



# Universidade Federal de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

## Sistemas de k-meros em rede

Marcus Vinícius Silva Santana

Orientador: Ronald Dickman

Agosto 2014

# Agradecimentos

Agradeço a Deus e a minha família, ao meu pai Antônio, a minha mãe Maria Ângela e a minha tia Regina, pelo amor, pelas orações, e pela luta em me fazer ingressar em um curso superior. Ao meu irmão Thiago José, que me incentivou muito, sempre me motivando a continuar com os estudos e pelas conversas tão enriquecedoras. A Ronald Dickman, que teve a santa paciência de me orientar até o final do mestrado apesar das minhas falhas. Aos meus amigos Hariston, João e Jéferson, muito bom ter a amizade de vocês apesar da distância. Ao Edelson, que me escutou e aconselhou em meus momentos de crise. Aos colegas e amigos da física, Érico, Gláucia, Fábio, Yuri, Gilberto, Rodolfo, Lucas, Henrique, Joison e aos outros que torceram por mim, muito obrigado pela força. Especialmente ao Paulo e a Amanda pela amizade, pelo carinho pelas conversas, o apoio e motivação. Agradeço a Capes, CNPq, Fapemig e Fumdep pelo apoio financeiro.

# Resumo

O estudo de k-meros em rede tem como motivação estudar a transição de fase isotrópico-nemática, um fenômeno presente em sistemas de cristais líquidos. Moléculas de cristais líquidos, cujo formato que assemelha a discos ou bastões, se alinham em uma determinada direção quando submetidos a mudanças na temperatura ou na densidade.

No estudo simulacional a molécula é representado por um k-mero na rede (uma partícula que ocupa k posições consecutivas e na mesma direção) onde as únicas direções possíveis são a vertical e a horizontal. A interação entre as partículas é a de exclusão de volume sendo que dois k-meros diferentes não podem se cruzar. A fase do sistema é caracterizado pela diferença de partículas nas duas direções.

O sistema de k-meros em rede apresenta duas transições de fase. Na primeira, em densidades intermediárias, o sistema sai da fase isotópica e entra na fase nemática. Na segunda, em altas densidades, o sistema retorna a fase isotrópica.

As pesquisas computacionais de k-meros em rede publicados na literatura usam o método de Monte Carlo tradicional. Neste trabalho é apresentado os resultados simulacionais da contagem do número de configurações utilizando a simulação de Monte Carlo aliado ao método da amostragem entrópica. Este método apresenta-se como uma alternativa cuja vantagem em relação aos outros é de não ter de realizar a simulação para valores específicos de densidade.

Os dados numéricos obtidos pela simulação são comparados a resultados previamente conhecidos para sistemas de dímeros e a algumas teorias cuja pretensão é apresentar a entropia de sistemas semelhantes. Neste último, é possível observar em quais regiões de densidade o resultado analítico melhor descreve a entropia do sistema.

# Abstract

The study of k-mers in lattice had as motivation investigate the isotropic-nematic phase transition present in liquid crystal systems. Liquid crystal molecules have a shape similar to discs or rods, wich align on one preferencial direction when changing temperature or density.

On simulational study the molecule is represent as a k-mer (occupies k consecutive sites) in lattice. The vertical and horizontal are the only possible orientations. The interaction between two different k-mer is given by excluded volume interaction, that is, one k-mer can not cross with another. The phase of system is determined by the diference of k-mer on two directions.

There are two phase transitions present in this model. The frist, on intermediate density, the system undergoes a phase transition from disordered phase to a nematic phase as the density is increased. The second transition ocor in high densitis returning to isotropic phase.

Computational research of k-mers in lattice published often use traditional Monte Carlo method only. In these work, we use Monte Carlo and tomographic samples method to estimate the configuration number of k-mers in a complete density interval. The tomographic samples is an advantageous alternative method, once is not necessary run the simulations for specific values of densities.

The numerical data obtained are compared to previous know results for dimers sistems and some theories that present the entropy for similar systems. In these last, it is possible observe regions where analitical results describe the entropy of the system better.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>VII</b>
<b>1 Cristais Líquidos</b>	<b>1</b>
1.1 Definições . . . . .	1
1.2 Fases Anisotrópicas . . . . .	2
1.3 Tipos de cristais líquidos . . . . .	2
1.4 Estrutura molecular . . . . .	2
1.5 Classificação de cristais líquidos . . . . .	3
1.5.1 Fase Nemática . . . . .	3
1.5.2 Fase Esmética . . . . .	4
1.5.3 Fase Colestérica . . . . .	4
1.6 Aplicações tecnológicas . . . . .	5
1.7 Modelos físicos para cristais líquidos . . . . .	6
<b>2 Mesofase Nemática</b>	<b>8</b>
2.1 Teoria Fenomenológica . . . . .	8
2.2 Teoria estatística de um sistema de moléculas alongadas . . . . .	12
2.3 Tensor de ordem e Teoria de Gennes Landau . . . . .	23
2.4 Conexão das teorias com o problema bidimensional . . . . .	27
<b>3 Métodos computacionais aplicados ao problema</b>	<b>34</b>
3.1 Método de Monte Carlo . . . . .	34
3.2 Gerador de números pseudoaleatórios . . . . .	34
3.3 Amostragem Entrópica . . . . .	36
<b>4 Termodinâmica do modelo e resultados da literatura</b>	<b>39</b>
4.1 Termodinâmica do sistema apresentado na literatura . . . . .	39
4.2 Exponentes críticos e Grandezas termodinâmicas relacionadas ao parâmetro de ordem . . . . .	42
4.3 Resultados computacionais na literatura . . . . .	43
<b>5 Modelagem computacional e número de configurações</b>	<b>54</b>
5.1 Modelagem computacional . . . . .	54
5.2 Contagem do número de configurações no modelo de k-meros em rede . . . . .	56
5.3 Número de configurações e regime isotrópico para altas densidades . . . . .	62

<b>6</b>	<b>Simulações numéricas e resultados</b>	<b>65</b>
6.1	Apresentação dos resultados . . . . .	65
6.2	Discussão dos resultados . . . . .	70

# Lista de Figuras

1.1	(a) TMV vírus. Fonte:[1] . (b) Moléculas de cristas líquidos e sua representação geométrica idealizada. . . . .	2
1.2	(a) Fase isotrópica. Fonte: [2] .(b) Fase nemática. Fonte: [2]. . . . .	3
1.3	(a) Fase isotrópica. Fonte: [2] .(b) Fase nemática. Fonte [2]. . . . .	4
1.4	estrutura helicoidal de um sistema de cristal líquido colestérico. Fonte: [3]. . .	4
1.5	<i>display</i> de cristal líquido. fonte:[4]. . . . .	5
2.1	Variação do parâmetro de ordem com $\nu/k_bT$ . Figura adaptada a partir da referência [5]. . . . .	10
2.2	Um bastão no espaço (x,y,z), orientado segundo os ângulos $(\theta, \phi, \psi)$ . . . . .	12
2.3	Região de exclusão de volume de dois bastões em contato. Figura adaptada da referência [6]. . . . .	15
2.4	Equação (2.26) para diferentes valores de $2\rho[V_{\perp}^{ex} - V_{\parallel}^{ex}]$ . A partir de valores suficientemente grandes de $(2\rho[V_{\perp}^{ex} - V_{\parallel}^{ex}])$ , P passa a tomar vlores diferentes de zero . . . . .	19
2.5	Solução numérica de (2.26). . . . .	20
2.6	Volume excluído de dois bastões em contato.Em (a) uma visão tridimensional do volume de exclusão para o bastões paralelos em contato. Em (b) bastões perpendiculares. Em (c), bastões paralelos em duas situações de contato. . . .	21
2.7	Pressão reduzida versus volume reduzido para $l = 6$ . Salto em $\Delta \frac{V}{NV_0} = 0.4$	21
2.8	Pressão reduzida versus volume reduzido para $l = 8$ . $\Delta \frac{V}{NV_0} = 0.76$ . . . . .	22
2.9	Pressão reduzida versus volume reduzido para $l = 10$ . $\Delta \frac{V}{NV_0} = 1.17$ . . . . .	22
2.10	Um bastão de espessura ' $e$ ' e tamanho ' $L$ ' no plano $x - y$ . . . . .	28
2.11	. . . . .	31
2.12	solução numérica de (2.26). . . . .	31
2.13	Área excluída quando dois bastões estão em contato em paralelo (figuras(a) e (b)) ou perpendiculares entre si (c). . . . .	32
2.14	Variação de $\frac{\sigma A_0}{k_b T}$ em função da área reduzida para $l = 10$ . . . . .	33
2.15	Derivada de $\frac{\sigma A_0}{k_b T}$ em relação a área reduzida para $l = 10$ . . . . .	33
3.1	diagrama do intervalo cíclico de números inteiros gerado em uma máquina de 32 bits. . . . .	35
3.2	distribuição de um gerador de números aleatórios usado na rotina deste trabalho. . . . .	36

4.1	Distribuição normalizada para variadas densidades em função de $(n_v - n_h)/(n_v + n_h)$ . fonte:[7]. . . . .	43
4.2	Parâmetro de ordem em função da densidade para vários valores de k. fonte:[7].	44
4.3	Entropia em altas densidades, para a fase nemática e isotrópica. Fonte:[7]. . .	45
4.4	Cumulante $U_L$ em função da densidade $\theta$ para k=10. Fonte:[8]. . . . .	46
4.5	Ilustração dos k-meros em rede em uma situação normal (a) e quando reescalado (b). Fonte:[9]. . . . .	47
4.6	Densidade crítica $\rho_{c1}$ em função do tamanho do k-mero. Fonte:[9]. . . . .	47
4.7	Em (a), análise de escala sobre o cumulante de Binder. Em (b) Análise de escala sobre o parâmetro de ordem. Fonte: [8]. . . . .	48
4.8	Entropia em função da densidade para variados valores de k e as aproximações teóricas. Fonte:[10]. . . . .	48
4.9	Variação do parâmetro de ordem com o tempo computacional para varios valores de L. Fonte:[11]. . . . .	50
4.10	Em (a): variação do parâmetro de ordem com a atividade química para vários tamanhos de rede. No quadro interior é a apresentado a análise de escalapara o parâmetro de ordem Q. Em (b): variação da compressibilidade com a atividade química para vários tamanhos de re rede. No quadro interior, a análise de escala para a compressibilidade. Fonte:[11]. . . . .	52
4.11	Em (a): coeficiente de Binder em função do potencial químico. No quadro interno, reescala dos dados para $\varepsilon L^{1/\nu}$ . Fonte:[11]. Em (b): Suceptibilidade em função do potencial químico. No quadro interno, reescala de dados para $\varepsilon L^{1/\nu}$ . Fonte:[11]. . . . .	52
4.12	Distribuição de pilhas para k=7 em rede de tamanho 280, na rede quadrada. Fonte:[11] . . . . .	53
5.1	Área de exclusão de um bastão. Em (a), a área física. Em (b), os sítios que devem ser excluídos no modelo computacional. . . . .	58
5.2	Diagrama com a separação gradual de dois k-meros paralelos. Na coluna (1), as extremidades coincidem na mesma linha. Nas colunas seguintes, a extremidade do k-mero a esquerda é deslocado de uma unidade da coluna anterior. . . . .	59
5.3	k-meros paralelos na mesma linha. . . . .	60
5.4	Diferentes configurações obtidas por rotação para dois k-meros perpendiculares. 60	
5.5	Contagem de sítios (em vermelho), para dois k-meros perpendiculares entre si. Independente da altura onde se encontra o k-mero na horizontal, a quantidade de sítios contados novamente é a mesma. . . . .	61
5.6	Crescimento de 'm' em função do tamanho do k-mero 'k'. . . . .	64
6.1	Curva de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \rho$ para $k = 2$ . . . . .	68
6.2	Curva de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \rho$ para $k = 3$ . . . . .	68
6.3	Curva de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \rho$ para $k = 5$ . . . . .	69

6.4	Diferença da interpolação numérica de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$ de rede de tamanho L para L', para os quatro primeiro valores de k. . . . .	69
6.5	Variância dos dados de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$ para os quatro primeiros valores de k. . . . .	70
6.6	Entropia para sistema de dímeros e ajustes das teorias (FH)4.20,(GD)4.21 e (SE)4.22 . . . . .	71
6.7	Na esquerda, entropia para sistem de dímeros. A direita, convergência de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$ em função de $\frac{1}{L^2}$ . . . . .	72
6.8	convergência de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$ em função de $\frac{1}{L^2}$ para $k = 3, 4, 5$ e $6$ . . . . .	73
6.9	valores de $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$ para rede totalmente cheia em função de k. . . . .	73
6.10	Anãilse de regressão sobre os dados obtidos da análise de convergência para cada k. . . . .	74
6.11	Curva de $f(k)$ obtida (linha contínua) e dados de convergência do número de configurações para cada valor de k (quadrado). . . . .	74

# Capítulo 1

## Cristais Líquidos

### 1.1 Definições

A primeira idéia ao escutar o termo " cristal líquido " é a de algo em um estado da matéria entre o sólido e o líquido. De fato, cristais líquidos possuem algumas características que são próprias de um sólido cristalino e outras que são próprias de um líquido isotrópico."Fase mesomórfica" ou "mesofase" são outros termos usados também para designar as fases que um cristal líquido assume. A palavra "mesomórfica" quer dizer aquilo da forma intermediária [5][6].

Sólido e líquido são estados da matéria reconhecidos através de suas características macroscópicas. O sólido é um material que tem forma fixa e resiste a forças de cisalhamento enquanto um líquido tem a capacidade de fluir e sua forma é o mesmo do recipiente que o contém. No sólido cristalino os átomos vibram em torno de posições tal que, na média temporal, estão fixas no espaço. A disposição espacial do centro de massa de um determinado grupo de átomos, ou moléculas, forma uma estrutura de rede que preenche o espaço completamente. Há correlações espaciais de longo alcance, orientacional e translacional. Em termos matemáticos, se diz que a correlação da densidade de dois pontos é  $\langle \rho(x)\rho(x') \rangle = F(x - x')$  é uma função periódica na base de vetores que definem a célula primitiva [6]. Em um líquido isotrópico as moléculas não têm uma posição e nem orientação fixa no espaço. Elas podem se mover livremente pelo recipiente que o contém, ou seja, não há uma estrutura de rede presente. As correlações são de curto alcance e matematicamente dizemos que  $\langle \rho(x)\rho(x') \rangle \cong \bar{\rho}^2$ , onde  $\bar{\rho}$  é a densidade média do sistema.

Em um sistema mesomórfico ocorrem duas fases distintas: a isotrópica e a anisotrópica, onde a mudança de uma para outra é determinado por parâmetros do sistema (como temperatura, densidade). Na fase isotrópica as moléculas se comportam como em um líquido isotrópico. A orientação e a translação de cada molécula é determinada localmente por colisões com outras moléculas. Na fase anisotrópica há um certo grau de ordem ainda que o sistema apresente fluidez. As moléculas tendem a criar uma estrutura ordenada em uma orientação particular.

## 1.2 Fases Anisotrópicas

A fase anisotrópica assume duas formas: uma é a mesofase cristalina desordenada e a outra é a mesofase líquida ordenada [5]. Na mesofase cristalina desordenada o centro de massa de cada molécula é fixo, podendo as moléculas sofrer rotações em torno do ponto fixo. Ou seja, há uma correlação espacial mas não orientacional. São chamados de cristais plásticos. A mesofase líquida ordenada apresenta fluidez, ou seja, a posição do centro de massa de cada molécula não está fixo como em um cristal. Há um certo grau de ordem orientacional das moléculas em determinadas condições. São chamados de cristais líquidos.

## 1.3 Tipos de cristais líquidos

Há dois tipos de cristais líquidos, o termotrópico e o liotrópico. Cristais líquidos termotrópicos são aqueles que apresentam mudança de fase com a mudança de temperatura. Geralmente são substâncias orgânicas. Cristais líquidos liotrópicos são aqueles que apresentam mudança de fase com a concentração da substância em um solvente. Sistemas liotrópicos são formados por uma mistura de uma substância cuja molécula é anfifílica ( molécula que possui um grupo polar ligado a uma ou mais cadeias hidrocarbônicas ) dissolvido em um solvente [2][12].

## 1.4 Estrutura molecular

Moléculas de cristais líquidos termotrópicos têm em sua grande maioria uma estrutura que pode ser aproximada por objetos anisotrópicos. Uma molécula alongada e rígida é aproximada por um bastão. O exemplo clássico é do TMV (tabacco mosaic virus). Apesar de não ser um cristal líquido, seu formato mostra que idealiza-lo por um cilindro alongado é plausível fisicamente, como mostra a figura 1.1a. Outra forma molecular apresentada por algumas substâncias é a de disco (figura 1.1b).

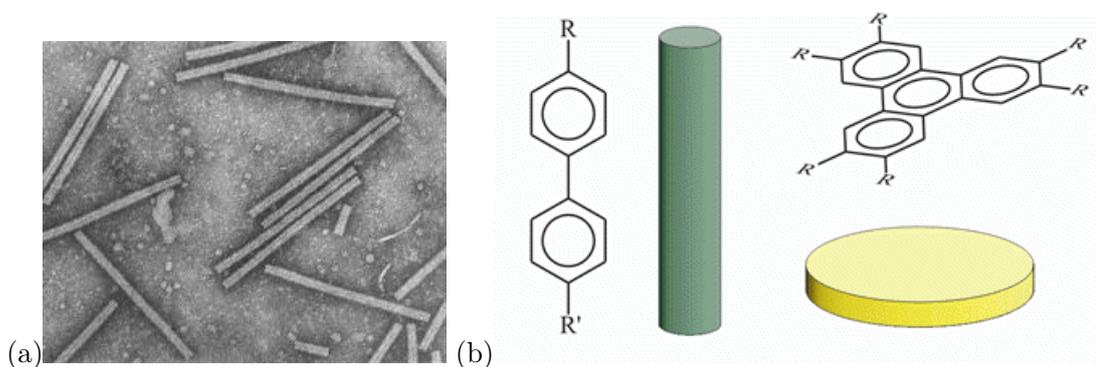


Figura 1.1: (a) TMV vírus. Fonte:[1] . (b) Moléculas de cristais líquidos e sua representação geométrica idealizada.

Tipicamente, uma molécula de cristal líquido apresenta dimensões de comprimento 'c' apreciavelmente maiores que a espessura 'e'. O TMV vírus tem dimensões de, aproximada-

substância	comprimento $c$ (Å)	espessura $e$ (Å)	Razão $c/e$
TMV [6]	3000	200	15
(P-azoxyanisole) PAA [6]	20	5	4
p-methoxybenzylidene-p-n-buJylaniline (MBBA) [13]	20	7	2,8

mente, 3000 Å de comprimento e 200 Å de espessura [6] e a razão entre estas quantidades é da ordem de 15. Há ainda outras moléculas que apresentam dimensões semelhantes. A anisotropia acentuada na forma molecular é o que leva um sistema a apresentar uma anisotropia na fase ordenada. A tabela mostra algumas moléculas, suas dimensões e a razão entre o comprimento e a espessura.

## 1.5 Classificação de cristais líquidos

De forma geral, cristais líquidos são classificados em: nemáticos, colestéricos ou esméticos. A classificação é baseada na simetria e nos graus de liberdade orientacional e espacial da fase anisotrópica, como proposto por Friedel [5][2][12][14]. O cristal líquido deixa a fase isotrópica por mudanças específicas na temperatura ou aumentando a concentração, levando o sistema para uma determinada fase anisotrópica. Há três fases anisotrópicas distintas e a estrutura molecular do material determina qual fase será observada.

### 1.5.1 Fase Nemática

A palavra nemática tem origem do grego "nema" que quer dizer fio ou linha [5][6]. Nesta fase as moléculas tendem a se alinhar entre si criando um eixo de simetria, convenientemente chamado de vetor diretor  $\hat{n}$ . Há uma ordem orientacional de longo alcance. A posição do centro de massa destas moléculas é aleatórias no espaço, sendo a ordem translacional semelhante a de um líquido, apresentando fluidez. As orientações  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  são indistinguíveis devido a simetria das moléculas que compõem o material [6].

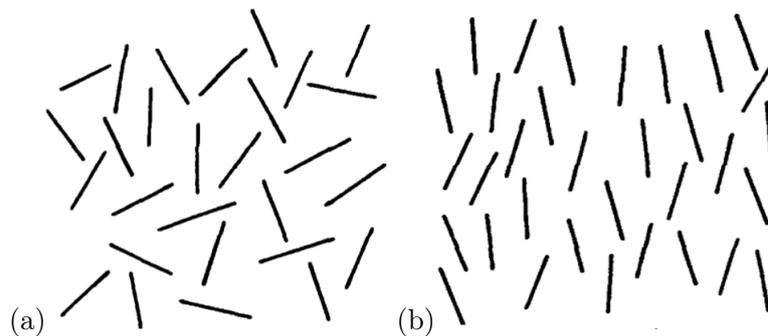


Figura 1.2: (a) Fase isotrópica. Fonte: [2]. (b) Fase nemática. Fonte: [2].

### 1.5.2 Fase Esmética

A fase esmética tem estrutura lamelar. Existem camadas, de espessura bem definida que apresentam uma certa periodicidade. As moléculas tomam uma orientação preferencial, não necessariamente perpendicular ao plano da camada. Há um conjunto de fases esméticas cuja classificação vai de acordo com o eixo do vetor diretor. As figuras (1.3a) e (b) representam um cristal líquido na fase esmética. Contudo, em (a), o vetor diretor é perpendicular ao plano da camada, a substância é do tipo esmético A e a propriedade física própria desta fase é a existência de um eixo óptico na direção da normal ao plano [6]. Em (b) é ilustrado o tipo esmético C. Há, nesta fase, dois eixos ópticos distintos: um normal ao plano e outro na direção de inclinação da molécula.

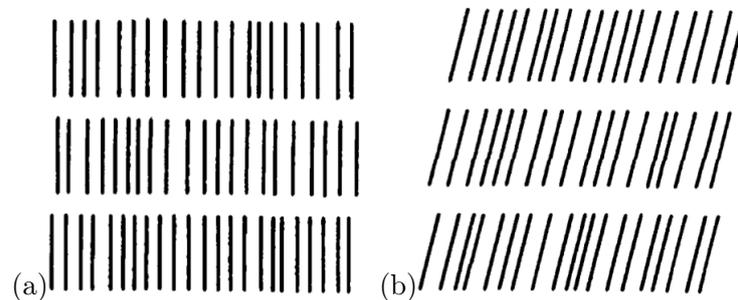


Figura 1.3: (a) Fase isotrópica. Fonte: [2]. (b) Fase nemática. Fonte [2].

Existem ainda outros tipos de fase esmética ( como o B, F e E ) onde cada uma é definida pela estrutura apresentada pelas moléculas nas camadas que se encontram. Por exemplo, o tipo esmético B apresenta uma estrutura hexagonal sendo que cada molécula é rodeada por outras 6 em média, enquanto o tipo A se apresenta como aleatório. A forma de se referir a uma determinada fase esmética é pela abreviatura  $S(fase)$ , onde S vem do inglês Smetic e o subscrito define a fase (A,B,C etc).

### 1.5.3 Fase Colestérica

Esta fase é semelhante a fase nemática, com moléculas apresentando um certo grau de atividade óptica [2].

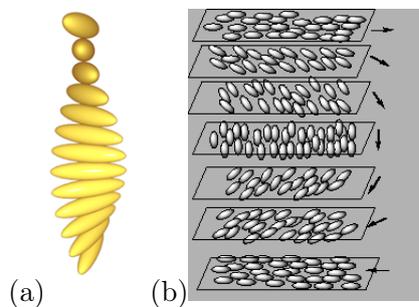


Figura 1.4: estrutura helicoidal de um sistema de cristal líquido colestérico. Fonte: [3].

A atividade óptica confere ao material a capacidade de girar o campo elétrico da luz

incidente. A molécula é quiral (sua imagem espelhada não sobrepõe a sua forma) e a estrutura da fase apresentada é helicoidal. O vetor diretor muda a medida que se avança em um eixo e as suas componentes seguem as equações:

$$n_x = \cos(q_0z + \phi)$$

$$n_y = \sin(q_0z + \phi)$$

$$n_z = 0$$

Pode-se associar um período espacial a esta fase dado por  $L = \pi/q_0$ . Observe que  $\pi$  ocorre devido a equivalência do estado da molécula na direção  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$ . O nome desta fase tem origem histórica. O *cholesterol* foi a primeira molécula observada a apresentar a estrutura em espiral como ilustrado na figura 1.4.

## 1.6 Aplicações tecnológicas

Telas de TV, chamadas LCD (*Liquid Crystal Display*) e as telas de relógios digitais são recursos tecnológicos criados a partir do conhecimento advindo das pesquisas relacionada a cristais líquidos. Um display de cristal líquido é montado conforme a figura a seguir.

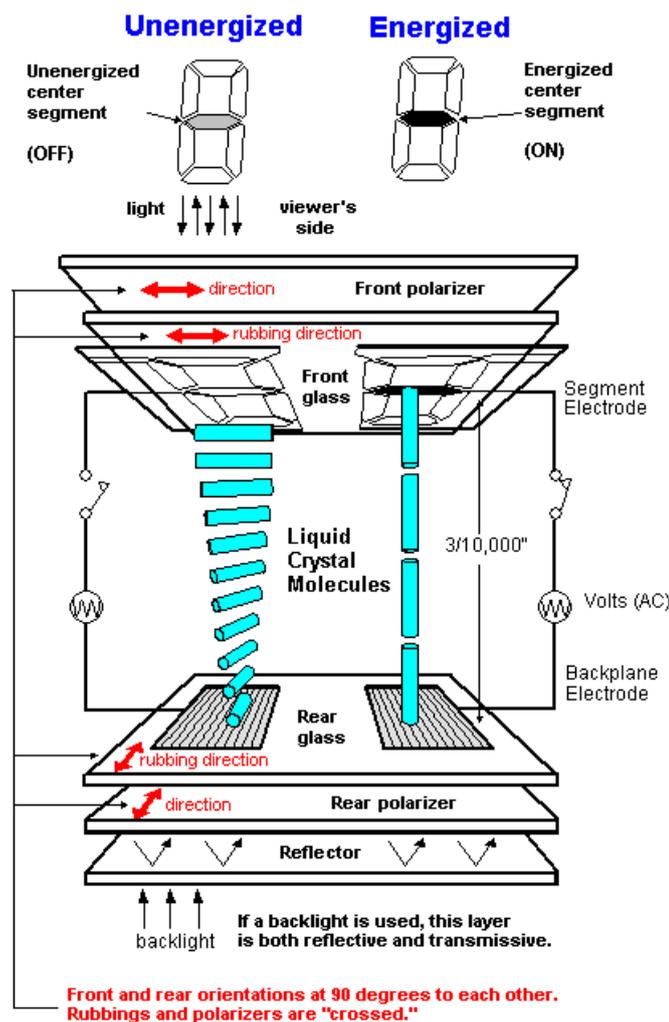


Figura 1.5: *display* de cristal líquido. fonte:[4].

A molécula usada na fabricação destes dispositivos (chamada de nemático *twist*) apresenta o eixo óptico ao longo da molécula que se alinha na mesma direção de um campo elétrico aplicado. No dispositivo de LCD há dois polarizadores e dois eletrodos, cada um em uma das lamina de vidro. Os polarizadores tem seus eixo cruzados em  $90^\circ$ . Quando não é aplicado campo elétrico entre os eletrodos, as moléculas se orientam paralelamente ao plano do lamina. A luz incidente é filtrada pelo primeiro polarizador alinhando as moléculas da primeira camada na mesma direção do eixo óptico.

A atividade óptica apresentada pelas moléculas faz que o vetor campo elétrico da luz incidente gire em  $90^\circ$  até o segundo polarizador. O eixo deste segundo polarizador coincide com a direção de vibração do campo elétrico, deixando a luz passar e ser refletida pela lâmina prateada no fundo do dispositivo e fazendo o caminho contrario.

Quando entre os eletrodos é aplicado um campo elétrico, as moléculas se alinham perpendicularmente ao plano da lâmina. A luz incidente passa pelo primeiro polarizador e penetra no dispositivo sem que o campo elétrico sofra rotação, devido a direção das moléculas. Neste caso, o segundo polarizador não permite sua passagem e o que se vê é um fundo escuro.

## 1.7 Modelos físicos para cristais líquidos

Os primeiros estudos da transição de fase isotropico-nemática são de natureza fenomenológica. Os experimentos relacionados evidenciaram que o alinhamento das moléculas em uma dada direção levava a fase nemática [5]. Da observação é então proposto uma teoria termodinâmica que procurasse descrever o fenômeno baseado em um parâmetro de ordem. Onsager estudou o fenômeno idealizando a interação entre as moléculas como exclusivamente estérica (ou de exclusão de volume). O modelo inicialmente proposto em 3 dimensões, contínuo na translação e discreto na orientação das moléculas, apresentando uma transição de fase de primeira ordem na densidade em função do volume reduzido.

Pela teoria de de Gennes-Landau, um sistema de cristais líquidos apresenta uma transição de fase de primeira ordem (na temperatura ou densidade). Nesta teoria, a energia livre de um sistema é expressa em forma de uma serie de potencias no parâmetro de ordem, sendo os coeficientes determinados de forma fenomenológica. O parametro de ordem é um tensor, sendo o termo cúbico da expansão da energia livre não nulo para um dado valor da temperatura, ocorrendo uma situação onde o perfil da curva da energia livre em função do parâmetro de ordem apresenta dois mínimos, representado a coexistência das fases nemática e isotrópica [6].

Outra pesquisa relacionado é o de J. P. Flory. Este autor realiza um estudo de modelo em rede de bastões onde cada bastão ocupava uma quantidade finita consecutiva de sítios e baseando-se em ideias de campo médio argumentou que tal modelo apresentaria uma transição de fase em alguma densidade [6][15].

Uma revisão histórica mostra que os modelos em rede se apresentaram como os mais adequados para um estudo estatístico de tais sistemas, dado as idealizações adotadas desde as primeiras investigações tanto por Onsager como por Flory e outros. É certo que a teoria de de-Gennes-Landau favoreceu a pesquisa sobre o assunto, mostrando que a energia livre

expandida em termos de um tensor de ordem tem o termo cúbico não nulo. No entanto esta teoria é de ordem fenomenológica, não sendo baseada em um modelo em rede, se preocupando em descrever a energia livre do sistema.

Sobre os modelos em rede a contagem do número de configurações acaba sendo o principal do problema pois desta contagem [e possível descrever toda a termodinâmica do sistema. Seguindo esta ideia Di Marzio calculou algébricamente o número de maneiras de inserir uma quantidade finita de  $k$ -meros (bastões que ocupam ' $k$ ' posições consecutivas na rede) em uma rede tridimensional[7]. Outro estudo relacionado é o de Kasteleyn[9], que trata do número de maneiras de se colocar dímeros em uma rede bidimensional para a rede completamente preenchida. O valor exato é uma referência para os resultados obtidos dos modelos em rede.

Estudos sobre transição de fase isotrópico-nemático de sistemas de cristais líquidos em rede bidimensional de Ghosh e Dhar[10]; Linares, Ramirez-Pastor, Matoz-Fernades,[10][9][8] trabalham com simulações de Monte Carlo em rede e uma dinâmica de inserção e remoção. A termodinâmica de tais sistemas é de equilíbrio e a transição observada ocorre na densidade.

As principais perguntas em torno da pesquisa são: a partir de qual tamanho ' $k$ ' de um  $k$ -mero em rede é observado a transição de fase? Qual ou quais são as densidades críticas? A transição apresentada é de que ordem? Qual é a classe de universalidade do modelo? (Isto é, quais são os expoentes críticos?).

Os métodos computacionais envolvidos apresentados nas referencias [10][9][8], usam, como forma de medir a mudança de fase o calculo do parâmetro de ordem do sistema em cada passo diretamente no algoritmo construído e os resultados apresentam apenas a investigação da primeira transição de fase.

No trabalho desta dissertação é proposto o uso do método de amostragem entropica desenvolvido por Dickman e Cunha-Netto[16], que visa calcular o número de configurações do sistema de tamanho  $L$  e usando seu resultado como uma entrada para a simulação do sistema no tamanho  $L'$ , com  $L' > L$ .

Sabendo o número de configurações do sistema podemos, através da função partição e de suas derivadas termodinâmicas, encontrar o valor da densidade onde ocorre a transição de fase no sistema para um bastão de um tamanho específico.

## Capítulo 2

# Mesofase Nemática

### 2.1 Teoria Fenomenológica

Na teoria fenomenológica de um sistema de cristais líquidos, cada molécula é idealizada por bastões rígidos, propondo uma função distribuição para um sistema de bastões e um parâmetro de ordem tal que permita distinguir a fase nemática da isotrópica.

O problema de transição de fase envolve a mudança da simetria do sistema em um dado valor crítico, seja na densidade ou na temperatura. A transição da fase isotrópica para a fase nemática leva a simetria esférica para cilíndrica e o reconhecimento desta mudança é dado por uma quantidade chamada de parâmetro de ordem, que toma o valor zero na fase não ordenada ou o valor não nulo na fase ordenada.

Na fase nemática, as moléculas tendem a se alinhar paralelamente a um eixo, denominado vetor diretor. Seja  $\mathbf{a}_i$  um vetor unitário da  $i$ -ésima molécula que descreve sua orientação em relação a um referencial  $R$ , o referencial de medida ou do laboratório. A orientação de cada elemento do sistema é dado por coordenadas esféricas, usando  $\theta_i$  como o ângulo polar entre o eixo nemático e o vetor orientação da molécula ' $i$ ' e o eixo azimutal por  $\varphi_i$ . As componentes do vetor de orientação da molécula ' $i$ ' são:

$$\begin{aligned}a_x &= \text{sen}(\theta_i)\cos(\varphi_i) \\a_y &= \text{sen}(\theta_i)\text{sen}(\varphi_i) \\a_z &= \cos(\theta_i)\end{aligned}\tag{2.1}$$

Tratando-se de um sistema de moléculas, é conveniente supor que há uma função distribuição  $f(\theta)$  descrevendo a maneira como as orientações das moléculas são distribuídas em torno do eixo de simetria  $\hat{k}$ . Estas moléculas não apresentam diferença entre as extremidades, isto é, se marcamos uma das extremidades de cada uma delas, o que se observa na fase nemática é que as extremidades marcadas não ficam todas juntas na parte superior ( $\theta = 0$ ) ou inferior ( $\theta = \pi$ ). Em termos estatísticos se diz que há a mesma probabilidade da molécula se alinhar segundo o ângulo  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi$ . Tudo o que acontece é o alinhamento ao eixo de simetria. Em outras palavras, não há um dipolo que represente as moléculas. Devido a este fato, temos que  $f(\theta)$  apresenta a seguinte propriedade:  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ .

Queremos descrever como o sistema muda de fase e a melhor forma de 'medir' se o sis-

tema está na fase isotrópica ou nemática é calculando a projeção das moléculas no eixo de simetria. Ou seja, calcular a seguinte média:

$$\langle a_z \rangle = \sum_i \cos(\theta_i) \quad (2.2)$$

Suponha que  $n_\theta$  seja o número de moléculas que apontam na direção  $\theta$ . Devido à simetria apresentada, o número de moléculas na fase nemática com na isotrópica, podemos dizer que há, em média, uma mesma quantidade de moléculas apontando nos ângulos  $\theta$  e  $(\pi - \theta)$ , tem-se:

$$\sum_i \cos(\theta_i) = n_\theta \cos(\theta) + n_{(\pi-\theta)} \cos(\pi - \theta) = n_\theta [\cos(\theta) - \cos(\theta)] = 0$$

$$\text{pois } \cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$$

O cálculo anterior equivale a calcular o dipolo médio das moléculas. Mas como dito antes, não há dipolo. O resultado será sempre zero, evidentemente não sendo a melhor forma de medir. O termo de multipolo não nulo que produz um resultado adequado é o termo de quadrupolo, que é o segundo polinômio de Legendre, dado por  $P_2 = \frac{1}{2}[3\cos(\theta) - 1]$ . Sua média é:

$$\langle P_2 \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} [3\cos(\theta) - 1] d\Omega \quad (2.3)$$

que é o parâmetro de ordem do sistema tomado o valor não nulo na fase nemática e o valor zero na fase isotrópica[6].

A nível microscópico, a interação entre duas moléculas quaisquer depende da distância do centro de massa entre cada uma e da orientação relativa. Tratando-se de uma descrição fenomenológica uma aproximação de campo médio é o suficiente para descrever o fenômeno que ocorre no sistema como um todo, ignorando as flutuações e a interação entre moléculas e substituindo-as por um potencial efetivo que atua em todo sistema, no qual cada molécula está sujeita. Este potencial em questão apresenta características que refletem o comportamento do sistema. Deve sofrer mudanças drásticas na passagem de uma fase para outra, sendo nulo na fase isotrópica devido a aleatoriedade nas orientações das moléculas. Na fase nemática o potencial deve ser cada vez maior a medida que o ângulo  $\theta$  se afasta de zero. O potencial na forma:

$$V(\cos\theta) = -\nu P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle \quad (2.4)$$

apresenta um mínimo de energia em  $\theta = 0$  (fase nemática) e é máximo quando  $\langle \theta \rangle = \pi/2$  (fase isotrópica), cumprindo com as condições impostas antes. O fator  $\nu$  é a força da interação. Este parâmetro tem seu valor determinado pelo material que compõe a molécula do cristal líquido.

Para determinar a função partição do problema, o sistema é mantido em equilíbrio térmico com um reservatório de calor e tornando fixo o número de moléculas. No ensemble canônico, cuja função partição  $Z$  é dado por  $Z = \sum \exp(-\beta E_j)$ , e  $E_j$  é a energia de cada microestado  $j$  [16]. No sistema estudado, a energia é  $V(\cos\theta)$  e no limite contínuo, a função

partição de cada molécula é:

$$Z = \int_0^1 \exp[-\beta V(\cos\theta)] d(\cos\theta) \quad (2.5)$$

A distribuição é dado em termos de  $\cos(\theta)$  por:

$$\rho(\cos\theta) = Z^{-1} \exp[-\beta V(\cos\theta)] \quad (2.6)$$

$\rho(\cos\theta)$  descreve a densidade de probabilidade de se encontrar uma molécula orientada a um ângulo  $\theta$  do vetor diretor. As médias termodinâmicas são feitas no intervalo  $(0 \leq \cos\theta \leq 1)$  pois  $V$  e  $\rho$  são funções pares de  $\cos\theta$ . O parâmetro de ordem  $\langle P_2 \rangle$  tem dependência na temperatura sendo útil saber explicitamente como  $T$  e  $\langle P_2 \rangle$  se relacionam. Entretanto esta dependência só é realizada numericamente[5].

Calculando o valor médio de  $P_2$  :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos\theta) \exp(\beta \nu P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle) d(\cos\theta)}{\int \exp[\beta \nu P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle] d(\cos\theta)} \quad (2.7)$$

A última equação é dita auto-consistente. Desta expressão é determinado a dependência de  $T$  com  $\langle P_2 \rangle$ . Para cada valor de  $\beta$  calcula-se um valor (ou os valores) de  $P_2$  que satisfaz a igualdade (2.7).

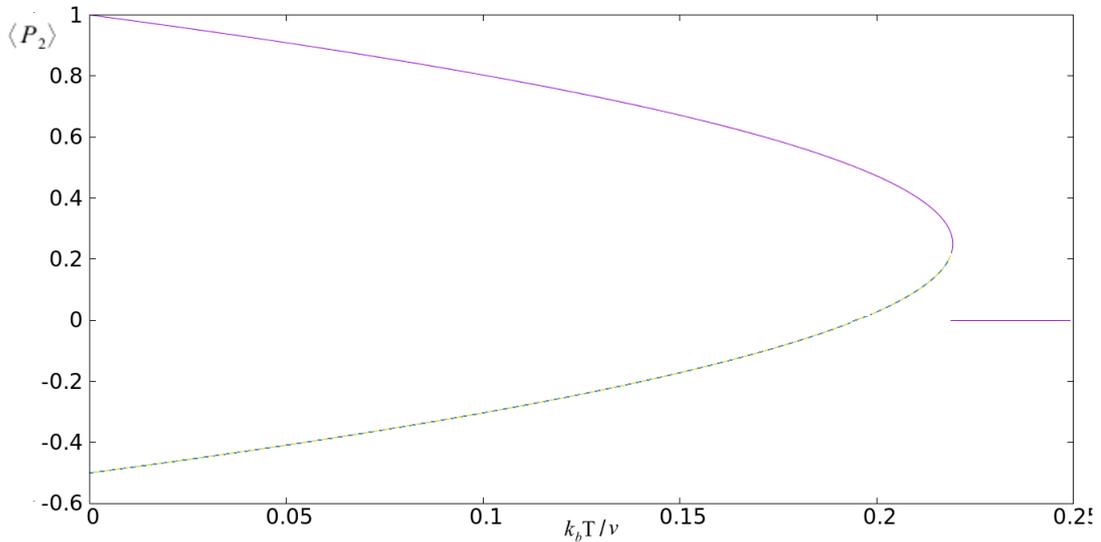


Figura 2.1: Variação do parâmetro de ordem com  $\nu/k_b T$ . Figura adaptada a partir da referência [5].

Os resultados numéricos apresentam uma temperatura crítica  $T_c = 0.22019\nu/k_b$ .  $P_2 = 0$  é uma solução para temperatura  $T > T_c$ , no regime isotrópico. Abaixo de  $T_c$  há duas soluções possíveis. A parte superior da curva tende a 1 a medida que  $T$  diminui. Esta solução corresponde à fase nemática, onde as moléculas se alinha na mesma direção do vetor diretor. A segunda solução (parte inferior da curva) é uma fase onde as moléculas se alinham

na direção perpendicular ao vetor diretor, e o parâmetro de ordem tende a  $-\frac{1}{2}$ . O ângulo de alinhamento das moléculas é  $\theta = \pi/2$ . No potencial  $V(\cos\theta)$  trata-se de um ponto de equilíbrio instável. Entre as duas soluções possíveis, a termodinâmica prevê que a solução observável é aquela que tem um mínimo de energia livre.

Seja a energia livre  $F = E - TS$ , com E a energia total do sistema. Na aproximação de campo médio, a energia total para um sistema com N partículas que interagem duas a duas é:

$$E = \frac{1}{2}N\langle V \rangle = \frac{1}{2} \int V(\cos\theta)\rho(\cos\theta)d(\cos\theta) \quad (2.8)$$

A entropia é calculada tomando a média do logaritmo da função distribuição:

$$S = Nk_b\langle \ln\rho \rangle = \frac{N}{T}\langle V \rangle + Nk_b\ln Z \quad (2.9)$$

resultando em:

$$F = -Nk_bT\ln Z - \frac{1}{2}N\langle V \rangle \quad (2.10)$$

Fazendo

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \langle P_2 \rangle} &= Nk_bT \frac{\partial \ln Z}{\partial \langle P_2 \rangle} - \frac{1}{2}N \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \langle P_2 \rangle} \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial \langle P_2 \rangle} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \langle P_2 \rangle} \left[ \int_0^1 \exp(\beta\nu P_2(\cos\theta)\langle P_2 \rangle) d(\cos\theta) \right] = \\ &= \int_0^1 \beta\nu P_2(\cos\theta) \exp(\beta\nu P_2(\cos\theta)\langle P_2 \rangle) d(\cos\theta) \\ \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \langle P_2 \rangle} &= \frac{\partial}{\partial \langle P_2 \rangle} (\langle -\nu P_2(\cos\theta)\langle P_2 \rangle \rangle) = -2\nu \langle P_2 \rangle \end{aligned}$$

Afim de encontrar os valores de equilíbrio de  $\langle P_2 \rangle$ , impõe-se a condição  $\frac{\partial F}{\partial \langle P_2 \rangle} = 0$ , encontrando como resultado:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos\theta) \exp(\beta\nu P_2(\cos\theta)\langle P_2 \rangle) d(\cos\theta)}{\int_0^1 \exp(\beta\nu P_2(\cos\theta)\langle P_2 \rangle) d(\cos\theta)}$$

que é a equação (2.7).

Calculando o valor da energia média :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -N\ln Z - \frac{1}{2}\beta N\langle V \rangle \right\} \\ \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) &= \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \beta} \exp[-\beta V(\cos\theta)] d(\cos\theta) = -\langle V \rangle \\ \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} &= \frac{1}{2}N\langle V \rangle = E \end{aligned}$$

que é a energia total, (2.8). Ou seja, o segundo termo de (2.10) é necessário e consistente com os cálculos anteriores. A razão física para o aparecimento deste termo a mais tem a ver com a escolha feita para a descrição do potencial, que substituiu a interação de pares por um potencial médio de uma única molécula [5]. Ao usar a aproximação de campo médio para a construção do potencial foi ignorado flutuações de curto alcance onde pode ocorrer o alinhamento mútuo de pares de moléculas vizinhas. A interação de pares é incluída no

cálculo de energia que somado a um fator de na transformação de F (vindo da equação (2.9) ) gera o segundo termo de (2.10).

É possível também calcular o valor da energia livre para as possíveis soluções apresentadas antes. Para cada  $\langle P_2 \rangle$ , com T fixo, comparamos o valores da energia livre para a curva continua e da curva tracejada. Resultados mostram que os valores de F são menores na curva superior, indicando esta seja a solução estável.

## 2.2 Teoria estatística de um sistema de moléculas alongadas

Nesta seção é descrito a forma de obter a função partição de um sistema de N moléculas alongadas, indistinguíveis entre si, tendo como ponto de partida técnicas da mecânica estatísticas. Diferente da seção anterior, onde o potencial era obtido de forma fenomenológica, aqui é calculado o Hamiltoniano do sistema (incluindo um termo de interação de exclusão de volume entre dois pares de molécula) e a função partição, sendo que a partir desta ultima se deriva as funções termodinâmicas pertinentes.

Considere um bastão como ilustrado na figura abaixo (2.2). O modelo para a descrição transição de fase isotrópico-nemático consiste em idealizar a molécula de cristal líquido por um bastão rígido.

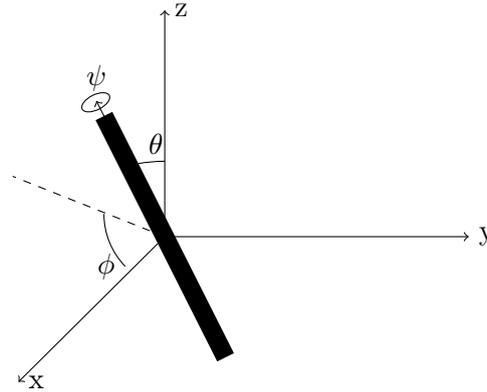


Figura 2.2: Um bastão no espaço  $(x,y,z)$ , orientado segundo os ângulos  $(\theta, \phi, \psi)$ .

Devido à simetria do bastão, há dois momentos de inércia distintos  $(I_1, I_2)$ , o primeiro relativo ao eixo azimutal e o segundo aos eixos perpendiculares. Inicialmente o bastão esta alinhada ao longo do eixo z e seu o centro de massa na origem do sistema de coordenadas. Para que a molécula se oriente segundo os ângulos  $(\theta, \phi, \psi)$  fazemos uma rotação de Euler[17], cuja matriz de rotação é:

$$R = \begin{bmatrix} \cos\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\phi\sin\psi & -\sin\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\phi\cos\psi & \sin\theta\sin\phi \\ \cos\psi\sin\phi + \cos\theta\cos\phi\sin\psi & -\sin\psi\sin\phi + \cos\theta\cos\phi\cos\psi & -\sin\theta\cos\phi \\ \sin\phi\sin\theta & \cos\psi\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

A matriz de rotação anterior descreve como a orientação do bastão no referencial de coordenadas S' em relação ao referencial fixo S. Dele se calcula as velocidades de cada molécula

'i', que pode girar e transladar livremente. Para cada molécula há um conjunto de ângulos  $(\theta_i, \phi_i, \psi_i)$  que descreve sua orientação assim como as coordenadas  $(x,y,z)$  definem a posição do centro de massa no referencial S.

Para um sistema de N moléculas qual seria o Hamiltoniano ? Primeiro, deve-se escrever o Hamiltoniano de cada molécula individualmente, depois acrescentamos um termo de exclusão de volume, chamada também de repulsão estérica, que leva em conta a interação entre dois bastões 'i' e 'j' distintos. Este termo é definido pelo potencial  $\nu_{ij}$  que toma valor infinito se os bastões se sobrepõem de alguma forma e  $\nu_{ij} = 0$  caso contrário.

O Hamiltoniano do sistema é [5] :

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_{\theta_i}^2}{2I_1} + \frac{(p_{\phi_i} - p_{\psi_i} \cos \theta_i)^2}{2I_1 \sin^2 \theta_i} + \frac{p_{\psi_i}^2}{2I_2} + \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} \right) + \sum_{i < j}^N \nu_{ij}(x, \theta, \phi) \quad (2.11)$$

A função partição é:

$$Z(N, V, \beta) = \frac{1}{N! h^{6N}} \left( \int \dots \int d^N p_{\theta} d^N p_{\phi} d^N p_{\psi} \int \dots \int d^N \theta d^N \phi d^N \psi \int \dots \int d^{3N} x d^{3N} p \exp(-\beta H) \right) \quad (2.12)$$

Integração sobre o momento linear e o momento angular tem-se, respectivamente:

$$\int \dots \int \exp \left[ -\beta \left( \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} \right) \right] d^{3N} p = (2\pi m k_b T)^{3N/2}$$

$$\int \dots \int \exp \left[ \sum_i^N \left( \frac{p_{\theta_i}^2}{2I_1} + \frac{(p_{\phi_i} - p_{\psi_i} \cos \theta_i)^2}{2I_1 \sin^2 \theta_i} + \frac{p_{\psi_i}^2}{2I_2} \right) \right] d^N p_{\theta} d^N p_{\phi} d^N p_{\psi} = (2\pi I_1 \sqrt{2\pi I_2})^N \prod_{i=1}^N \sin \theta_i$$

e a integração sobre  $\psi$  :

$$\int d^N \psi = (2\pi)^N$$

A função partição torna-se:

$$Z(N, V, \beta) = \frac{1}{N! \eta^N \lambda^{3N}} \int \dots \int d^N \omega d^{3N} x \exp \left( - \sum_{i < j}^N \beta \nu_{ij} \right) \quad (2.13)$$

onde

$$\eta = \frac{\hbar^3}{[(k_b T I_1)^{2/3} (2\pi I_2)^{1/3}]^{3/2}} \text{ e } \lambda = \frac{\hbar}{(2\pi m k_b T)^{1/2}}$$

A integral angular é a combinação do fator  $\prod_{i=1}^N \sin \theta_i$  com o fator  $d^N \theta$ . Ou seja:

$$\int \dots \int d^N \Omega = \int \dots \int \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i \quad (2.14)$$

Para uma única molécula,  $\int \sin \theta d\theta d\phi$  significa integrar sobre todas as possíveis orientações que ela pode tomar. Então, fazer a integral  $\int \dots \int d^N \Omega$  significava integrar sobre todas as possíveis orientações que as N moléculas podem tomar. A contagem do número de configurações do sistema surge a partir de uma construção que substitui a integral por uma soma. Imaginando uma esfera unitária tal que seu centro coincidindo com o centro de massa do

sistema, dividi-se a casca de tal esfera em 'k' células diferentes, cada uma correspondente a um ângulo sólido  $\Delta\omega$ . Cada célula é reconhecida por um índice  $\alpha$  e o número de bastões cuja orientação apontam para a  $\alpha$ -ésima célula é  $N_\alpha$ . Para uma determinada partição, cujo conjunto de números de ocupação é dado por:

$$\{N_1, N_2, N_3, \dots, N_k\} \quad (2.15)$$

sujeito à restrição:

$$(N_1 + N_2 + \dots + N_k) = N \quad (2.16)$$

tem-se  $\frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!}$  configurações distintas. A integral  $\int d\Omega$ , substituída pela somatória  $\sum \Delta\omega$  torna-se:

$$\sum_{N_1} \sum_{N_2} \dots \sum_{N_k} (\Delta\omega)^N \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!} = \sum_{\{N_\alpha\}} (\Delta\omega)^N \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!}$$

Substituindo na função partição:

$$Z(N, V, \beta) = \frac{1}{N! \eta^N \lambda^{3N}} \sum_{\{\alpha\}} (\Delta\omega)^N \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!} \left( \int \dots \int d^{3N}x \exp\left(-\sum_{i<j}^N \nu_{ij}/kT\right) \right)$$

Fazendo a definição

$$Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T) \equiv \frac{(\Delta\omega)^N}{\eta^N \lambda^{3N} \prod_{\alpha=1}^k N_\alpha!} \left( \int \dots \int d^{3N}x \exp\left(-\sum_{i<j}^N \nu_{ij}/kT\right) \right)$$

Tem-se:

$$Z(N, V, k_b T) = \sum_{\{N_\alpha\}} Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T) \quad (2.17)$$

A função partição é calculada o método do termo máximo. Seja :

$$Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)_{max}$$

o maior termo da soma de ((2.17)), de N termos. Pode-se escrever que:

$$Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)_{max} < Z(N, V, k_b T) < N^k Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)_{max}$$

Tirando o limite termodinâmico tem-se:

$$\frac{1}{N} \ln[Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)_{max}] < \frac{1}{N} \ln[Z(N, V, k_b T)] < \frac{1}{N} \ln[Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)_{max}] + \frac{k \ln N}{N}$$

Para um sistema com N tendendo ao infinito, o termo  $\frac{k \ln N}{N}$  tende a zero e a função partição se reduz a:  $Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)_{max}$ . Os cálculos são feitos com  $Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)$  maximizando o resultado final com respeito a  $\{N_\alpha\}$ .

$$Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T) = \frac{1}{\eta^N \lambda^{3N} \prod_{\alpha=1}^k N_\alpha!} (\Delta\omega)^N \int \dots \int \exp\left(-\sum \beta \nu_{ij}\right) d^{3N}x$$

Trabalhando agora com o termo de interação de pares, defini-se:

$$\Phi_{ij} \equiv \exp(-\beta \nu_{ij}) - 1 \quad (2.18)$$

Pelas condições definidas para  $\nu_{ij}$  obtém-se:

$$\Phi_{ij} = \begin{cases} -1 & \text{se o centro de massa de um bastão penetra na região de exclusão} \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}$$

A função  $\Phi_{ij}$  é também conhecida como função de Mayer.

$$\exp\left(-\sum_{i<j} \beta\nu_{ij}\right) = \prod_{i<j} \exp(-\nu_{ij}/k_bT) = \prod_{i<j} (1 + \phi_{ij}) \quad (2.19)$$

A expansão do termo anterior e sua substituição no integrando resulta em:

$$\int \dots \int \left(1 + \sum_{i<j} \phi_{ij} + \sum_{i<j,m<l} \phi_{ij}\phi_{lm} + \dots\right) d^{3N}x \quad (2.20)$$

O primeiro termo é o volume  $V$  do sistema ao grau  $N$ . As integrais dos termos subsequentes geram a expansão virial para a pressão em função da densidade.

No resultado anterior, o primeiro termo corresponde ao resultado para gases ideais enquanto o segundo termo é uma correção imposta de não ocorrer sobreposição entre as moléculas, duas a duas. Este mesmo resultado encontra-se para gás clássico monoatômico, onde se impõe a condição de exclusão de volume [16]. O potencial relativo à interpenetração atômica tem a mesma forma. Entretanto há diferenças relativas a forma da partícula. No gás clássico monoatômico a repulsão se deve à interpenetração das partículas esféricas. Na teoria em desenvolvimento, a repulsão se dá entre bastões que sofrem algum tipo de sobreposição. Na situação mais geral, onde as moléculas fazem um ângulo  $\gamma$  entre elas como ilustra a figura (11), a região em cinza é a área onde o centro de massa de um bastão não pode penetrar. Nas figuras (2.3a) e (2.3b) a mesma situação é vista por ângulos diferentes.

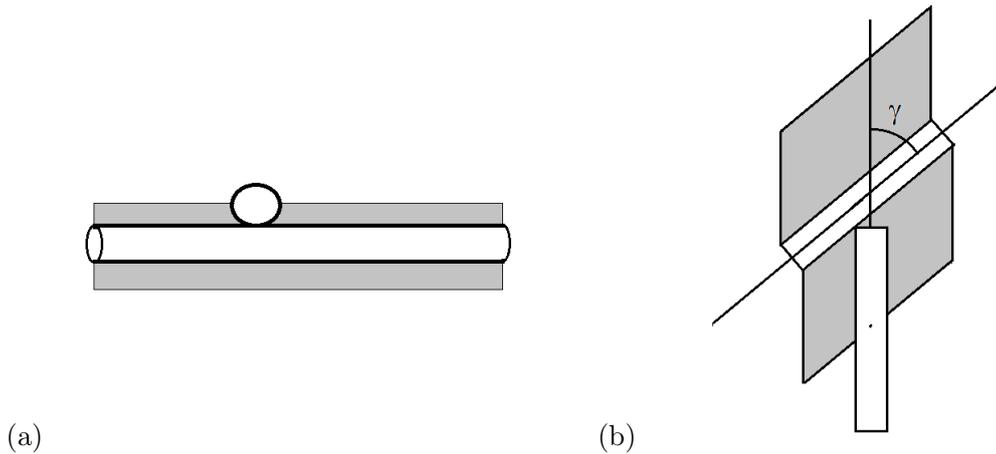


Figura 2.3: Região de exclusão de volume de dois bastões em contato. Figura adaptada da referência [6].

A presença do primeiro bastão por si só define um determinado volume tal que o centro de massa de um segundo bastão não pode penetrar. O volume excluído portanto não se

reduz ao volume do bastão mas a um volume que evita a sobreposição dos bastões.

Restringindo ao segundo termo a expansão de (2.20), o cálculo da função partição envolve a integral  $\int \dots \int \phi_{ij} d^3 x_i d^3 x_j$ , que pode ser calculada fazendo a seguinte substituição de variáveis: Ao invés de usarmos as coordenadas do centro de massa de cada bastão, usaremos as coordenadas do centro de massa do par de bastões e a coordenada relativa de uma a outra.

Coordenadas relativas  $\vec{x}_r$  e coordenadas do centro de massa  $\vec{R}$ :

$$\begin{aligned}\vec{x}_r &= \vec{x}_i - \vec{x}_j \\ \vec{R} &= (\vec{x}_i + \vec{x}_j)/2\end{aligned}$$

Coordenadas das partículas i e j expressas em termos de  $\vec{x}_r$  e  $\vec{R}$ :

$$\vec{x}_i = \vec{R} + \vec{x}_r/2 \quad (2.21a)$$

$$\vec{x}_j = \vec{R} - \vec{x}_r/2 \quad (2.21b)$$

Para fazer a substituição correta na integral(2.20), fazemos a Jacobiana relativo as diferenciais das novas variáveis em relação as variáveis antigas:

$$\left| \frac{\partial(r_{ij}, R)}{\partial(r_i, r_j)} \right| = \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} & \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_j} \\ \frac{\partial R}{\partial r_i} & \frac{\partial R}{\partial r_j} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{cc} 1 & -1 \\ 1/2 & 1/2 \end{array} \right| = 1$$

ou seja:  $dx_r dR = dx_i dx_j$  A substituição feita na somatória:  $\sum_{(i<j)} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)}$  A função partição torna-se:

$$Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T) = \frac{(\Delta\omega)^N}{\eta^N \lambda^{3N} \prod_{\alpha=1}^k N_\alpha!} \left[ 1 + \frac{1}{2V} \sum_{i \neq j}^N \int \phi_{ij} d^3 x_{ij} \right] \quad (2.22)$$

A função  $\Phi_{ij}$  é redefinida tal que dependa da orientação das moléculas e da separação entre elas. Sejam  $\alpha$  e  $\beta$  os índices das células da casca esférica que definem as orientações dos bastões i e j respectivamente. A soma no interior do integrado torna-se:

$$\sum_{i \neq j} \int \phi_{\alpha\beta}(x_{ij}) d^3 x_{ij} = \sum_{\alpha, \beta=1}^k N_\alpha (N_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \int \phi_{\alpha\beta}(x) d^3 x \quad (2.23)$$

onde o termo  $\int \Phi_{\alpha\beta}(x) d^3 x$  é o volume excluído de dois bastões em contato quando 'i' está orientado segundo a célula  $\alpha$  e 'j' orientado segundo a célula  $\beta$ . O limite termodinâmico de  $[\frac{1}{N} \ln(Z_{mx}\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)]$ , para cada termo de (2.22) é:

$$\frac{1}{N} \ln \left( \frac{\Delta\omega V}{\eta \lambda^3} \right)^N = \ln \left( \frac{\Delta\omega V N}{\eta \lambda^3 N} \right) = \ln \left( \frac{\Delta\omega}{\eta \lambda^3 \rho} \right) + \ln N$$

$$\frac{1}{N} \ln \left( \frac{1}{\prod N_\alpha!} \right) = - \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{N} \ln N_\alpha! \quad \ln N_\alpha! \approx N_\alpha \ln N_\alpha \quad \ln N_\alpha = \ln \left( \frac{N_\alpha N}{N} \right) = \ln \left( \frac{N_\alpha}{N} \right) + \ln N$$

$$\frac{1}{N} \ln \left( \frac{1}{\prod N_\alpha!} \right) = - \sum_{\alpha=1}^k \left( \frac{N_\alpha}{N} \ln \left( \frac{N_\alpha}{N} \right) + \frac{N_\alpha}{N} \ln N \right) = - \sum_{\alpha=1}^k \left( \frac{N_\alpha}{N} \ln \frac{N_\alpha}{N} \right) - \ln N$$

$$\frac{1}{N} \ln \left( 1 - \frac{N^2}{2V} \sum_{\alpha\beta}^k \frac{N_\alpha}{N} \frac{N_\beta}{N} V_{\alpha\beta}^{ex} \right) , \quad \ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left( \frac{x^n}{n} \right)$$

Assumindo o regime de baixas densidades ( $N_\alpha/N \ll 1$ ), restringi-se a expansão de  $\ln(1+x)$  ao primeiro termo, encontrando como resultado:

$$\frac{1}{N} \ln \left( 1 - \frac{N^2}{2V} \sum_{\alpha\beta}^k \frac{N_\alpha}{N} \frac{N_\beta}{N} V_{\alpha\beta}^{ex} \right) = \frac{1}{N} \left( -\frac{N^2}{2V} \sum_{\alpha\beta}^k \frac{N_\alpha N_\beta}{NN} N V_{\alpha\beta}^{ex} \right) = - \left( \frac{\rho}{2} \sum_{\alpha\beta}^k \frac{N_\alpha}{N} \frac{N_\beta}{N} V_{\alpha\beta}^{ex} \right)$$

$$\frac{\ln[Z(\{N_\alpha\}, N, V, k_b T)]}{N} = \ln \left( \frac{\Delta\omega}{\eta\lambda^3\rho} \right) - \sum_{\alpha=1}^k \frac{N_\alpha}{N} \ln \left( \frac{N_\alpha}{N} \right) - \frac{\rho}{2} \sum_{\alpha\beta} \left( \frac{N_\alpha}{N} \frac{N_\beta}{N} V_{\alpha\beta}^{ex} \right)$$

Seja  $f(\Omega)$  a função de distribuição angular e  $N_\alpha$  o número de moléculas que apontam para a  $\alpha$ ésima célula. Fazendo uso da relação  $N_\alpha = N f(\Omega_\alpha) \Delta\omega$  ou  $\frac{N_\alpha}{N} = f(\Omega_\alpha) \Delta\omega$ . e trocando  $\sum \Delta\omega$  por  $\int d\Omega$  tem-se:

$$\frac{1}{N} \ln Z = -\ln(\eta\lambda^3\rho) - \int d\Omega f(\Omega) \ln[f(\Omega)] - \frac{\rho}{2} \int \int d\Omega d\Omega' f(\Omega) f(\Omega') V^{ex}(\Omega - \Omega') \quad (2.24)$$

Encontrado a função partição, deve-se maximizar este resultado com respeito a  $f(\Omega)$ . Para isso, utiliza-se a equação de Euler-Lagrange aplicada em (2.24).

$$I[y(x)] = \int_a^b F \left( y, \frac{dy}{dx}, x \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial \left( \frac{dy}{dx} \right)} = 0$$

sujeito a condição de normalização:  $\int y(x) dx = 1$ . Tomando  $y(x) = f(\Omega)$ ,

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial \left( \frac{dy}{dx} \right)} - \nu = 0$$

onde  $\nu$  é um multiplicador de Lagrange cujo valor é determinado pela condição de normalização. Aplicando a equação anterior em (2.24) encontra-se:

$$\ln f(\Omega) + 1 + \nu + \rho \int f(\Omega') V^{ex}(\Omega - \Omega') d\Omega' = 0$$

Assumindo que  $f^0(\Omega)$  é a solução que satisfaz as condições acima, tem-se como resultado:

$$\frac{1}{N} \ln Z = -\ln(\eta\lambda^3\rho) - \int d\Omega f(\Omega) \ln[f^0(\Omega)] - \frac{\rho}{2} \int \int d\Omega d\Omega' f^0(\Omega) f^0(\Omega') V^{ex}(\Omega - \Omega')$$

A expressão integral anterior é dita não linear e a solução exata é de difícil resolução. Uma forma mais simples de encontrar a solução para a integral não-linear anterior consiste em fazer a seguinte idealização: os bastões, que representam as moléculas, só podem tomar três direções ortogonais, as direções x, y, z. Este tipo de idealização nos permitirá calcular com mais facilidade o termo de exclusão de volume, que é apresentado em dois casos: bastões perpendiculares entre si, e paralelos entre si. Suponha que na fase nemática a maioria das moléculas apontam na direção z. Há uma fração da quantidade total de bastões que apontam nas direções x e y e o restante na direção z. A fase nemática apresenta simetria cilíndrica ou seja, as direções x e y são equivalentes. Seja 'r' a fração de moléculas que apontam na direção x e portanto a mesma quantidade na direção y. A fração restante é aquela dos bastões alinhados ao longo do eixo z ou seja (1-2r). A função distribuição é escrita na forma:

$$\begin{aligned} f(\Omega) &\rightarrow f(\theta) \\ f(\theta = 0) &= (1 - 2r) \\ f(\theta = \pi/2) &= 2r \end{aligned}$$

usando estes valores em (2.24), tem-se:

$$\begin{aligned} \int f(\theta) \ln[f(\theta)] d\theta &= r \ln r \text{ para as direções x e y cada uma.} \\ \int f(\theta) \ln[f(\theta)] d\theta &= (1 - 2r) \ln(1 - 2r) \text{ para a direção z.} \end{aligned}$$

No integrando de terceiro termo de (2.24),  $f(\Omega)f'(\Omega)V^{ex}(\Omega - \Omega')$ , é analisado os casos de contato dos bastões paralelos e perpendiculares. Para o caso de dois bastões em contato, em direções paralelas os cálculos são:

$$\begin{aligned} \int \int d\Omega d\Omega' f(\Omega) f'(\Omega') V^{ex} &= \int \int d\Omega d\Omega' r^2 V^{\parallel} \text{ para as direções x e y.} \\ \int \int d\Omega d\Omega' f(\Omega) f'(\Omega') V^{ex} &= \int \int d\Omega d\Omega' (1 - 2r)^2 V^{\parallel} \text{ para a direção z.} \end{aligned}$$

No caso de dois bastões em direções perpendiculares, as combinações  $x_{\perp}y, x_{\perp}z, y_{\perp}z$  gera o seguinte cálculo:

$$\int \int d\theta d\theta' f(\theta) f'(\theta') V^{ex} = r(1 - 2r) V_{x,y_{\perp}z}$$

onde  $V_{x,y_{\perp}z}$  é o volume excluído devido o contato de dois bastões perpendiculares entre si, um na direção x e outro na direção z, e um na direção y e outro na direção z. E

$$\int \int d\theta' f(\theta) f'(\theta') V^{ex} = r^2 V_{\perp}$$

para dois bastões perpendiculares entre si, um na direção x e outro na direção y.

Substituindo em (2.24):

$$\frac{\ln Z}{N} = -\ln(\eta\lambda^3\rho) - 2r \ln r - (1 - 2r) \ln(1 - 2r) - \rho r(2 - 3r) V_{\perp}^{ex} - \frac{\rho}{2}(1 - 4r + 6r^2) V_{\parallel}^{ex} \quad (2.25)$$

$V_{\perp}$  é o volume excluído por dois bastões perpendiculares e  $V_{\parallel}$  é o volume excluído por dois bastões paralelos quaisquer. Expressando 'r' em termos do parâmetro de ordem P, usando a definição (2.3) e os valores de  $f(\theta)$  definidos anteriormente:

$$P = \int f(\theta) \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) d\theta = (1 - 3r).$$

Invertendo  $r = \frac{(1-P)}{3}$  e substituindo em (2.25), obtem-se o resultado:

$$\frac{\ln Z}{N} = \ln\left(\frac{\eta\lambda^3\rho}{3}\right) - \frac{1}{3}(1 + 2P) \ln(1 + 2P) - \frac{2}{3}(1 - P) \ln(1 - P) - \rho \frac{(1-P^2)}{3} V_{\perp}^{ex} - \frac{\rho}{2} \frac{(1+2P^2)}{3} V_{\parallel}^{ex}$$

Maximizando Z com respeito a P tem-se:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial P} = 0 \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{(1 + 2P)}{(1 - P)}\right) = 2\rho[V_{\perp}^{ex} - V_{\parallel}^{ex}]P \quad (2.26)$$

$P=0$  é uma solução para a igualdade anterior. A equação (2.26) é mostrada na figura a seguir

A função

$$\ln\left[\frac{(1 + 2P)}{(1 - P)}\right] \quad (2.27)$$

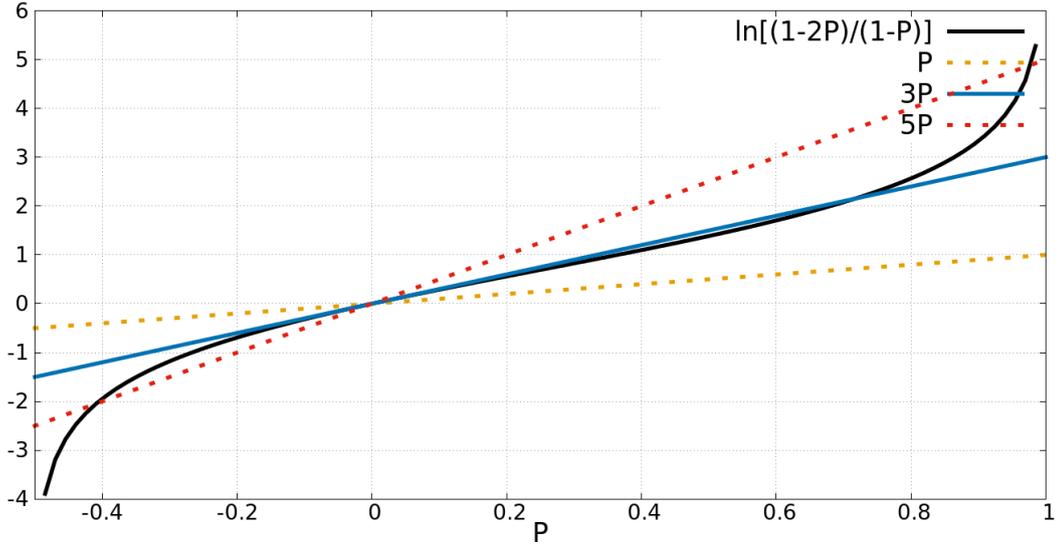


Figura 2.4: Equação (2.26) para diferentes valores de  $2\rho[V_{\perp}^{ex} - V_{\parallel}^{ex}]$ . A partir de valores suficientemente grandes de  $(2\rho[V_{\perp}^{ex} - V_{\parallel}^{ex}])$ ,  $P$  passa a tomar valores diferentes de zero

diverge em  $P = 1$ , e a função:

$$2\rho[V_{\perp} - V_{\parallel}]P \quad (2.28)$$

é linear em  $P$  tendo como inclinação de reta o valor de  $2\rho[V_{\perp} - V_{\parallel}]$ . À medida que a densidade aumenta, a reta passa a ter maior inclinação, se aproxima mais da curva (2.27) até se tocarem. Neste ponto, aparece a solução não nula para a equação (2.26). Uma coisa muito importante que deve se levar em conta é como o parâmetro de ordem muda da fase isotrópica para a nemática. A mudança abrupta em  $P$ , saltando de zero para um valor finito, digamos  $P^0(\rho)$  acontece porque a função  $\ln \left[ \frac{(1+2P)}{(1-P)} \right]$  tem um ponto de inflexão em  $P = 14$ . Sua derivada é crescente para  $P > 14$ . Ou seja,  $\ln \left[ \frac{(1+2P)}{(1-P)} \right]$  é decrescente para  $P < 14$ , concava para  $P < 14$  e convexa para  $P > 14$ . Desta forma, a variação da inclinação da reta  $2\rho[V_{\perp} - V_{\parallel}]$  leva o primeiro contato das curvas em um ponto afastado de zero. Seja  $P^0(\rho)$  os valores de  $P$  a partir do primeiro contato de  $(2\rho[V_{\perp}^{ex} - V_{\parallel}^{ex}])$  com  $\ln \left[ \frac{(1+2P)}{(1-P)} \right]$ . À medida que  $2\rho[V_{\perp} - V_{\parallel}]$  aumenta o parâmetro de ordem tende a 1, como indica a figura 2.5.

A análise a seguir apresenta o volume excluído de dois bastões quando estão em contato. Sua forma geométrica é a de um paralelepípedo de comprimento  $L$  e espessura  $D$ , ou seja seu volume  $V_0 = LD^2$ . Relembrando que o volume excluído é aquele que o centro de massa de uma molécula não pode penetrar e que as únicas direções permitidas são  $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ . O volume excluído é:

$$\begin{aligned} V_{\parallel}^{ex} &= 8V_0 \\ V_{\perp}^{ex} &= 2D(L + D)^2 = (4 + 2l + 2/l)V_0 \\ &\text{com } l = L/D. \end{aligned}$$

Usando o resultado anterior em (2.25) a energia livre, para  $T$  fixo, é:

$$\begin{aligned} \frac{F}{Nk_bT} &= \ln \left( N \frac{\eta \lambda^3}{3V} \right) + \frac{1}{3}(1 + 2P(\rho)) \ln[1 + 2P(\rho)] + \frac{2}{3}[1 - P(\rho)] \ln[1 - P(\rho)] + \\ &\quad 2 \frac{NV_0}{V} \left( \frac{1 - P(\rho)^2}{3} (l + 1/l - 2) + 2 \right) \end{aligned}$$

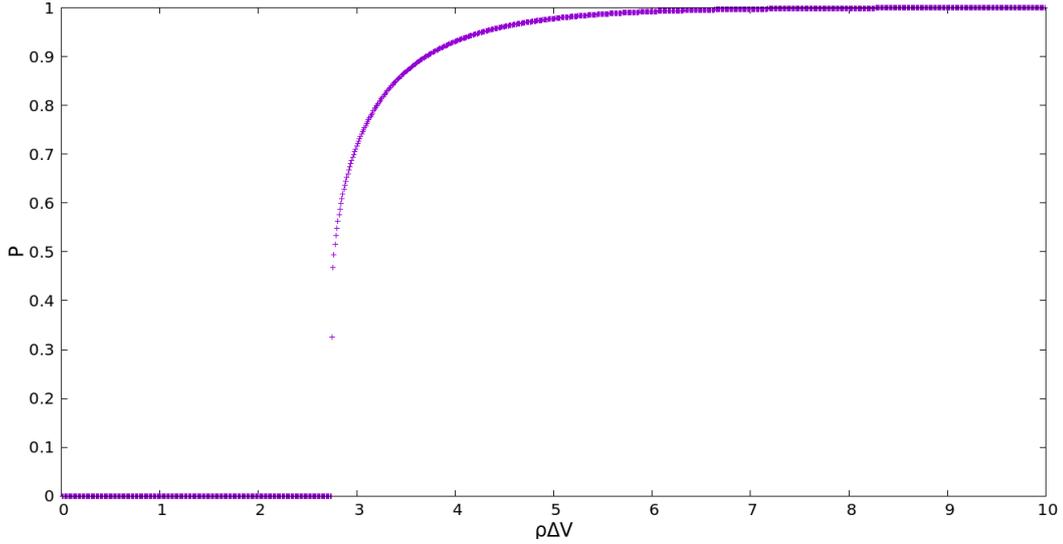


Figura 2.5: Solução numérica de (2.26).

diferenciando com respeito a  $V$  :

$$dF = dE - TdS - SdT, \quad dE = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\mathbf{P}$$

$$\frac{V_0}{k_b T} \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \frac{V_0 \mathbf{P}}{k_b T} = \frac{V_0 N}{V} + 2 \left(\frac{V_0 N}{V}\right)^2 \left[ \frac{(1 - P^2)}{3} (l + 1/l - 2) + 2 \right] \quad (2.29)$$

A construção do gráfico deste resultado é feita reescrevendo (2.29) em termos de  $2\rho[V_{\perp} - V_{\parallel}]$  e usando o conjunto de pontos apresentados na figura (2.5). O resultado é mostrado graficamente nas figuras (2.7),(2.8) e (2.9). A linha horizontal indica o salto da densidade  $\Delta\rho$  na transição, sendo o salto maior a medida que o valor de  $l$  aumenta.  $\Delta\rho$  é calculado a partir da clássica construção de áreas iguais de Maxwell. O perfil da curva apresentada é típica de transição de fase de primeira ordem. A teoria de Onsager leva em conta apenas o segundo termo de virial, mas para termos ordem maior a predição do tipo de transição é a mesma[5]. Uma forma mais rápida e simples de obter o resultado anterior é assumir previamente que as únicas direções que os bastões podem tomar são as direções  $(x,y,z)$  [2], como proposto por Zwanzig. Os cálculos realizados são muito parecidos com o desenvolvimento da função partição anteriormente e a vantagem de ser mais simples.

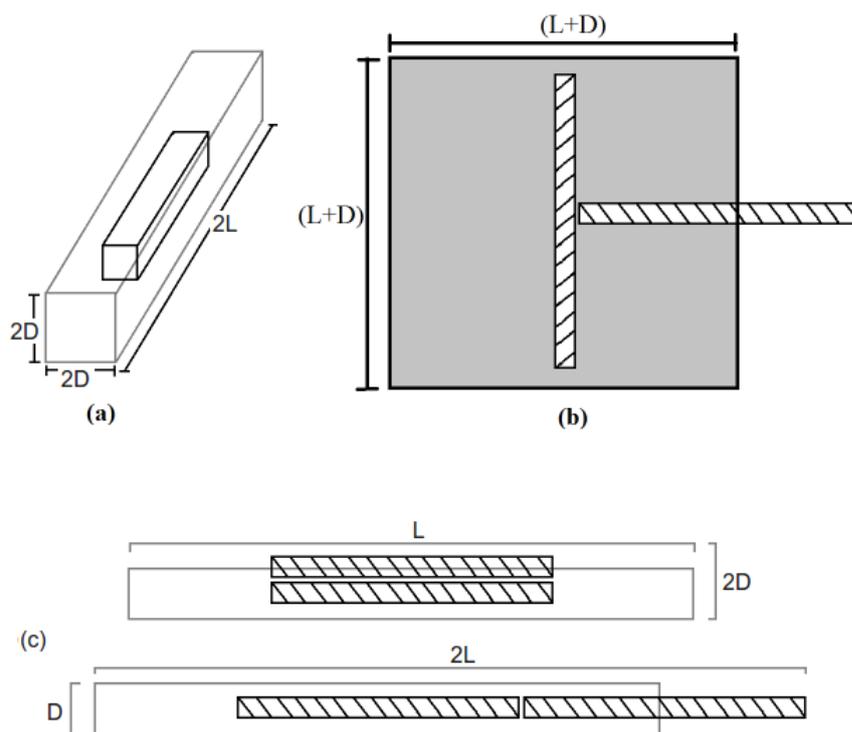


Figura 2.6: Volume excluído de dois bastões em contato. Em (a) uma visão tridimensional do volume de exclusão para o bastões paralelos em contato. Em (b) bastões perpendiculares. Em (c), bastões paralelos em duas situações de contato.

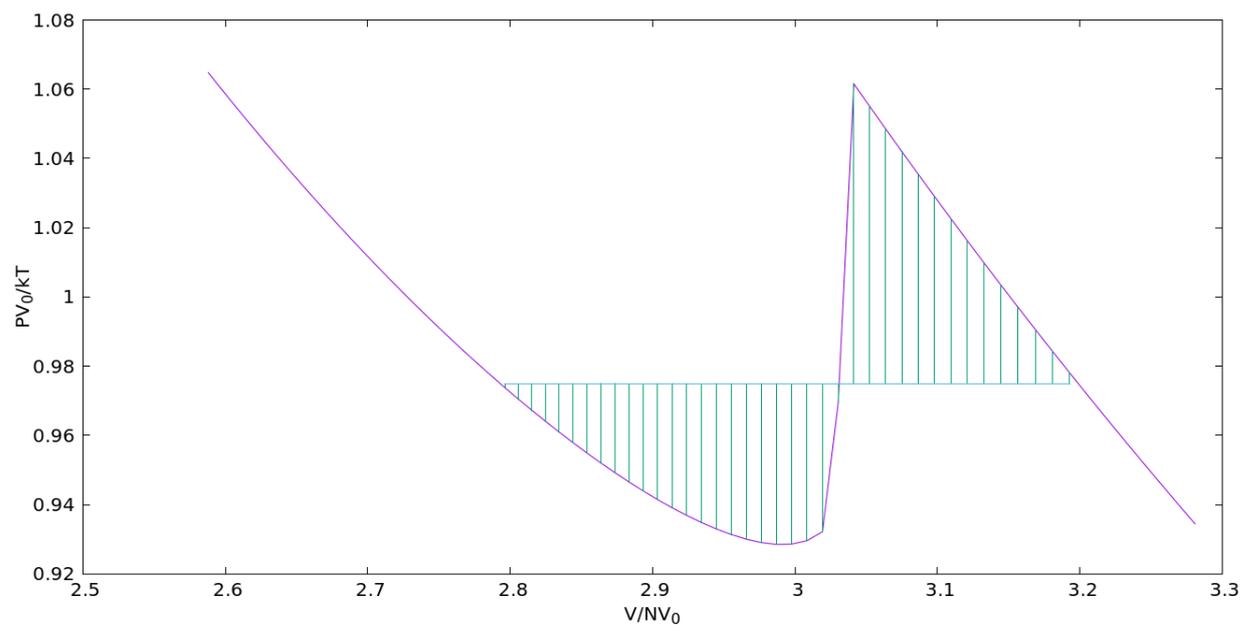


Figura 2.7: Pressão reduzida versus volume reduzido para  $l = 6$ . Salto em  $\Delta \frac{V}{NV_0} = 0.4$

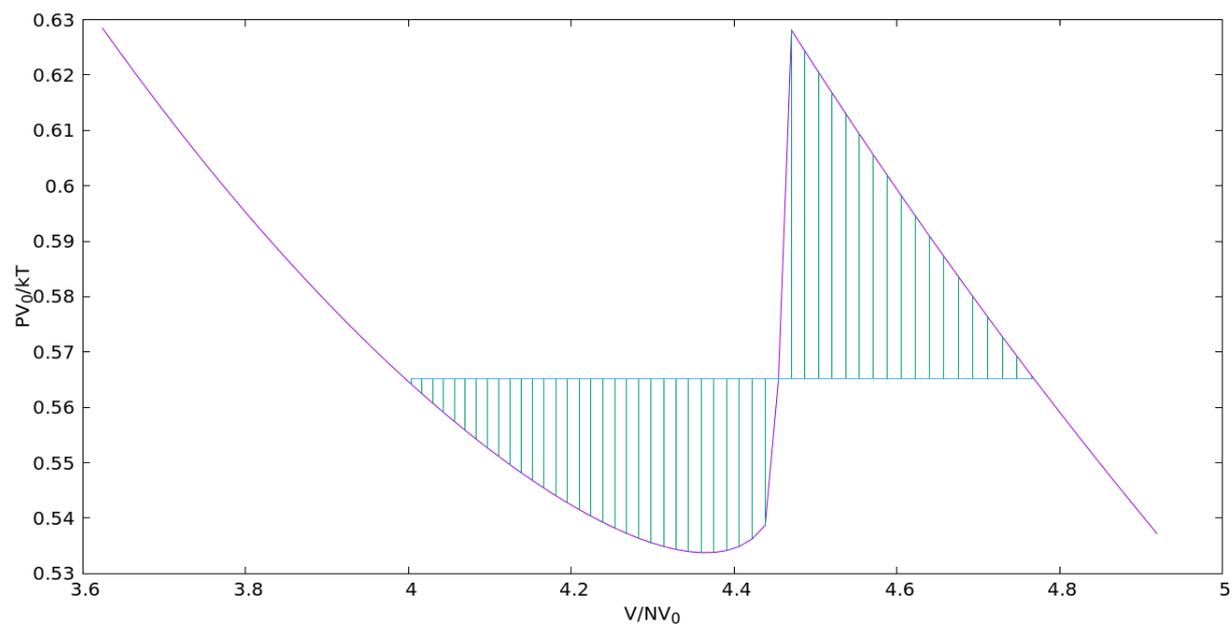


Figura 2.8: Pressão reduzida versus volume reduzido para  $l = 8$ .  $\Delta \frac{V}{NV_0} = 0.76$

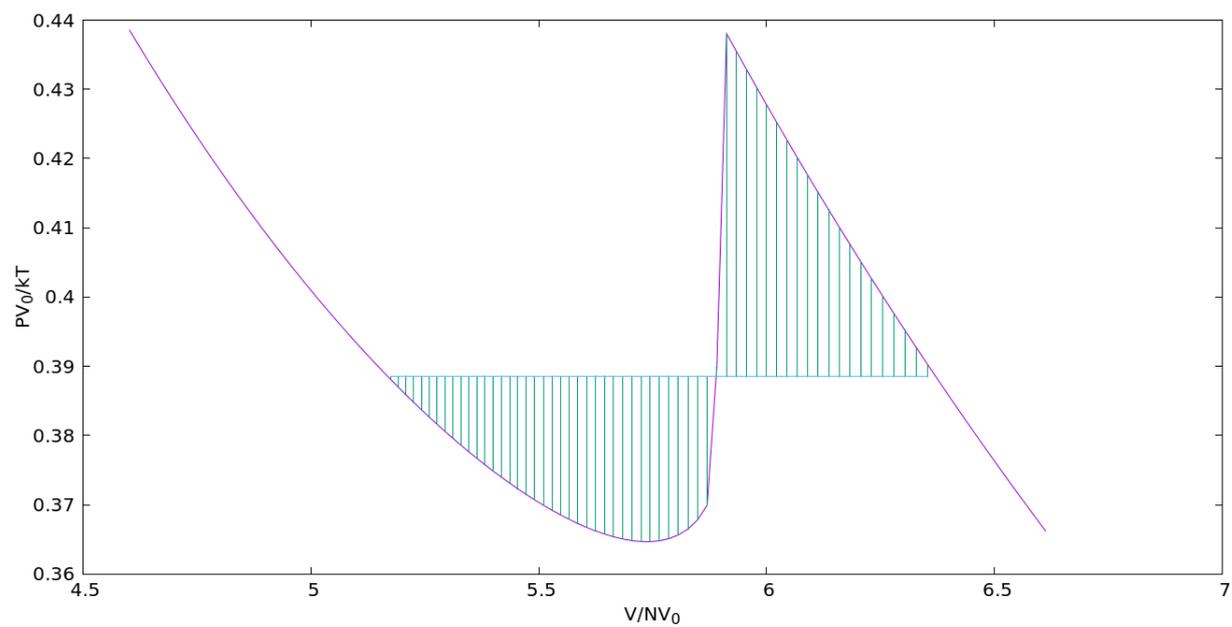


Figura 2.9: Pressão reduzida versus volume reduzido para  $l = 10$ .  $\Delta \frac{V}{NV_0} = 1.17$

## 2.3 Tensor de ordem e Teoria de Gennes Landau

Materiais anisotrópicos apresentam propriedades físicas diferentes em direções diferentes. Em um sistema de cristal líquido, a fase anisotrópica pode ser diferenciada da fase isotrópica visualmente. Cristais líquidos que possuem propriedades ópticas refletem a luz de forma diferente dependendo da fase que se encontra. Um experimento muito comum é de observar um cristal líquido através de um polarizador. Pelas cores observadas, as regiões com uma mesma coloração são domínios onde as moléculas apontam na mesma direção. Na fase nemática o que se observa é uma conformação de uma mesma cor. Dependendo do tipo de cristal líquido (nemático, colestérico ou esmétrico) a textura observada é diferente. Há contudo outras propriedades físicas apresentadas por cristais líquidos e que podem ser medidas experimentalmente. Uma propriedade física que muda qualitativamente de uma direção para outra terá que ser descrito em termos vetoriais. Considere, por exemplo, a susceptibilidade magnética de uma molécula, que é descrita pelas quantidades  $\chi_{\perp}$  e  $\chi_{\parallel}$ . Estes parâmetros determinam como a molécula responde a um campo aplicado. Suponha o material na fase nemática apresentando magnetização anisotrópica quando sujeito a um campo magnético aplicado. A relação entre o campo aplicado e a magnetização apresentada pelo material é descrito por:  $M_{\alpha} = \chi_{\alpha\beta} H_{\beta}$  sendo  $\chi_{\alpha\beta}$  o tensor susceptibilidade magnética[5][6][12]:

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

A magnetização e o campo aplicado são descrito por vetores e a relação entre um e outro é dado pelo tensor (2.30). Para transformar (2.30) em um tensor de ordem é realizado a seguinte transformação[6]:

$$Q_{\alpha\beta} = G \left( \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (2.31)$$

Escolhendo G tal que  $Q_{zz}$  seja 1 na fase nemática. Para o caso anterior:

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{bmatrix} \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

$$G = \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (2.34)$$

Cristais líquidos em geral apresentam mudanças em suas propriedades ópticas quando sujeitos a um determinado agente externo. O cálculo anterior é feito supondo o caso de o agente externo ser um campo elétrico aplicado no sistema, assumindo que o material apresenta um tensor de susceptibilidade elétrica, de polarizabilidade na direção do vetor

diretor diferente das direções perpendiculares. A equação que relaciona a susceptibilidade elétrica e a polarizabilidade é dado por:

$$P_\alpha = \chi_{\alpha\beta}^{el.} E_\beta \quad (2.35)$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{el.} = G \begin{bmatrix} \chi_\perp^{el.} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp^{el.} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel^{el.} \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

A transformação para um tensor de ordem tem resultado análogo ao caso magnético:

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{bmatrix} \frac{1}{3}(\chi_\perp^{el.} - \chi_\parallel^{el.}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_\perp^{el.} - \chi_\parallel^{el.}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_\parallel^{el.} - \chi_\perp^{el.}) \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

Em um experimento, a variação gradual da temperatura modifica as quantidades  $\chi_\perp$  e  $\chi_\parallel$ . Existindo uma temperatura tal que o valor de G alcance um valor máximo de  $G_{max}$ , o parâmetro de ordem P pode ser dado por:

$$P = \frac{G}{G_{max}}$$

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

A descrição anterior da fase do sistema através de um tensor de ordem é construída a partir de quantidade físicas mensuráveis em um experimento. Trata-se de um parâmetro de ordem macroscópico. A definição em (2.3) surge do cálculo da média sobre uma distribuição, sendo esta uma construção teórica cujo significado é medir o ângulo entre o eixo de simetria da fase nemática e o eixo de cada bastão, de todos elementos do sistema. A nível experimental fazer tal medida diretamente é irrealizável. No entanto verifica-se pela teoria que as medidas macroscópicas tem uma relação com o que acontece a nível microscópico. A seguir, demonstra-se um tensor de ordem microscópico e sua relação com o tensor de ordem macroscópico. Seja P o parâmetro de ordem. De (2.17) tem-se:

$$\langle a_z^2 \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (2.39a)$$

$$\langle a_x^2 \rangle + \langle a_y^2 \rangle = \langle \sin^2 \theta \rangle = 1 - \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (2.39b)$$

Tanto na fase isotrópica quanto na fase nemática  $\langle a_x^2 \rangle = \langle a_y^2 \rangle$ , pois o eixo de simetria está em z. Usando P como o parâmetro de ordem, de (2.17) e (2.3) temos que:

$$\langle a_z^2 \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}P$$

$$\langle a_x^2 \rangle = \langle a_y^2 \rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{3}P \quad (2.40)$$

Os produtos cruzados das componentes de  $\hat{a}$  são:

$$\langle a_x a_y \rangle = \int_0^\pi \sin \theta f(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} \sin \phi \cos \phi d\phi = 0, \text{ pois } \int_0^{2\pi} \sin \phi \cos \phi = \left. \frac{\sin^2 \phi}{2} \right|_0^{2\pi} = 0$$

$$\langle a_x a_z \rangle = \int_0^\pi \text{sen}\theta \cos\theta f(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi = 0, \text{ pois } \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi = 0$$

$$\langle a_y a_z \rangle = \int_0^\pi \text{sen}\theta \cos\theta f(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} \text{sen}\phi d\phi = 0, \text{ pois } \int_0^{2\pi} \text{sen}\phi d\phi = 0$$

Como expressar um tensor de ordem microscópico? Para cada molécula, o vetor que define a sua orientação é dado pelas equações (2.17). Foi discutido na seção 2.1, na construção da teoria fenomenológica, que não existe um dipolo associado a uma molécula qualquer e por isso o termo de quadrupolo é o mais conveniente como um parâmetro de ordem. Este termo é proporcional a  $\cos^2(\theta)$ , que corresponde ao elemento do tensor  $(\hat{a}\hat{a})_{11}$ . Fazer uma média sobre cada elemento do tensor é o mesmo que colocar em forma matricial cada um dos resultados dos cálculos anteriormente apresentados. Para transformá-lo em um tensor de ordem usamos a transformação (2.29), normalizando a componente  $Q_{zz}$ .

$$Q_{\alpha\beta} = G \left( (\vec{a}\vec{a}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma (\vec{a}\vec{a})_{\gamma\gamma} \right)$$

$$Q = \frac{3PG}{2} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Tomando  $G = 2/3$ , conforme a condição imposta anteriormente, resulta em:

$$Q = P \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

$$Q_{xx} = \frac{-P}{2}, \quad Q_{yy} = \frac{-P}{2}, \quad Q_{zz} = P$$

Cada elemento da diagonal principal corresponde ao parâmetro de ordem que designa duas fases diferentes. Para os elementos  $Q_{xx}$  e  $Q_{yy}$  o parâmetro de ordem está associado à fase onde as moléculas se alinham perpendiculares ao vetor diretor. Este resultado tem uma relação com a discussão apresentada na seção sobre a teoria fenomenológica. A figura (2.1) mostra, para a temperatura de  $T=0$ , dois valores de  $P$  sendo eles 1 e  $-1/2$ . Tendo em mente a discussão anterior sobre tensor de ordem, partimos para a teoria de de Gennes Landau. A teoria de Landau de transição de fase assume que a energia livre é analítica em torno da transição e pode ser expandida em termos do parâmetro de ordem e da temperatura [5][6][2][12]. Para um cristal líquido é o traço do tensor de ordem que é usado na expansão. Suponha que a quantidade de moléculas no sistema seja constante e a temperatura possa sofrer variações. A expansão sobre a energia livre do sistema é:

$$F = F_0 + \lambda \text{tr} Q + \frac{A(T)}{2} \text{tr}(Q^2) - \frac{B(T)}{3} \text{tr}(Q^3) + \frac{C(T)}{4} [\text{tr}(Q^2)]^2 \quad (2.42)$$

Calculando o valor do traço de cada potência:

$$Q^2 = P^2 \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = P^2 \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$Q^3 = P^3 \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = P^3 \begin{bmatrix} -\frac{1}{8} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{8} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Sendo  $tr(Q^2) = 3P^2/2$  e  $tr(Q^3) = \frac{3P^3}{4}$ . Substituindo estes valores em (2.42), tem-se:

$$F = \frac{3A(T)}{4}P^2 - \frac{B(T)}{4}P^3 + \frac{9C(T)}{16}P^4 \quad (2.43)$$

Próximo a temperatura crítica, os coeficientes  $B(T)$  e  $C(T)$  variam pouco comparados ao coeficiente  $A(T)$ [5] de tal forma que pode-se assumir que a dependência da temperatura ocorre apenas no coeficiente  $A(T)$ , dado por  $A(T) = a(T - T^*)$ .  $T^*$  é o valor de temperatura no qual o estado isotrópico torna-se instável. No equilíbrio termodinâmico, a energia livre tem um mínimo. As condições de equilíbrio e estabilidade são respectivamente:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (2.45)$$

Usando  $T = T^*$  em (2.44), encontra-se como solução  $P = 0$  ou  $P = \frac{B}{3C}$ .

A análise de estabilidade implica em fazer (2.45) igual a zero:

$$\begin{aligned} \frac{3A}{2} - \frac{3B}{4}P + \frac{27C}{4}P^2 &= 0 \\ \Delta &= \frac{9B^2}{16} - \frac{81AC}{2} \\ P_{\pm} &= \frac{B}{6C} \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{24AC}{B^2} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (2.46)$$

Sendo  $P_+$  a solução termodinamicamente mais estável quando substituído em (2.43). O valor no interior da raiz quadrada de (2.46) não pode ser menor que zero. Isso implica que:

$$1 - \frac{24AC}{B^2} \geq 0, \text{ usando } A = a(T - T^*) \text{ obtem-se: } T^+ = T^* + \frac{B^2}{24aC}$$

onde  $T^+$  é o maior valor de temperatura tal que  $P_+$  assuma valores reais[12]. Na transição, a temperatura é  $T_c$  e a energia é zero [12]. Usando (2.43) e isolando o primeiro termo de (2.44) encontra-se:

$$\begin{aligned} \frac{3A(T)}{4}P^2 - \frac{B}{4}P^3 + \frac{9C}{16}P^4 &= 0 \\ P &= \frac{2B}{9C} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Usando o resultado (2.47) na solução estável de (2.46) e usando  $A = a(T - T^*)$ , calcula-se a temperatura crítica:

$$T_c = T^* + \frac{B^2}{27aC}$$

Das soluções sencotradas, os valores de temperatura para cada valor de P são:

$$\begin{aligned} P &= 0 \text{ para } T = T^* \\ P &= \frac{2B}{9C} \text{ para } T_c = T^* + \frac{B^2}{27aC} \end{aligned}$$

Da análise feita anteriormente, se reconhece a existência de três diferentes temperaturas. Há quatro regiões diferentes em  $T$  onde o comportamento do sistema deve ser estudado.

- $T < T^*$ : Sistema na fase nemática estável.  $P$  assume valores reais.
- $T^* < T < T^c$ : Sistema na fase nemática metaestável.
- $T^c < T < T^+$ : Sistema na fase isotrópica.  $P$  assume valores reais.
- $T > T^+$ : Sistema na fase isotrópica estável.  $P_+$  não assume valores reais.

## 2.4 Conexão das teorias com o problema bidimensional

Na secção anterior foi apresentado a teoria de de Gennes-Landau para transição de fase em um sistema tridimensional, no qual é associado um tensor de ordem. Contudo os modelos computacionais apresentados neste trabalho trabalha com sistemas bidimensionais, onde o parametro de ordem  $P$  é uma grandeza escalar sendo que a transição fase nestes sistemas acontece quando se muda a densidade ou o potencial químico. Afim de tornar a teoria apropriada ao problema estudado, é apresentado nesta secção a teoria de De Gennes-Landau na forma bidimensional.

Usando o ensemble grande canónico, a expansão da energia Helmholtz:

$$H = A(\rho) - B(\rho)P^2 + C(\rho)P^4 + \dots \quad (2.48)$$

Na literatura, a fase nemática é observado entre duas densidades críticas. A construção da expansão de  $H$  consiste em encontrar a dependência dos coeficientes  $B$  e  $C$  em relação às densidades críticas. A expansão da energia de Helmholtz é feita em torno das duas criticalidades.

1.  $H_1 = A_1(\rho) - B_1(\rho)P^2 + C_1(\rho)P^4 + \dots$ , com  $B_1 = B_1(\rho_{c1})$  e  $C_1 = C_1(\rho_{c1})$
2.  $H_2 = A_2(\rho) - B_2(\rho)P^2 + C_2(\rho)P^4 + \dots$ , com  $B_2 = B_2(\rho_{c2})$  e  $C_2 = C_2(\rho_{c2})$

A condição de equilíbrio,  $\partial H_i / \partial P_i = 0$ :

$$\frac{\partial H_i}{\partial P_i} = -2B_i(\rho)P_i + 4C_i(\rho)P_i^3 \quad (2.49)$$

$$P_i = 0 \text{ ou}$$

$$P_i = \sqrt{B_i(\rho)/2C_i(\rho)} \quad (2.50)$$

Para a primeira e para a segunda transição supõe-se que a dependência de  $B_i$  como as densidades críticas sejam  $B_1 = b_1(\rho - \rho_{c1})$  e  $B_2 = b_2(\rho_{c2} - \rho)$ , tal que o parâmetro de ordem para cada transição sejam  $P_1 = \sqrt{b_1(\rho - \rho_{c1})/2C_1(\rho_{c1})}$  e  $P_2 = \sqrt{b_2(\rho_{c2} - \rho)/2C_2(\rho_{c2})}$ .

Reformulando a teoria de Onsager para um sistema bidimensional, Seja  $H$  o Hamiltoniano de um bastão de tamanho ' $L$ ' e espessura ' $e$ ', conforme ilustra a figura (2.4).

As coordenadas generalizadas são  $(R, \theta, \phi)$  onde  $R$  é a coordenada do centro de massa do bastão.

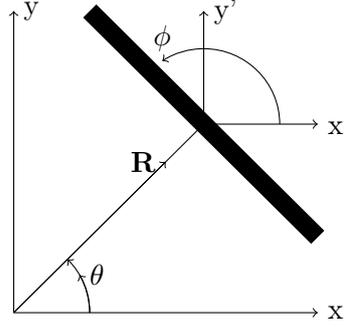


Figura 2.10: Um bastão de espessura ' $e'$ ' e tamanho ' $L'$ ' no plano  $x - y$ .

$$\begin{aligned} x &= R \cos(\theta) & \dot{x} &= \dot{R} \cos(\theta) - R \dot{\theta} \sin(\theta) \\ y &= R \sin(\theta) & \dot{y} &= \dot{R} \sin(\theta) + R \dot{\theta} \cos(\theta) \end{aligned}$$

$$H = \sum \frac{1}{2} m (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2) + \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 + \nu_{ij} \quad (2.51)$$

onde  $\nu_{ij} \rightarrow \nu_{ij}(R_i, R_j; \phi_i, \phi_j)$ .

Idealizando o sistema tal que as únicas orientações possíveis sejam a vertical e a horizontal, a função partição é:

$$Z_N = \frac{N!}{N_h! N_v! (2^N h^{2N} N!)} \int \dots \int \exp(-\beta H) d^N p d^N q$$

O fator combinatório está relacionado com a quantidade de configurações para  $N$  fixo e o fator  $2^N$  relacionado ao número de 'estados orientacionais'. A quantidade de moléculas pode flutuar, levando a função partição ter a forma:

$$Z = \sum_{N_v, N_h}^N \frac{1}{N_h! N_v! (2^N h^{2N})} \int \dots \int \exp(-\beta H) d^N p d^N q \quad (2.52)$$

Definindo  $H_a = \frac{P_R^2}{2m} + \frac{P_\theta^2}{2mR^2} + \frac{P_\phi^2}{2I}$ :

$$\begin{aligned} & \int \dots \int \exp(-\beta H_a) d^N q d^N p = \\ & \int \dots \int dR_i \int \dots \int d\theta_i \int \dots \int d\phi_i \int \dots \int e^{(-\beta p_R^2/2m)} dp_{R_i} \int \dots \int e^{(-\beta p_\theta^2/2mR_i)} dp_{\theta_i} \int \dots \int e^{(-\beta p_{\phi_i}^2/2I)} dp_{\phi_i} = \\ & \int \dots \int dR_i \int \dots \int d\phi_i (2\pi)^N (2m\pi k_b T)^{1/2} \prod_{i=1}^N (2mR_i^2 \pi k_b T)^{1/2} (2I\pi k_b T)^{N/2} \\ & \int \dots \int dR_i \int \dots \int d\phi_i \left( \prod_{i=1}^N R_i \right) [(2\pi)^N (2m\pi k_b T)^N (2I\pi k_b T)^{N/2}] \end{aligned}$$

Definindo o comprimento de onda térmico por:

$$\lambda \equiv \frac{h}{(2m\pi k_b T)^{1/2}} \quad \text{e} \quad \eta \equiv \frac{h}{2\pi(2I\pi k_b T)^{1/2}}.$$

Nestes termos, a função partição é:

$$Z = \sum_{N_v, N_h}^N Z(N_v, N_h) \quad (2.53)$$

onde

$$Z(N_v, N_h) \equiv \frac{1}{N_h! N_v! (2^N \lambda^{2N} \eta^N)} \int \dots \int \exp(-\beta \nu_{ij}) d^N q \quad (2.54)$$

O maior termo da soma de (2.53) é denominado  $z_{max}$ . Tirando o limite termodinâmico da relação:

$$\begin{aligned} Z_{max} < Z < N^2 Z_{max} \\ \frac{1}{N} \ln(Z_{max}) < \frac{1}{N} \ln(Z) < \frac{1}{N} \ln(N^2 Z_{max}) \\ \ln(Z) \approx \ln(Z_{max}) \end{aligned}$$

Fazendo

$$\begin{aligned} \Phi_{ij} &= e^{-\beta \sum \nu_{ij}} = e^{-\beta \nu_{ij}} e^{-\beta \nu_{kl}} e^{-\beta \nu_{mn}} \\ (\Phi_{ij} + 1)(\Phi_{kl} + 1)(\Phi_{mn} + 1) \dots &= \prod_{i \neq j}^N (\Phi_{ij} + 1) \end{aligned}$$

Devido a idealização realizada, o contato entre os bastões ser dois a dois e em baixas densidades:

$$\prod_{i \neq j}^N (\Phi_{ij} + 1) \approx (1 + \sum_{i \neq j}^N \Phi_{ij}) \quad (2.55)$$

Substituindo (2.55) em (2.54) :

$$Z = \frac{1}{N_h! N_v! (2^N \lambda^{2N} \eta^N)} \int \dots \int (1 + \sum \Phi_{ij}) d^N R_i d^N \phi_i \quad (2.56)$$

A integral  $\int \dots \int R_i dR_i \int \dots \int d\phi_i = A^N$ , onde  $A$  é a área do plano  $x - y$  onde se encontra os bastões. A função partição:

$$Z = \frac{1}{N_h! N_v! (2^N \lambda^{2N} \eta^N)} [A^N + \sum (\int R_i dR_i \dots \int \Phi_{ij} d\phi_i d\phi_j)]$$

Fazendo a mudança de variáveis para coordenadas relativas:

$$\int R_i dR_i \int \dots \int d\Phi_{ij} d\phi_i d\phi_j = A^{N-1} (\int \int \Phi_{ij} dR_{ij} d\phi_{ij}) = A^{N-1} A_{excl.}$$

onde:

$$\Phi_{ij} = \begin{cases} -1 & \text{se ocorre contato entre bastões } i \text{ e } j \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}$$

Redefinindo  $\Phi_{ij}$  por  $\Phi_{o_i o_j}$  que está em função da orientação relativa e da distância relativa entre as moléculas  $i$  e  $j$ , sendo o par  $(o_i, o_j)$  as orientações tomadas pelas moléculas  $i$  e  $j$  respectivamente. A soma sobre as moléculas em (2.4) é substituída pela soma sobre as orientações vertical e horizontal incluindo na soma a quantidade de moléculas nestas orientações.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \dots \int R_i dR_i \int \dots \int d\phi_i \Phi_{ij} &= \frac{1}{2} A^{N-1} n \sum_{o_i, o_j}^2 N_v N_h \int \int \Phi_{o_i o_j} dR_{ij} d\phi_{ij} = \\ &= -\frac{1}{2} A^{N-1} \sum_{o_i, o_j=1}^2 A_{excl.} \end{aligned}$$

A integral  $\int \int \Phi_{o_i o_j} dR_{ij} d\phi_{ij}$  é menos a áreas excluída pelo contato de duas moléculas. O sinal negativo vem da definição de  $\Phi_{ij}$ .

$$\ln Z = \ln \left( \frac{A^N}{(2^N \lambda^{2N} \eta^N)} \right) - \ln(N_v! N_h!) + \ln \left( 1 - \frac{1}{2} \sum_{N_v, N_h}^N \frac{N_v N_h}{A} A_{excl.} \right)$$

$$\frac{1}{N} \ln Z = \ln \left( \frac{A}{2\lambda^2 \eta} \right) - \frac{N_v}{N} \ln \left( \frac{N_v}{N} \right) - \frac{N_h}{N} \ln \left( \frac{N_h}{N} \right) - \frac{\rho}{2} \sum_{N_v, N_h}^N \frac{N_v}{N} \frac{N_h}{N} A_{excl.} \quad (2.57)$$

Seja 'r' a fração de moléculas na horizontal e (1-r) a fração de moléculas na vertical. Usando (2.3) e procurando uma relação entre o parametro de ordem e r, defini-se a função distribuição como uma função delta em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi/2$ , sendo:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\varepsilon}^{-\varepsilon} f(\theta) d\theta = r \quad \text{e} \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{(\pi/2+\varepsilon)}^{(\pi/2-\varepsilon)} f(\theta) d\theta = (1-r)$$

$$f(\theta) = (1-r)\delta(\theta - \pi/2) + r\delta(\theta) \quad (2.58)$$

Substituindo (2.58) em (2.3):

$$P = \frac{(3r-1)}{2} \quad \text{ou} \quad r = \frac{(2P+1)}{3}$$

Usando este resultado em (2.57):

$$\frac{1}{N} \ln Z = \ln \left( \frac{A}{2\lambda^2 \eta} \right) + r \ln(r) - (1-r) \ln(1-r) - \frac{\rho}{2} [r^2 A^{\parallel} + (1-r)^2 A^{\parallel} + r(1-r) A^{\perp}] \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln Z = \ln \left( \frac{A}{2\lambda^2 \eta} \right) - \frac{1}{3}(2P+1) \ln \left( \frac{(2P+1)}{3} \right) - \frac{2}{3}(1-P) \ln \left( \frac{(2-2P)}{3} \right) + \\ \frac{\rho}{2} \left[ \frac{2}{9}(2P^2 - P - 1)(A^{\perp} - 2A^{\parallel}) - A^{\parallel} \right] \end{aligned}$$

Impondo a condição de equilíbrio  $\partial(\ln Z)/\partial P = 0$ :

$$\frac{2}{3} \ln \left[ \frac{(2-2P)}{(2P+1)} \right] = -\frac{\rho}{9} (A^{\perp} - 2A^{\parallel})(4P-1)$$

$$\ln \left[ \frac{(2P+1)}{(2-2P)} \right] = 6\rho (A^{\perp} - 2A^{\parallel})(4P-1) \quad (2.60)$$

O resultado (2.60) apresenta-se qualitativamente diferente de (2.26). O lado direito de (2.60) é uma equação de reta em P, do tipo  $AP + B$ , sendo que a inclinação A e a constante B dependem do valor da densidade. O fator relacionado ao volume de exclusão em (2.26) envolve a diferença entre os volumes excuídos equanto que em (2.60) a diferença das áreas de exclusão inclui um fator multiplicativo de dois para o caso de moléculas paralelas em contato. O resultado gráfico de (2.60) é apresenta na figura (2.11).

A medida que a densidade aumenta a reta torna-se mais inclinada e o ponto onde ela intercepta o eixo x desloca-se para a direita. Do resultado de (2.59) supõe-se a existência de

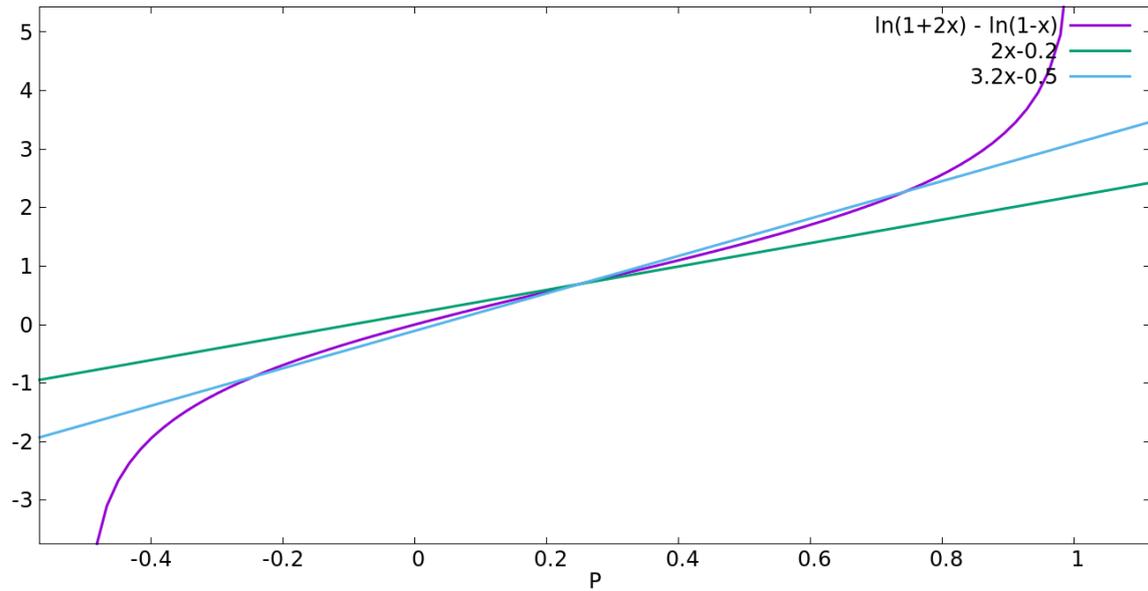


Figura 2.11:

um valor de  $A$  tal que a igualdade passe a ser válido. A figura (2.12) apresenta os valores de  $P$  tal que cumprem a igualdade (2.60). De forma semelhante que em sistemas tridimensionais, o resultado mostra uma mudança abrupta no parâmetro de ordem quando este é dependente da densidade.

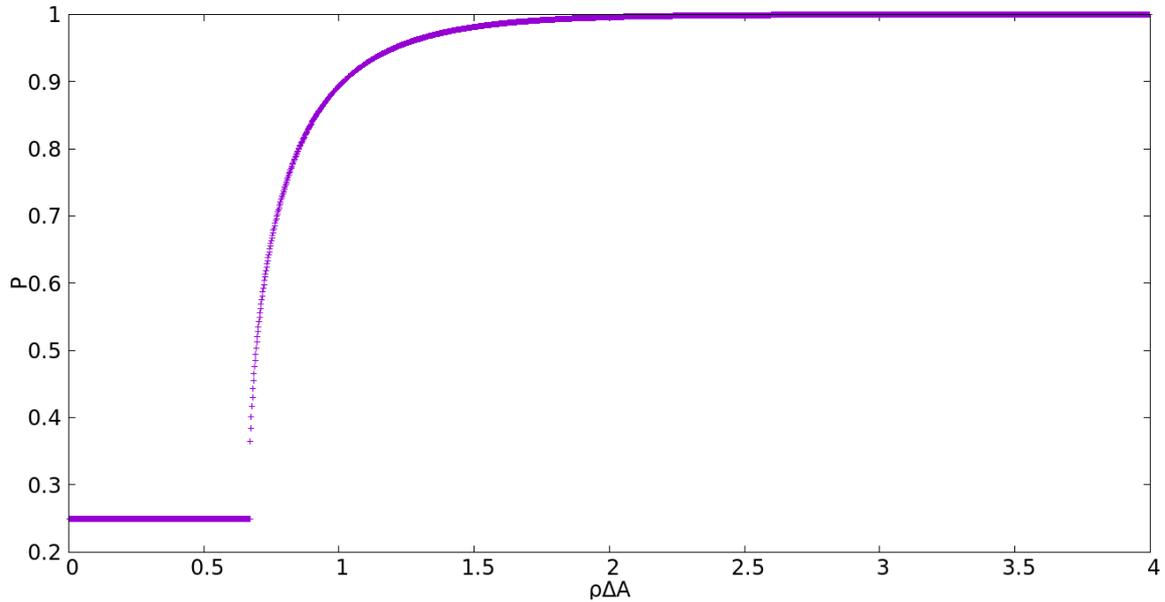


Figura 2.12: solução numérica de (2.26).

A pressão  $\mathbf{P}$  no problema tridimensional ganha no sistema bidimensional um análogo denominado  $\sigma$ . Usando as relações termodinâmicas:

$$dF = dE - TdS - SdT \text{ e } dE = TdS - \sigma dA$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T = -\sigma \text{ sendo } \frac{F}{Nk_bT} = \frac{\ln(Z)}{N}$$

$$\frac{F}{Nk_bT} = \ln \left[ \frac{\eta A}{2h^3} \right] - \frac{1}{3}(2P+1)\ln \left[ \frac{(2P+1)}{3} \right] - \frac{2}{3}(1-P)\ln \left[ \frac{(2-2P)}{3} \right] + \frac{\rho}{2} \left[ \frac{2}{9}(2P^2 - P - 1)(A^\perp - 2A^\parallel) - A^\parallel \right] \quad (2.61)$$

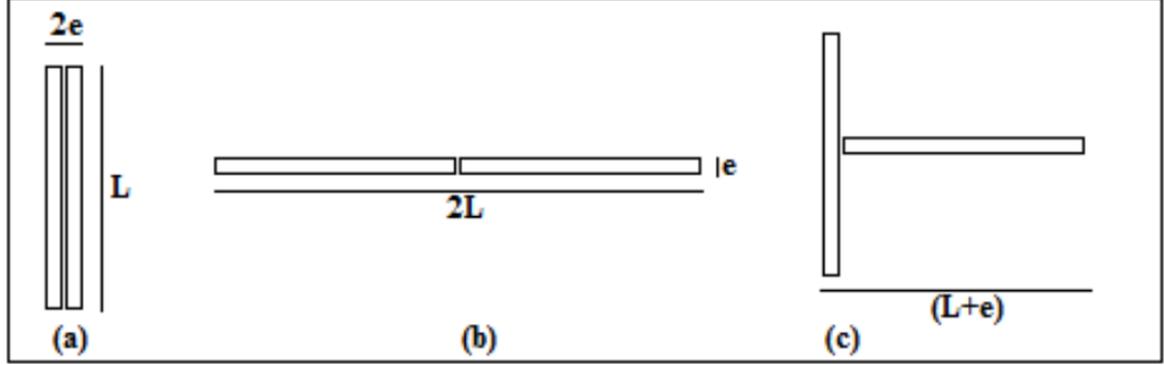


Figura 2.13: Área excluída quando dois bastões estão em contato em paralelo (figuras(a) e (b)) ou perpendiculares entre si (c).

Seja a área de um bastão dado por  $A_0 = Le$ . As áreas de exclusão de bastões em contato perpendiculares ou paralelos são, respectivamente:

$$A^\perp = (L + e)^2 = (l + 1/l + 2)A_0$$

$$A^\parallel = 2Le = 2A_0$$

Substituído tais valores em (2.61):

$$\frac{F}{Nk_bT} = c - \frac{1}{3}(2P+1)\ln \left[ \frac{(2P+1)}{3} \right] - \frac{2}{3}\ln \left[ \frac{(2-2P)}{3} \right] + \frac{NA_0}{2A} \left[ \frac{2}{9}(2P^2 - P - 1)(l + 1/l - 2) - 1 \right]$$

Calculando  $\sigma = - \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T$ :

$$\frac{\sigma A_0}{k_bT} = \frac{2h^3}{\eta} \frac{N_0 A_0}{A} + \left( \frac{NA_0}{A} \right)^2 \left[ \frac{2}{9}[P^0(\rho)]^2 \right]^2 - P^0(\rho) - 1 \quad (2.62)$$

A representação gráfica de (2.62) é feita usando os valores apresentados em (2.12). A figura (2.14) apresenta  $\frac{\sigma A_0}{k_bT}$  em função da área reduzida. No quadro interior é mostrado um ampliação na região onde ocorre o salto da transição.

A região de descontinuidade é melhor visualizada pelo gráfico da derivada de  $\sigma A_0 k_b T$  em relação a área reduzida  $\left( \frac{A}{A_0 N_0} \right)$ , como indica a figura (2.15).

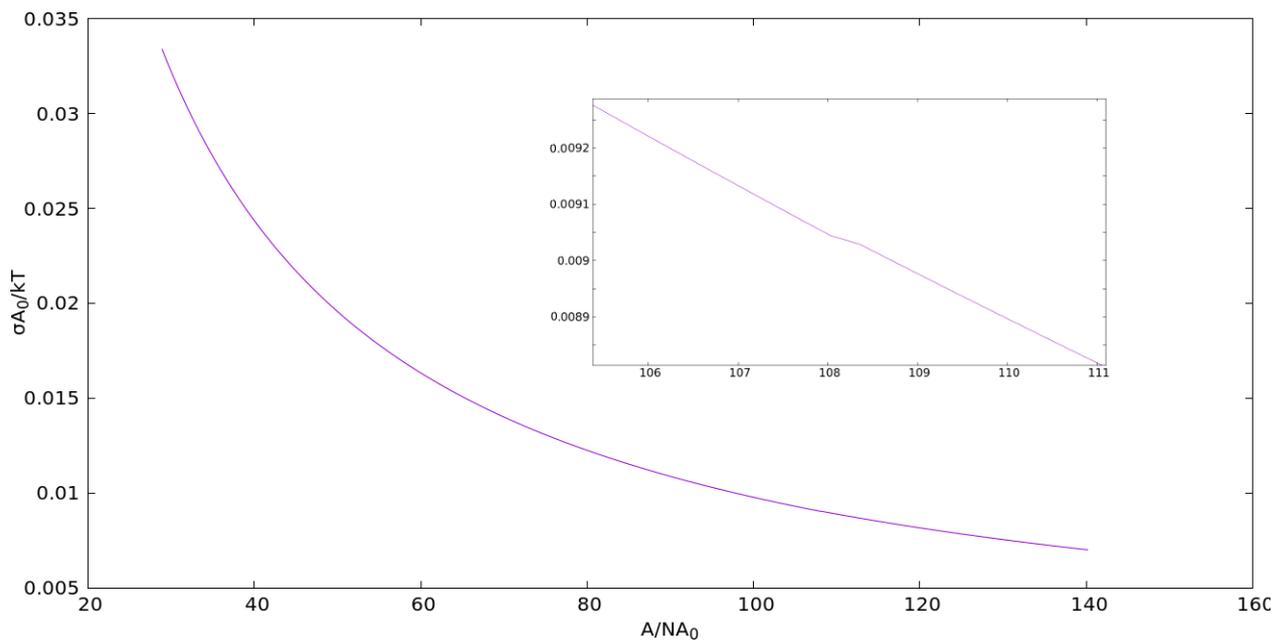


Figura 2.14: Variação de  $\frac{\sigma A_0}{k_b T}$  em função da área reduzida para  $l = 10$ .

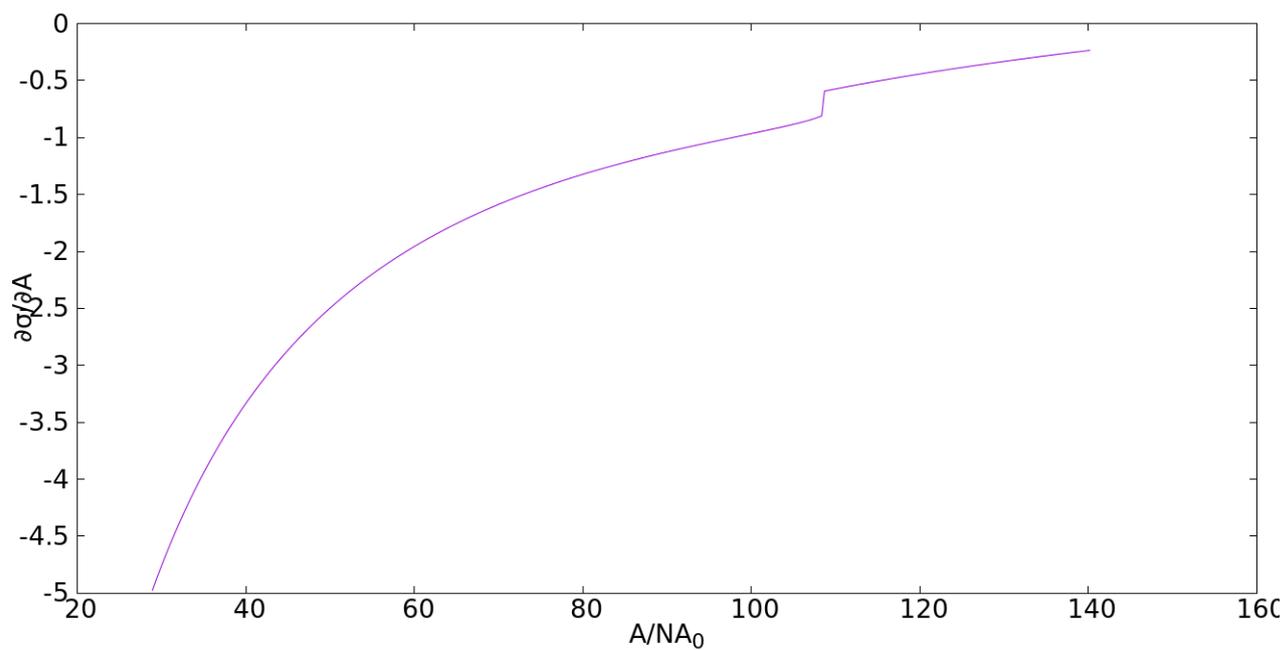


Figura 2.15: Derivada de  $\frac{\sigma A_0}{k_b T}$  em relação a área reduzida para  $l = 10$ .

## Capítulo 3

# Métodos computacionais aplicados ao problema

### 3.1 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo é um método numérico de simulação largamente utilizado em estudos de sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Uma simulação de Monte Carlo tem o objetivo de realizar uma amostragem de uma distribuição de probabilidades dada pelas seguintes equações:

$$P_j = C e^{-\beta E_j} \quad (3.1)$$

$$C = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad , \quad Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (3.2)$$

No método de Monte Carlo a forma de se estudar um sistema consiste em ir de um estado para outro a partir das condições determinadas pelo algoritmo de Metropolis. Suponha o estado seja  $j$  de energia  $E_j$  e deseja-se avaliar a mudança para o estado  $j'$  cuja energia é  $E_{j'}$ .

$$\begin{cases} E_{j'} \leq E_j & j \text{ muda para } j' \\ E_{j'} > E_j & j \text{ muda para } j' \text{ com probabilidade } P = \min\{e^{\beta(E_{j'} - E_j)}, 1\} \end{cases}$$

Na segunda condição é necessário avaliar a energia do novo estado  $E_{j'}$  antes de efetuar a mudança para o novo estado. Um número aleatório é sorteado no intervalo  $(0,1)$  e seu valor comparado à probabilidade  $P$ . O valor desta variável sendo menor ou igual a  $P$  a mudança no estado acontecesse, senão, o estado permanece inalterado. Após efetuar uma quantidade suficientemente grande de sorteios, tem-se um conjunto de estados no qual é realizada a média das variáveis termodinâmicas macroscópicas.

### 3.2 Gerador de números pseudoaleatórios

Simulações do tipo Monte Carlo sempre envolvem o sorteio de números aleatórios em um determinado intervalo. Contudo, em computação não há uma forma de criar algo que seja completamente aleatório. Em um algoritmo, sempre que iniciamos com uma entrada espe-

cífica obteremos sempre o mesmo resultado de saída [18]. O que pode ser realizado é gerar uma sequência de números tal que não se observa correlação entre eles, distribuídos uniformemente em um intervalo, ou que se apresente como aleatório. O que se tem não é de fato aleatório dado que uma entrada sempre irá gerar a mesma sequência de números, por isso tais números são chamados de pseudoaleatórios.

A forma como é gerado estes números depende do intervalo dos número inteiros na máquina, sendo que o intervalo depende da quantidade de bits que a maquina trabalha. Por exemplo, máquinas de 32 bits podem gerar até  $2^{32}$  combinações diferentes. Sendo um bit é a menor unidade de informação armazenada, se para cada bit for associado um número inteiro, o melhor intervalo inteiro tal que se alcance a maior quantidade de números positivo e negativos é o  $[2^{31}, 2^{31}1]$  sendo o intervalo cíclico.

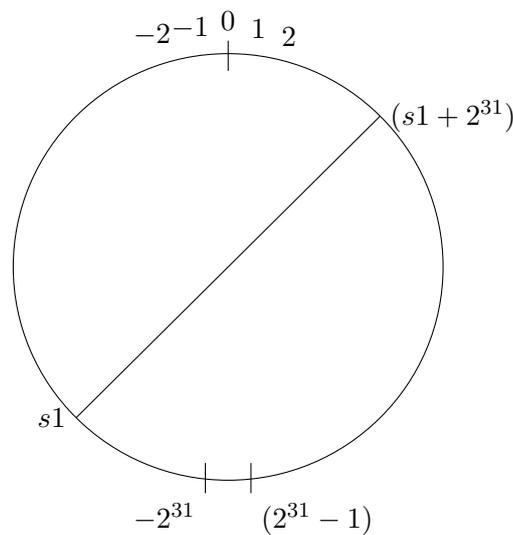


Figura 3.1: diagrama do intervalo cíclico de números inteiros gerado em uma máquina de 32 bits.

Em termos computacionais o gerador é iniciado com um valor  $s1$  chamado de semente, sendo ela maior que zero. A semente é uma posição qualquer na circulo da figura acima Usando uma relação linear, a semente toma uma outra posição no intervalo, associada uma quantidade inteira. Sendo  $s1$  a semente em questão, caso ele for maior que  $(2^{31}1)$  ele vai para a parte negativa do intervalo. Buscando apenas números positivos, uma estrutura condicional soma a  $s1$  a quantidade de  $2^{31}$ , levando-o de volta ao sub-intervalo positivo. A normalização do resultado cria um número aleatório entre  $[0,1]$ .

Uma sequência de números pseudo-aleatórios apresenta uma determinada periodicidade. Isto quer dizer que se a quantidade de números for suficientemente grande, observa-se duas sequencias idênticas, uma seguida da outra. Desta forma, o conhecimento da periodicidade de um gerador torna-se fundamental para o estudo de Monte Carlo pois este tipo de simulação pede o sorteio de uma quantidade muito grande de números aleatórios. Há uma forma de aumentar o período do gerador, utilizada neste trabalho e inventado por R. Dickman (não publicado) que consiste em fazer uma troca de sementes entre os geradores em passos regulares na simulação. Isso acaba por 'embaralhar' a sequencia de um gerador. Funciona,

para um gerador, como se em momentos específicos durante a criação dos números a semente tomasse outro valor. Isso faz que a sequencia para a semente anterior não percorra todo o período, dando lugar a um conjunto de números que pertencem a uma outra sequencia de outra semente. Em termos computacionais, a implementação do gerador segue uma relação linear:

$$s1 = ib + ia * s1$$

$$if(s1.lt.0)s1 = (s1 + ch) + ch$$

$$x = s1 * rc$$

onde 'x' é o número aleatório em si. Os parâmetros 'ia' e 'ib' são inteiros, de valores constantes, ou seja, não sofrem alteração durante a execução da rotina. O valor 'ch' é igual a  $2^{31}$ .

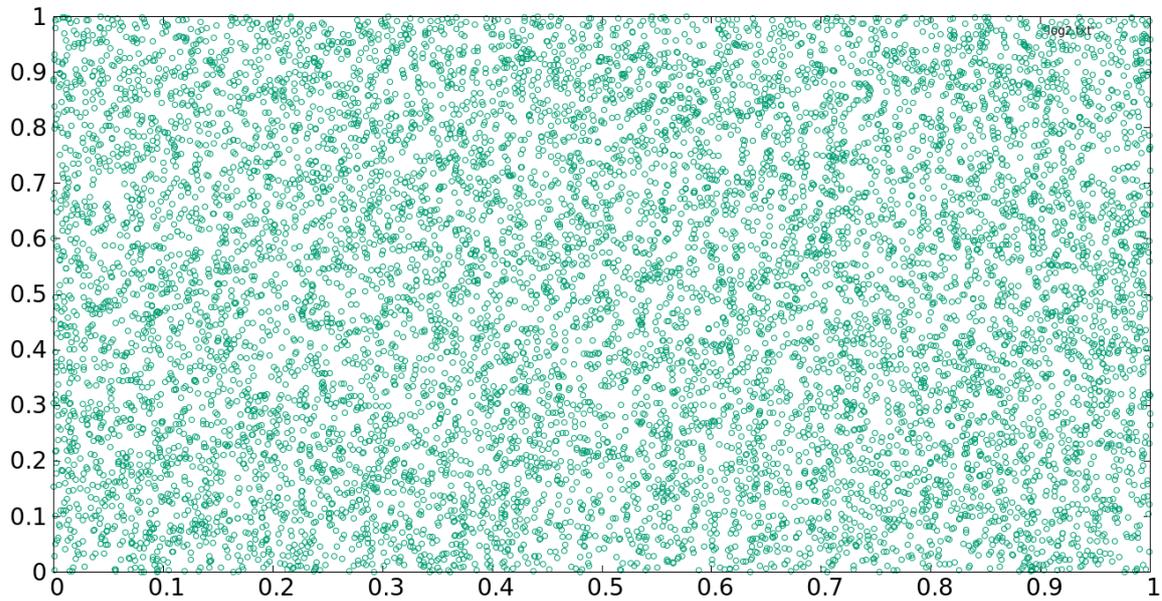


Figura 3.2: distribuição de um gerador de números aleatórios usado na rotina deste trabalho.

Afim de verificar a qualidade dos geradores implementados na rotina, é apresentado na figura (3.2) a distribuição típica de um dos geradores, mostrando que estão de acordo com o esperado de um gerador uniforme. Foram usadas a quantidade de  $10^6$  pares de números, ou seja  $2 \times 10^6$  números de cada gerador.

### 3.3 Amostragem Entrópica

Existem diversos métodos de amostragem entrópica: o "método multicanônico", o Wang-Landau, entre outros. Dickman e Cunha-Netto [19] introduzem o método da "amostragem tomográfica" que é um outro método de amostragem entrópica capaz de contar com precisão o número de configurações de um sistema com energia  $E$  e número de partículas  $N$  sobre o intervalo completo de energia/densidade. Inicialmente vamos discutir as definições de configuração ( $C$ ), número de configurações ( $\Omega$ ) e classe de configuração ( $\Gamma$ ). Uma configuração  $C$  de um sistema físico é totalmente caracterizado se (no caso clássico) é dado a posição e o momento de cada uma das partículas. Para um rede quadrada de lado  $L$ , dado

número de partículas  $N$ , há uma quantidade de maneiras tal que estas partículas podem se arranjar de forma diferente. Cada uma destas formas, sabendo exatamente onde se encontra cada uma das partículas na rede, é a configuração do sistema ( $C$ ). A quantidade de formas diferentes que as partículas se dispõem é o número de configurações ( $\Omega$ ) e a coleção de todas as configurações (para um valor fixo de  $N$  ou  $E$ ) é uma classe de configurações ( $\Gamma$ )

A amostragem entropica cria probabilidades iguais para cada configuração dentro de uma determinada classe. Em forma matemática, a probabilidade de uma classe de configurações é dado por:

$$P(\Gamma) = \sum_{C \in \Gamma} P(C) = \Omega(\Gamma)P(C)$$

$$\text{com probabilidade } P(C) \propto \frac{1}{\Omega[\Gamma(C)]}$$

No algoritmo adotado na amostragem entropica a mudança da configuração  $C(N)$  para a configuração  $C'(N')$  segue o algoritmo de metrópolis:

$$\begin{cases} \Omega(N) \leq \Omega(N') & C' \text{ é aceita} \\ \Omega(N) > \Omega(N') & C' \text{ é aceita com probabilidade } \propto \Omega(N')/\Omega(N) \end{cases}$$

Conforme exigido pela técnica, as simulações usando o método da amostragem tomográfica iniciam-se por sistemas em rede de tamanho menor e o resultado obtido é usado posteriormente para gerar uma estimativa inicial em redes de tamanho gradativamente maior, via uma extrapolação. Trabalhando com um histograma, que realiza uma contagem a cada vez que uma configuração com energia  $E$  (ou número de partículas  $N$ ) é visitado, este mesmo histograma deve apresentar um resultado  $\langle H(N) \rangle$  constante independente do valor de  $E$ .

A princípio, o número de configurações de um sistema é desconhecido. Seja  $\Omega(N)$  o número de configurações que se deseja saber. O cálculo de  $\Omega(N)$  vem a partir de uma estimativa inicial  $\Omega_0(N)$ . Sendo o histograma uma contagem proporcional a probabilidade para cada classe de configurações, esta contagem é inversamente proporcional a estimativa inicial  $\Omega_0(N)$  e proporcional a  $\Omega(N)$ . O valor esperado do histograma, dado por  $\langle H(N) \rangle$  em uma iteração, é dado por:

$$\langle H(N) \rangle = A \sum_{C|N} P(C) = \frac{A}{\Omega_0(N)} \Omega(N)$$

sendo 'A' uma constante de normalização proporcional ao tamanho da amostra e independente de  $N$ . Em uma iteração, iniciando com um chute de  $\Omega_0(N)$ , tem-se que:

$$\Omega(N) = \Omega_0(N) \langle H(N) \rangle A$$

Tratando-se de um método iterativo, é conveniente usar o índice 'i' para a i-ésima iteração. Após 'i' refinamentos da contagem do número de configurações, encontra-se a relação de recorrência:

$$\Omega_i(N) = \Omega_{(i-1)}(N) \langle H(N) \rangle$$

onde a constante de normalização 'A' é incorporada ao histograma.

As iterações acontecem até que a última estimativa  $\Omega_i(N)$  seja próxima o suficiente do valor real da distribuição, evidenciado pela uniformidade no histograma. O método apresentado na referencia [19] é testado para o modelo de Ising bidimensional e tridimensional e para o modelo de gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos.

Para o modelo de Ising na rede quadrada a rede de maior tamanho foi de  $L = 160$  e o número de atualizações é de  $10^7$ , em cada uma das dez condições iniciais diferentes nas 5 a 6 iterações. No final de cada iteração  $i$  o valor de  $\Omega_i(N)$  é atualizado. O resultado gerado para temperatura crítica é da precisão de 0.01 % e para expoentes críticos da precisão mínima de 1 %. A precisão na magnetização chega a ser menor que 0.4 % e o valor para o expoente crítico de  $\beta/\nu = 0.1237(5)$ , é 1 % menor que o valor exato (1/8). A incerteza na susceptibilidade fica em torno de 1% e o expoente crítico  $\gamma/\nu = 1.754(2)$  é 0.2 % maior que o valor exato (7/4). Para o modelo de Ising na rede cúbica os expoentes críticos são  $\beta/\nu = 0.521(12)$ ,  $\gamma/\nu = 1.987(4)$ ,  $\alpha/\nu = 0.161(3)$  apresentando a precisão de 0.4 %, 1.2 % e 7.5 % respectivamente, comparados com os valores apresentados na literatura.

Para o modelo de gás em rede com exclusão de vizinhos, os expoentes críticos são  $\gamma/\nu = 0.1750(2)$ ,  $\beta/\nu = 0.1247(3)$  comparavelmente de acordo com o expoente crítico para o modelo de Ising em rede quadrada.

Um característica importante para o bom funcionamento do método é o uso de uma grande variedade de configurações iniciais para o sistema estudado. No modelo de Ising na rede quadrada por exemplo, usou-se dez configurações iniciais diferentes em cada iteração. As duas primeiras são configurações iniciais aleatórias, a terceira com todos os spins para cima, a quarta com todos os spins para baixo, a quinta com todos, exceto dois vizinhos para cima, a sexta com todos, exceto dois vizinhos para baixo, sétima e oitava todos em uma sub-rede para cima e os outros na sub-rede para baixo, nona e décima semelhante as duas anteriores, com os pares vizinhos invertidos. O método da amostragem tomográfica apresenta a vantagem de cobrir todo o intervalo sobre as energias do sistema comparado com o método de Wang Landau, por exemplo. Este último trabalhando com divisões da energias em janelas, estudando-as separadamente. Este tipo de procedimento distorce a estimativa do número de configurações do sistema [19].

## Capítulo 4

# Termodinâmica do modelo e resultados da literatura

### 4.1 Termodinâmica do sistema apresentado na literatura

A modelagem computacional do problema de transição de fase em cristais líquidos é realizado em uma rede discreta de tamanho  $L$ . As possibilidades de orientação dependerá de como é definida a rede. Neste trabalho é estudado o caso bidimensional na rede quadrada. Os bastões tomam apenas duas orientações: horizontal ou vertical. O bastão que representa a molécula é chamado de  $k$ -mero. O índice 'k' refere-se ao seu tamanho, por exemplo  $k=2$  trata-se de dímero, ocupando duas posições sucessivas na rede por uma mesma variável de ocupação. Para  $k$ -meros,  $k$  sítios consecutivos são ocupados na rede por uma mesma variável de ocupação. Dois  $k$ -meros diferentes não podem se cruzar, isto é, a única interação possível é de exclusão de volume. Na simulação o número de partículas pode variar sendo o ensemble apropriado o grande canônico. Suponha um sistema com  $n_h$  bastões na horizontal e  $n_v$  bastões na vertical. A função partição é [7]:

$$\Xi(z_h, z_v) = \sum_{n_h, n_v} z_h^{n_h} z_v^{n_v} \Omega(n_h, n_v) \quad (4.1)$$

onde  $z_h$  e  $z_v$  são as atividades químicas na horizontal e na vertical. No ensemble grande canônico,  $\frac{\ln(\Xi)}{L^2} = -\beta p$  onde  $p$  é a pressão e  $L^2$  a área do sistema.

Na fase isotrópica não é possível a contagem analítica do número de configurações para o intervalo na densidade de  $(0,1)$ . No entanto na fase nemática, idealizando o sistema composto apenas por bastões apontando na mesma direção o problema de contagem das possíveis configurações torna-se unidimensional, reduzindo-se em calcular o número de maneiras de colocar  $N$  bastões em um conjunto de  $L$  sítios em linha. Se a densidade linear for dada por  $\rho$ , o número de sítios ocupados é  $\rho L$  e o número de bastões  $n = (\rho L/k)$ . O número de sítios desocupados é  $L(1\rho)$ . A função partição é calculada contando o número de formas de arranjos de  $(\rho L/k)$  partículas com  $L(1\rho)$  sítios vazios[7]. No estado nemático há sempre alguns poucos bastões que não estão alinhados na direção nemática. Isto leva ao número de configurações no estado nemático a um valor aproximado.

$$\Omega_{nem}(L, \rho) \approx \frac{[L(1-\rho) + \rho L/k]!}{[L(1-\rho)]![(\rho L/k)]!} \quad (4.2)$$

Procurando a entropia associada temos:

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{[L(1-\rho) + \rho L/k]!}{[L(1-\rho)]![(\rho L/k)]!} \right) &\approx \ln([L(1-\rho) + \rho L/k]!) - \ln([L(1-\rho)]!) - \ln([\rho L/k]!) \\ \ln([L(1-\rho) + \rho L/k]!) &\approx [L(1-\rho) + \rho L/k] \ln([L(1-\rho) + \rho L/k]) - [L(1-\rho) + \rho L/k] \\ \ln([L(1-\rho)]!) &\approx [L(1-\rho)] \ln([L(1-\rho)]) - [L(1-\rho)] \\ \ln([\rho L/k]!) &\approx [\rho L/k] \ln([\rho L/k]) - [\rho L/k] \end{aligned}$$

resultando em:

$$S_{nem}(\rho) = (1 - \rho + \rho/k) \ln(1 - \rho + \rho/k) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho) - \frac{\rho}{k} \ln \left( \frac{\rho}{k} \right) \quad (4.3)$$

Outra maneira de descrever a entropia de um sistema de bastões é pela teoria de polímeros de Flory. A teoria de Flory para polímeros adsorventes[20] em rede busca descrever a entropia de um sistema com base em um campo médio. Suponha um polímero com 'N' monômeros. No modelo em rede, supomos que existasítios e que esteja presente a quantidade de (j-1) moléculas. Há, necessariamente sítios desocupados. Para colocar o j-ésimo polímero inserimos o primeiro monômero em um dos sítios desocupados. Em seguida, inserimos o segundo em um dos sítios vizinhos ao primeiro monômero sendo este sítio necessariamente vazio. A probabilidade de um dos sítios vizinhos ser vazio é. A subtração de 1 é devido a presença do segundo monômero em um dos q sítios vizinhos do primeiro monômero. Depois inserimos o terceiro monômero em um dos (q-1) sítios vizinhos do segundo monômero. A probabilidade de se encontrar um sítio vazio é. Segue o procedimento até preencher todos os monômeros do polímero. O número de configurações possíveis para o j-ésimo polímero é dado por:

$$\begin{aligned} \Omega_j &= [N_0 - (j-1)N] \left( q \frac{(N_0 - (j-1)N - 1)}{N_0} \right) \left( (q-1) \frac{N_0 - (j-1)N - 2}{N_0} \right) \dots \\ &\quad \left( (q-1) \frac{(N_0 - (j-1)N - N + 1)}{N_0} \right) \\ \Omega_j &= \frac{q(q-1)^{N-2} [N_0 - (j-1)N]!}{N_0^{N-1} (N_0 - jN)!} \end{aligned}$$

A entropia é dado então por:

$$\frac{S}{k_b} = \ln \left( \frac{1}{n} \prod_{j=1}^n \Omega_j \right) = \ln \left( \frac{q^n (q-1)^{n(N-2)}}{n! N_0^{n(N-1)}} \frac{N_0!}{(N_0 - nN)!} \right) \quad (4.4)$$

ondeé o número de polímeros no sistema. Usando a aproximação de Stirling, a entropia é expressa por:

$$\frac{S}{k_b} = -\frac{\Phi}{N} \ln \left( \frac{\Phi}{N} \right) - (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \frac{\Phi}{N} - \Phi + \frac{\Phi}{N} \ln(q) + \frac{\Phi}{N} \ln(q-1) - 2 \frac{\Phi}{N} \ln(q-1) \quad (4.5)$$

onde é a fração de células ocupadas da rede. Tomando a cadeia de polímeros linear, a inserção do segundo monômero será em um dos 'q' sítios vizinhos. Contudo os próximos não têm mais de uma opção a não ser o sítio vizinho tal que mantenha a cadeia linear. Isto que

dizer que não há, agora, (q-1) opções mas somente uma. Isso leva os dois últimos termos da expressão anterior a zero e conclui-se que, para a teoria de Flory a entropia de uma cadeia em rede bidimensional é [13]:

$$\frac{S}{k_b} = -\frac{\Phi}{N} \ln \left( \frac{\Phi}{N} \right) - (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) - \frac{\Phi}{N} (N - 1 - \ln(q)) \quad (4.6)$$

como exposto nas referências [10][9]. Outra teoria que busca descrever o número de configurações de um sistema de k-meros é a aproximação de Guggenheim-DiMarzio, apresentado no artigo de DiMarzio [21]. Neste artigo é apresentado um resultado analítico do número de configurações de se inserir um conjunto de bastões em rede tridimensional. A contagem é feita a partir de número de ocupação. A rede tridimensional é definida por planos x-y sobrepostos. Na direção z, o índice 'i' define uma camada, ou plano.

Seja  $n_x(i)$  e  $n_y(i)$  a quantidade de k-meros que estão na camada i da rede orientados segundo a direção x e y respectivamente.  $n_z(i)$  é a quantidade de k-meros que se orientam na direção z, começando na camada i e terminado na camada (i+k-1). Para o problema bidimensional, considera-se apenas as direções x e y e o número de ocupação para a orientação z é zero. O problema torna-se bidimensional e o índice i é suprimido na notação. Segundo a referência [21], o número de maneiras  $W_{\parallel}$  de se arranjar n partículas na superfície é:

$$W_{\parallel} = \frac{N_0!}{(N_0!)^2} \left[ \frac{[N_0 - (k-1)n_x]![N_0 - (k-1)n_y]!}{(N_0 - kn_x - kn_y)!} \right] \quad (4.7)$$

onde  $N_0$  é a quantidade total de sítios e  $n = (n_x + n_y)$  a quantidade total de k-meros. Trabalhando com o logaritmo do número de configurações, encontra-se como resultado para a entropia do sistema :

$$\frac{S}{k_b} = \ln(W_{\parallel}) = \frac{\rho}{k} \ln \frac{rho}{k} - (1-\rho) \ln(1-\rho) + \left( \rho - \frac{c}{2} \right) \ln \left( \frac{c}{2} \right) + \left[ \frac{c}{2} - \frac{(k-1)}{k} \rho \right] \ln \left[ \frac{c}{2} - \frac{(k-1)}{k} \rho \right] \quad (4.8)$$

tomando a densidade como  $\rho = .$  Nenhuma das teorias anteriores têm como objetivo estudar  $N_0$  uma transição de fase em um sistema de k-meros em rede. Nos trabalhos das referencias [10], estas teorias são comparadas com os resultados numéricos mostrando quais se encaixam melhor para um dado valor de 'k'.

A descrição da transição de fase em modelos de rede apresenta uma transição contínua, ao contrário do resultado apresentado pela teoria de Onsager. O parâmetro de ordem não é definido a partir de uma distribuição, como exposto em (refc2e3) mas através de uma contagem do número de bastões que se alinham na vertical e na horizontal, da seguinte forma :

$$P = \frac{\langle |n_v - n_h| \rangle}{\langle n_v + n_h \rangle} \quad (4.9)$$

onde  $n_v$  e  $n_h$  é a quantidade de bastões na vertical e na horizontal respectivamente. Outras grandezas termodinâmicas relevantes no estudo de tais sistemas são o cumulante de quarta ordem  $U_L$  e a susceptibilidade  $\chi$ .

## 4.2 Expoentes críticos e Grandezas termodinâmicas relacionadas ao parâmetro de ordem

Na hipótese de escala da energia livre,  $F$  é dividida em uma parte chamada de singular e outra chamada de regular [16]. A parte singular descreve como a energia varia em torno da criticalidade, sendo  $F$  uma função homogênea generalizada da temperatura reduzida ( no caso estudado para a transição de fase isotrópico-nemático, da densidade reduzida ) e de um campo  $h$ . Seja  $F(\varepsilon, h)$ , com  $\varepsilon = |\rho - \rho_c|/\rho$ . A energia livre obedece a relação de Euler:  $F(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b h) = \lambda F(\varepsilon, h)$ , onde  $\lambda$  é um fator de escala arbitrário [20]. Para sistemas magnéticos, o parâmetro de ordem do sistema é a magnetização  $m$ . Outras grandezas relacionadas a magnetização são a susceptibilidade e o calor específico. Da hipótese de escala:

$$\lambda^{-1} F(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b h) = F(\varepsilon, h)$$

Usando as relações  $m = \frac{\partial F}{\partial h}$ ;  $\chi = \frac{\partial m}{\partial h}$ ;  $c = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2}$  e escolhendo  $\lambda = \varepsilon^{1/a}$  encontra-se:

$$\begin{aligned} m(\varepsilon, 0) &= m(1, 0) \varepsilon^{\frac{(1-b)}{a}} \\ (\varepsilon, 0) &= (1, 0) \varepsilon^{\frac{(1-2b)}{a}} \\ c(\varepsilon, 0) &= c(1, 0) \varepsilon^{\frac{(1-2a)}{a}} \end{aligned}$$

Defini-se os expoentes críticos por  $\alpha = \frac{(2a-1)}{a}$ ;  $\beta = \frac{(1-b)}{a}$ ;  $\gamma = \frac{(2b-1)}{a}$ . A susceptibilidade também pode ser descrita a partir da função de correlação entre spins (no caso de um sistema magnético) da seguinte maneira:  $k_b T \chi(0, T) = \frac{1}{L^d} \sum_{rr'} [\langle S_r S_{r'} \rangle - \langle S_r \rangle \langle S_{r'} \rangle]$ , onde  $S_r$  é a variável de spin e o parâmetro de ordem do sistema é  $\langle S_r \rangle$ . A variável de spin toma apenas os valores -1 e 1, resultando que  $\sum_{rr'} \langle S_r S_{r'} \rangle$  corresponde a  $\langle P^2 \rangle$  e  $\sum_{rr'} \langle S_r \rangle \langle S_{r'} \rangle$  corresponde a  $\langle P \rangle^2$ . A susceptibilidade torna-se:

$$\chi = \frac{L^2}{k_b T} [\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2] \quad (4.10)$$

O cumulante de quarta ordem é também outra quantidade associada ao parâmetro de ordem, e sua forma é:

$$U_L = 1 - \frac{P^4}{3 \langle P^2 \rangle^2} \quad (4.11)$$

Um sistema nas vizinhanças do ponto crítico apresenta correlações de longo alcance. Em um cristal líquido a correlação ocorre na orientação das moléculas e é caracterizado por um comprimento de correlação  $\zeta$ . Em sistemas finitos, quando  $\zeta$  torna-se comparável ao tamanho do sistema  $L$ , as grandezas termodinâmicas relacionadas ao parâmetro de ordem são postuladas a tomar as formas:

$$P = L^{-\beta/\nu} P(L^{1/\nu} \varepsilon) \quad (4.12)$$

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \chi(L^{1/\nu} \varepsilon) \quad (4.13)$$

$$U_L = U_L(L^{1/\nu} \varepsilon) \quad (4.14)$$

### 4.3 Resultados computacionais na literatura

Na literatura o artigo de Ghosh e Dhar[7] é o primeiro a descrever uma transição de fase, na densidade, do regime isotrópico para nemático com simulação de Monte Carlo usando um algoritmo de inserção e remoção. Os autores usam as atividades químicas  $z_h = z_v$  e definem o ensemble como em (4.1). Para cada passo de tempo um bastão é depositado com probabilidade 'p' ou removido com probabilidade (1 - p) , com p e z se relacionando da seguinte forma:  $z = \frac{\rho p}{2k(1-p)}$ . Caso seja escolhida a inserção, sorteia-se um outro valor aleatório destinado a escolher a direção, sendo a probabilidade a mesma na vertical ou horizontal. Em seguida é sorteado um sítio vazio aleatoriamente. Se o sítio e os outros (k-1) na direção escolhida são desocupados, então a inserção acontece. Caso contrario a configuração do sistema naquele passo de Monte Carlo não muda.

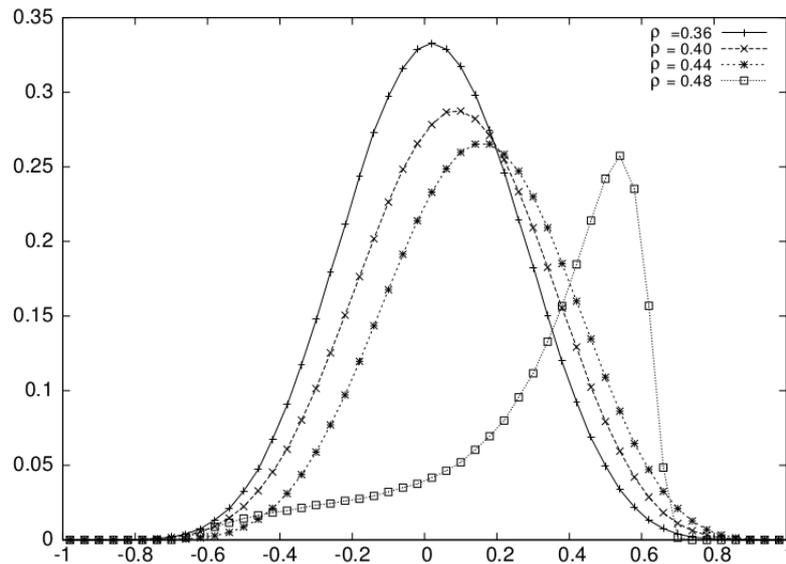


Figura 4.1: Distribuição normalizada para variadas densidades em função de  $(n_v - n_h)/(n_v + n_h)$ . fonte:[7].

Os resultados numéricos apresentados mostram que a transição de fase acontece somente para  $k \geq 7$  e a densidade crítica  $\rho_{c1}$  diminui a medida que k aumenta. Há ainda uma menção a uma segunda transição, da fase ordenada para a desordenada, em densidade próxima de 1. Contudo, nas simulações realizadas pelos autores, a densidade não passa do valor de 0.85. O valor da densidade crítica  $\rho_{c1}$  não chega a ser calculado com precisão. A mudança de fase é evidenciada pelo parâmetro de ordem e pela função de distribuição do bastões. As curvas de P para cada k , em função da densidade, mostram que a medida que k aumenta a densidade crítica diminui, conforme ilustrado na figura (4.1).

A função distribuição normalizada da diferença  $(n_v - n_h)/(n_v + n_h)$  para o caso particular  $k = 10$  é apresentado na figura (4.2). Cada curva é apresentada em um valor de densidade como mostra a legenda. A simetria e o deslocamento do máximo evidenciam a mudança de fase do sistema. Para densidade acima de 0.40 observa-se claramente o deslocamento do máximo para a direita de zero.

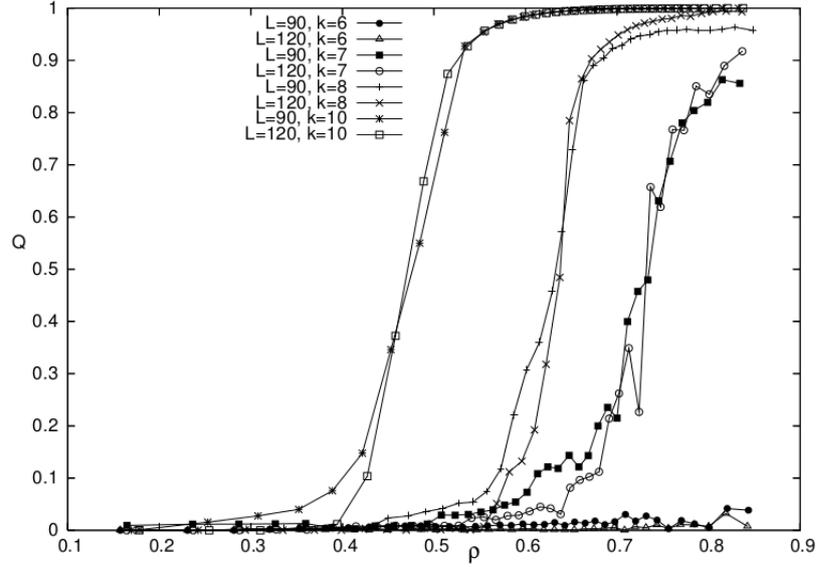


Figura 4.2: Parâmetro de ordem em função da densidade para vários valores de  $k$ . fonte:[7].

A segunda transição em alta densidade é inferida pelos autores supondo que na fase ordenada a contagem do número de configurações do sistema é realizavel quando uma feito uma perturbação sobre o estado totalmente alinhado. Substituindo  $\rho = (1 - \varepsilon)$  em (4.3), para  $\varepsilon$  tendendo a zero, tem-se:

$$1 - \rho = \varepsilon, \frac{\rho}{k} = \frac{1 - \varepsilon}{k}, S(1 - \varepsilon) = \left( \varepsilon + \frac{1}{k} - \frac{\varepsilon}{k} \right) \ln \left( \varepsilon + \frac{1}{k} - \frac{\varepsilon}{k} \right) - \varepsilon \ln(\varepsilon) - \left( \frac{1}{k} - \frac{\varepsilon}{k} \right) \ln \left( \frac{1}{k} - \frac{\varepsilon}{k} \right) \quad (4.15)$$

O número de configurações, mantendo  $z_h$  fixo e tomando  $z_v$  pequeno é:

$$\Omega(z_h, z_v) = \Omega(z_h, 0) [1 + z_v N f_1 + z_v^2 (N^2 f_1^2 / 2 + N f_2) + \dots] \quad (4.16)$$

$f_1$  é dado em termos de encontrar 'k' sítios vazios consecutivos na mesma direção, ou seja  $f_1 = \varepsilon^k = (1 - \rho)^k$ . Aplicando o limite termodinâmico em (4.16):

$$S(\rho) - S_{nem}(\rho) = z(1 - \rho)^k + z^2 f_2 + \dots \quad (4.17)$$

O fator  $f_2$  é calculado a partir da função de correlação de dois pontos para o problema não perturbado, sendo o resultado do cálculo na ordem de  $2^{2k} k^k$ . Para o estado no qual todos os sítios da rede estão ocupados é mais provável que o estado isotrópico prevaleça. Seja  $L$  o tamanho de uma rede de tal que  $L = nk$ , onde  $n$  é uma constante inteira. A rede pode ser dividida em domínios de  $k \times k$  sítios. Se cada domínio é totalmente preenchido com  $k$ -meros na mesma orientação, há  $2^{n^2}$  possibilidades de se preencher a rede dado que há duas possibilidades de orientação, sendo elas igualmente prováveis. A entropia para o caso  $\rho = 1$  pode ser expressa por:

$$S(\rho = 1) \geq \frac{1}{L^2} \ln(2^{n^2}) = \frac{1}{k^2} \ln(2) \quad (4.18)$$

A expressão aproximada para a entropia no estado desordenado é obtida a partir de um estado totalmente preenchido e removendo uma fração das moléculas no sistema, obtendo com resultado:

$$S_{dis}(\rho = 1 - \varepsilon) \approx S_{dis}(\rho = 1) + \frac{1}{k}[-\varepsilon \ln \varepsilon - (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon)] \quad (4.19)$$

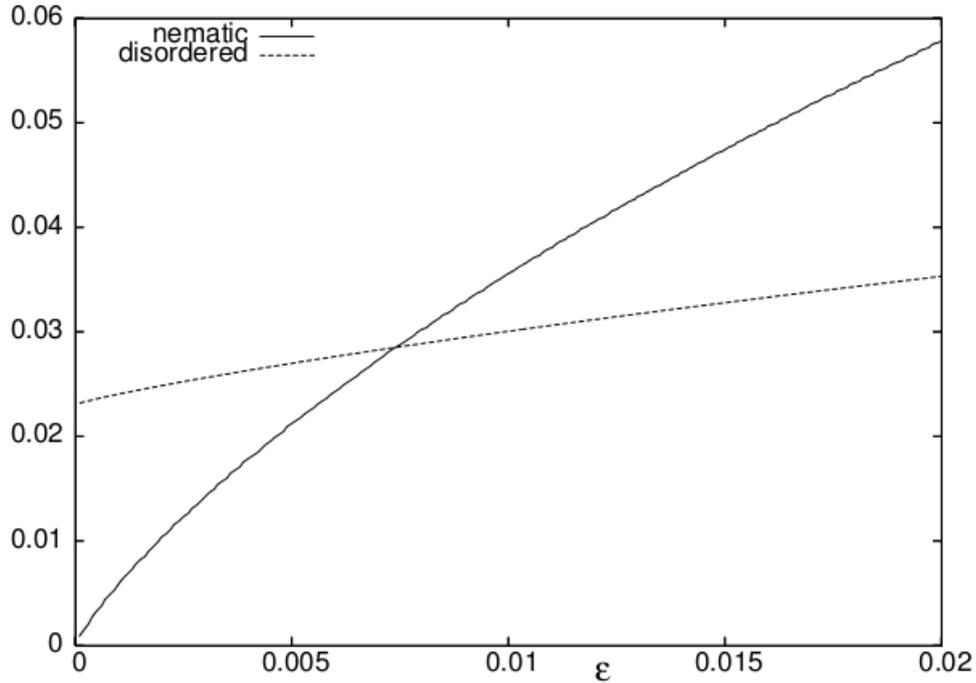


Figura 4.3: Entropia em altas densidades, para a fase nemática e isotrópica. Fonte:[7].

O comportamento da entropia para o caso nemático e para o caso isotrópico em densidades próximas de 1, apresentados na figura (4.3) mostra que a entropia é maior para o caso desordenado, para  $k = 8$ . Para baixas densidades o caso nemático é favorecido e a existência de um ponto em comum entre as duas curvas de entropia leva a conclusão da existência de uma segunda transição de fase, do regime ordenado para o isotrópico, em uma densidade crítica  $\rho_{c2}$ . Os autores não chegaram a calcular qual é esta densidade crítica. A continuidade do estudo é feita por Fernandez, Linares e Pastor em um conjunto de artigos [10][9][8][22] onde apresentam uma medida da densidade crítica  $\rho_{c1}$  e a classe de universalidade da primeira transição. O algoritmo de inserção/remoção é adotado nas simulações. Um conjunto de 'k' sítios consecutivos é sorteado aleatoriamente. Se os 'k' sítios estão desocupados, então uma inserção é realizada com probabilidade 'p'. Se os 'k' sítios são ocupados pela mesma variável de ocupação, então uma remoção é realizado com probabilidade (1-p). O parâmetro 'p' é variado enquanto a densidade e o parâmetro de ordem P, como definido em (4.9), são monitorados. No método adotado pelos autores as 106 primeiras rodadas são destinadas a alcançar o estado de equilíbrio termodinâmico e as rodadas seguintes ( entre  $3 \times 10^6$  e  $5 \times 10^6$  ) são usadas para calcular as médias termodinâmicas. O foco dos trabalhos [10][9][8][22] é de calcular a densidade crítica e descrever a classe de universalidade do modelo. As grandezas relacionadas ao parâmetro de ordem, como o cumulante de quarta ordem  $U_L$  e a susceptibi-

lidade  $\chi$  são utilizados para a análise de escala para os variados valores de  $k$ . A densidade crítica é estimada a partir dos gráficos de  $U_L \times \rho$  para os vários tamanhos de rede, como mostra a figura (4.4).

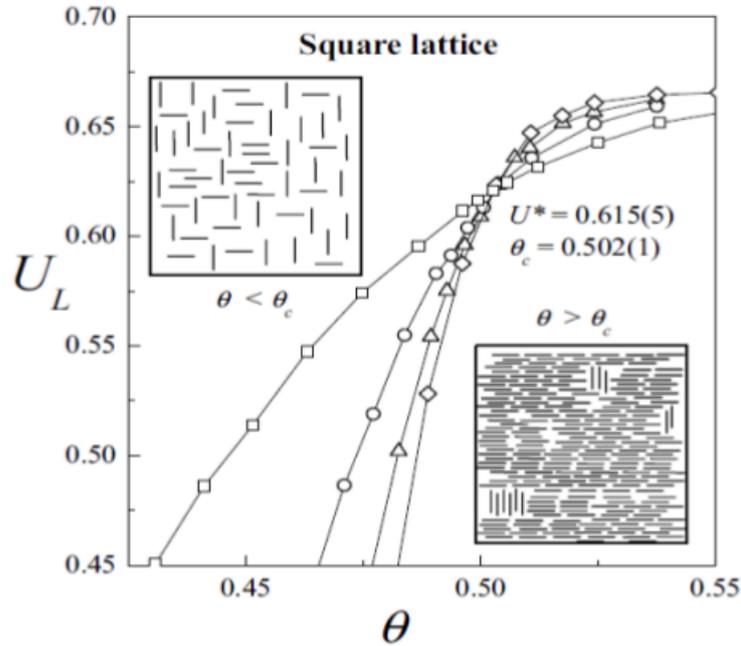


Figura 4.4: Cumulante  $U_L$  em função da densidade  $\theta$  para  $k=10$ . Fonte:[8]

Na referência [8], os autores determinam a densidade crítica e os expoentes críticos para o caso  $k = 10$ . As curvas de  $U_L$  para os variados tamanhos da rede se cruzam em uma região onde se determina a densidade crítica. Para rede quadrada, a densidade crítica estimada foi de  $\rho_c = 0.502(1)$ , cujo valor do cumulante é de  $U = 0.615(5)$ . A forma como a densidade crítica muda com o tamanho de  $k$ , para redes quadrada e triangular, é apresentado na figura (4.6, indicando que a densidade crítica obedece uma lei de potência. Uma análise na referência [9] apresenta uma possível explicação para a forma da dependência de  $\rho$  com  $k$ , baseado em argumentos puramente geométricos. Imagine que seja selecionado uma janela quadrada de tamanho  $l$  em uma localização qualquer de uma rede quadrada infinita, conforme a figura (4.5). Tomando  $l = nk$  e fazendo uma reescala nas formas  $l' = nk'$  e  $k' = nk$ , com  $n$  inteiro, obtêm-se a situação ilustrada por (4.5b).

As densidades para cada uma das situações é dado por:

$$\rho = \frac{kN}{(L \times L)}, \quad \rho' = \frac{k'N}{(L' \times L')}$$

a razão entre estas densidades leva ao seguinte resultado:

$$\frac{\rho}{\rho'} = \frac{k'}{k}, \quad \rho = (k'\rho')k^{-1} \propto k^{-1}$$

A análise de escala sobre o cumulante de quarta ordem e sobre o parâmetro de ordem mostra que os expoentes críticos assumem os valores de  $\nu = 1$ ,  $\beta = 0.125$  e  $\gamma = 1.75$  indicando que o modelo pertence à classe de universalidade de Ising.

Os dados numéricos da entropia em função da densidade são comparados com as aproximações analíticas da teoria de polímeros de Flory-Huggins (FH), da aproximação de

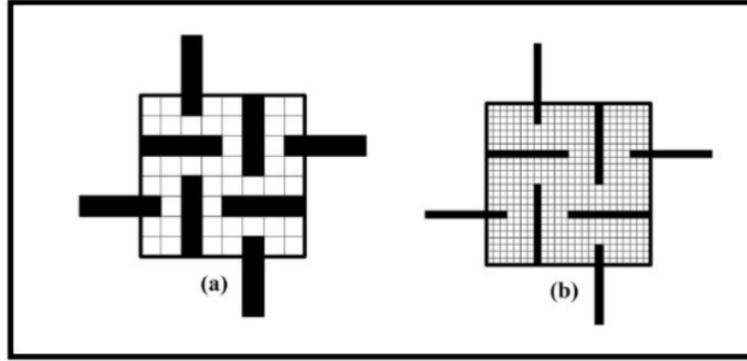


Figura 4.5: Ilustração dos k-meros em rede em uma situação normal (a) e quando reescalado (b). Fonte:[9].

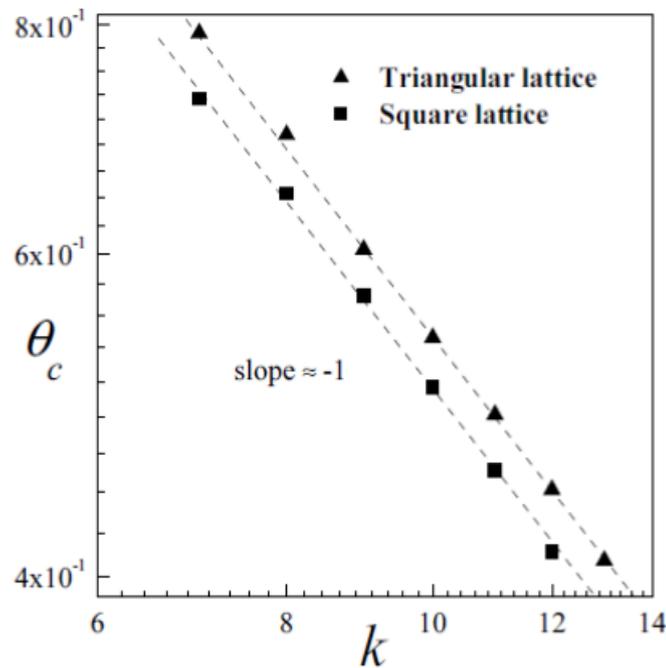


Figura 4.6: Densidade crítica  $\rho_{c1}$  em função do tamanho do k-mero. Fonte:[9].

Guggenheim-DiMarzio (GD)[21] e em um modelo semi-empírico de adsorção de átomos (SE). Esta investigação tem como objetivo determinar qualitativamente a limitação de tais teorias. Na figura (4.8) se observa o quanto cada uma das aproximações se encaixam melhor aos dados, sendo as suas expressões :

$$\frac{S}{k_b} = -\frac{\rho}{k} \ln\left(\frac{\rho}{k}\right) - (1-\rho) \ln(1-\rho) - \frac{\rho}{k} (k-1 - \ln(q)) \quad (FH) \quad (4.20)$$

$$\frac{S}{k_b} = -\frac{\rho}{k} \ln\left(\frac{\rho}{k}\right) - (1-\rho) \ln(1-\rho) + (\rho-q) \ln(q) + \left(q - \frac{(k-1)}{k} \rho\right) \ln\left(q - \frac{(k-1)}{k} \rho\right) \quad (GD) \quad (4.21)$$

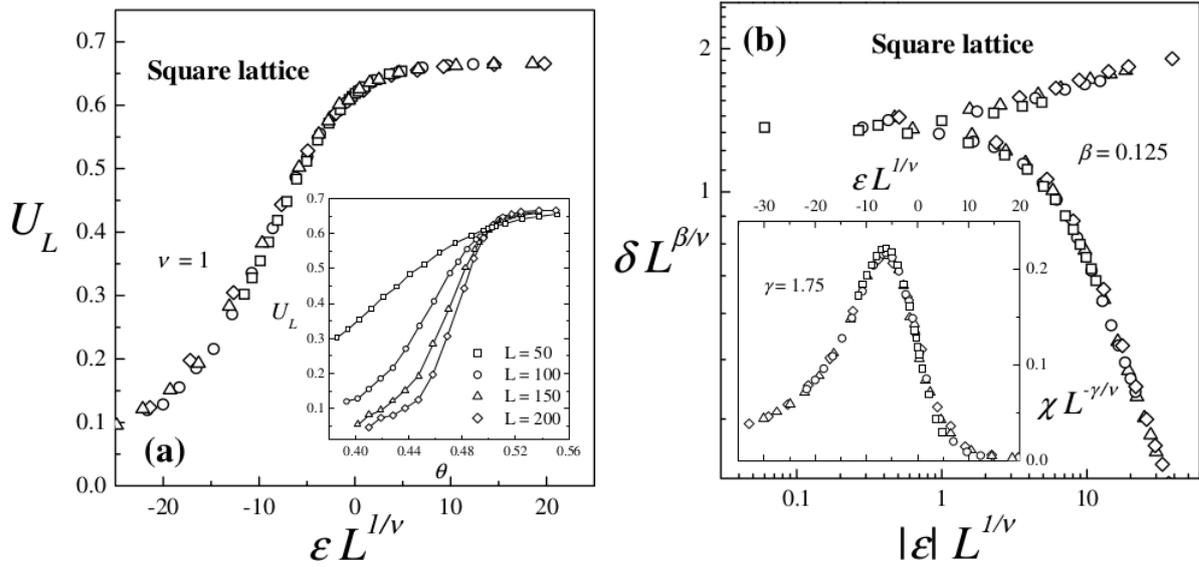


Figura 4.7: Em (a), análise de escala sobre o cumulante de Binder. Em (b) Análise de escala sobre o parâmetro de ordem. Fonte: [8].

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{k_b} = & -\frac{\rho}{k} \ln\left(\frac{\rho}{k}\right) - (1-\rho) \ln(1-\rho) + \\
 & \rho \left( \frac{1}{2} - \frac{c}{4} + \frac{1}{k} \ln(q) \right) + \frac{1}{2} \frac{k}{(k-1)} \left[ 1 - \frac{(k-1)^2}{k^2} \rho \right] \ln \left[ 1 - \frac{(k-1)}{k} \rho \right] \\
 & - \frac{c}{4} \left[ \rho + \frac{k(c-4)+4}{2(k-1)} \right] \left[ 1 - \frac{2(k-1)\rho}{ck} \right] \ln \left[ 1 - \frac{2(k-1)\rho}{ck} \right] \quad (SE) \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

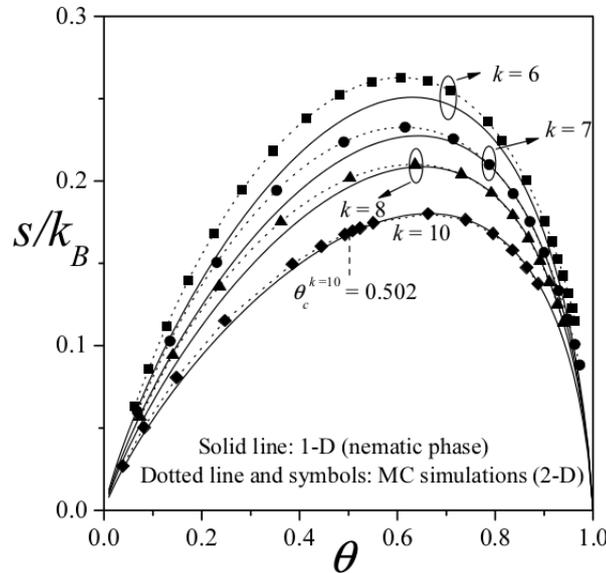


Figura 4.8: Entropia em função da densidade para variados valores de  $k$  e as aproximações teóricas. Fonte: [10].

Em baixa densidade, os dados numéricos e todas as previsões teóricas estão de acordo. A medida que a densidade aumenta as previsões das teorias (FH) e (GD) apresentam-se aquém dos dados numéricos. Para a teoria (SE) observa-se, para  $k \leq 6$ , uma estimativa superior

em relação aos dados. Para  $k = 7$  há um acordo muito bom entre os dados e a previsão. Para  $k \geq 8$ , os valores de  $s/k_b$  estão abaixo dos valores dos dados numéricos.

Importante ressaltar que tais teorias não preveem uma transição de fase e a análise anterior valida tais aproximações apenas em baixas densidades, onde o estado isotrópico é observado.

Em 2013 foi publicado um estudo [11] apresentado uma análise da transição de fase para altas densidades. Os autores argumentam que os estudos numéricos para a segunda transição são ineficientes quando usado o algoritmo de Monte Carlo convencional.

Partindo de uma configuração inicial em altas densidades o tempo de relaxação é muito alto. Isto acontece em algoritmos do tipo inserção/remoção realizada partícula a partícula. propõem-se uma mudança no algoritmo, superando o problema do tempo de relaxação. Neste mesmo artigo é discutido a natureza da fase isotrópica para altas densidades e o comportamento crítico próximo a segunda transição de fase.

O método usado pelos autores da referência[11] é baseado em um algoritmo de inserção/remoção de um conjunto de  $k$ -meros via Monte Carlo. O passo de Monte Carlo, ao invés de consistir de  $L^2$  tentativas como em outros estudos, consiste em remover todos os  $k$ -meros na horizontal ( $x$ -meros) seguido da reocupação, conforme a dinâmica elaborada pelos autores e repetindo o procedimento para o  $k$ -meros na vertical. Cada linha, após a remoção de todos os  $x$ -meros por exemplo, passa a ser constituída de um conjunto de sítios vazios separados uns dos outros por um  $y$ -mero. Em cada linha a reocupação destes sítios por  $x$ -meros é aceita com uma probabilidade dada por  $p_l = z\Omega_0(z, l-k)/\Omega_0(z, l)$ , onde  $\Omega_0(z, l)$  é a função partição Grande Canônica do sistema em rede unidimensional com condições de contorno periódica,  $z$  é a atividade química e  $l$  é quantidade de sítios. Percorrendo a linha sítio a sítio, quando a inserção é aceita, um  $x$ -mero é colocado na rede e o número de sítios pass de  $l$  para  $(l-k)$  sendo o próximo sítio a ser visitado o  $(k+1)$ -ésimo. Caso a inserção não ocorra, o número de sítios, antes  $l$ , diminui para  $(l-1)$  deslocando-se ao sítio vizinho.

Para  $k = 7$ , os autores estudaram como o parâmetro de ordem varia com o tempo computacional. Usando como condições iniciais a rede totalmente preenchida com  $k$ -meros na mesma orientação e outra onde metade da rede é preenchida com  $x$ -mero e a outra metade com  $y$ -mero. Para valores acima de  $\mu = 7.60$ , a fase ordenada é instável, sofrendo mudanças com o tempo até que o parâmetro de ordem se anule. Observa-se que o tamanho da rede influencia no tempo de decaimento do parâmetro de ordem, como mostra a figura (4.9).

Usando a teoria de nucleação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami[23][24], o parâmetro de ordem  $Q(t)$  é descrito matematicamente pela seguinte expressão:

$$Q(t) = \exp\left[-\frac{\pi}{3}\varepsilon v^2 t^3\right] \quad \text{para } t < t^* \quad (4.23)$$

$$Q(t) = \exp\left[-\pi\varepsilon v^2 t^{*2}\left(t - \frac{2t^{*2}}{3}\right)\right] \quad \text{para } t > t^* \quad (4.24)$$

Segundo a teoria de nucleação, há regiões chamadas de gotículas de um tamanho crítico criados aleatoriamente com uma taxa  $\varepsilon$  por unidade de tempo por unidade de área. Estas gotículas se expandem com um velocidade aproximadamente constante, sendo  $\nu$  é a velocidade do raio de tais gotículas. Seja  $A(t) = \pi\nu^2 t^2$  a área de uma gotícula no tempo  $t$  e  $A_0$

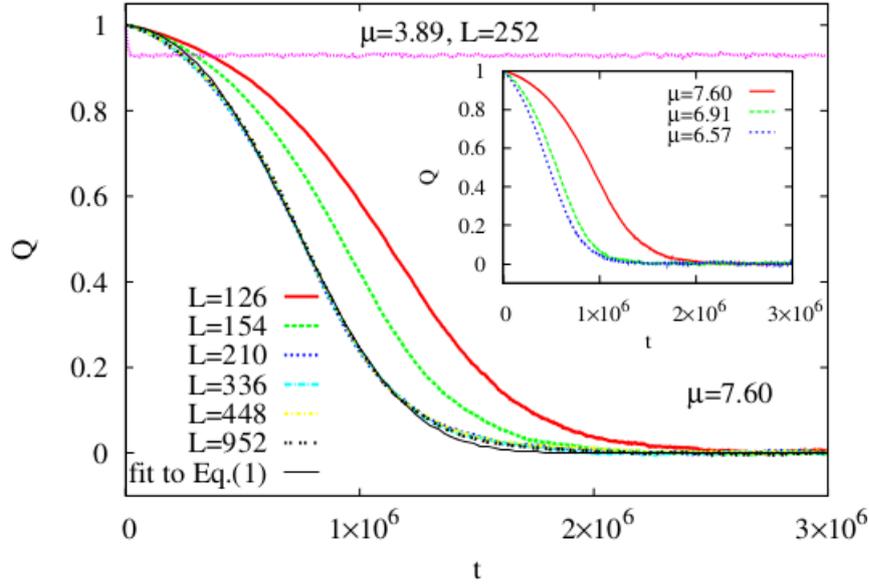


Figura 4.9: Variação do parâmetro de ordem com o tempo computacional para varios valores de  $L$ . Fonte:[11].

a área total. Entre os tempos  $t$  e  $(t + dt)$  o número total de gotículas  $dN$  que surgem é  $dN = \varepsilon A_0 dt$ . Neste mesmo intervalo de tempo a área total preenchida pelas gotículas é  $dA = A(t)dN$ . Realizando a integração:

$$dA = \pi \nu^2 t^2 \varepsilon A_0 dt \quad \rightarrow \quad A = \pi \varepsilon A_0 \nu^2 \frac{t^3}{3}$$

Seja  $\alpha(t)$  a fração da área que foi invadida pelas gotículas em expansão. Levando em conta que para um tamanho suficientemente grande estas gotículas entram em contato entre si espera-se que a fração da área chegue a um valor finito para tempos grandes. Na teoria de nucleação de Kolmogorov, a fração de volume que sofre a mudança de fase é dado pela expressão:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3}\varepsilon \nu^2 t^3\right] \quad (4.25)$$

Há uma relação entre o parâmetro de ordem e  $\alpha(t)$  que é demonstrada a seguir. O parâmetro de ordem pode ser escrito por:

$$Q(t) = \frac{|n_v(t) - n_h(t)|}{[n_v(t) + n_h(t)]} \approx \frac{N_{nem}(t)}{N(t)} \quad (4.26)$$

onde  $N(t)$  é o número total de  $k$ -meros e  $N_{nem}(t)/N(t)$  é a diferença do número de  $k$ -meros que constroem a fase nemática.  $\frac{N_{nem}(t)}{N(t)}$  é, aproximadamente, a fração de  $k$ -meros na mesma orientação. Considerado que o número total de  $k$ -meros é aproximadamente constante, sendo  $N = L^2/k$  o número máximo de bastões que se pode inserir na rede, encontra-se como resultado  $\frac{N_{nem}(t)k}{L^2}$  que é a fração da área total que está na fase nemática.  $\alpha(t)$  é a fração da área invadida por gotículas cuja fase é a isotrópica, sendo sua relação com o parâmetro de ordem dado por  $Q(t) = 1 - \alpha(t)$  que é a expressão (4.23).

O tempo  $t^*$  é chamado de tempo característico e é usado para separar o momento onde o regime isotrópico domina toda a rede, não havendo a partir daí possibilidade de crescimento da fase desordenada. Fazendo  $A(t') = L^2$  encontra-se o tempo característico dado por:

$$t^* = \frac{L}{v\pi} \quad (4.27)$$

Assumindo a existência de  $L$  tal que além deste valor a média de vida do estado isotrópico torna-se independente do tamanho da rede. Calcula-se  $L^*$  usando (4.27) em (4.23), tornado seu expoente igual a -1. Encontra-se como resultado:  $L^* \sim \left(\frac{3\pi\nu}{\varepsilon}\right)^{1/3}$

Na figura (4.9), as expressões (4.23) e (4.24) são ajustadas aos dados, obtendo resultados de  $\nu = (5.5 \pm 0.7) \times 10^5$  e  $\varepsilon = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{10}$ . O valor obtido de  $L \approx 110$  está dentro da ordem de grandeza revelado pelas simulações, apresentando o valor  $L \approx 200$ . O comportamento crítico na segunda transição é estudado usando o parâmetro de ordem  $Q$ , a susceptibilidade  $\chi$ , a compressibilidade  $\kappa$  e o coeficiente de Binder  $U$ . Definindo o parâmetro de ordem nemático como:  $m = \frac{(n_v - n_h)}{N}$ , onde  $n_v$  e  $n_h$  são as quantidades de sítios ocupados por x-meros e y-meros a respectivamente e  $N$  a quantidade total de sítios na rede. A densidade  $\rho$  é definido como a fração de sítios da rede que são ocupados por k-meros. Segue daí que as quantidades termodinâmicas de interesse são:

$$Q = \frac{\langle |m| \rangle}{\langle \rho \rangle} \quad (4.28)$$

$$\chi = \frac{L^2 \langle |m^2| \rangle}{\langle \rho \rangle^2} \quad (4.29)$$

$$\kappa = L^2 [\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2] \quad (4.30)$$

$$U = 1 - \frac{\langle |m^4| \rangle}{3 \langle |m^2| \rangle^2} \quad (4.31)$$

As simulações foram realizadas exclusivamente para  $k = 7$  e para rede quadrada de valores de  $L = 154, 210, 336, 448$  e  $952$ . Foram usados  $3 \times 10^8$  passos de Monte Carlo. Antes da realização das médias, o sistema é equilibrado com  $10^7$  passos de Monte Carlo. Em uma série de estudos com valores diferentes de  $\mu$  são calculados as quantidades anteriormente mencionadas. O comportamento singular em torno do valor crítico do potencial químico  $\mu_c$  é descrito pelo potencial químico reduzido  $\varepsilon = (\mu - \mu_c)/\mu_c$ . Pela teoria de escala de tamanho finito, as respectivas quantidades (4.28),(4.29),(4.30) e (4.31) são redefinidas por:

$$U \approx f_U(\varepsilon L^{1/\nu}) \quad (4.32)$$

$$Q \approx L^{-\beta/\nu} f_Q(\varepsilon L^{1/\nu}) \quad (4.33)$$

$$\chi \approx L^{\gamma/\nu} f_\chi(\varepsilon L^{1/\nu}) \quad (4.34)$$

$$\kappa \approx L^{\alpha/\nu} f_\kappa(\varepsilon L^{1/\nu}) \quad (4.35)$$

onde  $f_U, f_Q, f_\chi, f_\kappa$  são funções de escala.

Os dados para o coeficiente de Binder, figura (4.11a), apresentam um interceptação das curvas para  $\mu = 5.57 \pm 0.02$ , sendo o valor de  $U$  entre 0.56 a 0.59. A densidade crítica é estimada em  $\rho_{c2}^* = 0.917 \pm 0.015$ . Para diferentes tamanhos de rede, os dados de  $U$  se colapsam em uma mesma curva quando reescalados conforme (4.32), para o valor de  $\nu = 0.90 \pm 0.05$

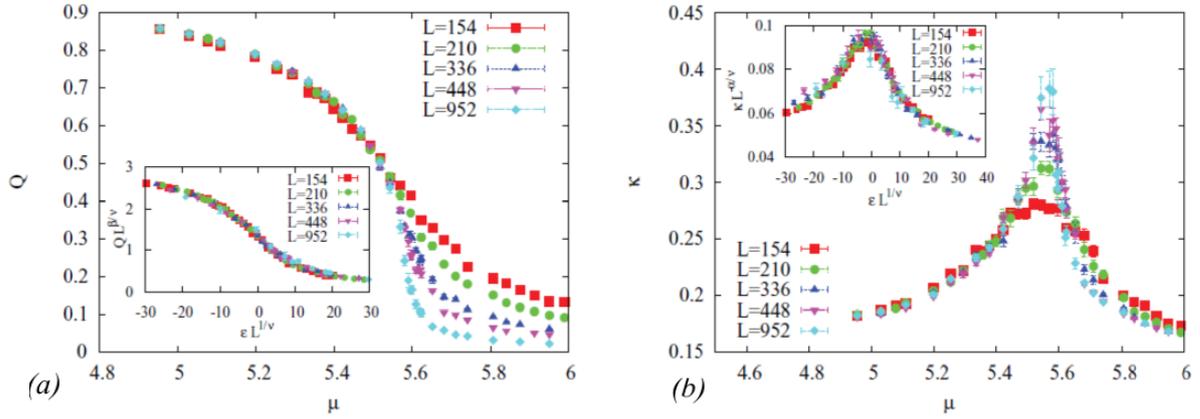


Figura 4.10: Em (a): variação do parâmetro de ordem com a atividade química para vários tamanhos de rede. No quadro interior é a apresentado a análise de escalapara o parâmetro de ordem  $Q$ . Em (b): variação da compressibilidade com a atividade química para vários tamanhos de re rede. No quadro interior, a análise de escala para a compressibilidade. Fonte:[11].

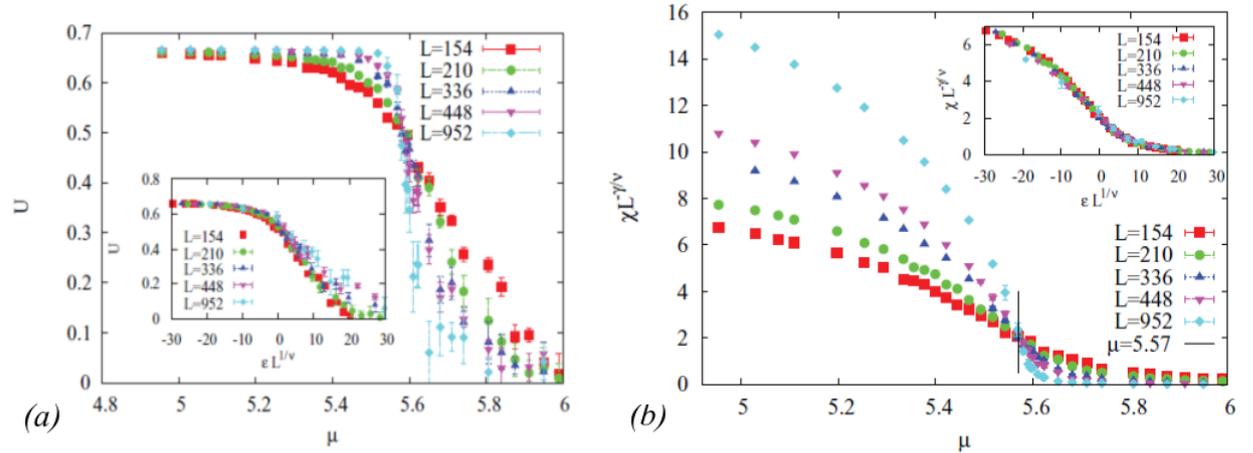


Figura 4.11: Em (a): coeficiente de Binder em função do potencial químico. No quadro interno, reescala dos dados para  $\varepsilon L^{1/\nu}$ . Fonte:[11]. Em (b): Susceptibilidade em função do potencial químico. No quadro interno, reescala de dados para  $\varepsilon L^{1/\nu}$ . Fonte:[11].

. Para altas valores de potencial químico o parâmetro de ordem vai a zero como mostra a figura (4.10a) evidenciando a fase nemática e a reescala produz o expoente crítico de  $\beta/\nu = 0.22 \pm 0.07$ . Os dados da compressibilidade e da susceptibilidade reescalados se colapsam para,  $\gamma/\nu = 1.56 \pm 0.07$  e  $\alpha/\nu = 0.22 \pm 0.07$  respectivamente.

Ainda no trabalho da referencia [11], há uma análise sobre a natureza da fase isotrópica em altas densidades. Neste regime, aparecem regiões onde se observa uma pilha de bastões paralelos entre si. Sendo 's' o tamanho da pilha ( a quantidade de bastões paralelos ) e  $D(s)$  a distribuição do numero de pilhas de tamanho s por sítios da rede, observa-se que o comportamento de  $D(s)$  é aproximadamente exponencial nas três fases do sistema figura (4.12), indicando a não existência de uma lei de potência.

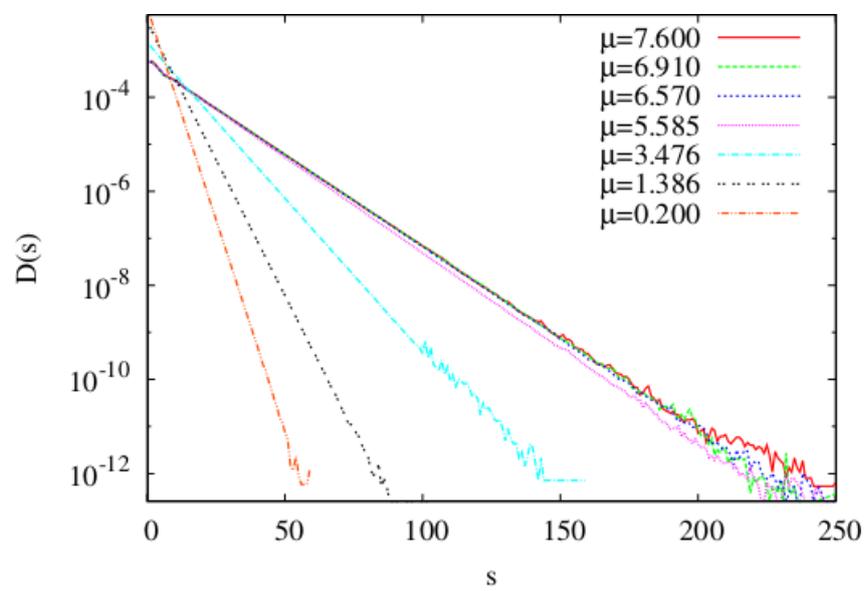


Figura 4.12: Distribuição de pilhas para  $k=7$  em rede de tamanho 280, na rede quadrada.  
Fonte:[11]

## Capítulo 5

# Modelagem computacional e número de configurações

### 5.1 Modelagem computacional

No algoritmo para k-meros em rede usando método de Monte Carlo, como usado nas referências [7][10][9][8][22], o processo da inserção é baseado em escolher aleatoriamente um sítio e preencher os k sítios consecutivos, na horizontal ou na vertical. No entanto tal escolha traz algumas desvantagens pois há a possibilidade de que algum dos k sítios esteja ocupado, levando a outra tentativa de inserção, sempre havendo na nova tentativa o risco de um ou mais dos k sítios estarem ocupado. Para uma rede bem preenchida é possível que tenha mais de k sítios vazios espalhados pela rede, levando a uma situação onde uma inserção nunca aconteça de fato, sendo inconveniente realizar a simulação desta forma. A superação do problema é trabalhar com listas. Na rede finita é possível fazer uma lista de todas as possíveis posições onde um k-mero possa ser inserido na rede. De forma semelhante, pode-se construir uma lista de todos os k-meros presentes na rede, guardando suas posições. Tais listas podem ser atualizadas quando inserido ou removido uma partícula. Desta forma, com uma lista de todas as possíveis posições onde é possível inserir um k-mero não é necessário sortear um sítio aleatoriamente na rede, basta que seja sorteado aleatoriamente uma posição na lista. Necessariamente a posição sorteada na rede estará desocupada.

O algoritmo de k-meros em rede deste trabalho usa um esquema de listas e apontadores de todas as possíveis posições que um k-mero pode tomar. A lista denominada Lkd (lista de k-meros disponíveis) é uma variável tridimensional no formato  $(2L^2 \times 2 \times 2)$ . Esta lista dispõe todas as possíveis posições na rede onde é possível inserir um k-mero sem que aconteça uma sobreposição. O primeiro índice da lista refere-se a posição do k-mero na lista, a segundo índice a posição inicial e o terceiro índice à componente da posição. Analogamente, há a lista Lko (lista de k-meros ocupados), que guarda as coordenadas das extremidades de todos os k-meros inseridos na rede. A terceira lista é Lpk (lista de posição de k-meros). A sua dimensão é  $(2L^2 \times 2L^2 \times 2)$ . Os dois primeiros índices guardam as componentes (i,j) do extremo esquerdo (caso o k-mero esteja na horizontal) e do extremo inferior (caso o k-mero esteja na vertical) de um k-mero que pode ser inserido. O terceiro índice refere-se a sua

orientação (1 para horizontal e 2 para vertical). O valor tomado por esta variável é a posição do k-mero na lista Lkd.

$$\text{posição inicial: } \begin{cases} Lkd(p, 1, 1) = i_0 \\ Lkd(p, 1, 2) = j_0 \end{cases} \quad \text{posição final: } \begin{cases} Lkd(p, 2, 1) = i_f \\ Lkd(p, 2, 2) = j_f \end{cases}$$

$$\begin{cases} Lpk(i, j, 1) = h \\ Lpk(i, j, 2) = v \end{cases}$$

onde  $h/v$  representa a posição do k-mero na lista Lkd cuja extremidade é  $(i, j)$ , sendo sua orientação horizontal/vertical.

Mantendo este esquema, a inserção ou remoção de um k-mero na rede exige a atualização de todas as listas. Das listas Lko e Lkd sabe-se a quantidade de k-meros presentes na rede ( $N$ ) e a quantidade de posições tal que podemos inserir um k-mero ( $Nkd$ : número de k-meros disponíveis). A dinâmica ocorre da seguinte forma: para o sistema com  $N$  partículas na rede e  $Nkd$  posições disponíveis onde se pode inserir um k-mero, há a probabilidade  $P_{ins}(N, Nkd)$  de inserção, nunca sendo maior que  $1/2$ . Entre  $P_{ins}(N, Nkd)$  e  $1/2$  o sistema é inalterado, contando no histograma a ocorrência do sistema com as  $N$  partículas. A possibilidade de remoção de um k-mero é  $1/2$  (caso o número aleatório sorteado for maior que  $1/2$ ), no entanto a remoção em si ocorre com uma probabilidade  $P_{rem}(N, Nkd')$ . Ou seja, o sorteio de um número aleatório maior que  $1/2$  leva a uma tentativa de remoção. Neste processo um k-mero presente na rede é escolhido ao acaso e contado quantas posições são desbloqueadas caso a remoção fosse efetuada. No sistema inteiro, as posições disponíveis é dado por  $Nkd'$ . A remoção é então realizada com probabilidade  $P_{rem}(N, Nkd')$ . Defini-se por  $\Omega(N)$  o número de configurações. A inserção de um k-mero depende de  $N$  e  $Nkd$  obedecendo a seguinte relação:

$$P_{ins}(N, Nkd) = \frac{Nkd}{2f(N, Nkd)}, \text{ onde } f(N, Nkd) = Nkd + (N + 1) \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)}$$

De forma semelhante, a remoção de um k-mero na rede ocorre caso a probabilidade de aceitação de uma remoção é dado por:

$$P_{rem}(N + 1, Nkd) = \frac{(N+1)}{f(N, Nkd')} \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)}$$

Sendo a termodinâmica associada a de equilíbrio, as probabilidades devem obedecer princípio do balanço detalhado.

Considere um ensemble cujo microestados são dados pela variável  $m$  e a distribuição de probabilidade para este estado ser  $P(m, t)$  do estado  $m$  no tempo  $t$ . A evolução de  $P(m, t)$  é dado por[25]:

$$\frac{d}{dt}P(m, t) = P(m', t'|m, t)P(m', t') - P(m, t'|m', t)P(m', t), t < t' \quad (5.1)$$

Seja  $P(m, t'|m', t)$  a probabilidade de transição de  $m$  em  $t'$  para  $m'$  em  $t$ . Se  $P(m, t)$  é independente do tempo tem-se que  $\frac{dP(m, t)}{dt} = 0$  sendo agora  $P(m, t) \rightarrow P(m)$ .

Reescrevendo (5.1) com estas condições tem-se:

$$P(m'|m)P(m') - P(m|m')P(m) = 0$$

A expressão anterior garante a reversibilidade microscópico. Deste ponto de vista, um processo de  $m$  para  $m'$  é tão provável quanto de  $m'$  para  $m$  [25]. Macroscopicamente, o sistema se apresenta em um estado de equilíbrio. Pode-se reescrever a expressão anterior na seguinte forma:

$$\frac{P(m'|m)}{P(m|m')} = \frac{P(m)}{P(m')} \quad (5.2)$$

Interpretando (5.2), o estado  $m$  é tão mais provável de ocorrer quanto maior for as transições de  $m'$  para  $m$  e menor as transições de  $m$  para  $m'$ . Como proposto pela amostragem entropica,  $P(m) \propto \frac{1}{\Omega(m)}$ . Usando (5.2):

$$\frac{P(m'|m)}{P(m|m')} \propto \frac{\Omega(m')}{\Omega(m)}$$

Seja  $m$  uma configuração com  $N$   $k$ -meros na rede e  $Nkd$  posições disponíveis.  $m'$  é a configuração com  $(N + 1)$   $k$ -meros. A probabilidade de transição  $P(m' \rightarrow m)$  é aquela onde se remove um  $k$ -mero da rede. Para que isso ocorra na simulação é necessário primeiro que exista a possibilidade de remoção, (com chance  $1/2$  de ocorrer) e depois de avaliada virtualmente a remoção, a mesma tem probabilidade  $P_{em}(N + 1, Nkd)$  de ocorrer. Ou seja,  $P(m'|m) = \frac{1}{2}P_{rem}(N + 1, Nkd)$ . A probabilidade de transição  $P(m|m')$  é dado pela probabilidade de inserção  $P_{ins}(N, Nkd)$ .

$$\frac{P(m'|m)}{P(m|m')} \frac{P_{rem}(N+1, Nkd)}{P_{ins}(N, Nkd)} = \frac{1}{2} \frac{(N+1)}{f(N, Nkd')} \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)} \frac{2f(N, Nkd)}{Nkd} = \frac{(N+1)}{Nkd} \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)}$$

$$\frac{P(m'|m)}{P(m|m')} \propto \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)}$$

O fator  $(N + 1)/Nkd$  é analisado a partir das probabilidades. Em um sistema com poucos  $k$ -meros  $Nkd$  é grande (portanto,  $N$  menor) sendo a chance do estado  $m$  passar para  $m'$  maior. Em um sistema com muitos partículas,  $N$  é grande, ou seja e a quantidade de posições disponíveis  $Nkd$  para se inserir é baixa, sendo mais provável uma remoção.

## 5.2 Contagem do número de configurações no modelo de $k$ -meros em rede

A rotina de  $k$ -meros é composta de 3 partes diferentes. O programa principal, a subrotina de inserção de um  $k$ -mero (INS) e a subrotina de remoção de  $k$ -mero (REM). No programa principal acontece o sorteio do numero aleatório, as atualizações do histograma (Hist), da tabela  $f(i,j)$ , usada para o cálculo das probabilidades de inserção e remoção ( $P_{ins}, P_{rem}$ ).

Há quatro estruturas de repetição (loops). O mais externo é a interação (índice  $t4$ ). A estrutura de repetição interna (índice  $t1$ ) é referente a escolha de uma configuração inicial. O loop mais interno é a atualização de Monte Carlo, consistindo de  $10^6$  a  $10^7$ . O loop interno ao loop da atualização é o passo de monte Carlo, onde  $L^2$  eventos são realizados, isto é, neste loop ocorre  $L^2$  sorteios de números pseudoaleatórios, que serão comparados a probabilidade de inserção  $P_{ins}(N, Nkd)$  para  $N$   $k$ -meros na rede com  $Nkd$  posições disponíveis

para inserir um k-mero, ou  $Nkd$  k-meros disponíveis. No passo de Monte Carlo há uma estrutura condicional que encaminha o programa para a sub-rotina INS ou para a sub-rotina REM ou em nenhum dos dois, mantendo a configuração como está, sem inserir ou tentar remover um k-mero. Inicialmente é sorteado um numero pseudo-aleatório ( $x$ ) no intervalo (0,1). Este número é comparado ao valor da probabilidade de inserção  $P_{ins}(N, Nkd)$ . Se  $x$  for menor que  $P_{ins}(N, Nkd)$  é chamado a sub-rotina INS. A probabilidade de inserção  $P_{ins}(N, Nkd)$  nunca é maior que  $1/2$ . Se  $x$  for maior que  $P_{ins}(N, Nkd)$  mas menor que  $1/2$  então a configuração para esta rodada permanece inalterada. Se  $x$  for maior que  $1/2$  o programa chama a sub-rotina REM. Após ter passado por esta estrutura condicional, acontece a atualização do histograma  $Hist(N')$ , com o  $N'$  sendo novo numero de partículas. Ou seja  $N' = (N + 1)$  se acontece a inserção,  $N' = N$  se  $P_{ins}(N, Nkd) < x < 1/2$  ou entrou em REM mas a nova configuração não foi aceita (para  $x > 1/2$ ),  $N' = (N - 1)$  se  $x > 1/2$  e a nova configuração foi aceita. Trabalhando com um esquema de listas de todos as possíveis posições que um bastão pode tomar, conforme definido na seção anterior, ao se inserir um k-mero na rede temos de remover da lista  $Lkd$  aquelas posições tal que se sobrepõem ao k-mero que foi inserido. Estas posições a ser removidas estão de alguma forma na área de exclusão do primeiro. Reconhecer as posições que devem ser bloqueados significa saber sua localização na lista de k-meros disponíveis. Isto é feito usando a lista  $Lpk$  e a representação pela extremidade. Nesta representação, a posição de um k-mero é definido por um par ordenado (i,j) e uma orientação, sendo o par ordenado sua extremidade esquerda caso sua orientação for horizontal ou a extremidade de baixo caso sua orientação for vertical. A figura (5.1) apresenta a região de exclusão de duas formas diferentes: em (a), a área de exclusão, onde o centro de massa do segundo bastão não pode penetrar. Em (b) a região de exclusão é o corresponde da área de exclusão em (a) na forma como o modelo computacional exige. Esta região não é a área física em si mas um conjunto de sítios que são as extremidades dos k-meros que devem ser removido da lista  $Lkd$ , em uma determinada orientação. Os sítios ocupados do k-mero inserido pertencem também a esta região. O objetivo da análise a seguir é fazer a contagem exata do número de configurações quando se tem 0, 1, 2 e 3 k-meros inseridos na rede. O resultado da contagem será um parâmetro para verificar os resultados da simulação. Para zero k-meros inseridos na rede temos somente uma configuração, onde todos os sítios estão vazios ou seja:  $\Omega_k(0) = 1$ .

Na deposição de um k-mero na rede de tamanho  $L$ , há  $2L^2$  formas de escolher em qual posição colocar o bastão.  $L^2$  sítios para ser uma extremidade do bastão, e duas possibilidades de orientação: horizontal ou vertical. Portanto,  $\Omega_k(1) = 2L^2$ .

Fazendo a contagem de  $\Omega_k(2)$ , para a inserção do primeiro k-mero, tem-se  $2L^2$  possíveis lugares na rede onde é possível inseri-lo. Assim que é inserido o primeiro k-mero, ocorre a exclusão de  $\Delta = (k^2 + 2k - 1)$  posições. Para a inserção do segundo k-mero tem-se  $[2L^2 - (k^2 + 2k - 1)]$  possíveis posições na rede onde é possível colocá-lo. Não importando a ordem em que o foi depositado cada um, para dois k-meros o número de configurações é  $\Omega_k(2) = \frac{2L^2[2L^2 - (k^2 + 2k - 1)]}{2!}$ .

A contagem de  $\Omega_k(3)$  requer cuidados. A presença do primeiro k-mero inserido elimina um conjunto de posições ao seu redor como dito antes. O segundo k-mero inserido na rede

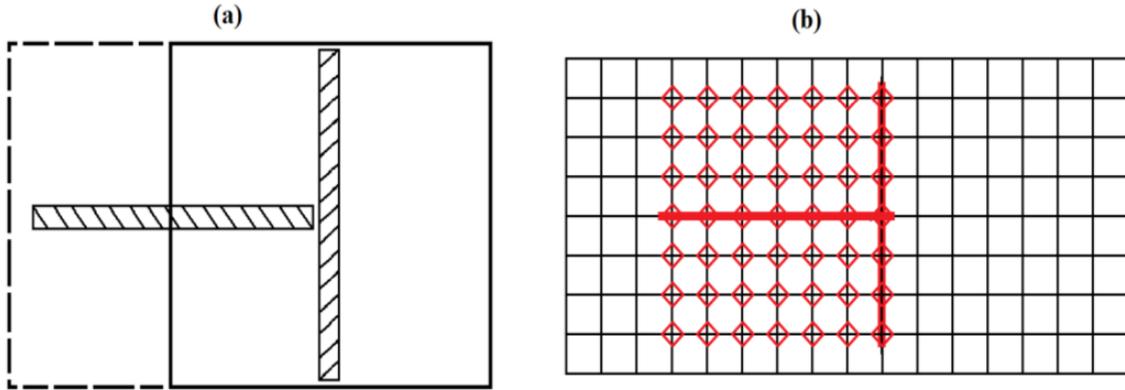


Figura 5.1: Área de exclusão de um bastão. Em (a), a área física. Em (b), os sítios que devem ser excluídos no modelo computacional.

pode ocupar uma posição tal que o conjunto de posições excluídas por ele se sobreponha de alguma forma a região de exclusão do primeiro. Considerando as situações distintas que podem ocorrer, de forma geral tem-se que:

- a) o segundo k-mero é depositado em uma posição tal que a área de exclusão deste não se sobrepõe com a área excluída do primeiro k-mero depositado.
- b) o segundo k-mero é depositado em uma posição tal que a área que este exclui se sobrepõe com a área excluída do primeiro k-mero depositado.

A partir das possibilidades enumeradas acima, a contagem é feita separadamente para cada caso. Considere o caso onde os k-meros tem região de exclusão sobrepostas. Os k-meros são paralelos ou perpendiculares entre si.

1) k-meros paralelos

A figura (5.2) ilustra as possíveis situações de sobreposição de área de exclusão para dois k-meros paralelos entre si. Suponha estes dois k-meros estejam o mais próximo possível. Deslocando o k-mero da esquerda gradualmente, em cada graduação calcula-se a área sobreposta, ate o limite onde há o mínimo de sobreposição. Sendo o k-mero de tamanho 'k', o número de configurações para o caso de k-meros paralelos e com extremos coincidindo na mesma linha (ou coluna dependendo da orientação) é  $2(k - 1)$  (coluna 1 da figura(5.2)).O fator multiplicativo de 2 aparece devido a simetria que gera configurações diferentes para este caso. Girado o plano em  $\pi/2$  obtemos uma nova configuração, ou seja os k-meros estão na horizontal ou na vertical. Para a coluna (1) a quantidade total de posições excluídas que se sobrepõem é  $2 \sum_{i=1}^{(k-1)} (ik)$  levando em conta a simetria.

Para k-meros paralelos com extremidades não coincidindo na mesma linha/coluna o número de configurações é  $4(k - 1)(k - 1)$  . O fator multiplicativo 4 é devido a duas simetrias: uma de espelhamento e outra de rotação . Aplicar uma operação de simetria de espelhamento em uma configuração deste tipo obtemos uma configuração diferente. Da coluna (2) a (k) a quantidade total de posições que se sobrepõem são diferentes. Na coluna (2) é  $(k - 1) \sum_{i=1}^{(k-1)} (i)$ , na coluna (3) é  $(k - 2) \sum_{i=1}^{(k-1)} (i)$  e na coluna (k-1) é  $\sum_{i=1}^{(k-1)} (i)$ . Generalizando,

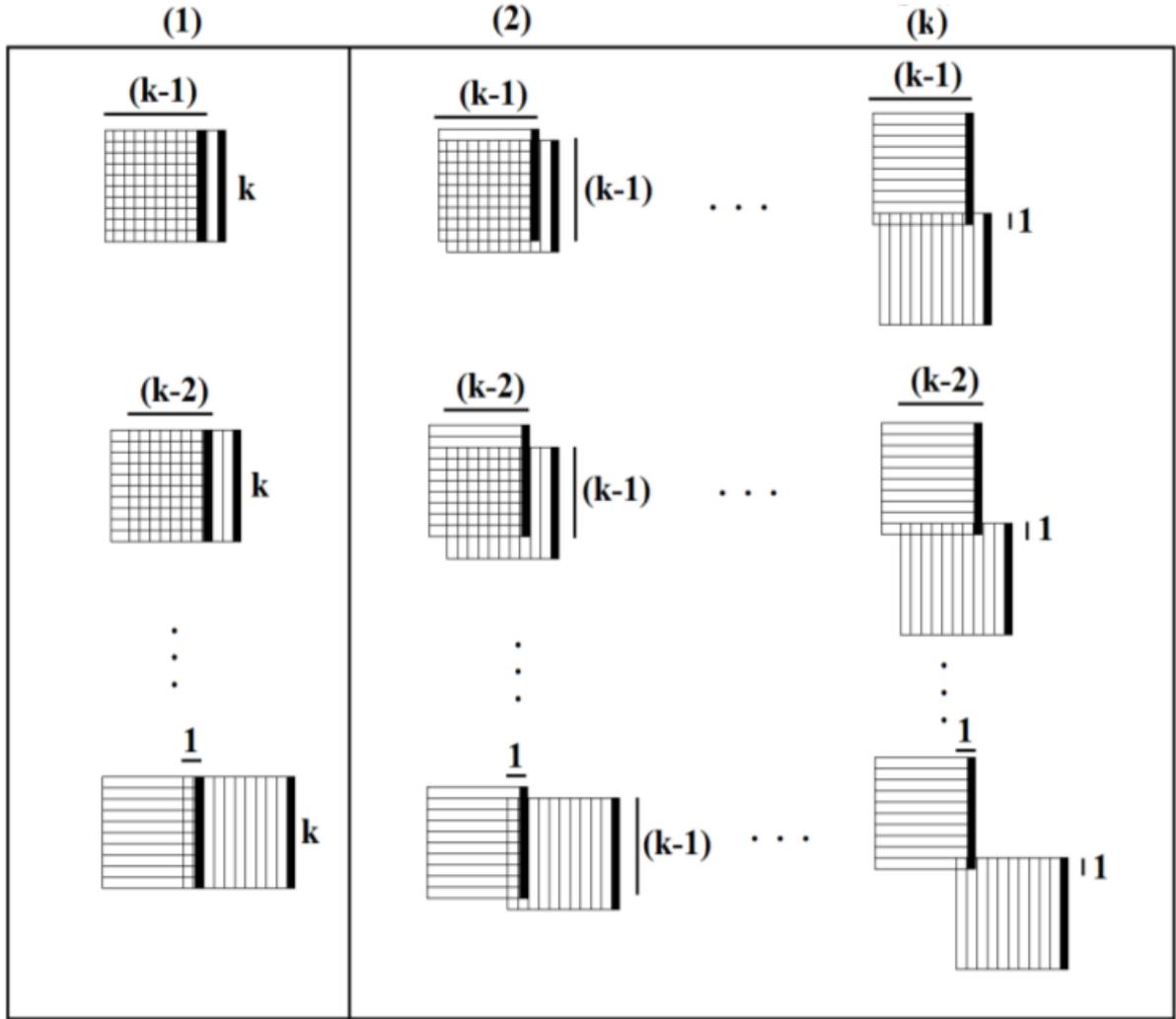


Figura 5.2: Diagrama com a separação gradual de dois k-meros paralelos. Na coluna (1), as extremidades coincidem na mesma linha. Nas colunas seguintes, a extremidade do k-mero a esquerda é deslocado de uma unidade da coluna anterior.

para a coluna 'j', a quantidade total de posições que se sobrepõem é:

$$(k - j + 1) \sum_{i=1}^{(k-1)} (i) \tag{5.3}$$

Fazendo uma soma para todas as colunas a partir de  $j=2$  até  $j=(k-1)$ :  $\sum_{j=2}^{(k-1)} \left( (k - j + 1) \sum_{i=1}^{(k-1)} (i) \right)$ , o número total de posições que se sobrepõem para este caso. Por último, há a possibilidade de k-meros orientados na mesma linha, como ilustra a figura (5.3).

Para este caso, há  $2(k - 1)$  configurações e  $2 \sum_{i=1}^{(k-1)} (i)$  posições sobrepostas. O fator de simetria é 2. Apenas rotações de  $\pi/2$  geram configurações diferentes. Organizando os resultados para este caso tem-se:

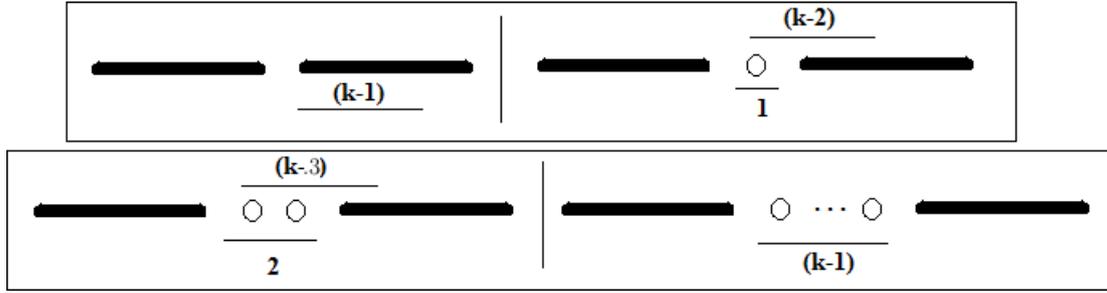


Figura 5.3: k-meros paralelos na mesma linha.

k-meros alinhados: coluna 1, figura	$2(k - 1)$ configurações;
	$2 \sum_{i=1}^{(k-1)} (ik)$ posições sobrepostas;
k-meros na mesma linha: figura	$2(k - 1)$ configurações;
	$2 \sum_{i=1}^{(k-1)} (i)$ posições sobrepostas;
k-meros desalinhados: colunas 2 à (k-1), figura	$4(k - 1)(k - 1)$ configurações;
	$(k - j + 1) \sum_{i=1}^{(k-1)} (ik)$ posições sobrepostas (para coluna j);

2) k-meros perpendiculares

Neste caso, rotações de  $\pi/2$  ou de  $\pi$  sempre geram configurações diferentes. Para todas as configurações analisadas a seguir temos um fator multiplicativo de 4.

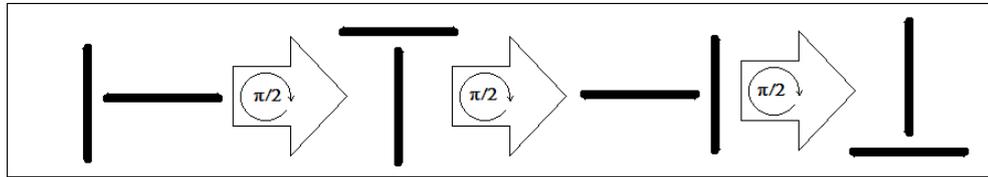


Figura 5.4: Diferentes configurações obtidas por rotação para dois k-meros perpendiculares.

Como ilustra a figura (5.5) e de forma análoga apresentada para o caso (a), imaginamos dois k-meros o mais próximo possível. Desloca-se um do outro gradualmente, contando em cada configuração quantas posições bloqueadas se sobrepõe. Sendo qual for a altura do k-mero na horizontal, a quantidade de posições que ele bloqueia é sempre igual, desde que seu extremo esquerdo esteja na mesma coluna, conforme ilustração (5.5). Simplificando a análise, a contagem é feita apenas uma vez.

Na figura (5.5), há  $(k - 1)$  configurações para um k-mero em uma altura fixa. No total há  $k(k - 1)$  configurações e  $4k(k - 1)$  configurações para k-mero perpendiculares entre si, levando em conta a simetria envolvida. A contagem do número de posições sobrepostas é  $\sum_{i=1}^{(k-1)} (i)$  para o conjunto de configurações de um k-mero em uma altura fixa. Para todas as alturas, levando em conta a simetria, a quantidade total de posições sobrepostas de todas as configurações é  $4k \sum_{i=1}^{(k-1)} (i)$ . A quantidade total de configurações onde ocorre sobreposição de posições é dado pela soma de  $2(k - 1) + 2(k - 1) + 4(k - 1)(k - 1) + 4k(k - 1) = 8k(k - 1)$ .

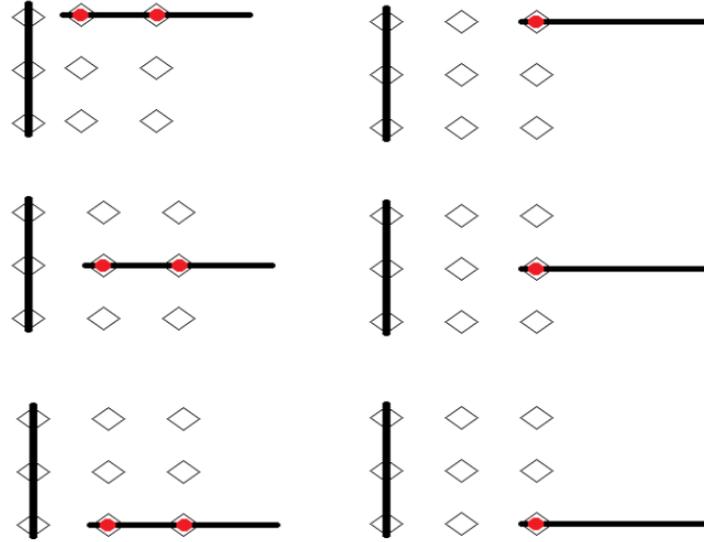


Figura 5.5: Contagem de sítios (em vermelho), para dois k-meros perpendiculares entre si. Independente da altura onde se encontra o k-mero na horizontal, a quantidade de sítios contados novamente é a mesma.

Defini-se  $\alpha \equiv 8k(k-1)$ . A contagem do número de configurações para três k-meros na rede é:

$$\Omega_k(3) = \frac{2L^2}{3!} [caso(a) + caso(b)] \quad (5.4)$$

$$\Omega_k(3) = \frac{2L^2}{3!} \left( (2L^2 - 2\Delta)(2L^2 - \Delta - \alpha) + \sum_i b_i [2L^2 - (2\Delta - a_i)] \right) \quad (5.5)$$

Para o caso (a), o primeiro k-mero inserido elimina  $\Delta$  posições. A quantidade de configurações tal que cada k-mero inserido elimine  $\Delta$  posições é  $(2L^2 - \Delta - \alpha)$ . No segundo termo entre colchetes,  $b_i$  é a quantidade de configurações com dois k-meros que bloqueiam  $(2\Delta - a_i)$  posições, sendo  $a_i$  a quantidade de posições bloqueadas por dois k-meros que se sobrepõem. Da definição de  $b_i$  tem-se:

$$\sum_i b_i = \alpha \quad (5.6)$$

$$\Omega_k(3) = \frac{L^2}{3} \left[ 4L^4 - 6\Delta L^2 + 2\Delta^2 + \sum_i (a_i b_i) \right] \quad (5.7)$$

O termo  $\sum_i (a_i b_i)$  representa a soma de todas as posições sobrepostas que se repetem, levando em conta o fator de simetria para cada caso analisado anteriormente. A soma  $\binom{k-1}{\sum_{i=1}^{k-1} (i)}$  aparece duas vezes para o caso de k-meros paralelos, quatro vezes para o caso de k-meros paralelos desalinhados e mais  $4k$  vezes para o caso de k-meros perpendiculares. As somas de  $\left( 2 \sum_{i=1}^{k-1} (i) \right)$  a  $\left( (k-1) \sum_{i=1}^{k-1} (i) \right)$  aparecem 4 vezes para o caso de k-meros paralelos desalinhados e a soma  $\left( k \sum_{i=1}^{k-1} (i) \right)$  aparece apenas duas vezes, para o caso k-meros paralelos alinhados. Realizando a soma dos :

$$\begin{aligned}
& (6 + 4k) \sum_i (i) + 4 \left( \sum_i (2i) + \sum_i (3i) + \dots + \sum_i [(k-1)i] \right) + 2 \sum_i (ki) = \\
& (6 + 4k) \sum_i (i) + 4 \left( 2 \sum_i (i) + 3 \sum_i (i) + \dots + (k-1) \sum_i (i) \right) + 2k \sum_i (i) = \\
& \frac{(6+4k)(k-1)k}{2} + 4 \frac{(k+1)(k-1)k(k-2)}{2} + 2 \frac{k^2(k-1)}{2} = \\
& \frac{\alpha}{16} (6 + 4k) + 2 \frac{\alpha}{16} (k+1)(k-2) + 2k \frac{\alpha}{16} = \\
& \frac{\alpha}{8} (\Delta + 2)
\end{aligned}$$

A expressão (5.7) torna-se:

$$\Omega_k(3) = \frac{L^2}{3} \left[ 4L^4 - 6\Delta L^2 + \left( 2\Delta^2 + \frac{\alpha}{8} (\Delta + 2) \right) \right] \quad (5.8)$$

resultados encontrados para a contagem do número de configurações

$$\begin{array}{c}
\Omega_k(0) = 1 \\
\Omega_k(1) = 2L^2 \\
\Omega_k(2) = \frac{2L^2[2L^2 - \Delta]}{2!} \\
\Omega_k(3) = \frac{L^2}{3} \left[ 4L^4 - 6\Delta L^2 + \left( 2\Delta^2 + \frac{\alpha}{8} (\Delta + 2) \right) \right]
\end{array}$$

Onde  $\alpha = 8k(k-1)$  e  $\Delta = (k^2 + 2k - 1)$ .

### 5.3 Número de configurações e regime isotrópico para altas densidades

Nas simulações de k-meros em rede, espera-se que em altas densidades ocorra uma mudança da fase nemática para a fase isotrópica conforme relatos das referências [7][10][9][8][22] e na confirmação na referência[11]. Para tanto, o número de configurações para o estado isotrópico deve ser muito menor que o número de configurações para o estado nemático, pois assim a ocorrência das configurações desordenadas em altas densidades é bem maior que as configurações ordenadas, levando o sistema a se apresentar como isotrópico na maioria das vezes. No entanto a dependência do número de configurações, para qualquer estado, pode ser relevante quando o tamanho da rede L é muito baixo, sendo crucial na observação da fase isotrópica em altas densidades.

Trabalhando com L sendo múltiplo inteiro de k, procura-se fazer uma estimativa do tamanho da rede tal que evidencie a observação de uma transição de fase do regime nemático para o isotrópico. Tal cálculo é realizado fazendo a contagem do número de configurações para a densidade igual a um, para o regime nemático e para o regime isotrópico, este ultimo especialmente no caso onde a rede é dividida em domínios onde as partículas se orientam na mesma direção. No regime nemático, estamos supondo que todas as partículas estejam orientadas no mesma direção. Tomando a rede dividida em linhas, tratando-as cada uma independente das outras, em cada uma delas deve-se preenchê-las com as partículas tal que

ocupem todos os sítios. Em uma linha há  $k$  possibilidades de arranjar  $m$  partículas. Para a rede completa tem-se a quantidade de  $k^L$ , configurações, com  $L = mk$  e  $m$  inteiro.

Para o caso desordenado é analisado o caso onde a rede é subdividida em regiões de  $k \times k$  sítios cujas partículas se orientam na mesma direção dentro de uma região. A quantidade de regiões para a rede de tamanho  $L = mk$  é:  $\frac{L^2}{k^2} = \frac{m^2 k^2}{k^2} = m^2$ . Para uma região em particular há duas possibilidades de orientação. Ou seja,  $2^{m^2}$  possibilidades de arranjar a rede completamente. Devido a periodicidade da rede há  $k^2$  possíveis posições para se escolher um referencial da rede tal que defina uma configuração diferente.

Supõe-se que a rede a partir de um determinado tamanho apresente a fase isotrópica para altas densidades. Seja  $m^*$  um valor tal que se observa a mesma quantidade de configurações tanto para a fase isotrópica quanto nemática para densidade igual a um.

$$\Omega_{ord.} = k^{mk}; \Omega_{des.} = k^2 2^{m^2}$$

Da condição estabelecida  $\Omega_{des.} = \Omega_{ord.}$ , resultando em:

$$k^{mk} = k^2 2^{m^2}$$

$$(mk - 2) \ln k = m^2 \ln 2$$

$$m^2 \ln 2 - mk \ln k + 2 \ln k = 0$$

A equação de segundo grau resolvida para  $m$  tem como resultado:

$$m_{\pm} = \frac{k \ln k}{2 \ln 2} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{8 \ln 2}{k^2 \ln^2 k}} \right] \quad (5.9)$$

A escolha da solução é feita tomando em conta que a transição acontece apenas para  $k \geq 7$  e  $m$  devendo ser inteiro. Para  $k = 7$  os valores encontrados são:  $m_+ \approx 19$  e  $m_- \approx 0$ . Para  $k = 8$  encontra-se:  $m_+ \approx 24$  e  $m_- \approx 0$ . Os testes com estes valores indicam a solução que faz sentido é  $m_+$ . O gráfico em (5.6) mostra o valor de  $m_+$  em função do parâmetro  $k$ , para  $k$  a partir de sete.

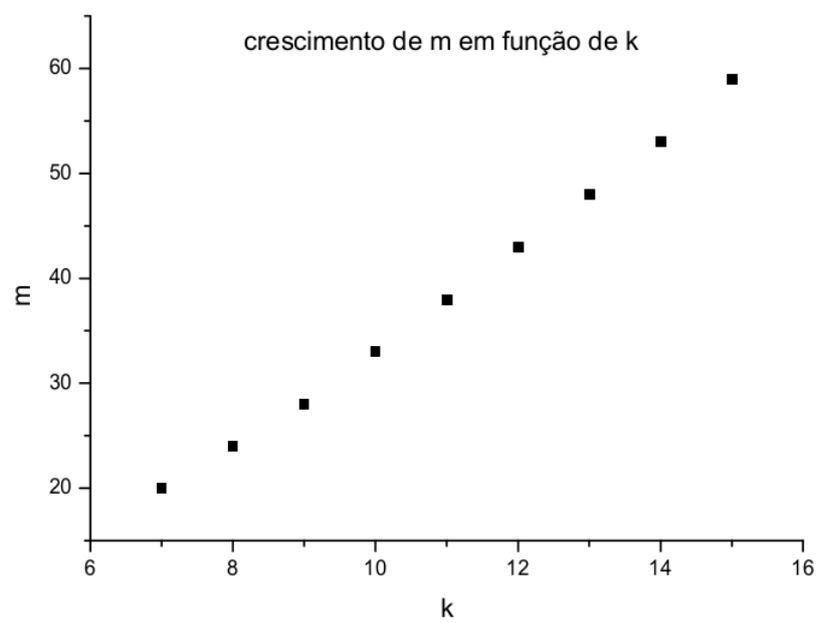


Figura 5.6: Crescimento de 'm' em função do tamanho do k-mero 'k'.

## Capítulo 6

# Simulações numéricas e resultados

### 6.1 Apresentação dos resultados

Para o algoritmo de k-meros, foram rodadas as rotinas para os valores de  $k=2,3,4,5,6,7,8,9,10,11$  e 12. O procedimento adotado começa realizando as simulações a partir da rede de menor tamanho, ou seja  $L = 2k$  e aumentando o valor de  $L$  sistematicamente. Uma interpolação linear do resultado da rede menor para a rede maior é usada como um chute inicial do número de configurações para a rede de tamanho maior.

Seja  $\rho = \frac{N}{L^2/k}$  a densidade de sítios ocupados para o sistema com  $N$  k-meros presentes na rede. A densidade de entropia em função da densidade de sítios ocupados é  $s(\rho) = \frac{\ln\Omega(\rho, L)}{L^2}$ . Tanto a entropia quanto o tamanho  $L$  são grandezas extensivas, sendo a razão entre elas uma grandeza intensiva. Supondo que a densidade de entropia é independente do tamanho, como sendo uma consequência do limite termodinâmico, para a rede de tamanho  $L'$ , com  $L' > L$  tem-se que:

$$\frac{\ln[\Omega'(\rho, L')]}{L'^2} \approx \frac{\ln[\Omega(\rho, L)]}{L^2} \longrightarrow \ln[\Omega'(\rho, L')] \approx \left(\frac{L'}{L}\right)^2 \ln[\Omega(\rho, L)] \quad (6.1)$$

Com base no resultado (4.1), é realizado uma interpolação dos dados de  $\ln[\Omega(\rho, L)]$  para  $\ln[\Omega'(\rho, L')]$  incluindo uma correção por um fator multiplicativo de  $\left(\frac{L'}{L}\right)^2$ .

Para dímeros, as simulações realizadas inicia-se para rede de tamanho  $L=4$ , e partindo para sistemas de tamanhos gradativamente maiores, de 8 a 22, variando o tamanho de  $L$  de 2 em 2.

A tabela a seguir apresenta as simulações realizadas com os diversos tamanhos de rede e de k-meros a partir de  $k = 3$ . A coluna da esquerda apresenta o valor de  $n$ , relacionado ao tamanho da rede  $L = nk$ , com  $n$  inteiro.

n	k=3	k=4	k=5	k=6	k=7	k=8	k=9	k=10	k=11	k=12
2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3	x	x	x	x	x		x	x	x	x
4	x	x	x			x	x		x	
5			x							
6	x	x					x			
7	x									

Conforme a condição apresenta no artigo de Dickman [19], foram usadas uma variedade de configurações iniciais diferentes, sendo elas: rede totalmente vazia, rede totalmente cheia com k-meros alinhados na vertical, totalmente cheia com k-meros alinhados na horizontal, rede meio cheia com k-meros em orientações aleatórias, rede meio cheia com k-meros alinhados na vertical em forma estriada, rede totalmente cheia com domínios aleatórios, sendo os domínios de dimensão  $k \times k$  e preenchido por k-meros na mesma orientação. A dinâmica usada é a de inserção e remoção, conforme explicado no início da seção 5.1. Tanto nas simulações de dímeros quanto na de k-meros, os resultados obtidos para a rede de tamanho L são usados para a estimativa do chute inicial para realizar a simulação no próximo tamanho da rede L'. Esta estimativa é realizada por meio de uma interpolação dos dados.

A qualidade do ajuste é verificado usando as expressões para o número de configurações demonstrada em (5.2). A razão entre os dados numéricos são comparados com o resultado analítico. Para cada valor de k, as tabelas a seguir apresentam o resultado para a razão  $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$  calculado analiticamente e os dados da simulação para cada valor de L/k .

k=2

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	1.831	1.72224±0.000006
4	3.639	3.64608±0.00026
5	4.1276	4.12300±0.00018
6	4.5147	4.54896±0.00022
7	4.8364	4.81768±0.00021
8	5.11205	5.12512±0.00013
9	5.3534	5.33952±0.00027
10	5.56837	5.57600±0.000086
11	5.76207	5.7596±0.00014

k=3

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	2.7225	2.7252±0.0002
3	3.8040	3.7989±0.0001
4	4.4634	4.4870±0.0001
6	5.3314	5.3252±0.0001
7	5.6514	5.6796±0.0002

k=4

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	3.34235	3.3422±0.0002
3	4.3950	4.4078±0.0002
4	5.04689	5.03349±0.0001
6	5.91013	5.94432±0.0002

k=5

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	3.8165	3.8066±0.0001
3	4.8513	4.8375±0.0001
4	5.4985	5.5108±0.0001
5	5.9768	5.9813±0.0002

k=6

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	4.2002	4.2127±0.0001
3	5.2230	5.2288±0.0004
4	5.8667	5.8809±0.0001

k=7

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	4.5223	4.5262±0.0001
3	5.5364	5.54780±0.0005

k=8

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	4.7998	4.7974±0.0028
4	6.4469	6.46144±0.00005

k=9

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	5.0436	5.0576±0.0001
3	6.0460	6.05799±0.00006
4	6.6841	6.7002±0.0001

k=10

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	5.261	5.2800±0.0002
3	6.259	6.2730 ±0.0002

k=11

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	5.4570	5.4644±0.000084
3	6.4519	6.4469±0.000094
4	7.0879	7.10512±0.000082

k=12

L/k	Razão analítica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$	Razão numérica $\ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$
2	5.0436	$5.0576 \pm 0.00002$
3	6.6277	$6.63552 \pm 0.0001$

A seguir é apresentado algumas das curvas de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \rho$  obtidas para certos valores de k.

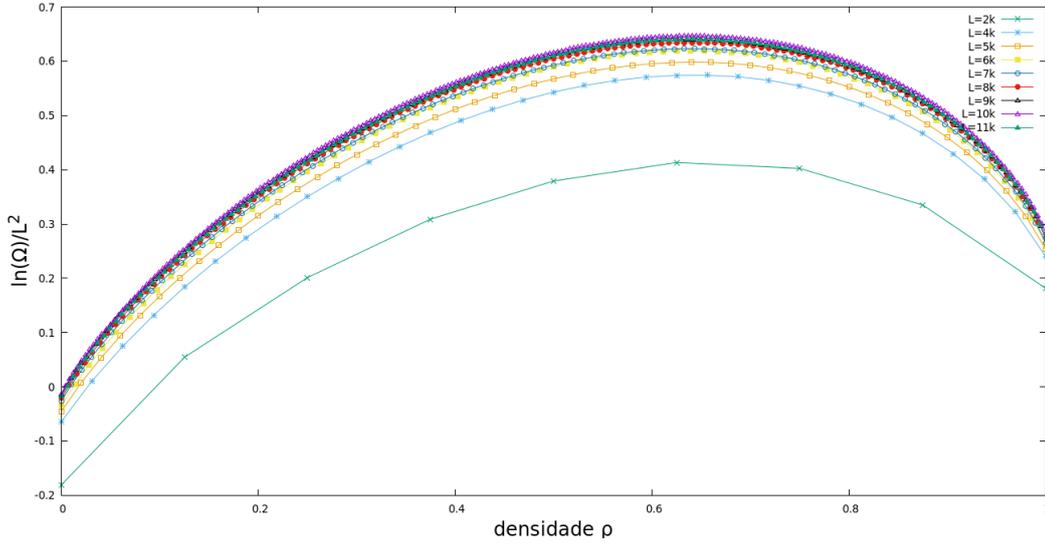


Figura 6.1: Curva de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \rho$  para  $k = 2$ .

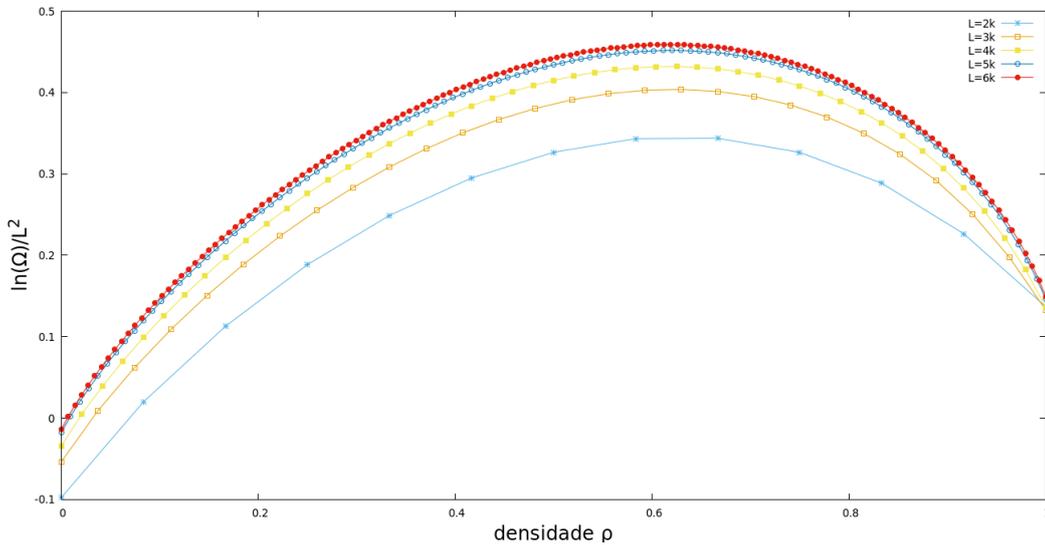


Figura 6.2: Curva de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \rho$  para  $k = 3$ .

Para k=2, observa-se que a diferença entre os dois primeiros dados são consideravelmente maiores que as seguintes. Há pequenas regiões na curva de perfil parabólico, separados por um ponto que une estas regiões, acontecendo oito vezes no total, sendo o comprimento de tais regiões o mesmo. Uma possível explicação para isso seria a interpolação dos primeiros dados. Para a rede de menor tamanho (L=4) há oito dados (coincidindo com a quantidade

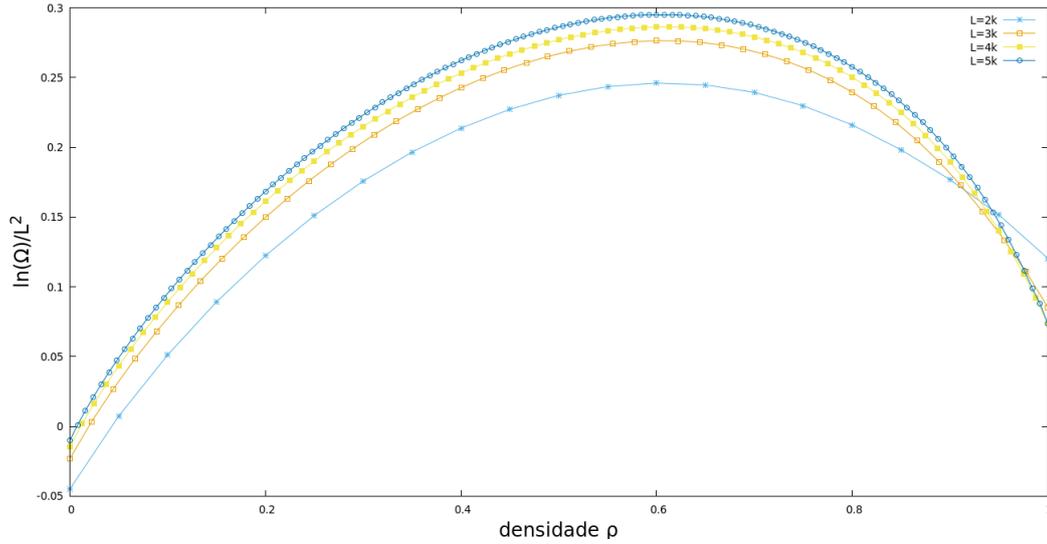


Figura 6.3: Curva de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \rho$  para  $k = 5$ .

de vezes que se repete a queda regular da curva), que são interpolados e usados como uma estimativas inicial para a próxima rede de tamanho  $L=8$ .

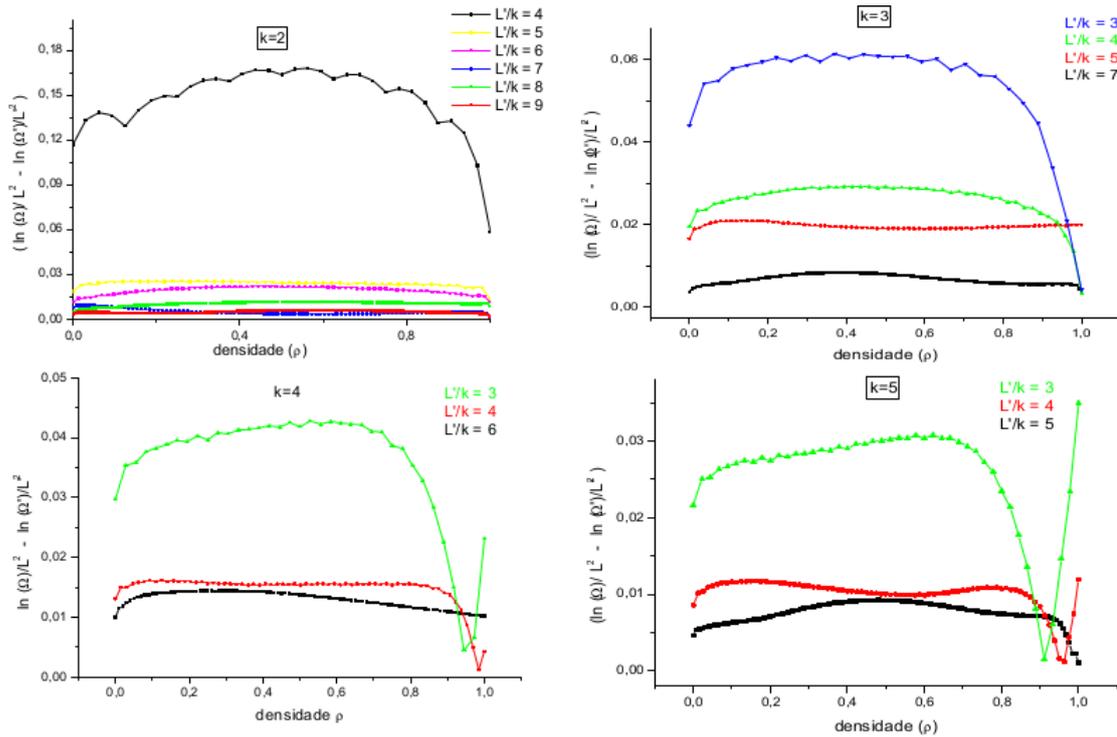


Figura 6.4: Diferença da interpolação numérica de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$  de rede de tamanho  $L$  para  $L'$ , para os quatro primeiros valores de  $k$ .

Para valores de  $k \geq 4$ , observa-se nos gráficos de diferença de interpolação numérica e do resultado da simulação pontos onde a diferença é nula. Estes pontos correspondem, nos gráficos de  $\ln(\Omega)/L^2 \times \rho$ , ao ponto onde duas curvas se cruzam. Em todos os gráficos anteriores, para todos os  $k$ 's, observa-se que em redes cada vez maiores o ponto onde a diferença é nula desloca-se para densidades maiores, ate desaparecer. A medida que a rede

aumenta observa-se que a diferença entre a interpolação e o resultado final torna-se cada vez menor, indicando que os dados vão convergindo a valores bem definidos de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$ .

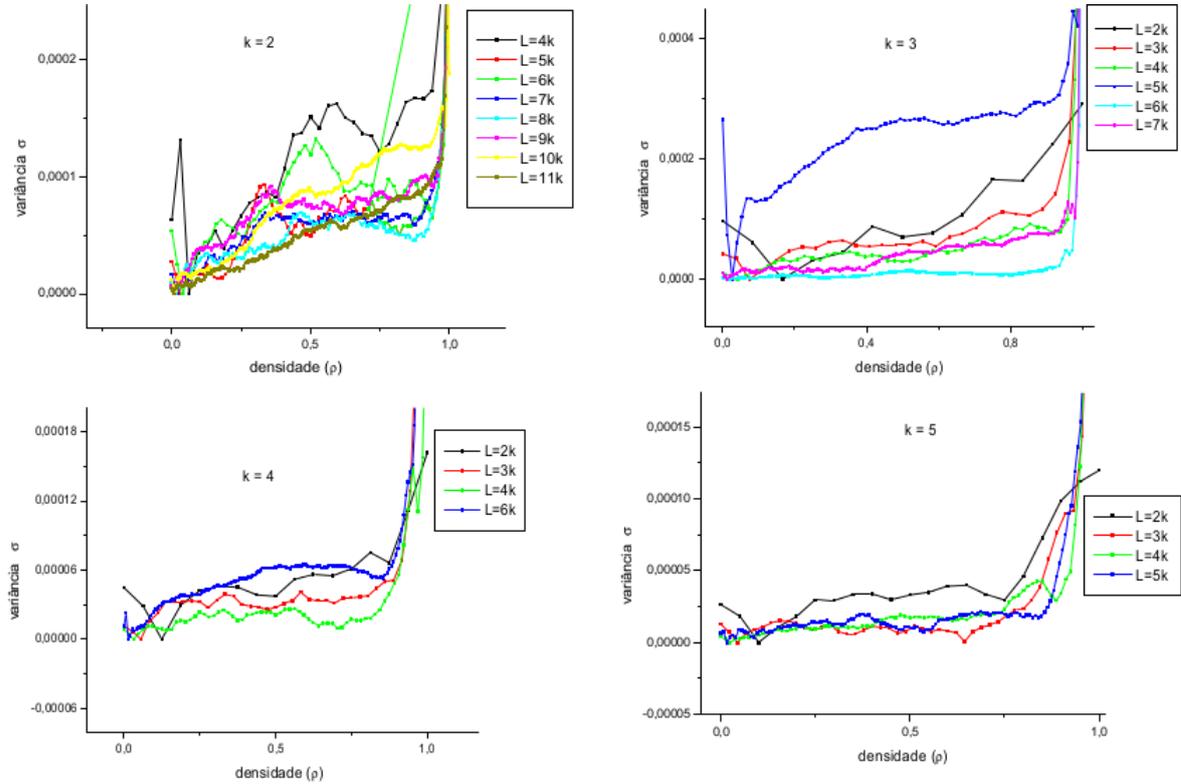


Figura 6.5: Variância dos dados de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$  para os quatro primeiros valores de  $k$ .

A variância para cada curva é calculada através de  $\sigma^2 = \frac{1}{(N-1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$ , onde  $N$  é a quantidade de medidas, sendo  $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$ . Através da variância é calculado o erro da razão numérica nas tabelas apresentadas no início deste capítulo, usando  $\sigma_F^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial F}{\partial x_i} \right] \sigma_{x_i}^2$ , onde  $\sigma_{x_i}^2 = (\Delta x)^2$  tomando  $F(x) = \ln[\Omega_k(3)/\Omega_k(2)]$ .

## 6.2 Discussão dos resultados

Comparando os valores analíticos com os resultados obtidos pelas simulações observa-se a concordância entre os valores numéricos, sendo a maior diferença na primeiro par de dados para dímeros ( $k=2$ ). A simulação apresenta a razão numérica de  $\ln(\Omega_k(3)/\Omega_k(2))$  com o valor de 1.72 e o cálculo analítico com o valor de 1.83, com uma aproximação de 94%.

A partir de  $k=4$  observa-se um cruzamento nas curvas de número de configurações, para cada  $k$ -mero, evidenciados nos gráficos de diferença de interpolação numéricas pelo ponto de mínimo. Este ponto desloca-se para a direita a medida que é realizado novas simulações para redes maiores, para um  $k$  fixo. Com valores de  $k$  crescente observa-se que o primeiro ponto de cruzamento (entre a curva cujo valor de  $L$  é o menor e a curva cujo  $L$  tem o segundo menor valor) desloca-se para a valores menor de densidade.

Estes resultados evidenciam os obstáculos iniciais da simulação. O cruzamento observado

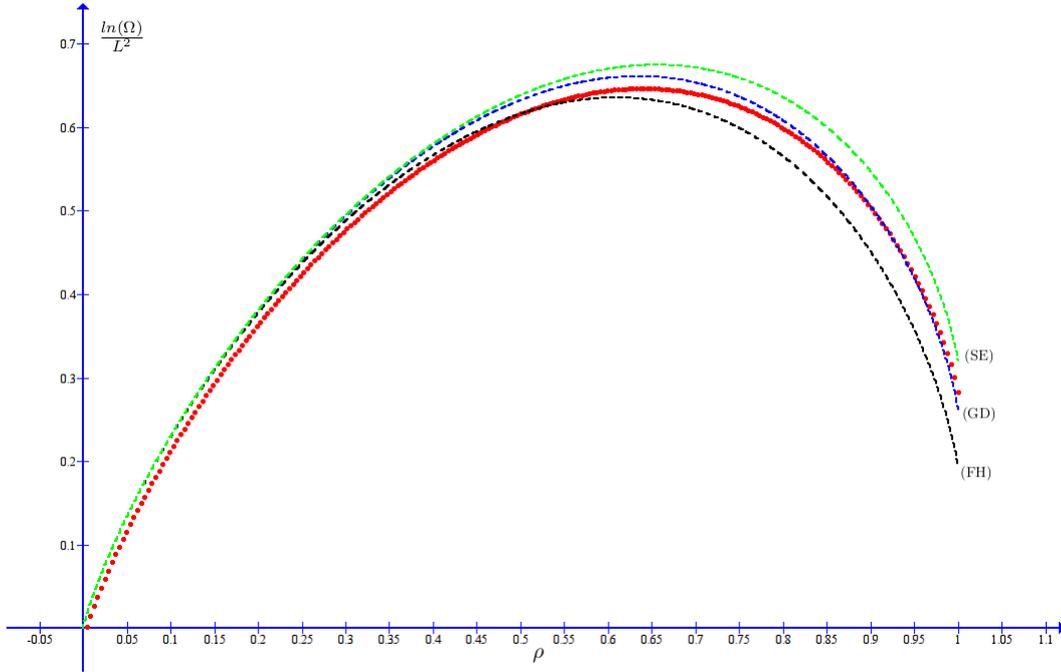


Figura 6.6: Entropia para sistema de dímeros e ajustes das teorias (FH)4.20,(GD)4.21 e (SE)4.22

entre as curvas acontece porque a rede não é suficientemente grande para calcular com precisão adequada o número de configurações no intervalo completo de densidade. Para  $k$ -meros maiores o tamanho da rede para que não se observe tal ponto de cruzamento torna-se cada vez maior.

O gráfico (6.6) apresenta os dados de entropia para o sistema de dímeros e as expressões teóricas apresentadas na referência, [10]. A teoria (GD), apresentada em (4.21), é a que melhor se encaixa nos dados do experimento. Tais aproximações não tem intenção de prever uma transição de fase de um sistema de  $k$ -meros e a comparação entre o resultado teórico e o computacional serve mais para verificar até onde a teoria é capaz de descrever a entropia do sistema.

Ainda para dímeros, os dados de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \frac{1}{L^2}$  plotados, geram uma reta cujo resultado numérico do coeficiente linear é o número de configurações para uma rede totalmente preenchida por dímeros. Este resultado já é conhecido na literatura pelo trabalho de Kastelny [26], cuja proposta era de calcular o número de formas que se pode preencher totalmente uma rede com partículas que ocupam dois sítios consecutivos. O resultado exato de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$  no limite termodinâmico, é dado por  $\frac{G}{\pi} \approx 0,29156$ , onde  $G = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \frac{1}{(2l+1)^2} \approx 0,915965$  [27]. A seguir é apresentado a análise de convergência dos dados de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times \frac{1}{L^2}$  para  $k=3,4,5,6,9$  e 11. Formam incúidos apenas os dados que apresentam convergência dos sistemas que obteve pelo menos três tamanhos diferentes de rede.

Os resultados da regressão linear sobre o conjunto de dados é utilizado para construir um novo gráfico de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2} \times k$ , para a rede totalmente preenchida, apresentado no gráfico (6.9).

O resultado apresentado para  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$  para dímeros concorda bem com o esperado. Os histogramas apresentam poucas flutuações para densidades próximas de um, evidenciando

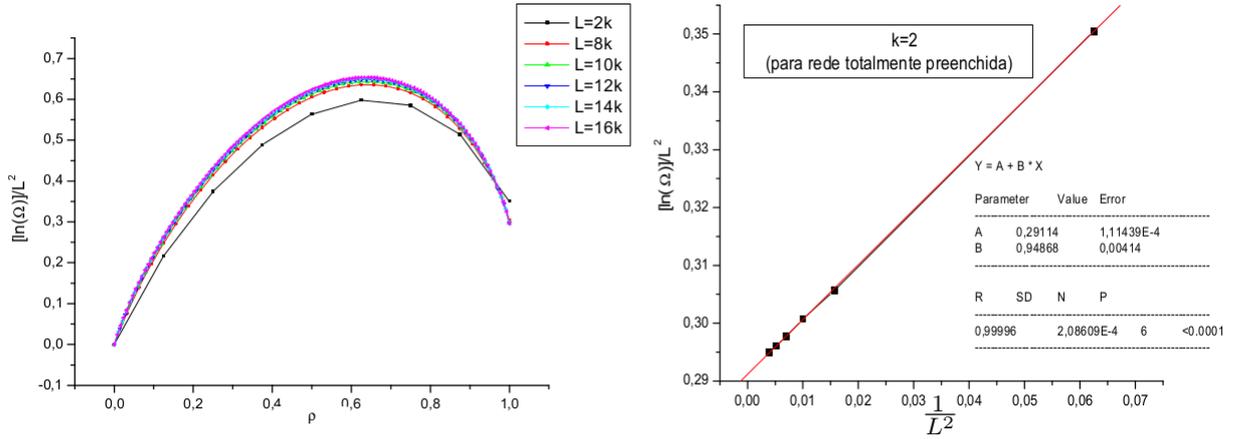


Figura 6.7: Na esquerda, entropia para sistem de dímeros. A direita, convergência de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$  em função de  $\frac{1}{L^2}$ .

uma boa precisão e o método da amostragem entrópica mostrou-se eficiente para os sistemas estudados. No gráfico anterior observa-se que a medida que o tamanho do bastão aumenta, menor é o número de configurações no caso da rede totalmente preenchida. Não há uma relação matemática que mostra como varia o número de configurações para a rede totalmente cheia a medida que o bastão aumenta. Observando o perfil do gráfico (6.9) e a tendência da curva a medida que  $k$  aumenta é conveniente procurar uma relação matemática que se encaixa aos dados.

A hipótese de uma relação matemática do  $f(k) \approx A\gamma^k$  com  $\gamma < 0$  implica em  $f(k)_{k \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ . Para dímeros, ou seja  $k=2$ , usando o resultado conhecido pelas referencias [26][27], temos que  $f(k = 2) = A^{2\alpha} \approx 0.2915$  leva ao valor  $(A) \approx -1.77$ . Este resultado gera uma curva de  $f(k)$  que não se encaixa aos dados.

Supondo que a relação matemática  $f(k) \approx A^{\alpha k} + B$ ,  $f(k)_{k \rightarrow \infty} B$ . Baseado nos dados obtidos é feito a aproximação  $B \approx 0.036$  e usando os valores de entropia de  $k=2$  para a rede totalmente preenchida tem-se que:

$$A^{2\alpha} + 0.036 \approx 0.2915$$

$$\alpha \ln(A) \approx -0.6822$$

Fazendo um análise através dos dados obtidos pela análise de convergência, subtraindo de cada um o valor de 0.036 e tirando o logaritmo, isto é:  $\ln[f(k) - B] = (\alpha)k$ , o que se espera realizando tal procedimento é obter uma reta cujo coeficiente angular é  $\alpha \ln(A)$ . O gráfico (6.10) apresenta o resultado obtido.

Na realização do regressão linear os dois últimos pontos foram deixados de fora por não se alinharem a reta. Usando os cinco primeiros pontos para um ajuste o coeficiente angular toma o valor de  $-0.69(3)$ , comparável com o valor calculado para o caso onde  $f(k) \approx A^{\alpha k} + B$ . Observa-se a geração de um coeficiente linear B ( de valor aproximado de -0.061) não previsto pela hipótese. Inicialmente o coeficiente linear deveria ser zero. No entanto o erro associado é maior que o próprio valor deste coeficiente. A reconstrução da função  $f(k)$  pelo resultado anterior (ignorando o valor do coeficiente linear) é apresentada na figura (6.11) junto com os dados de número de configurações.

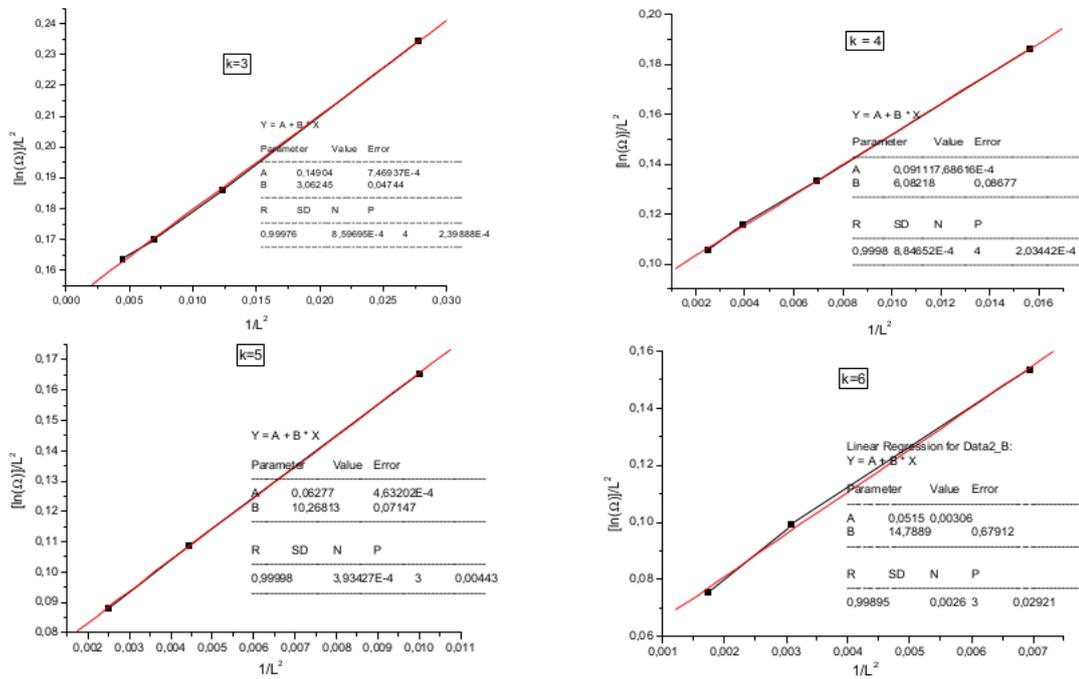


Figura 6.8: convergência de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$  em função de  $\frac{1}{L^2}$  para  $k = 3, 4, 5$  e  $6$

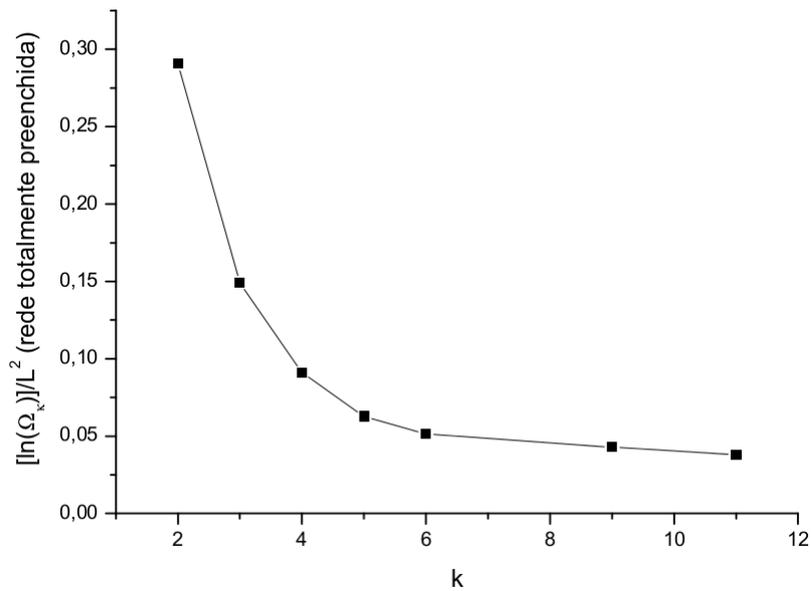


Figura 6.9: valores de  $\frac{\ln(\Omega)}{L^2}$  para rede totalmente cheia em função de  $k$ .

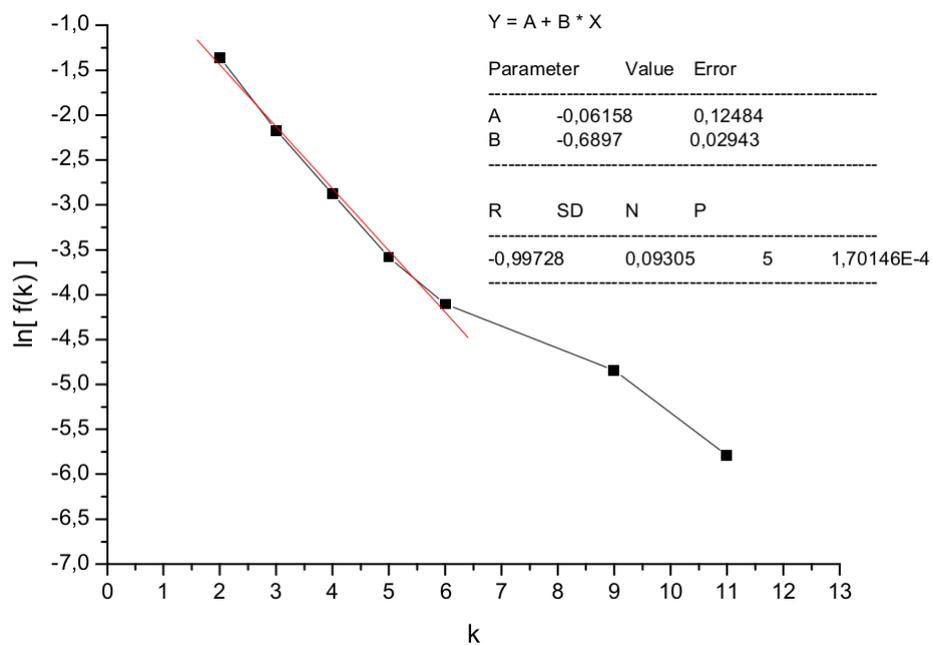


Figura 6.10: Anãilse de regressão sobre os dados obtidos da análise de convergência para cada k.

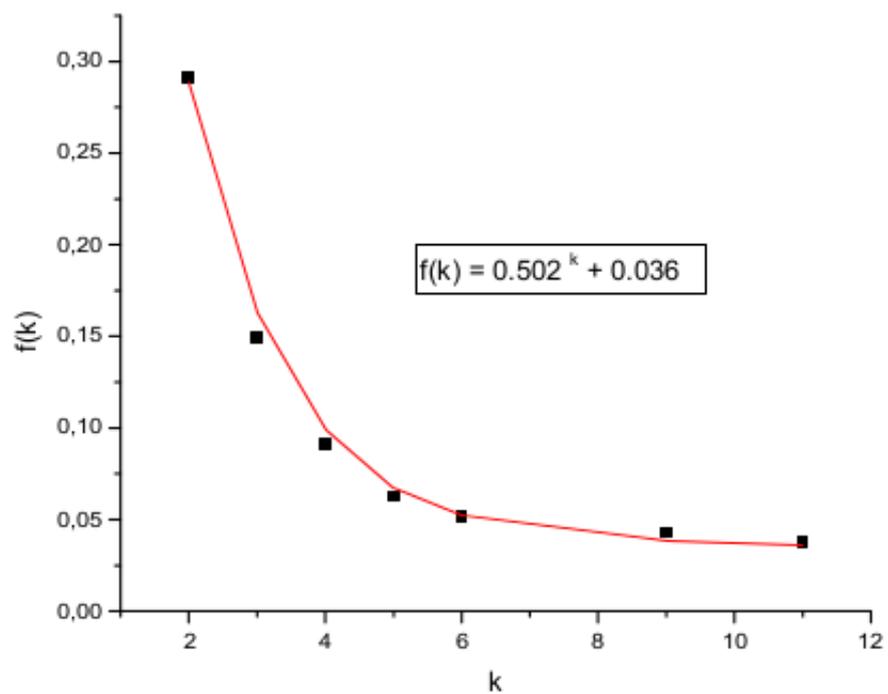


Figura 6.11: Curva de  $f(k)$  obtida (linha contínua) e dados de convergência do número de configurações para cada valor de k (quadrado).

# Conclusão

Nesta dissertação foi apresentado os resultados do estudo de  $k$ -meros em rede. O método de amostragem entrópica se mostrou eficaz na contagem de configurações e o resultado particular para o caso de dímeros pôde ser verificado para o caso da rede completamente preenchida. A técnica usada requer um conjunto mínimo de configurações iniciais diferentes, de forma a computar com precisão o número de configurações de sistema para um valor de  $k$  particular. Neste trabalho as simulações foram realizadas até o tamanho de rede onde o histograma final não apresenta variações muito bruscas no intervalo completo de densidade. No geral, os histogramas se apresentaram bem uniformes com flutuações em densidades próximas de um, cada vez maiores a medida que a rede aumenta.

O tempo computacional passa a ser muito longo para redes relativamente pequenas. O sistema de dímeros, rodando com  $10^7$  iterações para rede de tamanho  $L = 12k$  chegou a gastar aproximadamente 3 dias. Dependendo do tamanho de  $k$ , a rede tem que ser muito grande para obter bons resultados, sendo as vezes inviável para realizar as simulações.

Para outros sistemas de  $k$ -meros o número de configurações para a rede totalmente cheia foi inferida por extrapolação dos dados obtidos das simulações. A motivação de construir uma função que descreve como o número de configurações na rede totalmente cheia em função de  $k$  teve motivação empírica, sem nenhuma razão física de que  $f(k)$  tivesse especificamente a forma apresenta.

As perspectivas para o caso do estudo do número de configurações é de conferir (seja por cálculos teóricos ou computacionais) o resultado final apresentado neste trabalho.

# Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.microbiologybook.org/mhunt/intro-vir.htm>. Acessado em: janeiro de 2013.
- [2] S Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Crabridge University Press, **1992**.
- [3] [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid\\_crystals/printall.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid_crystals/printall.php). Acessado em: janeiro de 2013.
- [4] <http://www.snipview.com/q/liquid%20crystal%20display>. Acessado em: janeiro de 2013.
- [5] Peter J Wojtowicz, Ping Sheng, and EB Priestley. *Introduction to liquid crystals*. Springer, **1975**.
- [6] Pierre-Gilles De Gennes and Jacques Prost. *The physics of liquid crystals*. Clarendon press Oxford, **1993**.
- [7] A. Ghosh and D. Dhar. *EPL (Europhysics Letters)*, 78:20003, **2007**.
- [8] D. H. Linares D. A. Matoz-Fernandez and A. J. Ramirez-Pastor. *Eur. Phys. Lett.*, 82:50007, **2008**.
- [9] D. H. Linares D. A. Matoz-Fernandez and A. J. Ramirez-Pastor. *arXiv preprint arXiv:0804.3614*, **2008**.
- [10] F. Romá D. H.Linares and A. J. Ramirez-Pastor. *J. Stat. Mec.*, 2008:P03013, **2008**.
- [11] D. Dhar J. Kundu, R. Rajesh and J. F. Stilck. *Physical Review E*, 87:032103, **2013**.
- [12] S Singh. *Liquid Crystals: Fundamentals*. World Scientific, **2002**.
- [13] Glenn H Brown. *Journal of Chemical Education*, 60:900, **1983**.
- [14] G. Friedel. *Ann. Physique*, 18.
- [15] P. J. Flory. *Proc. R. Soc.*, 234:60, **1956**.
- [16] S. R. A. Salinas. *Introdução a física estatística*. Edusp, **2008**.
- [17] Nivaldo A Lemos. *Mecânica analítica*. Editora Livraria da Física, **2007**.
- [18] T. Pang. *An Introduction to Computational Physics*. Cambridge University Press, **2006**.

- [19] R. Dickman and A. G. Cunnha-Netto. *Phys. Rev. E*, 84:026701, **2011**.
- [20] M. Plischke and B. Bergersen. *Equilibrium Statistical Physics*. World Scientific, **2006**.
- [21] A. DiMarzio. *J. Chem. Phys*, 66:1160, **1977**.
- [22] D. H. Linares L. G. Lopez and A. J. Ramirez-Pastor. *Phys. Rev. E*, 80:040105, **2009**.
- [23] P. A. Rikvold R. A. Ramos and M. A. Novotny. *Phys. Rev. B*, 29:9053, **1999**.
- [24] P. A. Rikvold and B. M. Gorman. *Annu. Rev. Comput.*, 1:149, **1994**.
- [25] C. Sherer. *Métodos Computacionais da Física*. Livraria da Física, **2010**.
- [26] P. W. Kasteleyn. *Physica*, 27:1209, **1961**.
- [27] J. F. Stilck and W. G. Dantas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 26:407–414, **2004**.