão significativo nos resultados, pois a forma variacional para a função distribuição $f(z, \cos\theta)$, e conseqüentemente o potencial é, com efeito, ainda uma Série de Fourier truncada do verdadeiro potencial. Em conclusão, então a mudança (b) parece ser a mais importante. A influência do termo puramente dependente da posição $U(r)$ no potencial de Kobayashi (equação (12)) deve ser o fator decisivo que produziu o significativo melhoramento, como podemos ver nas figuras 7 e 8.

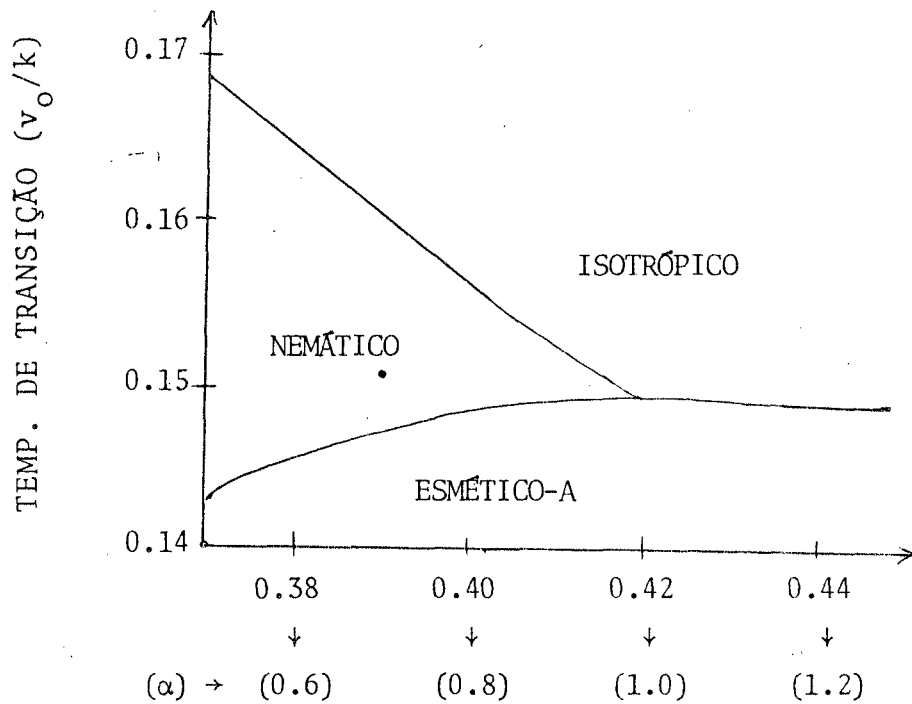


FIGURA 7 - DIAGRAMA DE FASE CALCULADO POR LEE E COLABORADORES¹⁸.

Em função do parâmetro ζ_0^{-1} ($\zeta_0 = \frac{2\pi z_0}{d}$) que caracteriza o comprimento da molécula. Colocou-se também os correspondentes valores do parâmetro de McMillan para comparação. Deve-se comparar este gráfico com o gráfico da Fig. 4b que é um gráfico experimental típico de diagramas de fase. (Gráfico acima extraído do trabalho de Lee e outros, Ref. 18)

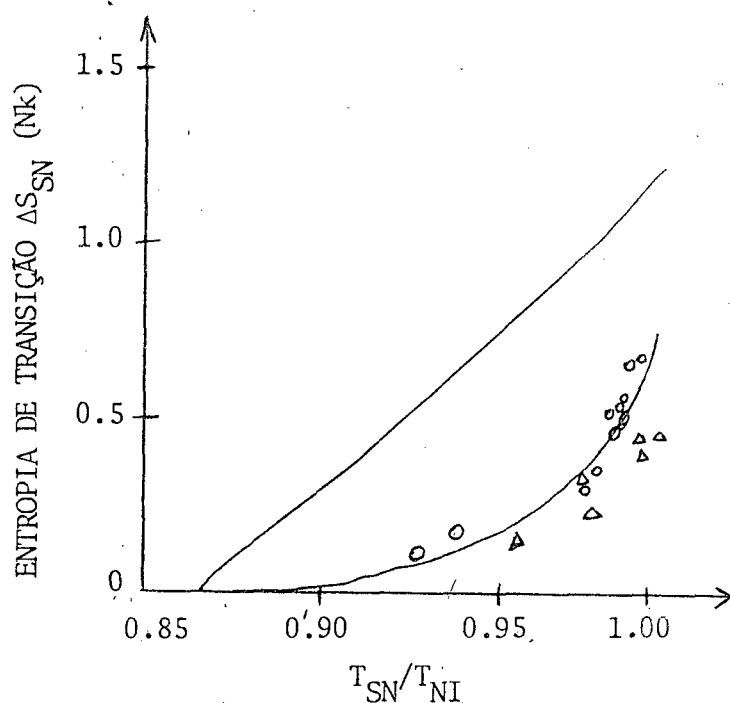


FIGURA 8 - ENTROPIA DE TRANSIÇÃO ΔS_{SN} VERSUS T_{SN}/T_{NI}

Curva superior vem da teoria de McMillan ($\delta=0$);
 Círculos vem de dados experimentais para este -
 res colestéricos de ácidos alifáticos saturados;
 Triângulos, dados experimentais para o 4-étoxi-
 benzol-4-amino-n-alkil- α -metil cinamato;
 Curva cheia de baixo vem do cálculo de Lee e
 colaboradores (gráfico extraído do trabalho de
 Lee e outros, Ref. 18)

CAPÍTULO 3

TRANSIÇÃO ESMÉTICO A - NEMÁTICO

3.1. TEORIA DE LANDAU PARA TRANSIÇÃO DE 2ª ORDEM

Nós apontamos antes que durante uma transição de fase de 2ª ordem, a entropia e o volume do sistema permanecem contínuos enquanto o calor específico e o coeficiente de expansão térmico sofrem uma descontinuidade. Landau propôs uma teoria que leva em conta este comportamento.

Quando na fase ordenada (baixa temperatura) o material tem menor simetria, e é possível identificar um parâmetro de ordem de longo alcance, que decresce continuamente com a temperatura e torna-se zero na temperatura de transição. Na fase desordenada (alta temperatura) teria uma simetria maior que na fase ordenada.

A densidade de Energia Livre pode ser escrita em termos do parâmetro de ordem ρ . Para pequenos valores de ρ , próximo da temperatura de transição, a Energia Livre $F(P, T, \rho)$ pode ser escrita como

$$F(P, T, \rho) = F_0(P, T) + \frac{1}{2} A \rho^2 + \frac{1}{4} B \rho^4 + \dots \quad (30)$$

onde P é a pressão, e os coeficientes A, B, \dots podem depender da temperatura. O equilíbrio para o parâmetro de ordem de longo alcance será obtido das seguintes condições:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_{P, T} = A\rho + B\rho^3 = \rho(A + B\rho^2) = 0 \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \right)_{P,T} = A + 3B \rho^2 > 0 \quad (32)$$

Pela equação (30) nós obtemos duas soluções: $\rho = 0$ e $\rho^2 = -A/B$. A solução $\rho = 0$ corresponde ao estado desordenado que ocorre para $T > T_0$, onde T_0 é a temperatura de transição ou menor do que ela, e, pela equação (32) devemos ter que $A > 0$ para $T > T_0$. Por outro lado, se usamos a solução $\rho^2 = -A/B$ na equação (32) devemos ter que $A < 0$ para $T < T_0$, portanto minimizando a energia na fase ordenada. Assim A muda de sinal quando passamos através de uma transição de 2^a ordem.

Uma vez que $A < 0$ para a fase ordenada na vizinhança da temperatura de transição, B seria positivo porque $\rho^2 = -A/B > 0$.

Supondo que A varia linearmente com a temperatura, nós expandimos A próximo a temperatura de transição e mantemos apenas o termo linear:

$$A(P, T) = a(T - T_0) \quad (33)$$

Podemos agora escrever para ρ^2 o seguinte:

$$\rho^2 = -a(T - T_0)/B \quad \text{ou} \quad (34)$$

$$\rho = \left(\frac{a}{B}\right)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2}$$

O gráfico da função energia livre como função de ρ^2 está representado na figura 9.

3.2. TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

Vamos considerar a função energia livre expandida até o termo de sexto grau em ρ :

$$F(P, T, \rho) = F_0(P, T) + \frac{1}{2} a(T - T_0)\rho^2 + \frac{1}{4} B \rho^4 + \frac{1}{6} C \rho^6 \quad (35)$$

e a transição será de primeira ordem se B é negativo e devemos conservar C e tomá-lo como positivo para impedir que F possa divergir para menos infinito.

A condição que dá o valor de equilíbrio para ρ agora é:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_{P, T} = a(T - T_0)\rho - |B|\rho^3 + C\rho^5 = 0$$

que tem as duas soluções

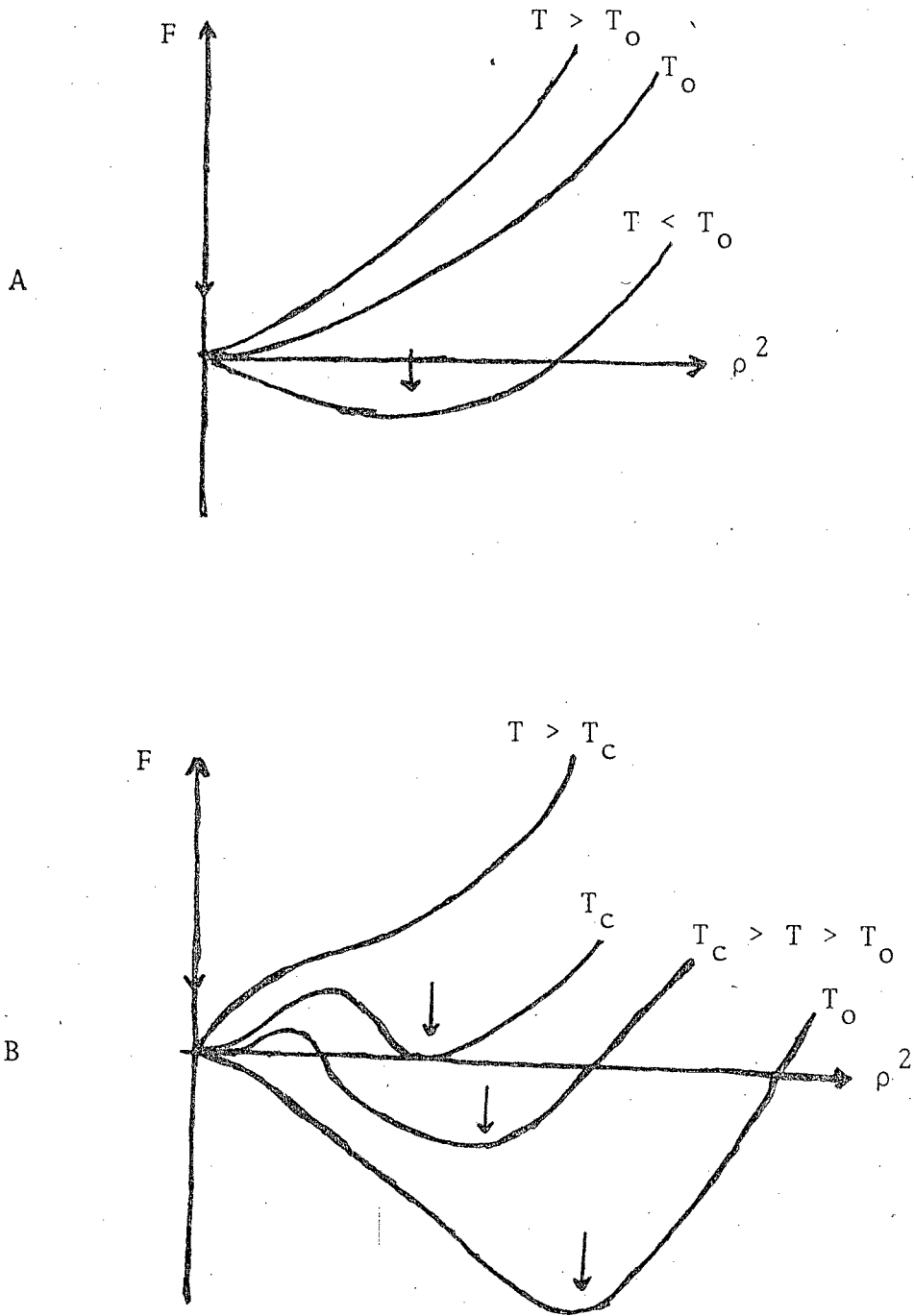
$$\rho = 0 \quad \text{ou} \quad (36)$$

$$a(T - T_0) - |B|\rho^2 + C\rho^4 = 0 .$$

Na temperatura de transição $T_0 = T_c$ a função energia livre da fase ordenada e desordenada serão iguais, isto é, o valor de F para $\rho = 0$ será igual ao valor de F no ponto de mínimo dado pela equação (36).

Na figura 9 representamos esquematicamente o gráfico de F versus ρ^2 7,19.

FIGURA 9



3.3. ACOPLAMENTO DO PARÂMETRO DE ORDEM NEMÁTICO COM O PARÂMETRO DE ORDEM ESMÉTICO-A

A transição entre a fase Esmética-A e Nemática seria de se esperar usualmente descontínua, com um valor finito para o calor latente, mas isto não é imposto pela simetria do problema. McMillan foi o primeiro que mostrou, conforme seu modelo específico e com convenientes valores de constantes de interação (v_0 , α , δ), que a transição poderia ser de segunda ordem.

De Gennes ¹¹ apresentou uma formulação ligeiramente mais geral cujas idéias básicas são como segue:

a) na fase nemática o alinhamento das moléculas em torno do eixo z é descrito pelo parâmetro de ordem convencional.

$\eta = \eta_0(T) = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$, sendo esse valor de equilíbrio $\eta_0(T)$ calculado por Maier-Saupe.

b) na fase Esmética-A, os centros de massa das moléculas tem a tendência de se situarem em planos (camadas) perpendiculares ao eixo z; a distância interplanar é d, e por essa periodicidade, a densidade dos centros de massa das moléculas $\rho(r)$ pode ser expandida em uma Série de Fourier de período d, a distância entre camadas, ficando:

$$\rho(r) = \rho_0 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (\rho_n e^{in(\vec{q}_0 \cdot \vec{r} + \phi)} + C.C)$$

onde C.C. indica complexo conjugado e ρ_0 é a densidade média, $q_0 = 2\pi/d$ é o vetor de onda da onda de densidade, que é normal

ãs camadas Esméticas, e ϕ é uma fase arbitrária que especifica a origem do sistema de coordenadas. Os parâmetros de ordem dos Esméticos-A são interpretados como os valores dos coeficientes de Fourier da expansão acima:

$$\tilde{\rho}_n = 2\rho_0 \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \cos n\vec{q}_0 \cdot \vec{r}_j \right\rangle e^{in\phi} \quad (38)$$

onde \vec{r}_j é a posição do centro de massa da molécula j e $\tilde{\rho}_n$, como se vê, é a média da n ésima componente de Fourier.

A fase Esmética é então descrita por uma série infinita de parâmetros de ordem:

$$\tilde{\rho}_n = \rho_n e^{in\phi} \quad (39)$$

De Gennes ¹¹ usou $\tilde{\rho}_1$ como o parâmetro de ordem dos Esméticos-A e escreveu a densidade dos centros de massa como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(z) = \rho_0 \left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi| \cos(q_0 z + \phi) \right] \quad (40)$$

sendo $|\psi| = |\tilde{\rho}_1|$ e o fator $1/\sqrt{2}$ é por conveniência.

Se o parâmetro de alinhamento dos Nemáticos é mantido fixo, $\eta = \eta_0(T)$, a função densidade de energia livre F dos Esméticos-A pode ser expandida:

$$F_S = A|\psi|^2 + B|\psi|^4 + \dots \quad (41)$$

Para certa temperatura T_{AN}^* o coeficiente A se anula e acima desta temperatura ele é positivo. O coeficiente B sendo positivo nesta expansão, como vimos, implica necessaria -

mente em uma transição de segunda ordem em $T = T_{AN}^*$.

c) Se considerarmos, entretanto, algum acoplamento entre $|\psi|$ e η podemos ver como fica a expansão expressa na equação (41).

Se o alinhamento medido por η cresce, as atrações médias entre as moléculas vizinhas na camada Esmética crescerão. Por este acoplamento o valor de η não coincide com $\eta_0(T)$, que é o valor que minimiza a função energia livre dos Nemáticos. Portanto, haverá uma flutuação em $\eta_0(T)$:

$$\delta\eta = \eta - \eta_0(T) \quad (42)$$

O termo de acoplamento de mais baixa ordem em ψ e η será:

$$F_{\text{acopl.}} = - C \psi^2 \delta\eta \quad (43)$$

onde C é uma constante positiva. A Energia Livre dos Nemáticos ficará, tomando apenas até o termo de mais baixa ordem

$$F_N = F_N(\eta_0) + \frac{1}{2x} (\delta\eta)^2 \quad (44)$$

onde x é uma função resposta, como a suscetibilidade magnética, por exemplo, no caso dos ferromagnéticos, e que tem um valor grande próximo à temperatura T_{NI} , mas que é pequeno para $T \ll T_{NI}$ (uma vez que η_0 está mais próximo de 1, portanto temos um nemático saturado, e não temos muitas flutuações).

A função densidade de Energia Livre F dos Esméticos-A é obtida somando F_S , F_N e $F_{\text{acopl.}}$:

$$F = F(\eta_0) + A|\psi|^2 + B|\psi|^4 + \frac{1}{2x} (\delta\eta)^2 - C|\psi|^2 \delta\eta \quad (45)$$

Para um certo valor de $|\psi|^2$ temos

$$\delta\eta = x C |\psi|^2. \quad (46)$$

Então podemos escrever F como

$$F = F(\eta_0) + A|\psi|^2 + (B - \frac{1}{2} C^2 x) |\psi|^4 \quad (47)$$

sendo que o acoplamento da ordem nemática com a ordem esmética renormaliza o coeficiente do termo de quarto grau para

$$B' = B - \frac{1}{2} C^2 x. \quad (48)$$

A ordem da transição depende criticamente do sinal de B' . Conforme a Teoria de Landau temos os casos: 1) B' é negativo; isto é, a transição é de primeira ordem; 2) B' é positivo, e temos transição de segunda ordem; 3) $B' = 0$ define o ponto tricrítico.

1) Se $T_{AN}^* \approx T_{NI}$, $x(T_{AN}^*)$ é grande pois $x \propto (T_{NI} - T)^{-1}$ e B' é negativo. Então temos de adicionar o termo em $|\psi|^6$ na equação (47) para assegurar a estabilidade. O gráfico de F versus $|\psi|^2$ é como aquele mostrado na figura 9 e a transição é de primeira ordem.

2) Se $T_{AN}^* \ll T_{NI}$, a função resposta $x(T_{AN}^*)$ é pequena e $B' \approx B > 0$. Então a transição é de segunda ordem e o ponto de transição é T_{AN}^* . Nesse caso nós provavelmente temos um Esmético-A com ordem nemática saturada ($\eta \approx 1$).

A mudança de uma primeira para segunda ordem na transição é, assim, induzida pelo acoplamento entre o parâmetro de ordem ψ e o η . Como, na prática, a transição passa a ser de 2ª ordem? O resultado acima (caso 2) sugere que a transição será de 2ª ordem quando x é pequeno, isto é, quando T_{AN}^* é significativamente menor do que T_{NI} . A temperatura T_{AN}^* muda com a variação do comprimento da cadeia alquil, que muda o valor de d . Usualmente, um aumento em d decresce T_{NI} mas não muda apreciavelmente os limites do domínio Esmético. Assim a situação mais favorável para transição de 2ª ordem corresponde a d pequeno. Uma série de compostos homólogos, com d variável, foram estudados por Doane e colaboradores²⁰, usando medida de η feito por técnica de Ressonância Magnética Nuclear (NMR). Eles concluíram que compostos com menor d , mais curta cadeia alquil (parte flexível da molécula), a transição parece ser de 2ª ordem como predito por McMillan. Mais testes são necessários para esclarecer completamente a situação daquele composto em particular, mas de qualquer modo, a tendência mostra que os dados são claramente favoráveis às conclusões acima.

Nós podemos concluir que, em concordância com a Teoria de Landau, a transição Esmético-A-Nemático terá maior probabilidade de ser de segunda ordem quanto menor for T_{NA}/T_{NI} .

3.4. TEORIA DE LANDAU PARA TRANSIÇÃO S_A - N COM ORDEM NEMÁTICA SATURADA.

Na secção anterior, nós tomamos somente o primeiro coeficiente de Fourier da onda de densidade no Esmético-A. Nós en-

contramos que, com acoplamento com o parâmetro de ordem Nemático, a transição torna-se primeira ordem para acoplamento forte.

Nós também notamos que quando $T_{AN}^* \ll T_{NI}$ (caso da ordem nemática saturada) a transição poderia ser de segunda ordem.

Nesta secção nós suporemos que a ordem nemática está saturada, isto é, $T_{AN}^* \ll T_{NI}$, $x(T_{AN}^*)$ é pequeno, e levaremos em conta o acoplamento entre dois parâmetros de ordem dos Esméticos-A para examinar se conseguimos uma transição de primeira ou de segunda ordem.

A fase Esmética é descrita por uma infinidade de parâmetros de ordem,

$\tilde{\rho}_n = \rho_n e^{in\phi}$, como vimos. $\tilde{\rho}_1$ foi o parâmetro de ordem usado por De Gennes e McMillan. As componentes de Fourier de mais alta ordem em geral tem uma amplitude diferente de zero na fase Esmética e sua fase é controlada pela fase de $\tilde{\rho}_1$. Nós podemos expandir a densidade de energia livre usando $\tilde{\rho}_1, \tilde{\rho}_2, \dots$ sujeita aos vínculos: a) os mínimos da F à altas temperaturas são todos os $\rho_n = 0$ para $n > 0$; b) F seja positiva para grandes valores dos ρ_n ; c) que ela seja invariante para translações uniformes de ϕ , isto é, somente aquelas combinações dos ρ_n que não dependem da escolha da origem do sistema podem aparecer na função densidade de Energia Livre F .

Pode-se mostrar que F é dada, até termos de quarto grau em ρ_1 e ρ_2 ¹³, como:

$$F = \frac{1}{2} A_1 \rho_1^2 + \frac{1}{2} A_2 \rho_2^2 + \frac{1}{4} B_1 \rho_1^4 + \frac{1}{4} B_2 \rho_2^4 + u \rho_1^2 \rho_2^2 - t \rho_1 \rho_2 \quad (49)$$

com A_1 e A_2 mudando de sinal quando passamos pelas temperaturas

T_1^* e T_2^* , que são as temperaturas que anulam ρ_1 e ρ_2 respectivamente, e são dados por:

$$A_1 = a_1(T - T_1^*) \quad , \quad A_2 = a_2(T - T_2^*) \quad . \quad (50)$$

A transição Esmético-A-Nemático é causada pelas flutuações em ρ_1 , assim que T_1^* é suposta ser maior do que T_2^* ou que qualquer outra T_n^* .

F deve ser minimizada com relação às variações de ρ_1 e ρ_2 :

$$\frac{\partial F}{\partial \rho_1} = A_1 \rho_1 + B_1 \rho_1^3 + 2 u \rho_1 \rho_2^2 - 2 t \rho_1 \rho_2 = 0 \quad (51a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho_2} = A_2 \rho_2 + B_2 \rho_2^3 + 2 u \rho_1^2 \rho_2 - t \rho_1^2 = 0 \quad (51b)$$

Para eliminação da variável ρ_2 nós podemos resolver ρ_2 em termos de ρ_1 . Em geral, perto de T_1^* , ρ_1 é pequeno e nós só precisamos considerar ρ_2 até o termo de mais baixa ordem em ρ_1 :

$$\rho_2 = \frac{t}{A_2} \rho_1^2 + 0 \rho_1^4 \quad (52)$$

A_2 é positivo próximo de T_1^* pois $T_1^* > T_2^*$ e, assim, o sinal de ρ_2 depende de t .

Usando o valor de ρ_2 dado pela equação (52) na equação (49), temos:

$$F = \frac{1}{2} A_1 \rho_1^2 + \frac{1}{4} \left(B_1 - \frac{2t^2}{A_2} \right) \rho_1^4 + \frac{1}{6} C_1 \rho_1^6 \quad (53)$$

onde colocamos o termo em ρ_1^6 e tomamos C_1' positivo para assegurar a convergência de F.

Nós sabemos que o tipo de transição é determinado pelo sinal do coeficiente de ρ^4 ; vamos chamá-lo $B_1' = B_1 - \frac{2t^2}{A_2}$.

1) Se B_1' é positivo, temos transição de 2ª ordem com

$$\rho_1 = \left[\frac{a_1}{B_1'} (T_1^* - T) \right]^{1/2}, \quad \rho_2 = \frac{t a_1}{A_2 B_1'} (T_1^* - T) \quad (54)$$

2) Se $B_1' = 0$, nós temos um ponto tricrítico com:

$$\rho_1 = \left[\frac{a_1}{C_1'} (T_1^* - T) \right]^{1/4}, \quad \rho_2 = \frac{t}{A_2} \left[\frac{a_1}{C_1'} (T_1^* - T) \right]^{1/2} \quad (55)$$

3) Se B_1' é negativo, a transição é de 1ª ordem e ocorre a uma temperatura T_c maior do que T_1^* . ρ_2 é ainda proporcional a ρ_1^2 nesta aproximação. Enquanto que consideramos A_2 positivo, B_1' é sempre menor do que B_1 . Então o efeito de acoplar ρ_1 e ρ_2 é crescer a tendência da transição ser de primeira ordem. Nós podemos apontar que esta característica é geral¹³: qualquer campo σ que for acoplado com ρ_1 , da forma $\sigma \rho_1^2$, reduzirá o efetivo valor de B_1 e crescerá a probabilidade da transição ser de primeira ordem.

Como vimos, nós temos um número infinito de componentes na expansão de Fourier, equações (38) e (39), portanto infinito parâmetros de ordem. Talvez considerando o acoplamento de todas as outras componentes de Fourier com ρ_1 nós tenhamos somente transição de primeira ordem. Para provar conclusivamente nós precisa

mos conhecer o potencial de interação molecular, que é difícil de calcular microscopicamente para essas moléculas complexas.

Em geral, nós podemos concluir que a tendência é a transição ser de 1^a ordem, quando consideramos acoplamento, usando a Teoria de Landau. Mas conforme nós vimos antes, McMillan, De Gennes e alguns resultados experimentais, parecem indicar que a transição poderia ser também de segunda ordem. Talvez a transição seja de primeira ordem mas muito fraca (pequena entropia de transição ΔS_{SN}) e parece aproximadamente como segunda ordem.

3.5. TEORIA DO CAMPO MÉDIO PARA TRANSIÇÃO $S_A - N$ COM GRAU DE ORDEM NEMÁTICO SATURADO

A expansão de Landau, estudada antes, é útil somente para a transição $S_A - N$ aproximadamente de segunda ordem. Para transição de primeira ordem ou para temperaturas abaixo de T_{NA} , a expansão em séries de potências para a função energia livre é inadequada. Nessas condições, a solução mais simples para essa dificuldade, dentro da teoria do campo médio, é construir modelos moleculares da função energia livre do estado ordenado que sejam funções do grau de ordem, ignorando os efeitos das correlações de curto-alcance.

Nos trabalhos de McMillan^{9,10}, sem incluir flutuações ou correlações de curto alcance, e considerando acoplamento apenas entre η e o primeiro parâmetro translacional dos Esméticos-A $\bar{\rho}_1$, foi encontrada que a principal conclusão é que uma transição entre Esmético-A-Nemático é mais provável ser de segunda ordem quanto menor a razão T_{NA}/T_{NI} . Esméticos-A com ordem nemática sa-

turada ($\eta = 1$), que corresponde a compostos de uma série Homóloga com moléculas de curta cadeia alquil (α pequeno). Na secção anterior nós mostramos, seguindo os passos de Meyer e Lubensky, como a transição $S_A - N$ é influenciada pelo acoplamento entre os dois primeiros parâmetros de ordem ρ_1 e ρ_2 dos Esméticos-A, com ordem nemática saturada.

Meyer e Lubensky¹³ também apresentaram em seu trabalho uma teoria geral em que diferentes acoplamentos são incluídos, isto é, diferentes parâmetros de ordem orientacionais e translacionais são acoplados. A conclusão é que um cálculo do parâmetro de ordem orientacional e sua correspondente função resposta (susceptibilidade), na fase nemática justamente acima de T_{NA} , é necessário antes que um resultado quantitativo para a transição Esmético-A-Nemático possa ser obtido. No entanto, verifica-se que muitos diferentes acoplamentos contribuem para determinar a natureza da transição.

Como uma tentativa de examinar a questão da relativa importância de um certo acoplamento, nós vamos supor um Esmético-A com ordem nemática saturada ($\eta = 1$) e vamos tomar um potencial entre duas moléculas na forma de uma Gaussiana:

$$V_{ij} = -v_0 \exp \left[- \left(\frac{z_{ij}}{r_0} \right)^2 \right] \quad (56)$$

onde z_{ij} é a distância entre os centros de massa das moléculas i e j e r_0 , meia largura do poço do potencial, nós consideramos grosseiramente da ordem do comprimento da secção rígida central da molécula típica de um Cristal Líquido.

Nós vamos calcular, pela aproximação do Campo Médio (MFA), até o termo de segundo harmônico, o potencial da molécula

i no campo médio das demais moléculas:

$$V_i(z_i) = - a \rho_1 \cos \frac{2\pi z_i}{d} - b \rho_2 \cos \frac{4\pi z_i}{d}, \quad (57)$$

onde determinaremos \underline{a} e \underline{b} em termos de v_0 e r_0 . Na equação acima nós temos

$$\rho_1 = \langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \rangle, \quad \rho_2 = \langle \cos \left(\frac{4\pi z}{d} \right) \rangle, \quad (58)$$

onde os símbolos $\langle \rangle$ tem o significado de valor médio, já definido conforme equação (21):

Comparando a equação (57) com o potencial de uma única molécula, calculada pelo modelo de McMillan, conforme equação (14), nós achamos:

$$a = 2 \frac{v_0 r_0}{\sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{\pi r_0}{d} \right)^2 \right\} \quad (59)$$

$$b = 2 \frac{v_0 r_0}{\sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{2\pi r_0}{d} \right)^2 \right\}$$

Agora nós podemos escrever a função de partição dos Esméticos-A:

$$Z = \int_0^d \exp \left(a\beta\rho_1 \cos \frac{2\pi z}{d} + b\beta\rho_2 \cos \frac{4\pi z}{d} \right) dz. \quad (60)$$

$$\beta = 1/kT.$$

Suponha que para temperaturas T próximas da temperatura de transição nós tenhamos ρ_1 e ρ_2 pequenos. Podemos, então expandir a função de partição Z em séries de potências de

ρ_1 e ρ_2 e integrar termo a termo. Agora nós temos condições de escrever a função densidade de energia livre:

$$F = \frac{2}{Nd} \left(-\frac{1}{2} \langle V_1(z) \rangle - kT \langle \ln Z \rangle \right) \quad (61)$$

e usando a expansão de Z e conservando até termos em ρ_1^4 temos:

$$F = F_0(T) + \frac{1}{2}(2a - a^2\beta)\rho_1^2 + \frac{1}{2}(2b - b^2\beta)\rho_2^2 + \frac{1}{4} \frac{a^4\beta^3}{8} \rho_1^4 + \\ + \frac{1}{4} \frac{b^4\beta^3}{8} \rho_2^4 - \frac{a^2b\beta^2}{4} \rho_1^2 \rho_2^2 \quad (62)$$

Esta é a função densidade de energia livre para a Fase Esmética-A com ordem nemática saturada e com acoplamento dos dois parâmetros de ordem ρ_1 e ρ_2 , válida com ρ_1 e ρ_2 pequenos para T próximo da temperatura de transição, e onde a e b são dados pelas equações (59).

Nós podemos encontrar as temperaturas T_1^* e T_2^* que são as temperaturas que anulam os coeficientes de grau dois dos parâmetros de ordem ρ_1 e ρ_2 respectivamente. Assim sendo, temos:

$$T_1^* = \frac{a}{2k} \quad e \quad T_2^* = \frac{b}{2k} \quad (63)$$

A transição Esmético-A-Nemático é guiada por flutuações de ρ_1 , e nós vemos da equação acima que T_1^* é maior do que T_2^* .

Nós podemos usar a equação (52) para escrever

$$\rho_2 = \frac{a^2 \beta^2}{4(2 - b\beta)} \rho_1^2, \quad (64)$$

aproximação válida quando $T \approx T_1^*$.

Substituindo ρ_2 na equação (62), nós temos:

$$F = F_0(T) + \frac{1}{2}(2a - a^2\beta)\rho_1^2 + \frac{1}{4} \left[\frac{a^4\beta^3}{8} - \frac{a^4b\beta^4}{8(2 - b\beta)} \right] \rho_1^4 + \frac{1}{6} \left[\frac{3a^6\beta^5}{32(2 - b\beta)} \right] \rho_1^6. \quad (65)$$

Aqui nós adicionamos o termo de sexto grau que tínhamos deixado fora da equação (62) para garantir que F não vá para menos infinito. Assim sendo devemos ter no termo $\frac{1}{6} C_1' \rho_1^6$, $C_1' > 0$, onde

$$C_1' = \frac{3a^6\beta^5}{32(2 - b\beta)}. \quad (66)$$

Para $C_1' > 0$ devemos ter $2 > b\beta$, ou utilizando a equação (63) temos $T > T_2^*$.

Podemos determinar o coeficiente B_1' , conforme equação (53):

$$B_1' = B_1 - \frac{2t^2}{A_2} = \left[\frac{a^4\beta^3}{8} - \frac{1}{8} \frac{a^4b\beta^4}{(2 - b\beta)} \right] \quad (67)$$

ou usando a equação (63) nós temos:

$$B_1'(T_1^*) = 2kT_1^* \left[1 - \frac{T_2^*}{T_1^* - T_2^*} \right] \quad (68)$$

Assim as conclusões são as mesmas obtidas por Meyer e Lubensky ¹³: se $T_1^* > 2T_2^*$, nós temos transição de 2ª ordem; se $T_1^* < 2T_2^*$, nós temos transição de 1ª ordem; o ponto tricrítico ocorre quando $T_1^* = 2T_2^*$. Nós podemos usar a equação (63) e os valores de \underline{a} e \underline{b} em função dos parâmetros r_0 e v_0 , dados pela equação (59), para obter:

$$\frac{T_2^*}{T_1^*} = e^{-3\pi^2 \left(\frac{r_0}{d}\right)^2} \quad (69)$$

e a transição será de 2ª ordem quando:

$$\frac{r_0}{d} > \frac{1}{6} \quad (70)$$

Vemos que quando $r_0/d > \frac{1}{6} \approx 0.17$, a transição é de segunda ordem. Então para um potencial cujo gráfico é estreito e profundo, as camadas Esméticas devem estar bem ordenadas para baixar a energia potencial (interna) significativamente. Portanto, um estado com parâmetros de ordem de valor pequeno não será estável porque tem pequena entropia. Isto resulta em uma transição de primeira ordem.

Por outro lado, para um potencial cujo gráfico é largo, conseqüentemente teremos uma transição de segunda ordem.

Se $B_1^1 > 0$, (transição de 2ª ordem), podemos usar a equação (54) e equação (63) para encontrar:

$$\rho_1(T) = \left[\frac{2T^2 (T - T_2^*)(T_1^* - T)}{T_1^{*3} (T - 2T_2^*)} \right]^{1/2} \quad (71)$$

$$\rho_2(T) = \frac{T(T_1^* - T)}{T_1^*(T - 2T_2^*)} \quad 2T_2^* < T \leq T_1^*$$

Nós vemos da equação (71) que, quando a transição é de segunda ordem, devemos ter que $2T_2^* < T \leq T_1^*$.

Se $B_1' = 0$, nós temos o ponto tricrítico quando $T_1^* = 2T_2^*$ e nesse caso temos:

$$\rho_1(T) = \left[\frac{4(T_1^* - T)(T - T_2^*)T^3}{3T_1^{*5}} \right]^{1/4} \quad (72)$$

$$\rho_2(T) = \left[\frac{T(T_1^* - T)}{3T_1^*(T - T_2^*)} \right]^{1/2} \quad T \leq T_1^* = 2T_2^*$$

Finalmente, se $B_1' < 0$, nós devemos ter transição de primeira ordem, e como vimos deve acontecer que $T_1^* < 2T_2^*$ e nós não podemos calcular valores para ρ_1 e ρ_2 como funções da temperatura, pois nossa expansão da equação (62) não é mais válida.

O principal resultado desta investigação feita é a conclusão que os acoplamentos entre os vários parâmetros translacionais dos Esméticos-A, particularmente entre o primeiro (ρ_1) e o segundo (ρ_2), pode ser muito importante para determinar a natureza da transição de fase.

Meyer e Lubensky¹³ apresentaram também uma teoria geral dos acoplamentos entre diferentes parâmetros de ordem translacionais e orientacionais, com a conclusão que muitos diferentes acoplamentos podem contribuir para determinar a natureza da

transição. Porém, para determinar precisamente quando a transição passa a ser de 2^a ordem ou localizar o ponto tricrítico, com muitos acoplamentos, inclusive mistos, nós precisamos primeiro calcular os parâmetros de ordem orientacionais e suas susceptibilidades na fase nemática ligeiramente acima de T_{NA} .

Em outras palavras, um completo entendimento da fase Nemática será necessário antes que resultados quantitativos possam ser obtidos para a transição Esmético-A-Nemático.

Até agora nós temos teoricamente que moléculas com longas cadeias alquil favorecem uma transição de 1^a ordem e que compostos que tem T_{NA} muito abaixo de T_{NI} , isto é, compostos com fase Nemática saturada perto de T_{NA} , e que, em geral, são compostos cujas moléculas tem curta cadeia alquil podem exibir uma transição de segunda ordem.

McMillan, usando a mesma interpretação para r_0/d que foi usada aqui, mas considerando somente o acoplamento entre o parâmetro de ordem Nemático η e o primeiro parâmetro de ordem ρ_1 dos Esméticos-A, achou a mesma tendência descrita acima.

Nós concluimos que ambas espécies de acoplamentos são igualmente importantes. Porém a questão das suas importâncias relativas permanece em aberto. Nós encontramos na literatura compostos que tem características de possuírem uma fase Nemática saturada perto da temperatura de transição Esmético-A-Nemático e, no entanto, apresentam transição de primeira ordem¹³. Portanto, nós precisamos outros dados experimentais, incluindo T_{NI} , T_{NA} , calor latente em T_{NA} , os valores de η , ρ_1 e ρ_2 perto de T_{NA} , para resolver esse tipo de questão. Do ponto de vista teórico, como não há um modelo microscópico para os acoplamentos entre as ordens orientacionais e translacionais, teorias simples como as apresentadas aqui são incompletas.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E DISCUSSÕES FINAIS

4.1. COMPARAÇÕES ENTRE RESULTADOS PREVISTOS PELAS TEORIAS E ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Todas as teorias baseadas na aproximação do Campo Médio (MFA) publicadas ^{9,10,16,18} para a transição Esmético-A-Nemático exibem transição de segunda ordem para certos valores dos parâmetros que fazem parte do potencial intermolecular adotado.

As teorias predizem que as transições de segunda ordem podem ocorrer nas Séries Homólogas de compostos cujas moléculas tem cadeias alquila curtas. Mais especificamente, estes modelos teóricos predizem transições de segunda ordem quando a razão das temperaturas de transição T_{SN}/T_{NI} (ou T_{AC}/T_{CI}) é 0.88 ou abaixo desse valor.

A situação experimental é contraditória. Nós vamos relatar alguns casos de resultados experimentais extraídos da literatura ¹⁵.

1) Doane e colaboradores ²⁰, medindo a ordem orientacional por meio de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) para a Série Homóloga do 4-n-alcoxibenziledeno-4'-fenilazoanilina, observaram uma possível segunda ordem para a Transição $S_A - N$ para moléculas com curto comprimento da cadeia alquila.

2) Keyes e colaboradores ²¹ estudaram as transições Isotrópico-Coléstérico e Coléstérico-Esmético-A do Carbonato de Colesterila (COC), sob ação de altas pressões de até 7 Kbar.

Eles acharam que as transições de primeira ordem mudam para segunda ordem à pressão de 2.66 Kbar onde $T_{AC}/T_{CI} = 0.88$.

3) As transições de fase do CBAOB (p-cianobenziledeno-
-amino-p-n-octiloxibenzeno) ^{22,23} parecem ser de segunda ordem. No entanto, Torza e Cladis ²⁴ concluíram, a partir de estudos das variações volumétricas do p-cianobenziledeno-p'-octiloxianilina (CBOOA) que a transição é de primeira ordem.

4) Meyer e Lubensky ¹² apresentam um composto, cuja molécula esquematizamos na Figura 10.

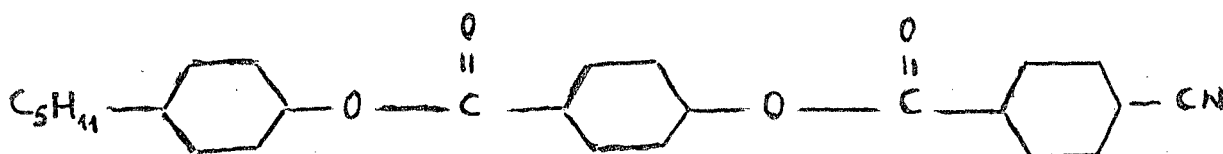


FIGURA 10 - ESQUEMA DA MOLÉCULA DE UM BENZOATO ASSIMÉTRICO DUPLO.

Este composto tem $T_{NI} = 249^{\circ}\text{C}$, $T_{NA} = 139^{\circ}\text{C}$ e, portanto, pelo grande intervalo de temperatura que permanece na fase Nemat̄tica, o grau de ordem nemático deve estar provavelmente saturado próximo à T_{NA} . No entanto, contrariando o esperado pela teoria, a transição $S_A - N$ é de primeira ordem.

Ao analisar os resultados acima, devemos notar que as verificações experimentais, para concluir o tipo de transição de fase nesses compostos, são muito difíceis. A entropia e as descontinuidades de volume são muito pequenas e, além disso, próximo à temperatura de transição, as flutuações estão presentes pa

ra complicar a interpretação.

O estudo das transições por meio da teoria fenomenológica de Landau é também contraditória, como mostramos nas seções precedentes. Por outro lado, Halperin e Lubensky ²⁵, melhorando a analogia entre Esméticos-A e supercondutores, concluíram que a transição será sempre de primeira ordem, mesmo que fracamente.

4.2. CONCLUSÕES

Wojtowicz ¹⁵, com base na analogia entre a transição $S_A - N$ e a fusão nos cristais sólidos, conclui que a transição $S_A - N$ será sempre de primeira ordem. De fato, Kirkwood ^{26,27} mostrou que a função densidade de distribuição de um cristal sólido pode ser expandida em Série de Fourier tridimensional e os coeficientes desta série são identificados como os parâmetros de ordem da fase cristalina. Todos estes parâmetros de ordem desaparecem descontinuamente no ponto de fusão. Empiricamente, não há fusões com transição de segunda ordem, nem parece existir qualquer ponto crítico para as fusões sólido-líquido. Embora não seja um fato provado, parece razoável que a fusão dos cristais sólidos seja sempre de primeira ordem porque os parâmetros de ordem não podem se anular todos simultaneamente e continuamente antes que a energia livre da fase sólida exceda àquela da fase líquida.

Na fase Esmética-A, a função distribuição de uma única molécula pode ser representada em Série de Fourier (unidimensional) na qual todos os coeficientes podem ser considerados parâme

tros de ordem. A desordenação da fase Esmética-A requer que todos esses parâmetros de ordem desapareçam simultaneamente; mas eles não podem desaparecer continuamente e simultaneamente antes que a energia livre da fase Esmética-A exceda àquela da fase Nemática, do mesmo modo como parece improvável que isso aconteça para os cristais sólidos.

Com bases nessas idéias, a transição Esmético-A-Nemático deve ser de primeira ordem, pelo menos fracamente. Então as razões pelas quais os vários tratamentos teóricos apresentados neste trabalho, podem exibir transição de segunda ordem é que um número insuficiente de parâmetros de ordem e acoplamentos é incluído. Em todos os modelos, o potencial intermolecular ou o valor médio, calculado por Campo Médio (MFA), do potencial de uma única molécula, ou a função distribuição são expressas como Séries de Fourier truncadas. O fato de finalizarmos as séries somente com alguns termos, automaticamente limita o número de parâmetros de ordem. Dessa forma, com poucos parâmetros de ordem considerados, estes podem se anular simultaneamente e continuamente, sob certas condições, dando falsas transições de fase de segunda ordem.

No Capítulo 3, secção 3.5, nós usamos a Teoria Molecular do Campo Médio de McMillan para determinar os coeficientes da expansão de Landau da função Energia Livre em séries de potências dos parâmetros de ordem. Nós propomos um potencial intermolecular gaussiano para a fase Esmética-A, suposta com ordem Nemática per-

feita, e usamos os dois primeiros termos não triviais da Série de Fourier para calcular o potencial médio, equação (14). Incluímos então os dois parâmetros de ordem dos Esméticos-A,

$\rho_1 = \langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \rangle$ e $\rho_2 = \langle \cos \left(\frac{4\pi z}{d} \right) \rangle$ no potencial médio usado para calcular a função de partição e conseqüente função Energia Livre. Nessas condições e supondo que, próximo à temperatura de transição ρ_1 é pequeno, nós expandimos a função Energia Livre em séries de potências de ρ_1 e ρ_2 e assim determinamos os coeficientes $A_1, A_2, B_1, B'_1, C'_1$, etc da expansão da Energia Livre de Landau. Os resultados foram idênticos aos já encontrados¹³ quanto às condições em que ocorre uma transição de primeira ou de segunda ordem. Portanto, um entendimento mais claro de como esse acoplamento é relevante para a natureza da transição Esmético-A-Nemático continua repousando na exata determinação do potencial intermolecular dessa fase.

Os estudos teóricos e experimentais das Transições de Fase dos Cristais Líquidos Esméticos, em especial transições Esméticos-A-Nemáticos, são importantes, pois se pode mostrar uma grande analogia entre a fase Esmética-A e os supercondutores¹².

De fato os parâmetros de ordem de fase Esmética são tomados como números complexos, tendo portanto amplitude e fase. Estas duas componentes do parâmetro de ordem tem a mesma simetria como os parâmetros de ordem dos supercondutores ou superfluidos. Quando calculamos a função Energia Livre da Fase Esméti-

ca-A em termos do parâmetro de ordem local $\psi(\vec{r})$, incluindo suas flutuações proporcionais a $|\nabla\psi|^2$, e o valor local do vetor diretor $\vec{n}(\vec{r}) = \vec{n}_0 + \delta\vec{n}(\vec{r})$, esta expressão da função Energia Livre tem exatamente a mesma forma que a função densidade de Energia Livre de Landau-Ginzburg para os supercondutores, desde que nós identificamos \vec{n} com o vetor potencial. Esta analogia resulta em uma transição de segunda ordem entre Esméticos-A-Nemáticos e, pela universalidade dos valores dos expoentes críticos, estes seriam os mesmos como aqueles dos supercondutores ou superfluidos. No entanto, Halperin, Lubensky e Ma^{25,28}, como resultado da inclusão de flutuações no vetor diretor, propuseram que a transição Esmético-A-Nemático é sempre de primeira ordem. Isso de fato pode resultar do acoplamento de $\vec{\rho}_1$ com outros campos, o que pode tornar o coeficiente de $|\vec{\rho}_1|^4$ da expansão de Landau-Ginzburg da Energia Livre negativo, conduzindo assim a uma transição de primeira ordem, tal como no efeito Rodbell-Bean²⁹ das transições nos cristais magnéticos.

Algumas experiências podem ser sugeridas ao finalizar este trabalho. Se pode medir o parâmetro de ordem dos Esméticos-A diretamente medindo a intensidade do anel de Raio-X espalhado versus temperatura. Esta intensidade do anel de Raio-X, que é aproximadamente proporcional a σ^2 , pode ser normalizada para um anel equivalente na figura padrão de Raios-X que se obtém para o pó do cristal sólido.

Nós podemos medir também, como muitas experiências já feitas, o parâmetro de ordem dos Nemáticos η na fase Esmética por qualquer dos métodos usados para a mesma medida na fase Nemática, por exemplo, pela anisotropia do índice de refração. Seria também interessante medir a distância interplanar d para Séries

homólogas para as quais dados termodinâmicos são conhecidos, uma vez que o modelo teórico dá uma relação direta entre α e d . Outro dado importante para ser investigado, é procurar compostos que apresentem fase Esmética-A e Nemática para examinar se a transição torna-se segunda ordem para pequenos valores da razão T_{SN}/T_{NI} .

Pelo lado teórico devemos aprimorar o modelo para incluir correlações de curto alcance. Seria interessante também estudar mais profundamente o efeito das flutuações do parâmetro de ordem da fase Esmética-A sobre as várias propriedades das fases Nemáticas e Colestéricas. Outro estudo de importância seria usar, no modelo, um potencial intermolecular repulsivo, isto é, um potencial em que constasse o termo repulsivo $U(r)$.

Finalmente, para um tratamento mais geral, com Grupo de Renormalização e Transformações de Escala³⁰ tem se mostrado especialmente frutífero na teoria dos Fenômenos Críticos nas Transições de Fase.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GRAY, G.W., Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, (Academic Press, New York), 1962.
- (2) STEPHEN, M.J. & STRALEY, J.P., "Physics of Liquid Crystals", *Rev. Mod. Phys.*, 46, 618, 1974.
- (3) DE GENNES, P.G., The Physics of Liquid Crystals, Oxford, Clarendon Press, 1974.
- (4) SACKMANN, H. & DEMUS, D., The Polymorphism of Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2, 81, 1966.
- (5) HERMANN, P., *Z. Krist.*, A92, 49, 1935.
- (6) LEVELUT, A.M. & LAMBERT, M., *C.R. Acad. Sci. B*, 272, 1018, 1971.
- (7) KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, 5^a edição, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
- (8) MAIER, W. & SAUPE, A., A Simple Molecular Statistical Theory of the Nematic Liquid Crystalline Phase. *Z. Naturf.* A13, 564; A14, 882, 1959; A15, 287, 1960.
- (9) McMILLAN, W.L., Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals, *Phys. Rev. A*, 4, 1238, 1971.
- (10) _____. X-Ray Scattering from Liquid Crystals, I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate, *Phys. Rev. A*, 6, 936, 1972.
- (11) DE GENNES, P.G., Some Remarks on the Polymorphism of Smectics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21, 49, 1973.
- (12) DE GENNES, P.G., An Analogy between Superconductors and Smectics-A, *Solid State Comm.*, 10, 753, 1972.
- (13) MEYER, R. & LUBENSKY, T.C., Mean-field Theory of the Nematic-Smectic-A Phase Change in Liquid Crystals, *Phys. Rev. A*, 14, 2307, 1976.
- (14) PRIESTLEY, E.B., Nematic Order: the long Range Orientational Distribution Function, *RCA Rev.*, 35, 144, 1974.
- (15) WOJTOWICZ, P.J., Introduction to the Molecular Theory of Smectic-A Liquid Crystals, *RCA, Rev.*, 35, 388, 1974.

- (16) KOBAYASHI, K.K., Theory of Translational and Orientational Meeting with Application to Liquid Crystals, J. Phys.Soc. (Japan), 29, 108, 1970; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 13, 137, 1971.
- (17) WOJTOWICZ, P.J., Introduction to the Molecular Theory of Nematic Liquid Crystals, RCA Rev. 35, 105, 1974.
- (18) LEE, F.T.; TAN, H.P.; SHIH, Y.M. & WOD, C.W., Phase Diagram for Liquid Crystals, Phys. Rev. Letters, 31, 1117, 1973.
- (19) RAO, C.N.R. & RAO, K.J., Phase Transitions in Solids, McGraw-Hill Inc. International, London, 1978.
- (20) DOANE, J.W.; PARKER, R.S. & CVIKL, B., Possible Second-Order Nematic-Smectic-A Phase Transitions, Phys. Rev. Lett., 28, 1694, 1972.
- (21) KEYES, P.H.; WESTON, H.T. & DANIELS, W.B., Tricritical Behavior in a Liquid-Crystal System, Phys. Rev. Lett., 31, 628, 1973.
- (22) McMILLAN, W.L., Measurement of Smectic-A Phase Order-Parameter fluctuations near a Second-Order Smectic-A-Nematic Phase Transition, Phys. Rev. A, 7, 1419, 1973.
- (23) CABAHE, B. & CLARK, W.G., Orientational Order in the Vicinity of a Second Order Smectic-A to Nematic Phase Transitions, Solid State Comm., 13, 129, 1973.
- (24) TORZA, S. & CLADIS, P.E., Volumetric Study of the Nematic-Smectic-A Transition of N-p-cianobenziledeno-p-octiloxianilina, Phys. Rev. Lett., 32, 1406, 1974.
- (25) HALPERIN, B.I. & LUBENSKY, T.C., "On the Analogy between Smectic-A Liquid Crystals and Superconductors, Solid State Comm., 14, 997, 1974.
- (26) KIRKWOOD, J.G. & MONROE, E., Statistical Mechanics of Fusion, J. Chem. Phys., 9, 514, 1941.
- (27) KIRKWOOD, J.G., Crystalization as a Cooperative Phenomenon, (p. 67) in Phase Transformations in Solids, John Wiley and Sons Inc., New York, 1951.
- (28) HALPERIN, B.I.; LUBENSKY, T.C. & Ma, S., Phys. Rev. Lett., 32, 292, 1974.

- (29) BEAN, C.P. & RODBELL, P.S., Phys. Rev., 126, 104, 1962.
- (30) PFEUTY, P. & TOULOUSE, G., Introduction to the Renormalization Group and To Critical Phenomena, John Wiley & Sons, London, 1977.