

LUCIANO RODRIGUES DA SILVA

EXTENSÃO DO MÉTODO VARIACIONAL DA
MECÂNICA ESTATÍSTICA

T E S E D E M E S T R A D O

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro
Fevereiro - 1981

- A meus pais

- A meus irmãos

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Constantino Tsallis pela amizade, dedicação e competência na orientação deste trabalho.
- a Carlos A. P. Galvão pelo apoio e incentivo.
- a Aglaê C. N. Magalhães, Darly M.H. da Silva, Evaldo M.F. Curado, Ivan F.L. Dias, Raimundo Alexandre T. de Lima, Silvio V.F. Levy e Sidney F. Machado, pelas constantes discussões e sugestões.
- a H. Vucetich por valiosa discussão.
- aos colegas da UFRN, do CBPF e do 501 pelo apoio e amizade.
- aos que auxiliaram no processamento de dados particularmente João Camarotto, Luis A. Reis e Luis C.C. Pinto.
- aos funcionários do CBPF, em particular Da. Nara, Vanda e José Gordo, pelo atendimento sempre cordial.
- a Carlos L. da Conceição e Vera Queiroz pelos trabalhos de da tilografia.
- ao CBPF por ter me acolhido.
- a UFRN e CAPES/PICD pelo suporte financeiro.

RESUMO

O grau de aproximação do Método Variacional da Mecânica Estatística é testado em duas famílias distintas de osciladores anarmônicos clássicos ($H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n}$; $n = 1, 2, 3, \dots$ e $H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$) através do calor específico, da energia livre e da frequência média de oscilação, cujos resultados, exatos, obtemos antecipadamente. Em seguida apresentamos uma proposta de generalização deste Método, a qual testamos no cálculo da energia livre, do calor específico e da suscetibilidade elétrica. Ela consiste numa expansão, tipo cumulantes, da energia livre e da grandeza $\langle x^{2t} \rangle$, em termos da variável $H - H_0$, onde H é o hamiltoniano total do sistema e H_0 (como no caso do Método Variacional) é o hamiltoniano de prova. O hamiltoniano de prova que usamos é do tipo $H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^{2s}$; $s = 1, 2, 3, \dots$. A expansão é feita de tal maneira que o termo de primeira ordem corresponda ao Método Variacional. Para ilustrar a grande melhoria da presente proposta, em relação ao Método Variacional, vimos que, para o caso $n = 2$; $s = 1$, na primeira família de osciladores tratados, a aproximação de terceira ordem da energia livre era 41 vezes mais próxima da solução exata que a de primeira (Método Variacional). Para a suscetibilidade este número era 39. Quanto ao calor específico, o resultado em qualquer ordem na expansão era igual ao valor exato. Para o segundo sistema ($H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$), os com

portamentos assintóticos (no limite $T \rightarrow 0$) da energia livre, nas aproximações de primeira e terceira ordem, coincidem entre si e com a resposta exata. No outro limite ($T \rightarrow \infty$) a aproximação de terceira ordem era 37,5 vezes mais próxima da solução exata que a de ordem um. Estes mesmos resultados também são válidos para o calor específico e para a suscetibilidade elétrica.

ABSTRACT

The degree of approximation of the Variational Method in statistical mechanics is tested for two distinct families of classical anharmonic oscillators ($H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n}$; $n = 1, 2, 3, \dots$ and $H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$) with the heat capacity, the free energy and the average oscillation frequency, whose exact results we obtain first. We then present a generalization proposal for this method, with which we test in the calculation of the free energy, the heat capacity and the electric susceptibility. Our proposal consists in an expansion, the cumulant type, for free energy and the quantity $\langle x^{2t} \rangle$, in terms of the variable $H - H_0$, where H is the total Hamiltonian of the system and H_0 is the test Hamiltonian (the same as the case for the variational method). The test hamiltonian we used is the type $H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^{2s}$; $s = 1, 2, 3, \dots$. The expansion is done in such a way that the first order term correspond to the variational method. To illustrate how much the present proposal improve the results in relation to the variational method, we see that for the case $n = 2$; $s = 1$ for the first family of oscillators treated, the third order approximation in the free energy is 41 times closer to the exact solution than that of the first order approximation (variational method); for the susceptibility, it is 39 times. Whereas for the heat capacity, the result in each order in the expansion is equal to the exact

value. For the second system ($H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$), the asymptotic behavior (for the limit $T \rightarrow 0$) of the free energy in the first and third order approximation coincide with each other and with the exact result. For the other limit ($T \rightarrow \infty$), the third order approximation is 37.5 times closer to the exact result than the first order. The same results are also valid for the heat capacity and the electric susceptibility.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS | II |
| RESUMO | III |
| ABSTRACT | V |
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE TABELAS | VIII |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| CAPÍTULO I - MÉTODO VARIACIONAL | 4 |
| 1.1 - Descrição do Método Variacional | 4 |
| 1.2 - Aplicação | 6 |
| 1.3 - Calor Específico | 6 |
| 1.3.1 - Cálculo Exato | 7 |
| 1.3.2 - Método Variacional | 8 |
| 1.4 - Suscetibilidade Elétrica | 11 |
| 1.4.1 - Cálculo Exato | 12 |
| 1.4.2 - Método Variacional | 13 |
| 1.5 - Frequência de Oscilação | 14 |
| 1.5.1 - Cálculo Exato | 15 |
| 1.5.2 - Cálculo de Ω pelo Método Variacional. | 18 |
| 1.6 - Potencial Mixto | 19 |
| 1.6.1 - Calor Específico - Cálculo Exato .. | 20 |
| 1.6.2 - Tratamento Variacional | 24 |
| | |
| CAPÍTULO II - FORMALISMO | |
| 2.1 - Introdução | 32 |
| 2.2 - Energia Livre | 32 |
| 2.3 - Cálculo de $\langle x^{2t} \rangle$ | 37 |

| | |
|--|--------|
| CAPÍTULO III - PRIMEIRA APLICAÇÃO: POTENCIAL PURO | 43 |
| 3.1 - Introdução | 43 |
| 3.2 - Comparação entre $F^{(j)}$ e F_{ex} | 44 |
| 3.2.1 - Comparação entre as Energias Livres $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$ | 54 |
| 3.2.2 - Comparação entre as Energias Livres $f^{(3)}$ e $f^{(5)}$ | 60 |
| 3.3 - Casos Particulares | 64 |
| 3.4 - Calor Específico | 83 |
| 3.5 - Suscetibilidade Elétrica | 84 |
| 3.5.1 - Cálculo Exato | 84 |
| 3.5.2 - Cálculo Aproximado | 84 |
| CAPÍTULO IV - SEGUNDA APLICAÇÃO: POTENCIAL MIXTO | 92 |
| 4.1 - Introdução | 92 |
| 4.2 - Energia Livre | 93 |
| 4.2.1 - Cálculo Exato | 93 |
| 4.2.2 - Cálculo dos Comportamentos Assintóticos de $F^{(1)}$ | 95 |
| 4.2.3 - Cálculo dos Comportamentos Assintóticos de $F^{(3)}$ | 96 |
| 4.3 - Calor Específico | 102 |
| 4.3.1 - Cálculo Exato | 102 |
| 4.3.2 - Comportamentos Assintóticos do Calor Específico, Associados a Energia Li vre $F^{(1)}$ | 103 |
| 4.3.3 - Comportamentos Assintóticos do Calor Específico, Associados a Energia Li vre $F^{(3)}$ | 105 |
| 4.4 - Suscetibilidade Elétrica | 111 |
| 4.4.1 - Cálculo Exato | 111 |
| 4.4.2 - Comportamentos Assintóticos de χ_T Associados a $F^{(1)}$ | 114 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.3 - Comportamentos Assintóticos de χ_T^i Associados a $F^{(3)}$ | 115 |
| 4.5 - Introdução de Variáveis Reduzidas | 117 |
| 4.5.1 - Comparação entre as Energias Livres f (exata), $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$ | 119 |
| 4.5.2 - Calor Específico: Cálculo Exato ... | 123 |
| 4.5.3 - Calor Específico Associado às Fun- ções $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$ | 125 |
| 4.5.4 - Suscetibilidade Elétrica | 128 |
| CONCLUSÕES | 132 |
| BIBLIOGRAFIA | 136 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---------------------|------|
| FIGURA 1.4.1 | 13 |
| FIGURA 1.6.2 | 26 |
| FIGURA 1.6.3 | 30 |
| FIGURA 1.6.4 | 40 |
| FIGURA 3.2.1 | 58 |
| FIGURA 3.2.2 | 59 |
| FIGURA 3.2.3 | 62 |
| FIGURA 3.2.4 | 63 |
| FIGURA 3.3.5 | 66 |
| FIGURA 3.3.6 | 67 |
| FIGURA 3.3.7 | 68 |
| FIGURA 3.3.8 | 69 |
| FIGURA 3.3.9 | 70 |
| FIGURA 3.3.10 | 71 |
| FIGURA 3.3.11 | 72 |
| FIGURA 3.3.12 | 73 |
| FIGURA 3.3.13 | 74 |
| FIGURA 3.3.14 | 75 |
| FIGURA 3.3.15 | 76 |
| FIGURA 3.3.16 | 77 |
| FIGURA 3.3.17 | 78 |
| FIGURA 3.3.18 | 79 |
| FIGURA 3.3.19 | 82 |
| FIGURA 3.5.20 | 88 |
| FIGURA 3.5.21 | 89 |
| FIGURA 3.5.22 | 90 |
| FIGURA 3.5.23 | 91 |
| FIGURA 4.3.1 | 110 |
| FIGURA 4.3.2 | 110 |
| FIGURA 4.5.3 | 122 |
| FIGURA 4.5.4 | 127 |
| FIGURA 4.5.5 | 131 |

LISTA DE TABELAS

| | Pág. |
|--------------------|------|
| TABELA 3.2.1 | 56 |
| TABELA 3.2.2 | 61 |
| TABELA 3.5.3 | 87 |
| TABELA 4.5.1 | 121 |
| TABELA 4.5.2 | 126 |
| TABELA 4.5.3 | 130 |

INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros problemas propostos em física, poucos são os que admitem solução exata. Por esta razão vários métodos aproximativos tem sido desenvolvidos. A escolha de um deles para atacar um determinado problema está ligada ao seu campo de atuação e suas qualidades e defeitos diante do objetivo pretendido. Entre estes métodos, podemos citar, em Mecânica Estatística, os métodos perturbativos (expansões em altas e baixas temperaturas, funções de Green), o Método Variacional (baseado na desigualdade de Bogolyubov - Pierls) (1), (2), (3), (4), os métodos de Monte Carlo (5) e o Grupo de Renormalização (no espaço real e no espaço recíproco), sendo este último ligado a área dos fenômenos críticos. Para potenciais usuais, do tipo interação entre moléculas, temos as conhecidas expansões em "Clusters" da Integral Configuracional (veja Huang - Cap. XIV) desenvolvidas classicamente por Ursell e Mayer e quanticamente por Kahn e Uhlenbeck. Entre as qualidades que os métodos perturbativos apresentam, podemos citar o fato de, através de contribuições de ordem superior, podermos sempre nos aproximar da resposta exata. Por outro lado, sabemos que estes métodos descrevem tipicamente comportamentos assintóticos ($T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$) o que limita bastante suas aplicações. Já o Método Variacional tem comportamento inverso, isto é, vale ao longo de todo espectro de temperaturas, porém não leva a

uma seqüência de sucessivas aproximações à resposta exata. Portanto vemos que nos dois métodos, o ganho em determinado aspecto é compensado pela perda em outro. Nosso objetivo neste trabalho é tentar minorar estes defeitos, isto é, queremos um método que além da aplicação para todo valor da temperatura, possa se constituir numa série de sucessivas correções. Observamos que no método perturbativo usual, uma determinada grandeza, é expressa como sendo uma expansão em série de potências da perturbação, geralmente chamada de H' . Isto impõe uma série de restrições a H' . No nosso caso, também queremos uma expansão em série de potências, só que desta vez em termos de $H - H_0$, onde H é o hamiltoniano total do sistema e H_0 , função de alguns parâmetros livres, é um hamiltoniano que chamamos de prova (como no caso do Método Variacional) o qual definimos de modo conveniente. A série é construída de tal maneira que, a primeira ordem na expansão corresponda ao Método Variacional. Nossa intenção é que as contribuições de ordem superior, melhorem o resultado dado por este método.

Uma vez que o Método Variacional (Mecânica Estatística) é utilizado em inúmeros trabalhos científicos ((6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), entre outros) e que a finalidade maior deste trabalho é uma extensão do mesmo, dedicamos o primeiro capítulo à tarefa de obter informações a respeito da sua eficiência. Para isto avaliamos o erro cometido ao usar este método, no cálculo

do calor específico, da suscetibilidade elétrica e da frequência de oscilação, associados a uma família de osciladores anarmônicos clássicos descritos pelo hamiltoniano $H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n}$ ($n=1,2,3,\dots$) usando como hamiltoniano de prova a família de osciladores $H = \frac{p^2}{2m} + Bx^{2s}$ ($s = 1,2,3,\dots$). Ainda no mesmo capítulo tratamos o hamiltoniano mixto dado por $H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$, usando dois distintos hamiltonianos de prova descritos por $H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ e $H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^4$, onde neste caso nos preocupamos somente com os comportamentos assintóticos do calor específico. No capítulo II desenvolvemos o requerido formalismo que permite estender o Método Variacional. Como aplicação, tratamos as mesmas classes de sistemas estudados no cap. I e correspondem respectivamente aos cap. III e IV do texto. As propriedades termodinâmicas discutidas são: a energia livre, o calor específico e a suscetibilidade elétrica.

CAPÍTULO I

MÉTODO VARIACIONAL

1.1 - Descrição do Método Variacional

Neste capítulo fazemos uma breve revisão do método variacional da mecânica estatística juntamente com uma aplicação.

A energia livre de Helmholtz associada a um sistema descrito pelo hamiltoniano H é dada por

$$F = - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta H}$$

onde $\beta = 1/kT$ e k é a constante de Boltzman. Podemos identicamente escrever

$$F \equiv - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta(H + H_0 - H_0)}$$

$$\equiv - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} e^{-\beta(H - H_0)} \text{Tr} e^{-\beta H_0} \right]$$

desde que $[H, H_0] = 0$

Portanto

$$F = -\frac{1}{\beta} \left\{ \ln \text{Tr} e^{-\beta H_0} + \ln \text{Tr} \left(\frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} e^{-\beta(H - H_0)} \right) \right\}$$

$$= F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta(H - H_0)} \rangle_0$$

onde F_0 é a energia livre associada a H_0 e $\langle \dots \rangle_0$ indica média canônica, calculada utilizando lei de probabilidade proporcional a $e^{-\beta H_0}$. Usando o fato que

$$\ln \langle x \rangle \geq \langle \ln x \rangle$$

temos que

$$F \leq \bar{F} \tag{1.1.1}$$

onde

$$\bar{F} \equiv F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \tag{1.1.2}$$

Suponhamos que queremos estudar um sistema descrito por um hamiltoniano H cuja energia livre F não conseguimos calcular explicitamente. Podemos então, para descrever o sistema, propor um hamiltoniano H_0 , função de alguns parâmetros livres ($H_0 = H_0(\{\alpha\})$), que preserve a maior parte da física contida em H e cuja energia livre F_0 podemos explicitar. Calculamos a energia livre \bar{F} dada pela equação (1.1.2) que implica em

$$\bar{F} = \bar{F}(\{\alpha\})$$

Neste contexto a melhor aproximação que podemos obter para a energia livre F a partir de \bar{F} é o mínimo absoluto desta em relação aos parâmetros livres $\{\alpha\}$ uma vez que pela equação (1.1.1) $\bar{F} \geq F$. Esta é a essência do método. A função \bar{F} é conhecida como energia livre variacional, a equação (1.1.1) como desigualdade de Bogolyubov e o processo como Método Variacional.

1.2 - Aplicação

Nesta etapa avaliamos o erro cometido ao aplicar o método variacional a uma família de osciladores anarmônicos clássicos. As propriedades termodinâmicas discutidas são: o calor específico, a suscetibilidade elétrica e a frequência média de oscilação. (4)

Consideramos inicialmente sistemas descritos por hamiltonianos do tipo

$$H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n} \quad (b > 0, n = 1, 2, 3 \dots) \quad (1.2.3)$$

onde b deve ser positivo por razões de estabilidade.

1.3 - Calor Específico

1.3.1 - Cálculo Exato

A energia interna do oscilador é dada por

$$U \equiv \langle H \rangle$$

onde $\langle H \rangle$ é o valor médio de H calculado com lei de probabilidade proporcional a $e^{-\beta H}$. Portanto

$$U \equiv \langle H \rangle = \frac{1}{2} kT + b \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} e^{-bx^{2n}/kT}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-bx^{2n}/kT}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{n} \right) kT$$

Portanto o calor específico exato, c_{ex} , é dado por

$$c_{ex} = \frac{d\langle H \rangle}{dT} = \frac{k}{2} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \quad (1.3.4)$$

A expressão anterior pode ser encontrada a partir da fórmula alternativa

$$c = -T \frac{d^2 F}{dT^2} \quad (1.3.5)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz dada por

$$F = -kT \ln Z$$

e Z é a função de partição. Para o hamiltoniano da equação (1.2.3), Z está dada por

$$Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H(x,p)} = \frac{2}{h} \sqrt{2\pi mkT} \Gamma\left(\frac{2n+1}{2n}\right) \left(\frac{kT}{b}\right)^{1/2n}$$

onde h é a constante de Planck e $\Gamma(x)$ é a função gamma de Euler.

Podemos observar na equação (1.2.3) que, quando $n=1$, obtemos o hamiltoniano que descreve o oscilador harmônico simples cujo calor específico é k . Para $n \geq 2$ os osciladores tratados são anarmônicos e os calores específicos associados decrescem com o valor de n . Quando $n \rightarrow \infty$, o calor específico tende para $k/2$, resultado que não chaga a ser surpresa. Neste limite o potencial associado a equação (1.2.3) é o poço quadrado infinito, cujo domínio da variável x é o intervalo $\left[-\frac{1}{b^{1/2n}}, \frac{1}{b^{1/2n}}\right]$. Este potencial descreve sistemas constituídos de partículas que não interagem. Se estas partículas fossem componentes de um gás, no limite de grandes valores de n , ele se tornaria ideal.

1.3.2 - Método Variacional

Consideremos o seguinte hamiltoniano de teste

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + B x^{2s} \quad (s = 1, 2, 3 \dots) \quad (1.3.6)$$

onde B é um parâmetro livre que deve ser determinado pela equação de minimização da energia livre \bar{F} . Podemos também supor uma massa ajustável m' , no entanto sua renormalização pelas equações de minimização, mostram que $m' = m$ (3). A energia livre \bar{F} (diferente da energia livre exata) é dada por

$$\begin{aligned}\bar{F} &= F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 = F_0 + b \langle x^{2n} \rangle_0 - B \langle x^{2s} \rangle_0 \\ &= F_0 + b(2s)^{n/s} \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \langle x^{2s} \rangle_0^{n/s} - B \langle x^{2s} \rangle_0\end{aligned}$$

onde temos substituído $\langle x^{2n} \rangle_0$ em termos de $\langle x^{2s} \rangle_0$ a partir das equações

$$\langle x^{2n} \rangle_0 = \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \left(\frac{kT}{B}\right)^{n/s}; \quad \langle x^{2s} \rangle_0 = \frac{kT}{2sB}$$

A última equação expressa a generalização do teorema clássico - da equipartição da energia ($s = 1$).

A condição de minimização $\frac{\partial \bar{F}}{\partial B} = 0$ leva à seguinte equação para B

$$B = \left\{ 2bn \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \right\}^{s/n} (kT)^{1-s/n} \quad (1.3.7)$$

onde temos usado o fato que

$$\frac{\partial F_0}{\partial B} = \langle x^{2s} \rangle_0$$

Podemos notar, na equação (1.3.7), que quando $s = n$ obtemos $B = b$, que é o resultado esperado.

A energia interna variacional é dada por

$$\begin{aligned} U \equiv \langle H \rangle_0 &= \frac{1}{2} kT + b \langle x^{2n} \rangle_0 \\ &= \frac{1}{2} kT + b \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \left(\frac{kT}{B}\right)^{n/s} \\ &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{n}\right) kT \end{aligned}$$

onde na última etapa temos feito uso da equação (1.3.7). Portanto o calor específico é dado por

$$\bar{c}_1 = \frac{k}{2} \left(1 + \frac{1}{n}\right)$$

onde o sub-índice "1" foi usado para efeito de coerência com nomenclatura posterior. Observamos que \bar{c}_1 coincide com o calor específico c_{ex} , calculado exatamente. O mesmo resultado também pode ser obtido a partir da equação (1.3.5) usando \bar{F} como a energia livre, calculada para o valor de B dado pela equação (1.3.7).

1.4 - Suscetibilidade Elétrica

Em geral a suscetibilidade elétrica isoterma a campo externo E , nulo, de um oscilador portador de carga q , é dada por

$$\chi_T = \lim_{E \rightarrow 0} q \frac{\partial \langle x \rangle_E}{\partial E}$$

Consideremos o seguinte hamiltoniano

$$H' = H - qEx$$

A derivada do valor médio de x , tomada no limite $E \rightarrow 0$, é igual a

$$\left. \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial E} \right|_{E=0} = \frac{q}{kT} \langle x^2 \rangle_{E=0}$$

onde $\langle x^2 \rangle_{E=0}$ é o valor médio de x^2 associado a H . Este resultado, é um caso particular do Teorema de Flutuação-Dissipação (13). Portanto χ_T é dada por

$$\chi_T = \frac{q^2}{kT} \langle x^2 \rangle_{E=0}$$

1.4.1 - Cálculo Exato de χ_T

Neste caso o valor médio de x^2 é igual a

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-bx^{2n}/kT} / \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-bx^{2n}/kT} \\ &= \frac{\Gamma(3/2n)}{\Gamma(1/2n)} \left(\frac{kT}{b} \right)^{1/n} \end{aligned}$$

portanto

$$\chi_T = \frac{\Gamma(3/2n)}{\Gamma(1/2n)} \frac{q^2}{b^{1/n}} (kT)^{(1/n)-1} \quad (1.4.8)$$

Vejamos os gráficos de χ_T em função da temperatura para $n = 1$ e $n = \infty$

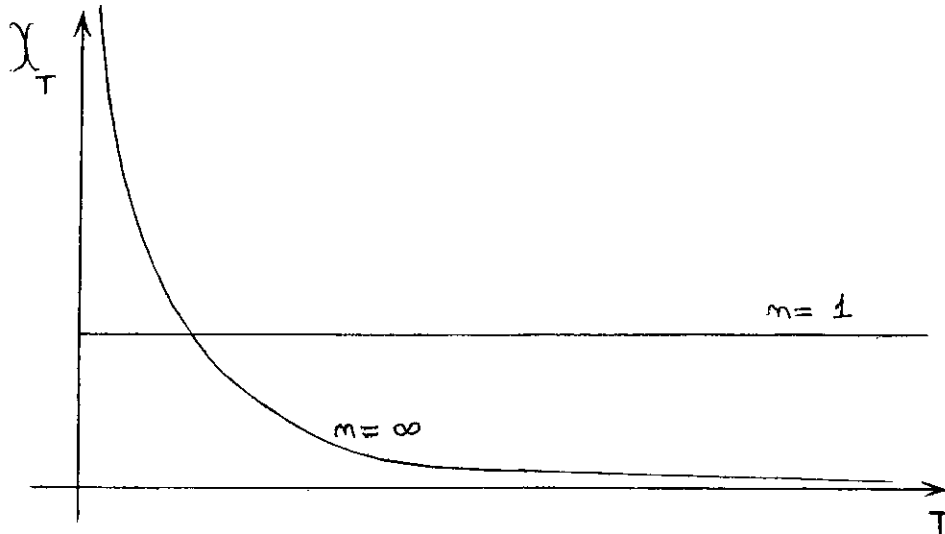


Figura 1.4.1 - Gráfico da suscetibilidade $\chi_T(n)$ em função da temperatura para $n = 1$ e $n = \infty$

Podemos observar que, enquanto para $n = 1$ obtemos χ_T constante para qualquer temperatura, temos a lei de Curie para $n = \infty$.

1.4.2 - Método Variacional

O cálculo de $\langle x^2 \rangle$ com lei de probabilidade proporcional a $e^{-B H_0}$ resulta em

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \left(\frac{kT}{B} \right)^{1/s}$$

assim χ_T é dada por

$$\begin{aligned} \chi_T &= \frac{q^2}{kT} \langle x^2 \rangle_0 = \frac{q^2}{kT} \frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \left(\frac{kT}{B} \right)^{1/s} \\ &= \left\{ \frac{\Gamma(1/2s)}{2n \Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)} \right\}^{1/n} \frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \frac{q^2}{b^{1/n}} (kT)^{(1/n)-1} \end{aligned}$$

onde substituímos o valor de B pela sua expressão na equação (1.3.7). Ao ser comparada esta última expressão com a equação (1.4.8) vemos que o erro só atinge o fator numérico, obtendo-se a mesma dependência térmica. Para ter idéia do erro, em alguns casos, vamos definir o quociente

$$\begin{aligned} Q_X &\equiv \bar{\chi}_T / \chi_T \\ &= \left\{ \frac{\Gamma(1/2s)}{2n \Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)} \right\}^{1/n} \frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \frac{\Gamma(1/2n)}{\Gamma(3/2n)} \end{aligned}$$

Os casos $n=s$ e $s=2n=2$ levam a $Q_X = 1$ e o caso $n=2s=2$ leva a $Q_X = 0,85$.

1.5 - Frequência de Oscilação

1.5.1 - Cálculo Exato

Chamando ϵ a energia mecânica total do oscilador, a equação da conservação da energia

$$\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + b x^{2n} = \epsilon$$

leva imediatamente à seguinte expressão para a frequência de oscilação

$$\Omega = \frac{2\pi}{\tau} = \frac{\pi}{2} \left\{ \int_0^{x_M} dx \left[\frac{2}{m} (\epsilon - b x^{2n}) \right]^{-1/2} \right\}^{-1}$$

$$= A \epsilon^{\frac{n-1}{2n}}$$

onde

$$A = \frac{2\pi n}{2^{1/n}} \frac{\Gamma(1/n)}{[\Gamma(1/2n)]^2} \left(\frac{2b^{1/n}}{m} \right)^{1/2}$$

τ é o período de oscilação e x_M é a amplitude de oscilação a qual satisfaz $b x_M^{2n} = \epsilon$.

Precisaremos mais adiante do cálculo da densidade de estados. Chamando $\psi(\epsilon)$ o número de estados cuja energia é $\underline{\epsilon}$

ferior a ϵ , temos que

$$\phi(\epsilon) \propto \int_{-x_M}^{x_M} p(x) dx = 4 \int_0^{x_M} dx \sqrt{2m(\epsilon - b x^{2n})}$$

$$\propto \epsilon^{(1+n)/2n}$$

onde $p(x)$ é o momento canônico conjugado a variável x . Portanto a densidade de estados é dada por

$$\rho(\epsilon) = \frac{d\phi(\epsilon)}{d\epsilon} \propto \epsilon^{(1-n)/2n}$$

Calculemos a média térmica $\Omega^u (u=1,2,3\dots)$

$$\langle \Omega^u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \epsilon^{(1-n)/2n} e^{-\epsilon/kT} A^u \epsilon^{u(n-1)/2n}}{\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \epsilon^{(1-n)/2n} e^{-\epsilon/kT}}$$

$$= A^u \frac{\Gamma\left(\frac{un - u + n + 1}{2n}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+n}{2n}\right)} (kT)^{u(n-1)/2n}$$

onde resulta que

$$\Omega_U \equiv \langle \Omega^U \rangle^{1/U} = \frac{2\pi n \Gamma(1/n)}{2^{1/n}} \frac{\sqrt{2b^{1/n}/m}}{[\Gamma(1/2n)]^2}$$

$$\left[\frac{\Gamma\left(\frac{Un - U + n + 1}{2n}\right)}{\Gamma\left(\frac{1 + n}{2n}\right)} \right]^{1/U} (kT)^{(n-1)/2n} \quad 1.5.9)$$

Comparando χ_T com Ω_U observamos que a seguinte relação é satisfeita

$$\chi_T \propto \frac{1}{\Omega_U^2}$$

a qual preserva a forma típica do caso harmônico. Para $U = 1$ e $n = 1, 2, 3$ temos respectivamente

$$\chi_T = \frac{q^2}{m\Omega^2} \quad (\text{oscilador harmônico})$$

$$\chi_T = 0,6462 \frac{q^2}{m\Omega^2} \quad \text{e} \quad \chi_T = 0,5796 \frac{q^2}{m\Omega^2}$$

1.5.2 - Cálculo de Ω pelo método variacional

A comparação mais simples entre os dois métodos é feita quando escolhemos $s = 1$ no hamiltoniano de teste dado pela equação (1.3.6).

Consideremos a seguinte definição para $\bar{\Omega}$

$$B \equiv m \bar{\Omega}^2 / 2$$

Usando o valor de B dado pela equação (1.3.7) temos que

$$\bar{\Omega} = \sqrt{(2b^{1/n}) / \pi} \left[n \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2}\right)}{\Gamma(3/2)} \right]^{1/2n} (kT)^{(n-1)/2n} \quad (1.5.10)$$

As equações (1.5.9) e (1.5.10) mais uma vez apresentam a mesma dependência térmica e a diferença entre elas consiste apenas no fator numérico. Seja $Q_{\Omega}^{(u)}$ definido por

$$Q_{\Omega}^{(u)} \equiv \bar{\Omega} / \Omega^u$$

$$= \frac{2^{(3/2n)-1} [\Gamma(1/2n)]^2 \left[n \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2}\right)}{\Gamma(1/n)} \right]^{1/2n}}{\pi^{1/4n+1} n} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{1+n}{2n}\right)}{\Gamma\left(\frac{un - u + n + 1}{2n}\right)} \right]^{1/u}$$

Para o caso particular $n = 2$ temos

$$Q_{\Omega}^{(\nu)} = 3^{1/4} \frac{[\Gamma(1/4)]^2}{(2\pi)^{3/2}} \left[\frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma\left(\frac{\nu+3}{4}\right)} \right]^{1/\nu} \sim 1.098 \left[\frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma\left(\frac{\nu+3}{4}\right)} \right]^{1/\nu}$$

Para os casos $\nu = 1, 2, 4$ e 16 temos respectivamente

$$Q_{\Omega}^{(1)} \approx 1,346 \quad ; \quad Q_{\Omega}^{(2)} \approx 1,277$$

$$Q_{\Omega}^{(4)} \approx 1,180 \quad ; \quad Q_{\Omega}^{(16)} \approx 0,933$$

1.6 - Potencial Mixto

Consideremos um hamiltoniano mixto, mais próximo das situações reais do tipo

$$H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4 \quad b > 0, \quad c > 0 \quad (1.6.11)$$

onde o termo de maior ordem em x tem que ser par para estabilizar o sistema e onde não temos incluído termos de ordem ímpar porque no momento não estamos preocupados com dilatação.

1.6.1 - Calor Específico - Cálculo Exato

A função de partição Z é dada por

$$Z = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta(bx^2 + cx^4)}$$

A integral na expressão acima é conhecida (14) e tem o valor

$$\frac{1}{2} \sqrt{b/c} e^{b^2/8ckT} K_{1/4} \left(\frac{b^2}{8ckT} \right) \quad (1.6.12)$$

onde $K_{1/4} \left(\frac{b^2}{8ckT} \right)$ é, a menos de constantes, a função de Bessel de terceiro tipo (15). Portanto a função de partição Z é dada por

$$Z = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \frac{1}{2} \sqrt{b/c} e^{b^2/8ckT} K_{1/4} \left(\frac{b^2}{8ckT} \right) \quad (1.6.13)$$

Consideremos a seguinte definição

$$z \equiv \frac{b^2}{8ckT} \quad (1.6.14)$$

O calor específico é dado por

$$c_{\text{ex}} = - T \frac{d^2 F}{dT^2} = \frac{1}{2} k + k \left\{ z^2 \left[K_{1/4}(z) K_{1/4}''(z) - K_{1/4}'^2(z) \right] / \right. \\ \left. / K_{1/4}^2(z) \right\}$$

onde $K_{1/4}'(z)$ e $K_{1/4}''(z)$ são as derivadas de $K_{1/4}$ com relação a T . Utilizando as relações de recorrências de $K_{\nu}'(z)$ e $K_{\nu}''(z)$ em termos de $K_{\nu}(z)$ (16) obtemos

$$c_{\text{ex}} = \frac{1}{2} k + k \left\{ z^2 \left[1 + \frac{1}{4z^2} + \frac{K_{3/4}(z)}{K_{1/4}(z)} \right. \right. \\ \left. \left. \left(\frac{1}{2z} - \frac{K_{3/4}(z)}{K_{1/4}(z)} \right) \right] \right\} \quad (1.6.15)$$

Consideremos os comportamentos assintóticos de c_{ex} . No limite $T \rightarrow 0$ $K_{1/4}(z)$ e $K_{3/4}(z)$ são dados respectivamente por (17).

$$K_{1/4}(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \left[1 - \frac{3}{32z} + \frac{105}{2048z^2} - \frac{10395}{196608z^3} + \dots \right] \quad (1.6.16)$$

$$K_{3/4}(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \left[1 + \frac{5}{32z} - \frac{135}{2048z^2} + \frac{12285}{196608z^3} - \dots \right]$$

ou ainda

$$\frac{K_{3/4}(z)}{K_{1/4}(z)} \sim 1 + \frac{1}{4z} - \frac{192}{2048z^2} + \frac{18432}{196608z^3} \dots \quad (1.6.17)$$

Substituindo essa última expressão na equação (1.6.15) obtemos

$$c_{\text{ex}} \sim k \left(1 - \frac{3}{2} \frac{ckT}{b^2} \right) \quad (T \rightarrow 0)$$

Seja w definido por

$$b \equiv \frac{1}{2} mw^2 \quad (1.6.18)$$

então finalmente temos que

$$c_{\text{ex}} \sim k \left(1 - \frac{6ckT}{m^2 w^4} \right) \quad (T \rightarrow 0) \quad (1.6.19)$$

No limite $T \rightarrow \infty$ usemos o fato que (18)

$$K_{\nu}(z) = \frac{\pi}{2} \frac{I_{-\nu}(z) - I_{\nu}(z)}{\operatorname{sen}(\nu\pi)} \quad (1.6.20)$$

onde $I_{\nu}(z)$ é a menos de constantes, a função de Bessel de primeiro tipo. Neste limite ($T \rightarrow \infty$), $I_{\nu}(z)$ é dada por

$$I_{\nu}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! \Gamma(\nu + k + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{\nu+2k} \quad (T \rightarrow \infty)$$

portanto temos que

$$\frac{K_{3/4}(z)}{K_{1/4}(z)} = \frac{I_{-3/4}(z) - I_{3/4}(z)}{I_{-1/4}(z) - I_{1/4}(z)} \sim \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \left(\frac{z}{2}\right)^{-1/2} \quad (1.6.21)$$

Substituindo a última expressão na equação (1.6.15) obtemos

$$\begin{aligned} c_{\text{ex}} &\sim k \left(\frac{3}{4} + \frac{\Gamma(3/4)}{8 \Gamma(1/4)} \frac{m \omega^2}{\sqrt{ckT}} \right) \quad (T \rightarrow \infty) \\ &= k \left(\frac{3}{4} + 0,04225 \frac{m \omega^2}{\sqrt{ckT}} \right) \quad (1.6.22) \end{aligned}$$

1.6.2 - Tratamento Variacional

Nesta seção aplicaremos o método variacional para determinarmos valores específicos correspondentes a dois distintos hamiltonianos de testes. Como primeiro hamiltoniano de prova usaremos o seguinte

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \Omega^2 x^2$$

A energia livre \bar{F} associada a equação (1.6.11) e ao hamiltoniano acima é dada por

$$\bar{F} = F_0 + b \langle x^2 \rangle_0 + c \langle x^4 \rangle_0 - \frac{1}{2} m \Omega^2 \langle x^2 \rangle_0$$

ou

$$\bar{F} = F_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle_0 + 3c \langle x^2 \rangle_0^2 - \frac{1}{2} m \Omega^2 \langle x^2 \rangle_0$$

onde temos usado a equação (1.6.18) e o fato que

$$\langle x^4 \rangle_0 = 3 \langle x^2 \rangle_0^2$$

A condição de minimização $\frac{\partial \bar{F}}{\partial \Omega} = 0$ leva a

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \Omega} = \frac{\partial F_0}{\partial \Omega} + \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{\partial \langle x^2 \rangle_0}{\partial \Omega} + 6c \langle x^2 \rangle_0$$

$$\frac{\partial \langle x^2 \rangle_0}{\partial \Omega} - m \Omega \langle x^2 \rangle_0 - \frac{1}{2} m \Omega^2 \frac{\partial \langle x^2 \rangle_0}{\partial \Omega} = 0$$

Usando o princípio da equipartição da energia ($\frac{1}{2} m \Omega^2 \langle x^2 \rangle_0 = \frac{1}{2} kT$) e o fato que

$$\frac{\partial F_0}{\partial \Omega} = m \Omega \langle x^2 \rangle_0$$

Obtemos a seguinte equação para Ω

$$\Omega^4 - \omega^2 \Omega^2 - \frac{12ckT}{m^2} = 0 \quad (1.6.23)$$

cuja solução de interesse físico é (ver figura 1.6.2)

$$\Omega = \sqrt{\frac{\omega^2 + \sqrt{\omega^4 + \frac{48ckT}{m^2}}}{2}}$$

e cuja representação gráfica está na figura seguinte

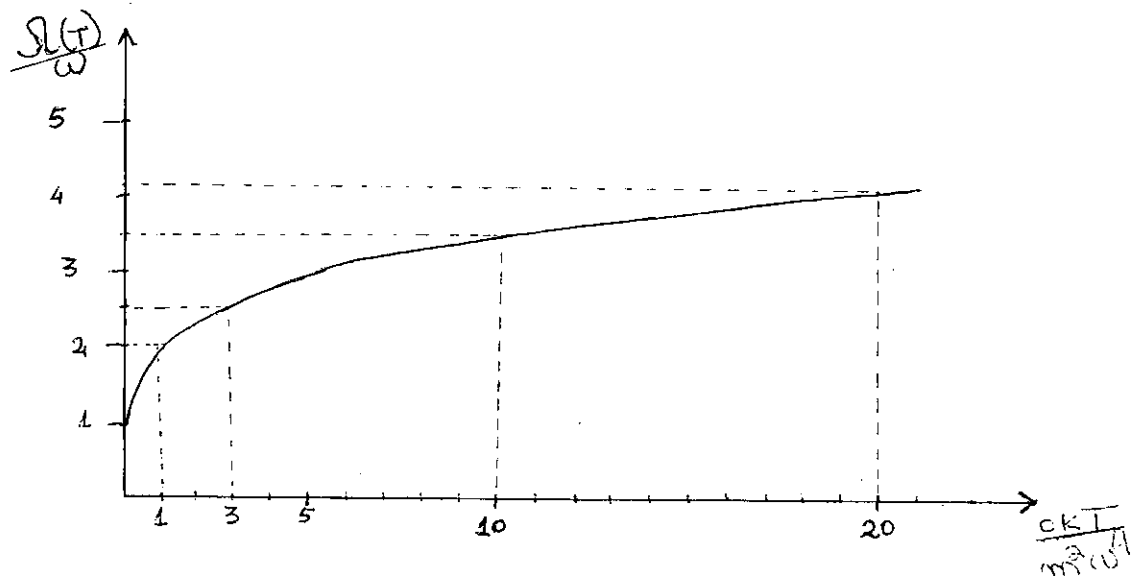


Figura 1.6.2 - Representação gráfica da frequência reduzida $\Omega(T)/\omega$ em função da temperatura reduzida $ckT/m^2\omega^4$

Os comportamentos assintóticos de $\Omega(T)$ são dados por

$$\Omega(T) \sim \omega \left(1 + \frac{6ckT}{m^2\omega^4} \right) \quad (T \rightarrow 0)$$

e

$$\Omega(T) \sim \left(\frac{12ckT}{m^2} \right)^{1/4} \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{m^2\omega^4}{12ckT} \right)^{1/2} \right\} \quad (T \rightarrow \infty)$$

Por outro lado o valor $\langle H \rangle_0$ é igual à

$$\langle H \rangle_0 = \frac{1}{2} kT + \frac{w^2}{2\Omega^2} kT + \frac{3c(kT)^2}{m^2\Omega^4}$$

portanto o calor específico \bar{c}_1 se expressa como

$$\bar{c}_1 = \frac{d \langle H \rangle_0}{dT} = k \left(1 - \frac{T}{\Omega} \frac{d\Omega}{dT} \right) = k \left(1 - \frac{\alpha \ln \Omega}{d \ln T} \right)$$

onde temos feito uso da equação (1.6.23). Substituindo as expressões assintóticas de $\Omega(T)$ para os dois limites ($T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$), temos que

$$\bar{c}_1 \sim k \left(1 - \frac{6ckT}{m^2w^4} \right) \quad (T \rightarrow 0) \quad (1.6.24)$$

o qual coincide com o comportamento assintótico exato dado pela equação (1.6.19) e no limite $T \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \bar{c}_1 &\sim k \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{8\sqrt{12}} \frac{m w^2}{\sqrt{ckT}} \right) \quad (T \rightarrow \infty) \\ &\approx k \left(\frac{3}{4} + 0,03608 \frac{m w^2}{\sqrt{ckT}} \right) \end{aligned} \quad (1.6.25)$$

Comparando este último resultado com a expressão dada pela equação (1.6.22) vemos que o limite de \bar{c}_1 é o exato e que o termo seguinte do desenvolvimento, apresenta a mesma dependência térmica e um erro (14%) que incide somente sobre o fator numérico.

Façamos a mesma discussão com o segundo hamiltoniano de prova H'_0 dado por

$$H'_0 = \frac{p^2}{2m} + B x^4$$

A aplicação do método variacional resulta em

$$B - \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} m \omega^2 \sqrt{\frac{B}{kT}} - c = 0$$

cuja solução satisfaz aos seguintes comportamentos assintóticos

$$B \sim \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \frac{m \omega^2}{kT} \left\{ 1 + \left(\frac{\Gamma(1/4)}{\Gamma(3/4)} \right)^2 \frac{2ckT}{m^2 \omega^4} \right\} \quad (T \rightarrow 0)$$

e

$$B \sim c \left[1 + \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \frac{m \omega^2}{\sqrt{ckT}} \right] \quad (T \rightarrow \infty)$$

O calor específico é dado pela relação

$$\bar{c}_1 = \frac{k}{2} \left\{ \frac{3 - \frac{\Gamma(3/4)}{8} \frac{m \omega^2}{\sqrt{\theta k T}}}{\Gamma(1/4)} \right. \\ \left. \frac{2 - \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \frac{m \omega^2}{\sqrt{\theta k T}}}{\Gamma(1/4)} \right\}$$

que apresenta os seguintes comportamentos assintóticos

$$\bar{c}_1 \sim k \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{\Gamma(1/4)}{\Gamma(3/4)} \right]^2 \frac{ckT}{m^2 \omega^4} \right\} \quad (T \rightarrow 0)$$

$$\approx k \left(1 - 4,38 \frac{ckT}{m^2 \omega^4} \right)$$

e

$$\bar{c}_1 \sim k \left[\frac{3}{4} + \frac{\Gamma(3/4)}{8\Gamma(1/4)} \frac{m \omega^2}{\sqrt{ckT}} \right] \quad (T \rightarrow \infty)$$

Notamos assim que, ao contrário de H_0 , H'_0 leva no limite $T \rightarrow \infty$ ao calor específico assintoticamente exato (equação (1.6.22)) e no limite $T \rightarrow 0$ a um erro de 27% no coeficiente numérico, a dependência térmica sendo novamente exata.

Os gráficos do calor específico em função da temperatura cxT e de $cx1/\sqrt{T}$ são mostrados qualitativamente nas figuras (1.6.3) e (1.6.4). Eles exprimem os comportamentos assintóti -

cos variacionais de \bar{c}_1 e \bar{c}'_1 comparados com o valor exato c_{ex} .

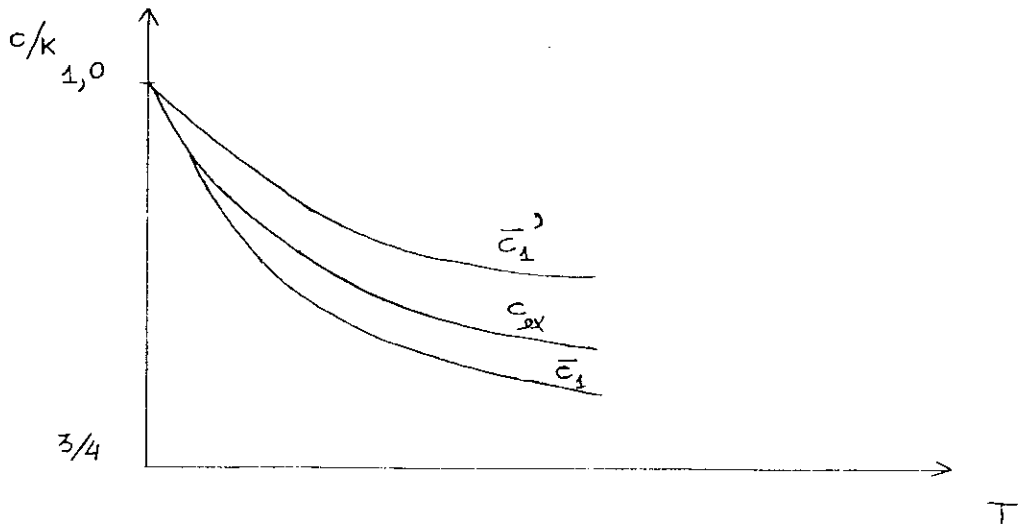


Figura 1.6.3 - Gráfico (fora de escala) do calor específico em função da temperatura evidenciando qualitativamente seu comportamento assintótico $T \rightarrow 0$, quando calculado exatamente (c_{ex}), e variacionalmente (\bar{c}_1 e \bar{c}'_1)

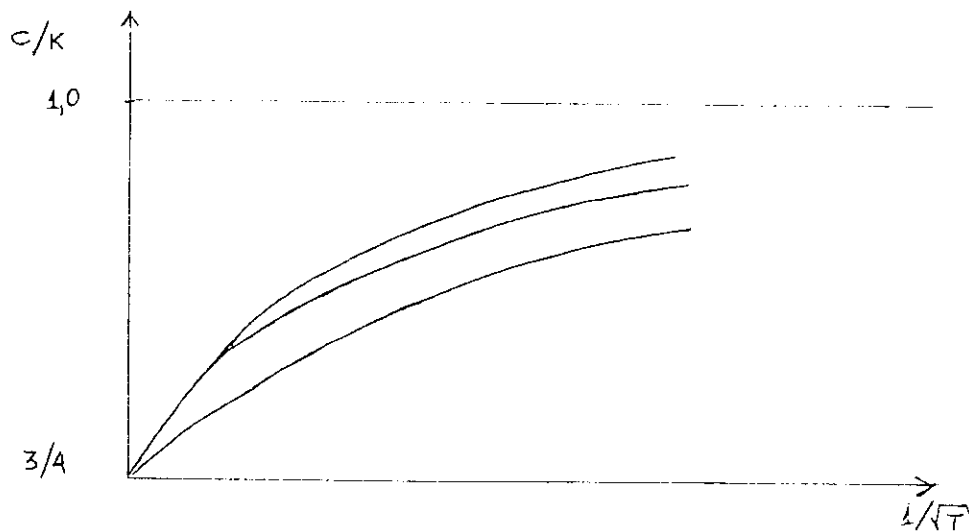


Figura 1.6.4 - Gráfico (fora de escala) do calor específico em função de $1/\sqrt{T}$ evidenciando qualitativamente seu comportamento assintótico $T \rightarrow \infty$, quando calculado exatamente (c_{ex}) e variacionalmente (\bar{c}_1 e \bar{c}'_1).

O estudo térmico de osciladores anarmônicos com potenciais do tipo (x^{2n}) ou do tipo $(x^2) + (x^4)$ mostra que, no que se refere ao calor específico, a suscetibilidade elétrica e a frequência média de vibração, o método variacional leva à resultados surpreendente bons e isto na gama completa de temperatura (desde $T = 0$ até $T = \infty$). No caso particular do calor específico, êste método leva ao resultado exato para um potencial do tipo (x^{2n}) e fornece para um potencial do tipo $(x^2) + (x^4)$ comportamentos assintóticos ($T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$) exatos ou quasi-exatos.

CAPÍTULO IIFORMALISMO

2.1 - Introdução

Neste capítulo desenvolvemos, para sistemas clássicos, um formalismo de expansão da energia livre exata F e de valores médios, tais como $\langle x^{2t} \rangle$ (o caso particular $t = 1$ conduz ao cálculo da suscetibilidade elétrica) em torno, respectivamente, da energia livre F_0 associada a um hamiltoniano de prova arbitrário H_0 e do valor médio $\langle x^{2t} \rangle_0$. Este formalismo permitirá uma extensão do Método Variacional da Mecânica Estatística como veremos em breve. O caso quântico admite um procedimento análogo.

2.2 - Energia Livre

A energia livre associada a um sistema com hamiltoniano H é dada por

$$F = - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta H}$$

ou identicamente

$$F \equiv - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta(H + H_0 - H_0)} \quad (2.2.1)$$

onde por hipótese H_0 preserva uma parte importante da física contida em H e F_0 pode ser calculada explicitamente. Podemos ainda escrever se $[H, H_0] = 0$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} e^{-\beta(H - H_0)} \text{Tr} e^{-\beta H_0} \right] \right\}$$

$$= -\frac{1}{\beta} \left\{ \ln \text{Tr} e^{-\beta H_0} + \ln \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} e^{-\beta(H - H_0)} \right] \right\}$$

Vemos na segunda parte da última expressão que o argumento do traço é justamente o valor médio de $e^{-\beta(H - H_0)}$ associado à lei de probabilidade proporcional a $e^{-\beta H_0}$. Portanto podemos idênticamente escrever a energia livre como

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta(H - H_0)} \rangle_0$$

Expandindo-se o termo $e^{-\beta(H - H_0)}$ em série de potências temos que

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \left[\langle 1 - \beta(H - H_0) + \frac{\beta^2}{2} (H - H_0)^2 - \frac{\beta^3}{6} (H - H_0)^3 + \dots \rangle_0 \right]$$

Usando o fato que, para x pequeno

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots$$

obtemos

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \left[-\beta \langle H - H_0 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \frac{\beta^3}{6} \langle (H - H_0)^3 \rangle_0 + \dots - \frac{1}{2} (-\beta \langle H - H_0 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \dots) \right. \\ \left. + \frac{1}{3} (-\beta \langle H - H_0 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \dots)^2 + \frac{1}{3} (-\beta \langle H - H_0 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \dots)^3 \dots \right]$$

Agrupando os termos na última expressão podemos escrevê-los na forma

$$F = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 - \frac{\beta}{2} \left[\langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \langle H - H_0 \rangle_0^2 \right] \\ + \frac{\beta^2}{6} \left[\langle (H - H_0)^3 \rangle_0 - 3 \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0 + \right. \\ \left. 2 \langle H - H_0 \rangle_0^3 \right] - \dots$$

ou ainda

$$F = F_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{i-1}}{i!} k_i \quad (2.2.2)$$

onde k_i é o cumulante de ordem i expresso em termos dos momentos de $H - H_0$. Seja μ_i o momento de ordem i na variável $H - H_0$, então

$$k_1 = \langle H - H_0 \rangle_0 = \mu_1$$

$$k_2 = \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \langle H - H_0 \rangle_0^2 = \mu_2 - \mu_1^2$$

$$k_3 = \langle (H - H_0)^3 \rangle_0 - 3 \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0$$

$$+ 2 \langle H - H_0 \rangle_0^3 = \mu_3 - 3\mu_2 \mu_1 + 2\mu_1^3$$

·
·
·

$$k_j = \sum_{n_i} (-1)^{\sum n_i - 1} (\sum n_i - 1)! \prod_i \left[\frac{(\mu_{n_i}/i!)^{n_i}}{n_i!} \right] \quad (19)$$

onde a somatória de produtos, é sobre todos os conjuntos de inteiros que satisfazem

$$\sum_i i n_i = j$$

É bom lembrar que para uma variável y o cumulante de ordem i nesta variável é geralmente diferente de seu momento central, ou seja

$$k_i \neq \langle (y - \langle y \rangle)^i \rangle = \mu_i'$$

Vejamos alguns exemplos

Seja $\mu_i = \langle y^i \rangle$ então

$$k_1 = \mu_1 \neq \mu_1' = 0$$

$$k_2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \mu_2'$$

$$k_3 = \mu_3 - 3\mu_2 \mu_1 + 2\mu_1^3 = \mu_3'$$

$$k_4 = \mu_4 - 4\mu_3 \mu_1 + 12\mu_2 \mu_1^2 - 6\mu_1^4 - 3\mu_2^2 \neq \mu_4'$$

etc.

Como a equação (2.2.1) é uma identidade, a série completa dada pela equação (2.2.2), se convergir, independe de H_0 . Qualquer soma parcial da mesma depende de H_0 .

O corte da série dada pela equação (2.2.2) para uma certa ordem j leva a uma função energia livre que chamaremos de $F^{(j)}$. Para $j = 1$ obtemos a energia livre variacional $F^{(1)} = \bar{F}$.

O interesse deste formalismo consiste no fato de generalizar o Método Variacional. Portanto queremos determinar valores dos parâmetros $\{\alpha\}$ ($H_0 = H_0\{\alpha\}$), tais que para uma dada energia livre $F^{(j)}$ tenhamos

$$\frac{\partial F^{(j)}(H_0\{\alpha\})}{\partial \alpha} = 0$$

O nosso intuito é estudar o comportamento dos extremos de $F^{(j)}$ ($j = 1, 2, 3 \dots$) com a finalidade de encontrar melhores aproximações para a energia livre exata F , em relação a dada pelo Método Variacional ($j = 1$). É natural que estudemos o calor específico como etapa posterior ao tratamento da energia livre F .

Para um dado sistema descrito por um hamiltoniano H , o ideal é que a série dada pela equação (2.2.2) convirja para a solução exata F , ou que pelo menos a solução procurada seja descrita por uma convergência assintótica. Se não for o caso o critério de corte da série deve ser objeto de discussão do sistema em estudo.

2.3 - Cálculo de $\langle x^{2t} \rangle$

A quantidade $\langle x^{2t} \rangle$ associada a um hamiltoniano H é dada por

$$\langle x^{2t} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2t} e^{-\beta H}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H}}$$

ou de forma idêntica

$$\langle x^{2t} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2t} e^{-\beta(H + H_0 - H_0)}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta(H + H_0 - H_0)}}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2t} e^{-\beta H_0} \left[1 - \beta(H - H_0) + \frac{\beta^2}{2} (H - H_0)^2 \dots \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H_0} \left[1 - \beta(H - H_0) + \frac{\beta^2}{2} (H - H_0)^2 \dots \right]}$$

$$= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2t} e^{-\beta H_0} - \beta \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2t} e^{-\beta H_0} (H - H_0) \right.$$

$$\left. + \frac{\beta^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2t} e^{-\beta H_0} (H - H_0)^2 \dots \right\} / \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H_0} \right.$$

$$\left. \left[1 - \beta \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H_0} (H - H_0)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H_0}} + \frac{\beta^2}{2} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H_0} (H - H_0)^2}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H_0}} \dots \right] \right\}$$

ou ainda

$$\langle x^{2t} \rangle = \left[\langle x^{2t} \rangle_0 - \beta \langle x^{2t} (H - H_0) \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle x^{2t} (H - H_0)^2 \rangle_0 \dots \right] /$$

$$\left[1 - \beta \langle H - H_0 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 \dots \right]$$

que pode ser escrita na forma

$$\langle x^{2t} \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^i}{i!} \langle x^{2t} (H - H_0)^i \rangle_0$$

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} (-1)^\alpha \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-\beta)^n \frac{\langle (H - H_0)^n \rangle_0}{n!} \right]^\alpha \quad (2.2.3)$$

Podemos deduzir uma expressão alternativa para $\langle x^{2t} \rangle$. Consideremos o seguinte hamiltoniano

$$H' = H + \lambda x^{2t}$$

A função de partição Z' é dada por

$$Z' = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H'(x, p)}$$

$$= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H} e^{-\beta \lambda x^2 t}$$

a derivada de Z' com relação a λ é dada por

$$\frac{\partial Z'}{\partial \lambda} = - \frac{\beta}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 t e^{-\beta H} e^{-\beta \lambda x^2 t}$$

ou

$$\frac{1}{Z'} \frac{\partial Z'}{\partial \lambda} = \frac{\partial \ln Z'}{\partial \lambda} = - \beta \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 t e^{-\beta H'}}{\int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H'}}$$

portanto

$$- \frac{1}{\beta} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\partial \ln Z'}{\partial \lambda} = \langle x^2 t \rangle$$

onde o valor médio $\langle x^2 t \rangle$ é calculado com lei de probabilidade de proporcional a $e^{-\beta H}$. Assim temos que

$$\langle x^{2t} \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\partial F'}{\partial \lambda} \quad (2.3.4)$$

onde F' pode ser desenvolvido segundo a equação (2.2.2). Consideremos o corte da série F' , numa dada ordem j . Chamemos de $\langle x^{2t} \rangle(j)$ o resultado deste corte, para a expressão de $\langle x^{2t} \rangle$

Vejamos alguns exemplos

Para $j = 1$

$$\langle x^{2t} \rangle(1) = \langle x^{2t} \rangle_0$$

para $j = 2$

$$\langle x^{2t} \rangle(2) = \langle x^{2t} \rangle_0 - \beta \left[\langle x^{2t} (H - H_0) \rangle_0 - \langle x^{2t} \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0 \right]$$

para $j = 3$ temos

$$\begin{aligned} \langle x^{2t} \rangle(3) = & \langle x^{2t} \rangle_0 - \beta \left[\langle x^{2t} (H - H_0) \rangle_0 - \langle x^{2t} \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0 \right] - \frac{\beta^2}{2} \left\{ 2 \left[\langle x^{2t} (H - H_0) \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0 - \langle x^{2t} \rangle_0 \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 \right] + \langle x^{2t} \rangle_0 \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \langle x^2 (H - H_0)^2 \rangle_0 \right\} \\ & \text{etc.} \end{aligned}$$

que coincidem com as expressões obtidas da equação (2.2.3) na mesma ordem em β

A equação (2.3.4) admite uma forma mais geral a saber

$$\langle f(x, p) \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\partial F'}{\partial \lambda}$$

onde F' é associada a H' , dado por

$$H' = H + \lambda f(x, p)$$

A maneira de provar é inteiramente análoga ao caso anterior.

O interesse que temos pelo desenvolvimento da equação (2.3.4) é que para $t = 1$ ele leva ao cálculo da suscetibilidade elétrica. A nossa intenção continua sendo estender o Método Variacional (ordem zero em β na equação (2.3.4)) para procurar melhores aproximações para χ_T .

CAPÍTULO IIIPRIMEIRA APLICAÇÃO: POTENCIAL PURO

3.1 - Introdução

Como primeira aplicação do formalismo desenvolvido no capítulo anterior, trataremos de uma família de osciladores anarmônicos clássicos, descritos pelo seguinte hamiltoniano.

$$H = \frac{p^2}{2m} + b x^{2n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1.1)$$

como hamiltoniano de teste usaremos o dado pela eq. (1.3.6) ou seja

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + B x^{2s} \quad (s = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1.2)$$

onde B faz o papel de parâmetro variacional. Os comentários feitos no capítulo I a respeito de estabilidade, ausência de termos ímpares e renormalização de massa, também são válidos aqui.

A princípio fazemos uma comparação entre as várias energias livres $F^{(j)}$, obtidas da série dada pela eq. (2.2.2) quando a cortamos em uma certa ordem j e a energia livre exata F_{ex} associada ao hamiltoniano da eq. (3.1.1). Também serão comparados com os valores exatos, o calor específico e a suscetibilidade

elétrica do oscilador (portador de carga q) associados a $F^{(j)}$ e $\langle x^2 \rangle^{(j)}$ respectivamente (onde $\langle x^2 \rangle^{(j)}$ é a expressão obtida pelo corte da série dada pela eq. (2.3.4) na ordem j em β).

3.2 - Comparação entre $F^{(j)}$ e F_{ex}

As funções energias livres associadas aos hamiltonianos H e H_0 são respectivamente dados por

$$F_{ex} = -KT \ln Z_{ex}$$

onde

$$Z_{ex} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H(x,p)} = \frac{2}{h} \sqrt{2\pi mkT} \Gamma\left(\frac{2n+1}{2n}\right) \left(\frac{kT}{b}\right)^{1/2n}$$

e

$$F_0 = -kT \ln Z_0$$

onde

$$Z_0 = \frac{2}{h} \sqrt{2\pi mKT} \Gamma\left(\frac{2s+1}{2s}\right) \left(\frac{kT}{B}\right)^{1/2s}$$

Consideremos o corte da série na eq. (2.2.2) para uma dada ordem j . Explicitemos algumas funções $F^{(j)}$:

para $j = 1$

$$F^{(1)}(n,s;B) = F_0 + k_1 = F_0 - \frac{kT}{2s} + b \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \left(\frac{kT}{B}\right)^{n/s} \quad (3.2.3)$$

para $j = 2$

$$\begin{aligned}
 F^{(2)}(n, s; B) &= F_0 + k_1 - \frac{k_2}{2kT} = F_0 - \left(\frac{1}{2s} + \frac{1}{4s}\right) kT + \\
 &+ \left(1 + \frac{n}{s}\right) b \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \left(\frac{kT}{B}\right)^{n/s} - \\
 &- \frac{1}{2} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{4n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} - \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)}\right)^2 \right] \frac{b^2 (kT)^{\frac{2n}{s} - 1}}{B^{2n/s}}
 \end{aligned} \tag{3.2.4}$$

para $j = 3$

$$\begin{aligned}
 F^{(3)}(n, s; B) &= F_0 + k_1 - \frac{k_2}{2kT} + \frac{k_3}{6(kT)^2} = \\
 &F_0 - \left(\frac{1}{2s} + \frac{1}{4s} + \frac{1}{6s}\right) kT + \left[\frac{n}{2s} \left(1 + \frac{n}{s}\right) + \right. \\
 &\left. \left(1 + \frac{n}{s}\right)\right] b \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \left(\frac{kT}{B}\right)^{n/s} - \left(\frac{n}{s} + \frac{1}{2}\right) \left[\frac{\Gamma\left(\frac{4n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \right. \\
 &- \left. \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)}\right)^2 \right] \frac{b^2 (kT)^{\frac{2n}{s} - 1}}{B^{2n/s}} + \frac{1}{6} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{6n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \right. \\
 &- \left. 3 \frac{\Gamma\left(\frac{4n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} + 2 \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)}\right)^3 \right] \\
 &\frac{b^3 (kT)^{\frac{3n}{s} - 2}}{B^{3n/s}}
 \end{aligned} \tag{3.2.5}$$

Observando-se a expressão de uma função $F^{(j)}$ podemos notar que a mesma pode ser escrita na forma

$$F^{(j)} = F_0 + \sum_{i=0}^j a_i^{(j)} \left/ \left[B^{n/s} \right] \right. i_{..}$$

onde $a_i^{(j)}$ é um coeficiente que depende de n , s , b e T . Vejamos como se obtém $a_i^{(j)}$. Podemos verificar na construção da energia livre $F^{(j)}$ ($j=1,2,3$) que $a_i^{(j)}$ ($i < j$) satisfaz às seguintes relações

$$a_0^{(j)} = - \left[\frac{kT}{2s} + \dots \frac{kT}{2js} \right] = - \frac{kT}{2s} \sum_{\ell=1}^j \frac{1}{\ell}$$

$$a_1^{(j)} = \left[\frac{1}{(j-1)} \frac{n}{s} + 1 \right] a_1^{(j-1)}$$

$$a_2^{(j)} = \left[\frac{2}{(j-2)} \frac{n}{s} + 1 \right] a_2^{(j-1)}$$

Estas propriedades também são verificadas para $j > 3$ e as expressões obtidas para $a_0^{(j)}$ e $a_i^{(j)}$ ($0 < i < j$) são as seguintes

$$a_0^{(j)} = - \frac{kT}{2s} \sum_{\ell=1}^j \frac{1}{\ell} \quad (3.2.6)$$

$$a_i^{(j)} = \left[\frac{i}{(j-i)} \frac{n}{s} + 1 \right] a_i^{(j-1)} \quad 0 < i < j \quad (3.2.7)$$

O coeficiente $a_j^{(j)}$ esta associado ao termo de maior ordem na variável $B^{n/s}$. Se desenvolvermos a expressão dada pela eq. (2.2.2) para $F^{(j)}$ observamos que $a_j^{(j)}$ é dado por

$$a_j^{(j)} = \frac{(-\beta)^{j-1}}{j!} K_j(H = bx^{2n}) B^{\frac{nj}{s}} \quad (3.2.8)$$

onde $K_j(H = bx^{2n})$ é o cumulante de ordem j expresso em termos dos momentos de H .

Ilustremos com alguns exemplos

$$\begin{aligned} a_1^{(1)} &= K_1(H = bx^{2n}) B^{n/s} = \langle bx^{2n} \rangle_0 B^{n/s} \\ &= b \frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} \left(\frac{KT}{B}\right)^{n/s} B^{n/s} = b \frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} (KT)^{n/s} \\ a_2^{(2)} &= -\frac{\beta}{2} K_2(H = bx^{2n}) B^{2n/s} = b^2 \left[\frac{\Gamma(\frac{4n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} - \left(\frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} \right)^2 \right] (KT)^{\frac{2n}{s} - 1} \\ a_3^{(3)} &= \frac{(-\beta)^2}{3!} K_3(H = bx^{2n}) B^{\frac{3n}{s}} \\ &= \frac{b^3}{6} \left[\frac{\Gamma(\frac{6n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} - 3 \frac{\Gamma(\frac{4n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} \frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} + 2 \left(\frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} \right)^3 \right] (KT)^{\frac{3n}{s} - 2} \end{aligned}$$

Uma vez conhecido o coeficiente $a_j^{(j)}$ a eq. (3.2.7) permite calcular $a_j^{(j+1)}$.

Agora intencionamos estabelecer uma útil relação de recorrência entre cumulantes. Consideremos a seguinte série

$$\begin{aligned}
 S_1 &\equiv 1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots + a_n x^n + \dots \\
 &\equiv 1 + b_1 x + \frac{b_2}{2!} x^2 + \frac{b_3 x^3}{3!} + \dots + \frac{b_n x^n}{n!} + \dots
 \end{aligned}$$

portanto

$$a_n = \frac{b_n}{n!} \equiv \frac{\langle H^n \rangle}{n!} \equiv \frac{\mu_n}{n!}$$

Consideremos também

$$\begin{aligned}
 S_3 &\equiv 1 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots + c_n x^n + \dots \\
 &\equiv 1 + k_1 + \frac{k_2}{2!} x^2 + \dots + \frac{k_n}{n!} x^n + \dots
 \end{aligned}$$

então

$$c_n = \frac{k_n}{n!}$$

Se

$$S_3 = 1 + \ln S_1 \quad (\text{definição de cumulantes})$$

então temos que

$$c_1 = a_1$$

$$c_2 = a_2 - \frac{1}{2} a_1 c_1$$

$$c_3 = a_3 - \frac{1}{3} (a_2 c_1 + 2a_1 c_2)$$

$$c_4 = a_4 - \frac{1}{4} (a_3 c_1 + 2a_2 c_2 + 3 a_1 c_3)$$

⋮

$$c_n = a_n - \frac{1}{n} (a_{n-1} c_1 + 2 a_{n-2} c_2 + 3 a_{n-3} c_3 + \dots + (n-1) a_1 c_{n-1})$$

portanto

$$K_n = \mu_n - \frac{1}{n} \left[\binom{n}{1} \mu_{n-1} K_1 + 2 \binom{n}{2} \mu_{n-2} K_2 \right. \\ \left. + 3 \binom{n}{3} \mu_{n-3} + \dots + (n-1) \binom{n}{n-1} \mu_1 K_{n-1} \right]$$

ou ainda

$$K_n = \mu_n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} i \binom{n}{i} \mu_{n-i} K_i$$

que é a desejada relação de recorrência entre os cumulantes $\{K_n\}$.

Vejamos alguns exemplos

$$K_1 = \mu_1$$

$$K_2 = \mu_2 - \frac{1}{2} [2\mu_1 K_1] = \mu_2 - \mu_1^2$$

$$K_3 = \mu_3 - \frac{1}{3} [3\mu_2 K_1 + 6 \mu_1 K_2]$$

$$= \mu_3 - 3 \mu_2 \mu_1 + 2 \mu_1^3$$

As expressões acima são justamente as conhecidas relações dos cumulantes em termos dos momentos (as expressões dos 10 primeiros cumulantes aparecem no livro de M.G. Kendall and A. Stuart - The Advanced Theory of Statistics - vol. 1 pág. 70 e 71).

Portanto para uma dada função energia livre $F^{(j)}$, a eq. (3.2.6) determina $a_0^{(j)}$ e as eqs. (3.2.7) e (3.2.8) determinam $a_i^{(j)}$ ($i > 0$) a partir dos momentos $\mu_i(H = bx^{2n})$. Estes momentos são dados por

$$\mu_i(H = bx^{2n}) = \langle b^i x^{2ni} \rangle_0 = b^i \frac{\Gamma(\frac{2ni+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} \left(\frac{KT}{B}\right)^{\frac{ni}{s}}$$

A fim de simplificar a discussão vamos agora introduzir a seguinte variável adimensional

$$x \equiv \frac{1}{b} \frac{B^{n/s}}{(KT)^{\frac{n-1}{s}}} \quad (3.2.9)$$

onde b e B são os parâmetros introduzidos nas eqs. (3.1.1) e (3.1.2) respectivamente. As eqs. (3.2.3), (3.2.4) e (3.2.5) se expressam nesta variável como

$$F^{(1)}(n, s; x) = F_0 - \frac{KT}{2s} + \frac{\alpha_1 KT}{x}$$

$$F^{(2)}(n, s; x) = F_0 - \frac{3KT}{4s} + \left(1 + \frac{n}{s}\right) \frac{\alpha_1 KT}{x} - \frac{1}{2} \left[\alpha_2 - \alpha_1^2\right] \frac{KT}{x^2}$$

$$F^{(3)}(n, s; x) = F_0 - \frac{11KT}{12s} + \left[\left(\frac{n}{2m} + 1\right) \left(\frac{n}{m} + 1\right)\right]$$

$$\frac{\alpha_1 KT}{x} - \left(\frac{n}{m} + \frac{1}{2}\right) \left[\alpha_2 - \alpha_1^2\right] \frac{KT}{x^2} +$$

$$\frac{1}{6} \left[\alpha_3 - 3\alpha_2 \alpha_1 + 2\alpha_1^3\right] \frac{KT}{x^3}$$

onde

$$\alpha_i = \frac{\Gamma\left(\frac{2ni + 1}{2s}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2s}\right)} \quad \forall i$$

Como sabemos a energia livre variacional \bar{F} (que no nosso formalismo corresponde a $j = 1$) é sempre maior ou igual que a energia livre exata ($\bar{F} \geq F_{ex}$). Já sabemos que a melhor aproximação para F_{ex} é o mínimo de \bar{F} . Discutiremos agora as aproximações para F_{ex} , obtidas por $F^{(j)}$ ($j > 1$) através de seus extremos, com relação aos parâmetros livres, e comparamos com a dada pelo método variacional.

Consideremos a função adimensional $f^{(j)}$ definida pela relação

$$f^{(j)}(n,s;x) \equiv \frac{F^{(j)}(n,s;x) - F_{ex}(n)}{KT} \quad (3.2.10)$$

As funções $f^{(1)}$, $f^{(2)}$, $f^{(3)}$ são dadas por

$$f^{(1)}(n,s;x) = \ln \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2n}\right)}{\Gamma\left(\frac{2s+1}{2s}\right)} \right] - \frac{1}{2s} + \frac{\ln x}{2n} + \frac{\alpha_1}{x}$$

$$f^{(2)}(n,s;x) = \ln \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2n}\right)}{\Gamma\left(\frac{2s+1}{2s}\right)} \right] - \frac{3}{4s} + \frac{\ln x}{2n} + \left(1 + \frac{n}{s}\right) \frac{\alpha_1}{x} - \frac{1}{2} \left[\alpha_2 - \alpha_1^2 \right] / x^2$$

$$f^{(3)}(n,s;x) = \ln \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2n}\right)}{\Gamma\left(\frac{2s+1}{2s}\right)} \right] - \frac{11}{12s} + \frac{\ln x}{2n} + \left(1 + \frac{n}{s}\right) \left(1 + \frac{n}{2s}\right) \frac{\alpha_1}{x} - \left(\frac{n}{s} + \frac{1}{2}\right) \left[\alpha_2 - \alpha_1^2 \right] / x^2 + \frac{1}{6} \left[\alpha_3 - 3 \alpha_2 \alpha_1 + 2 \alpha_1^3 \right] / x^3$$

⋮
⋮
⋮

$$f^{(j)}(n,s;x) = \ln \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2n+1}{2n}\right)}{\Gamma\left(\frac{2s+1}{2s}\right)} \right] + \frac{\ln x}{2n} - \sum_{i=0}^j \frac{(-1)^i a_i^{(j)}}{x^i} \quad (3.2.11)$$

onde

$$a_i^{(j)} = a_i^{(j)} / (KT)^{\binom{n-s}{s} i+1}$$

e $a_i^{(j)}$ é dado pelas eqs. (3.2.6), (3.2.7) e (3.2.8). Os pontos extremos da função dada pela eq.(3.2.11) são obtidos a partir da relação

$$\frac{x^j}{2n} + \sum_{i=1}^j (-1)^i a_i^{(j)} x^{j-i} = 0 \quad (3.2.12)$$

Chamemos de $x^{(j)}$ uma solução da eq. (3.2.12) associada a função $f^{(j)}$. As soluções matemáticas $x^{(j)}$ fisicamente aceitáveis são as reais positivas. Nos casos que analisamos ($n = 1, 2, \dots, 50$; $s = 1, 2, \dots, 50$ e $j = 1, 2, \dots, 28$) a eq. (3.2.12) não admite solução real para $j = 2$. Para $j = 3$, os casos considerados apresentaram uma única raiz real positiva. Quando $j = 4$, levando-se em conta a quantidade de sistemas estudados, poucos são os casos que a eq. (3.2.12) admite solução real. (Dentre estes poucos podemos observar em alguns deles a presença de mais de uma raiz real positiva). Para $j = 5$ somente quando $n \approx s$ e $n > 2$, verificamos a presença de três raízes reais positivas, tão próximas entre si, que quando calculamos a grandeza $f^{(j)}(x^{(j)})$, não é necessário fazer qualquer distinção entre elas (a medida que n vai diferindo de s constantamos a existência de uma única raiz de interesse físico). A partir de $j = 6$, para uma dado par (n, s) , o número de raízes reais positivas começa a crescer e todo um estudo das funções $f^{(j)}(x^{(j)})$ se faz necessário.

Uma análise da série dada pela eq. (2.2.2), para os sistemas em estudo mostra que ela não converge para a solução exata F_{ex} . Desta maneira temos que analisar, fazendo j variar a partir da unidade (método variacional), as funções $f^{(j)}$, para se

lecionar uma boa aproximação $F^{(j)}$ para a energia livre exata F_{ex} .

Como ilustração consideremos os sistemas onde $n = 1, 2, \dots, 50$ tratados com hamiltonianos de teste tais que $s = 1, 2, \dots, 50$. Inicialmente comparamos as aproximações $f^{(1)}(x^{(1)})$ e $f^{(3)}(x^{(3)})$ para os citados sistemas (lembramos que uma dada aproximação é tanto melhor quanto mais próxima de zero ela for; veja eq. (3.2.10)) e em seguida fazemos o mesmo estudo com as funções $f^{(3)}(x^{(3)})$ e $f^{(5)}(x^{(5)})$. Não consideramos as funções $f^{(2)}$ e $f^{(4)}$ porque na primeira $x^{(2)}$ nunca é real e na segunda dificilmente. Não existe maiores obstáculos à continuação deste processo para $j > 5$.

3.2.1 - Comparação Entre as Energias Livres $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$

Cálculos realizados para as grandezas $f^{(1)}(x^{(1)})$ e $f^{(3)}(x^{(3)})$ mostram que com exceção dos pares $(n = 13, \dots, 21; s=1)$, $(n = 22, \dots, 30; s = 1, 2)$, $(n = 31, \dots, 40; s = 1, 2, 3)$, $(n=41, \dots, 49; s = 1, 2, 3, 4)$ e $(n = 50; s = 1, 2, \dots, 5)$, obtemos a seguinte relação

$$f^{(1)}(x^{(1)}) - \left| f^{(3)}(x^{(3)}) \right| \geq 0 \quad (3.2.13)$$

onde a igualdade está associada aos casos em que $n = s$ (aliás $n = s$ implica $f^{(j)}(x) = 0 \quad \forall j$ e $\forall x$). Devemos lembrar que $f^{(1)}(x^{(1)})$ é sempre positiva por causa da desigualdade de Bogolyubov. A relação acima traduzida na eq. (3.2.10) quer dizer

que, a função $F^{(3)}(n, s; x^{(3)}) = F^{(3)}(n, s; B^{(3)})$ é mais próxima da solução exata $F_{ex}(n)$, que a função $F^{(1)}(n, s; x^{(1)}) = F^{(1)}(n, s; B^{(1)})$, onde $B^{(j)}$ está associado a $x^{(j)}$ pela eq. (3.2.9). Como ilustração definimos a seguinte variável

$$\Delta(x^{(1)}, x^{(3)}) \equiv f^{(1)}(x^{(1)}) - |f^{(3)}(x^{(3)})|$$

Na seguinte tabela e correspondentes gráficos, apresentamos a função Δ acompanhada do fator de melhoria definido por

$$\mu_f^{13} \equiv f^{(1)}(x^{(1)}) / f^{(3)}(x^{(3)})$$

o qual mede quão boa é a aproximação $f^{(3)}(x^{(3)})$ comparada a $f^{(1)}(x^{(1)})$.

TABELA 3.2.1 - Representação numérica da função $\Delta(x^{(1)}, x^{(3)})$ e do fator de melhoria μ_f^{13} . Nos casos onde $\Delta > 0$ a aproximação $F^{(3)}(B^{(3)})$ é melhor que $F^{(1)}(B^{(1)})$, que corresponde a $|\mu_f^{13}| > 1$.

| s \ n | | n | | | |
|-------|----------|--------|--------|--------|------------------------|
| | | 1 | 2 | 5 | 10 |
| 1 | Δ | 0 | 0,046 | 0,106 | 0,023 |
| | μ_f | - | 40,917 | 1,799 | 1,054 |
| 2 | Δ | 0,028 | 0 | 0,039 | 0,047 |
| | μ_f | -9,504 | - | 6,004 | 1,537 |
| 5 | Δ | 0,056 | 0,027 | 0 | 0,011 |
| | μ_f | -2,376 | 46,867 | - | 8,819 |
| 10 | Δ | 0,077 | 0,051 | 0,008 | 0 |
| | μ_f | -2,392 | 15,292 | 22,864 | - |
| 12 | Δ | 0,085 | 0,056 | 0,011 | $0,044 \times 10^{-2}$ |
| | μ_f | -2,587 | 12,731 | 15,816 | 197,103 |
| 13 | Δ | 0,089 | 0,058 | 0,012 | 0,001 |
| | μ_f | -2,692 | 11,867 | 13,866 | 99,760 |
| 20 | Δ | 0,108 | 0,065 | 0,018 | 0,004 |
| | μ_f | -3,443 | 8,850 | 8,338 | 18,539 |
| 50 | Δ | 0,137 | 0,073 | 0,025 | 0,010 |
| | μ_f | -5,671 | 6,405 | 4,981 | 6,021 |

Continuação da TABELA 3.2.1

Os casos assinalados com x significam que não temos informações (presença na funções $f^{(j)}$ de grandes números ...). Observamos nesta tabela que somente nos casos $n = 13; s = 1$ e $n = 50; s = 5$, temos aproximações $F^{(3)}(B^{(3)})$ piores que $F^{(1)}(B^{(1)})$.

| s \ n | | n | | | |
|-------|----------|------------------------|------------------------|--------|---------------------|
| | | 12 | 13 | 20 | 50 |
| 1 | Δ | 0,003 | -0,006 | x | x |
| | μ_f | 1,005 | 0,990 | x | x |
| 2 | Δ | 0,037 | 0,032 | 0,004 | x |
| | μ_f | 1,294 | 1,221 | 1,017 | x |
| 5 | Δ | 0,015 | 0,017 | 0,020 | -3×10^{-4} |
| | μ_f | 5,026 | 4,085 | 1,821 | 0,997 |
| 10 | Δ | $0,049 \times 10^{-2}$ | 0,001 | 0,006 | 0,008 |
| | μ_f | 154,560 | 70,505 | 7,852 | 1,372 |
| 12 | Δ | 0 | $0,008 \times 10^{-2}$ | 0,003 | 0,008 |
| | μ_f | - | 835,342 | 15,518 | 1,649 |
| 15 | Δ | $0,077 \times 10^{-3}$ | 0 | 0,002 | 0,008 |
| | μ_f | 928,342 | - | 22,617 | 1,822 |
| 20 | Δ | 0,002 | 0,001 | 0 | 0,004 |
| | μ_f | 29,542 | 39,035 | - | 3,963 |
| 50 | Δ | 0,008 | 0,007 | 0,003 | 0 |
| | μ_f | 6,696 | 7,214 | 11,185 | - |

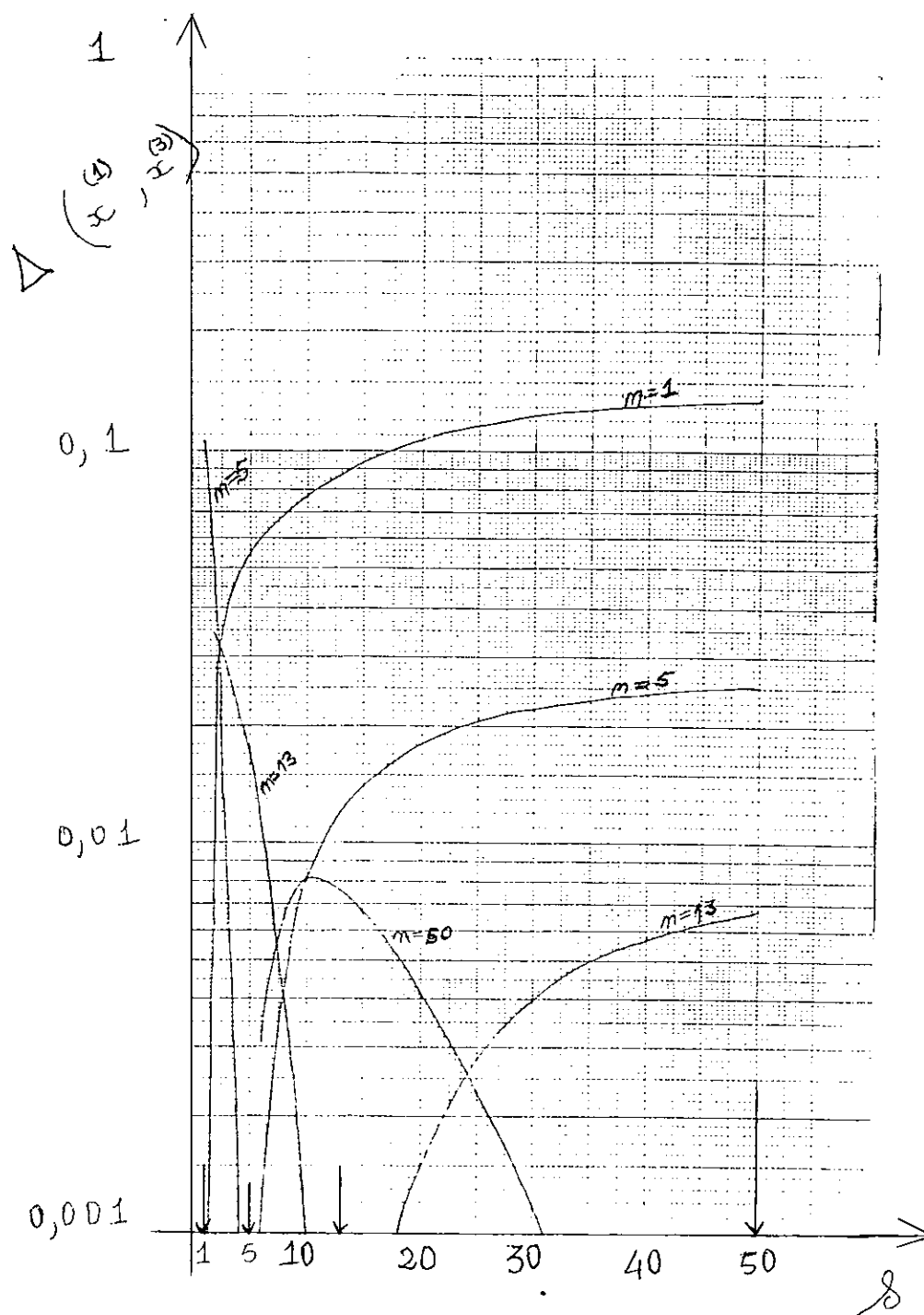


FIGURA 3 .2.1 - Representação gráfica da função $\Delta(x^{(1)}, x^{(3)})$. Para melhor acompanhar a função Δ , para um dado n , neste e nos próximos gráficos, fazemos passar uma linha contínua pelos pontos de interesse.

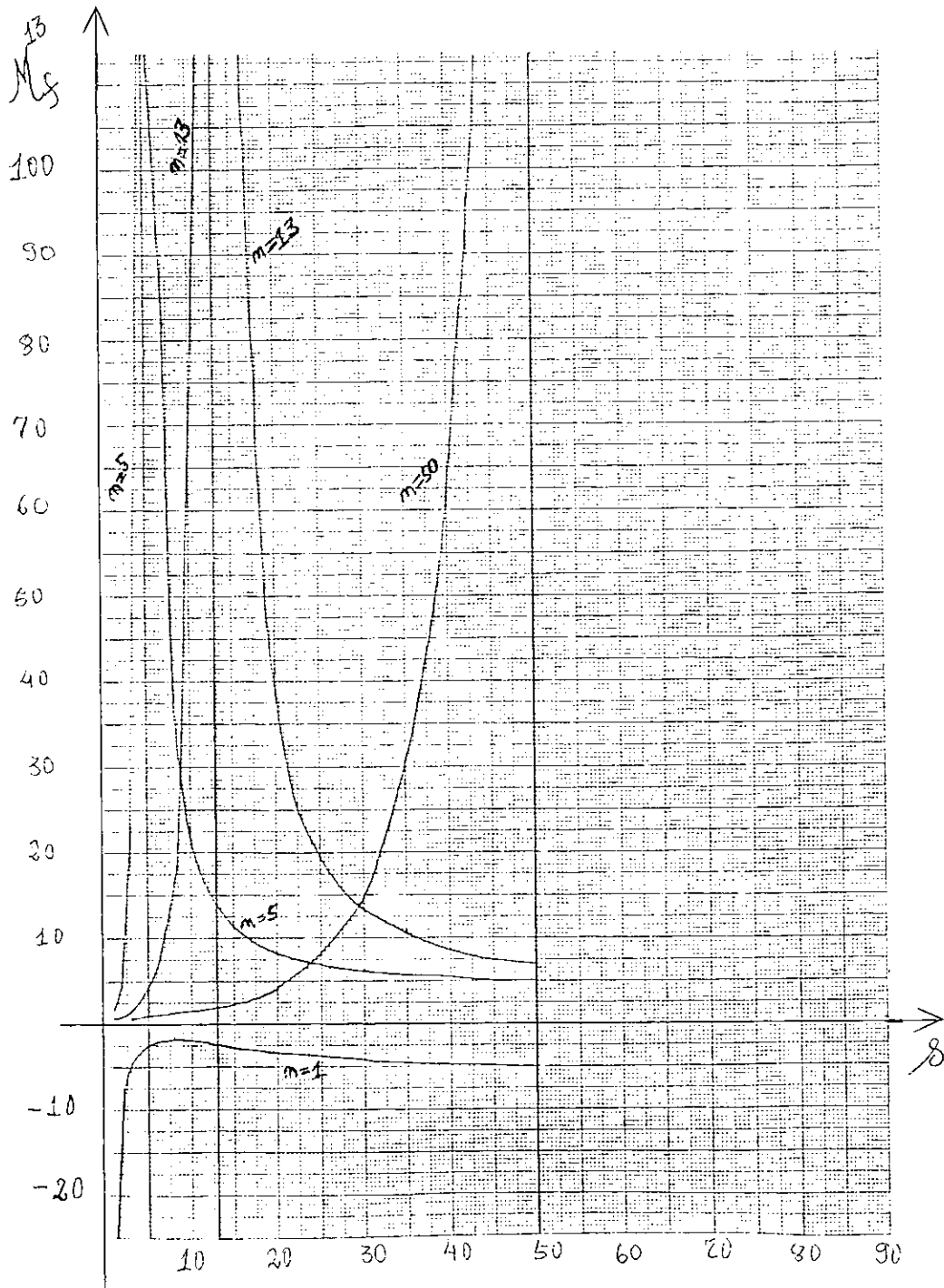


FIGURA 3.2.2 - Representação gráfica do fator de melhoria

μ_f

3.2.2 - Comparação Entre as Energias Livres $f^{(3)}$ e $f^{(5)}$

Dentro do mesmo espírito no qual apresentamos a função $\Delta(x^{(1)}, x^{(3)})$ para analisar a aproximação de ordem três $f^{(3)}$, podemos definir uma função $\Delta(x^{(3)}, x^{(5)})$ para decidir em quais casos a aproximação de ordem 5, $f^{(5)}$ é melhor que a de ordem 3, $f^{(3)}$. Seja $\Delta(x^{(3)}, x^{(5)})$ definida por

$$\Delta(x^{(3)}, x^{(5)}) \equiv \left| f^{(3)}(x^{(3)}) \right| - \left| f^{(5)}(x^{(5)}) \right| \quad (3.2.14)$$

Na seguinte tabela e gráficos apresentamos para, vários sistemas, a função $\Delta(x^{(3)}, x^{(5)})$, onde cada caso está acompanhado do correspondente fator de melhoria μ_f , agora dado por

$$\mu_f^{35} \equiv \frac{f^{(3)}(x^{(3)})}{f^{(5)}(x^{(5)})}$$

TABELA 3.2.2 - Representação numérica da função $\Delta(x^{(3)}, x^{(5)})$ e do fator de melhoria $\mu_f^{(35)}$. Os casos em * significam que as funções $f^{(5)}$ não admitem extremos. Quando Δ é positivo ($|\mu_f^{(35)}| > 1$) corresponde àqueles que $F^{(5)}(B^{(5)})$ é uma aproximação melhor que $F^{(3)}(B^{(3)})$.

Podemos observar no caso $n=50$; $s=5$ que, enquanto $\Delta(x^{(1)}, x^{(3)}) < 0$ temos $\Delta(x^{(3)}, x^{(5)}) > 0$. Isto quer dizer que enquanto a solução de ordem três se afasta da resposta exata a de ordem 5 se aproxima e inclusive é melhor que a de ordem 1 como podemos constatar a partir dos valores

$$f^{(1)}(x^{(1)}) = 0,1080$$

$$f^{(3)}(x^{(3)}) = 0,1083$$

$$f^{(5)}(x^{(5)}) = 0,1061$$

| s | n | 1 | 2 | 5 | 11 | 12 | 20 | 50 |
|----|----------|-----------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-------|
| 1 | Δ | 0 | -2×10^{-4} | 0,050 | 0,015 | x | x | x |
| | μ_f | - | -0,851 | 1,596 | 1,032 | x | x | x |
| 2 | Δ | -24,499 | 0 | 0,007 | 0,022 | 0,020 | 0,007 | x |
| | μ_f | 10^{-4} | - | 9,694 | 1,254 | 1,186 | 1,029 | x |
| 5 | Δ | * | -2,877 | 0 | 0,002 | 0,003 | 0,009 | 0,002 |
| | μ_f | - | -0,031 | - | 6,097 | 4,534 | 1,571 | 1,021 |
| 11 | Δ | * | * | 2×10^{-4} | 0 | -4×10^{-7} | 4×10^{-4} | 0,004 |
| | μ_f | - | - | -1,668 | - | 0,321 | 9,597 | 1,329 |
| 12 | Δ | * | * | 10^{-4} | -5×10^{-7} | 0 | 2×10^{-4} | 0,004 |
| | μ_f | - | - | -1,165 | 0,255 | - | 14,083 | 1,435 |
| 20 | Δ | * | * | -0,008 | 10^{-4} | 7×10^{-5} | 0 | 0,001 |
| | μ_f | - | - | -0,230 | 38,229 | 45,078 | - | 3,218 |
| 50 | Δ | * | * | -0,081 | 0,001 | 0,001 | 3×10^{-4} | 0 |
| | μ_f | - | - | -0,072 | 8,251 | 0,092 | 10,834 | - |

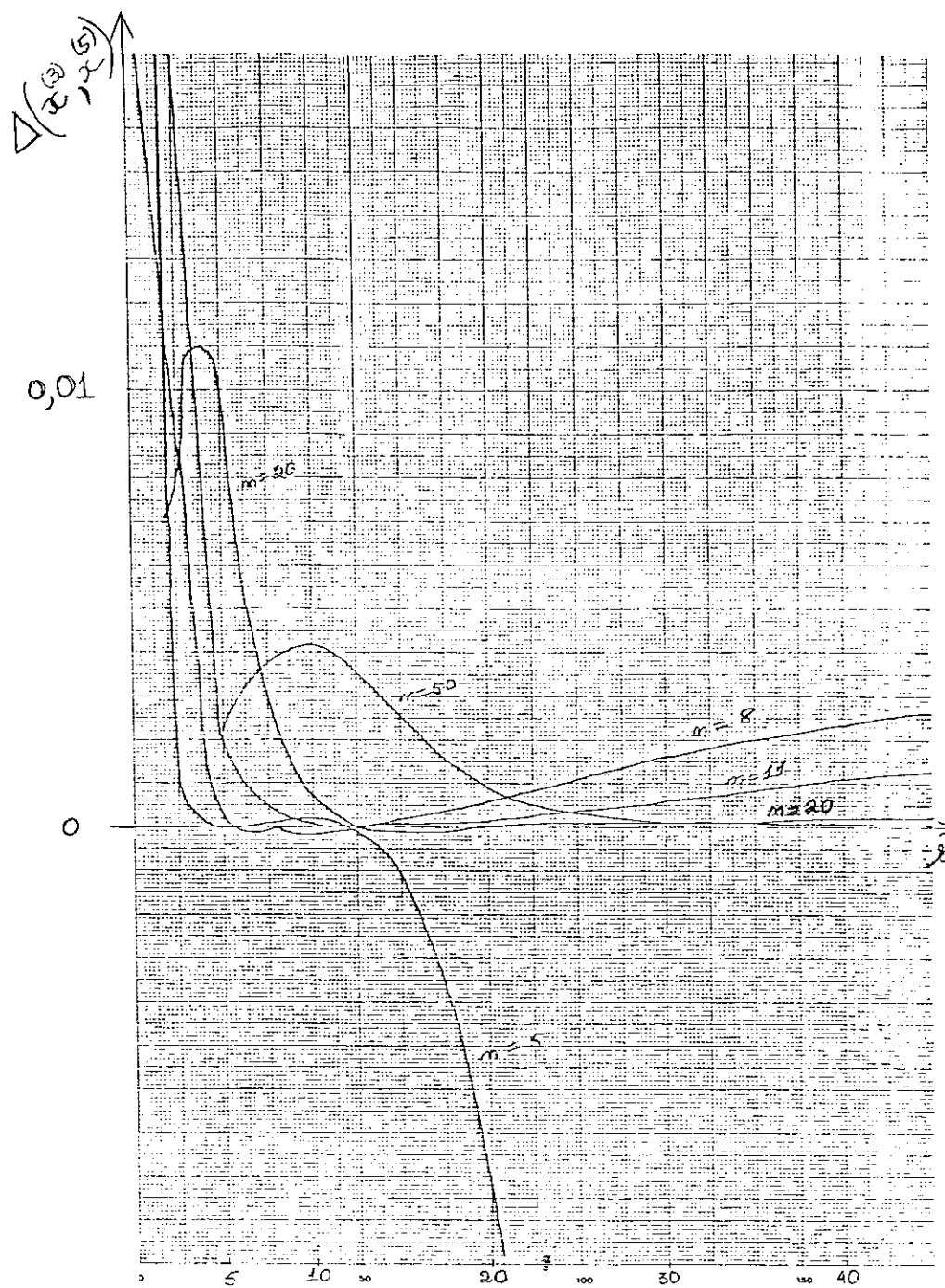


FIGURA 3.2.3 - Representação gráfica da função $\Delta(x^{(3)}, x^{(5)})$

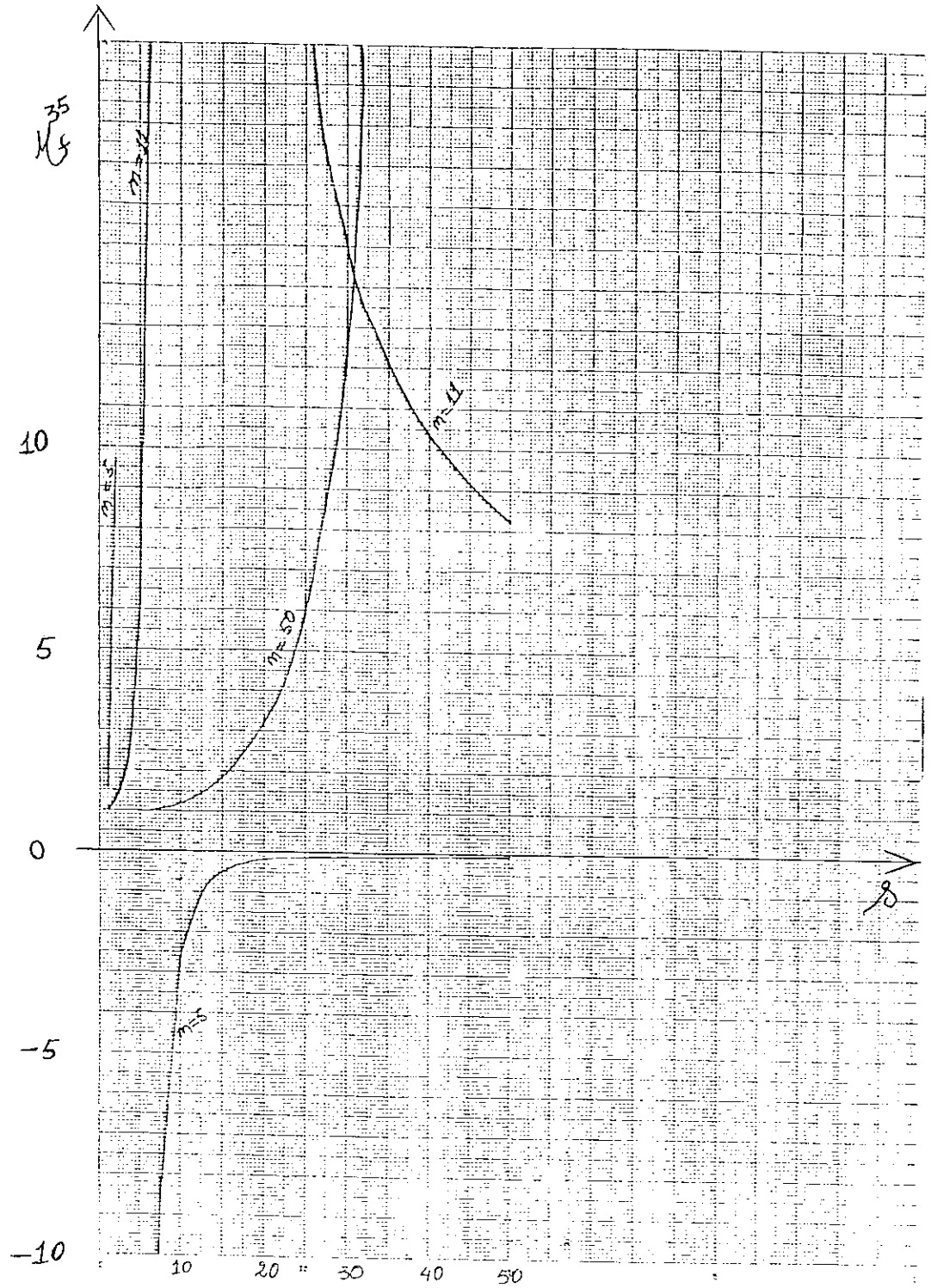


FIGURA 3.2.4 - Representação gráfica do fator de melhoria

μ_f^{35}

3.3 - Casos Particulares

Nesta seção selecionamos dois casos particulares , $(n = 1; s = 2)$ e $(n = 2; s = 1)$ e apresentamos qualitativamente o comportamento das funções $f^{(j)}(x)$, para todo valor de x real positivo, quando fazemos $j = 1, 2, \dots, 28$ (28 é o maior valor de j que não produz números fora do domínio do programa usado).

Analizando a expressão da função $f^{(j)}(x)$ vemos que, para um dado sistema, todas as funções, independente de j e s , apresentam o mesmo comportamento assintótico para valores grandes de x , ou seja crescem como $\ln x/2n$. Também podemos concluir que se o cumulante $K_j > 0$ então se j é ímpar $f^{(j)}(x) \rightarrow \infty$ quando $x \rightarrow 0$, portanto a função apresenta um mínimo absoluto para x finito e se j é par $f^{(j)}(x) \rightarrow -\infty$ quando $x \rightarrow 0$ e a função $f^{(j)}(x)$ não tem o referido mínimo absoluto.

Se $K_j < 0$ ocorre o inverso, isto é, são as funções pares que vão para infinito quando x tende a zero enquanto as ímpares não. Isto está ilustrado em todos os gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ que apresentamos adiante. Para o sistema $(n = 1; s = 2)$ temos $K_j > 0$ para $j = 1, 2, \dots, 5$; $j = 10, \dots, 13$; $j = 18, \dots, 21$; $j = 25, \dots, 28$ e negativos para os outros valores de j . Já para o sistema $(n = 2; s = 1)$ K_j é sempre positivo.

A seguir mostramos os gráficos (fora de escala) das funções $f^{(j)}(x)$ ($j = 1, \dots, 28$) correspondentes aos dois sistemas em estudo, de tal maneira que tratamos o caso ($n = 1; s = 2$) inicialmente. Vale salientar que todas as funções $f^{(j)}(x)$ são contínuas no intervalo ($x = 0; x = \infty$). Alguns valores $f^{(j)}(x)$ nos gráficos apresentados, são bastante grandes e nestes casos damos somente uma indicação.

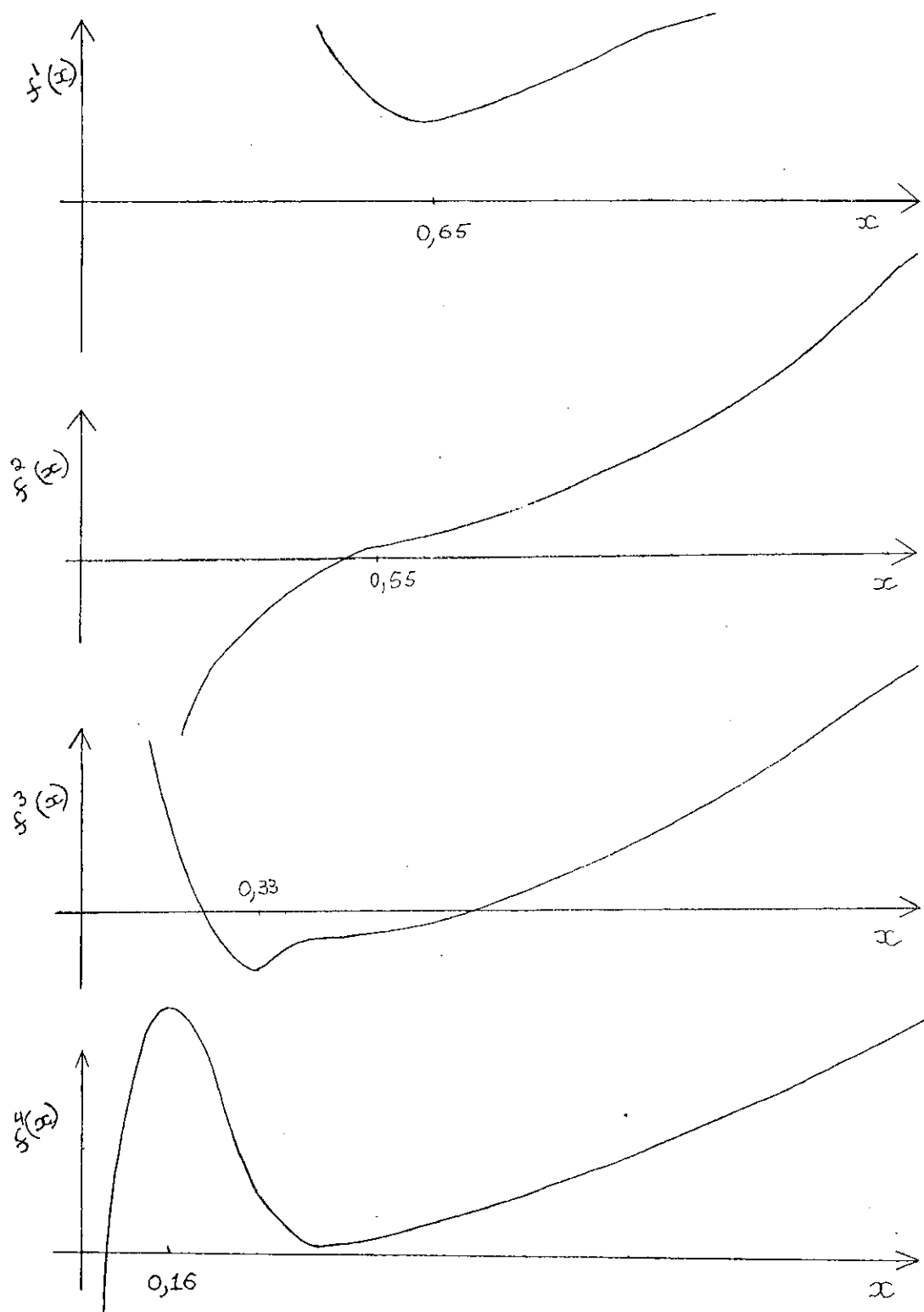


FIGURA 3.3.5 - (Fora de escala)

Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=1,2,3,4$)
 associadas ao sistema ($n = 1 ; s = 2$)

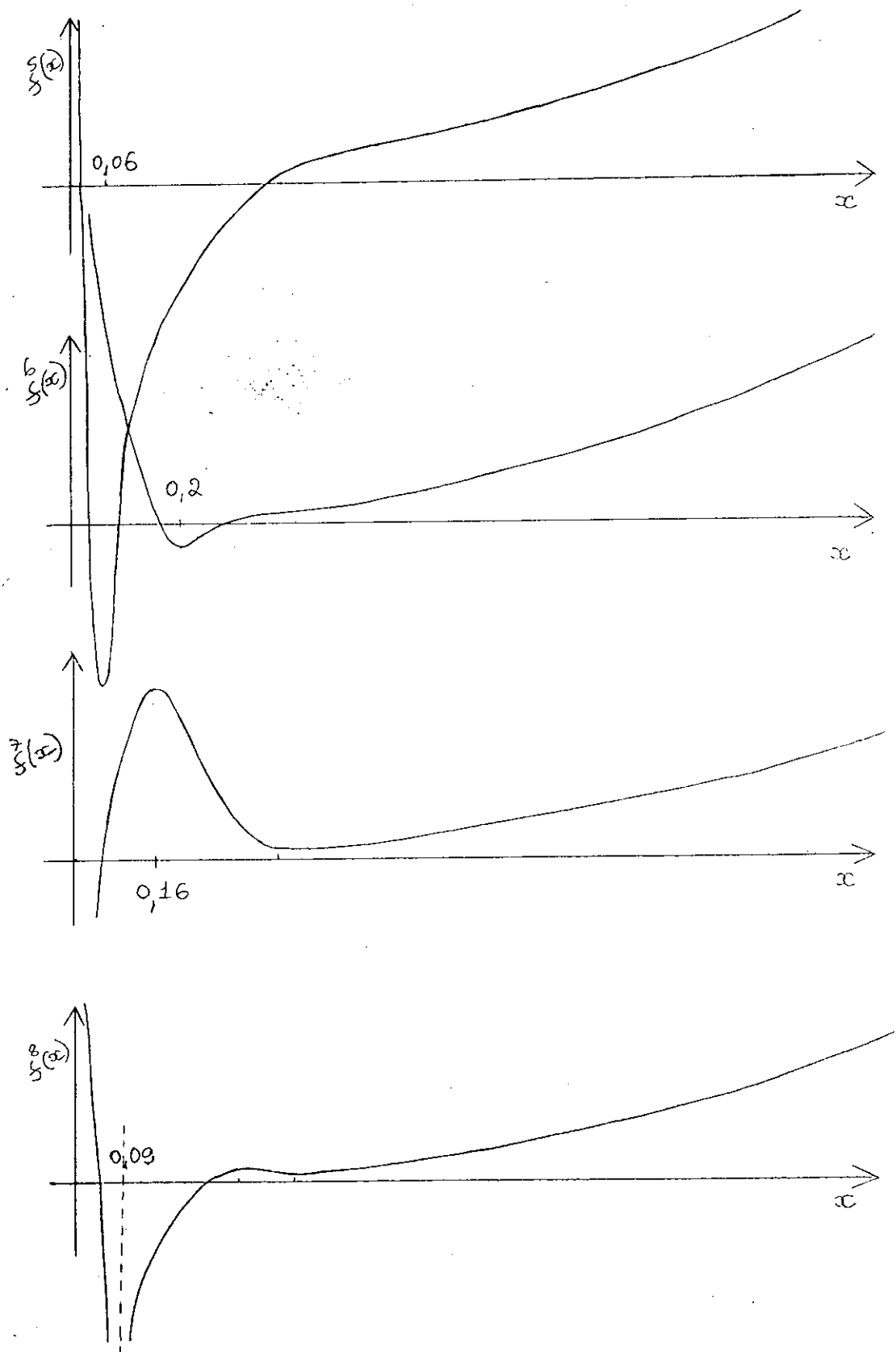


FIGURA 3.3.6 - (Fora de escala)
 Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=5,6,7,8$)
 associadas ao sistema ($n = 1 ; s = 2$)

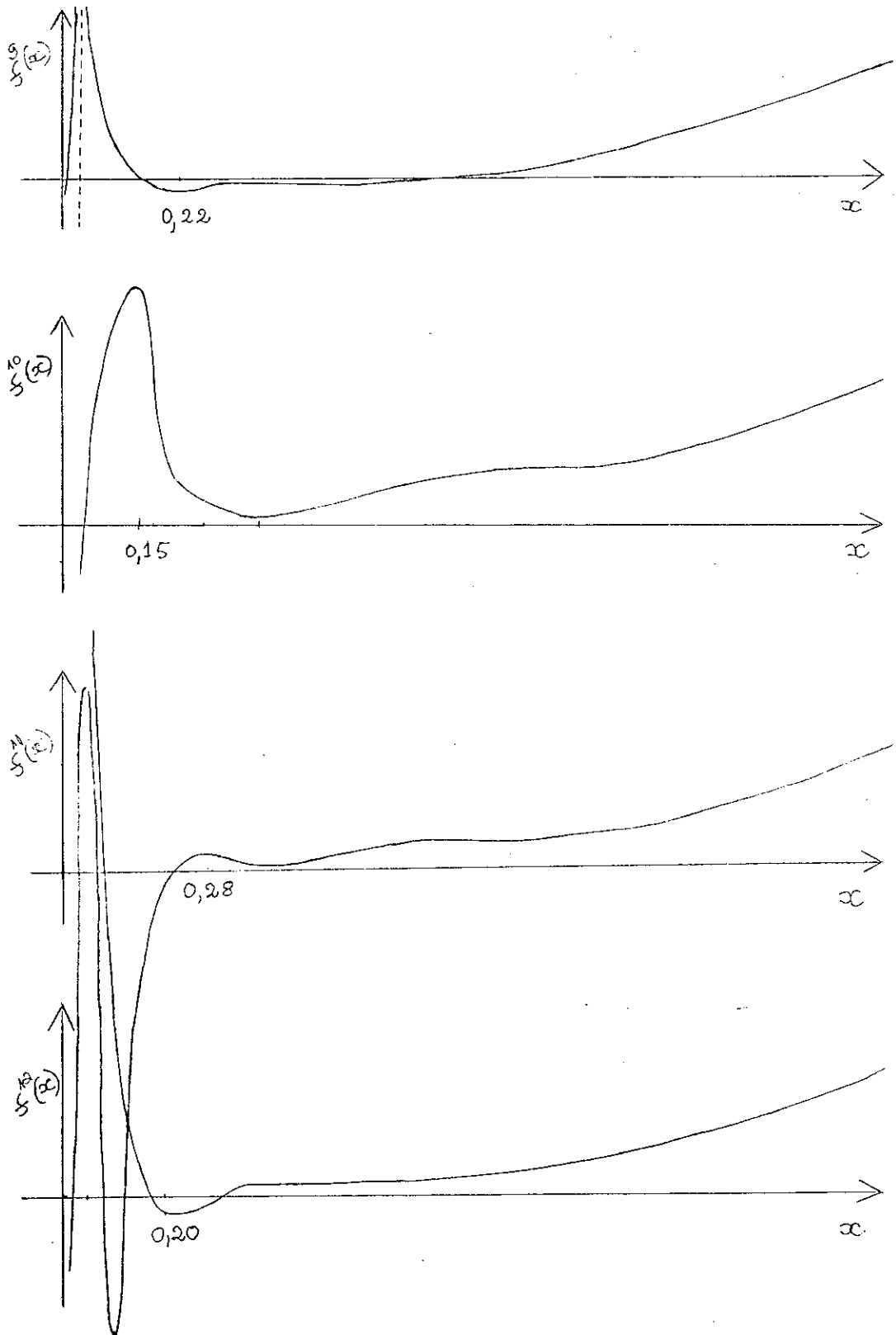


FIGURA 3.3.7 - (Fora de escala)
 Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=9,10,11,12$)
 associados ao sistema ($n = 1 ; s = 2$)

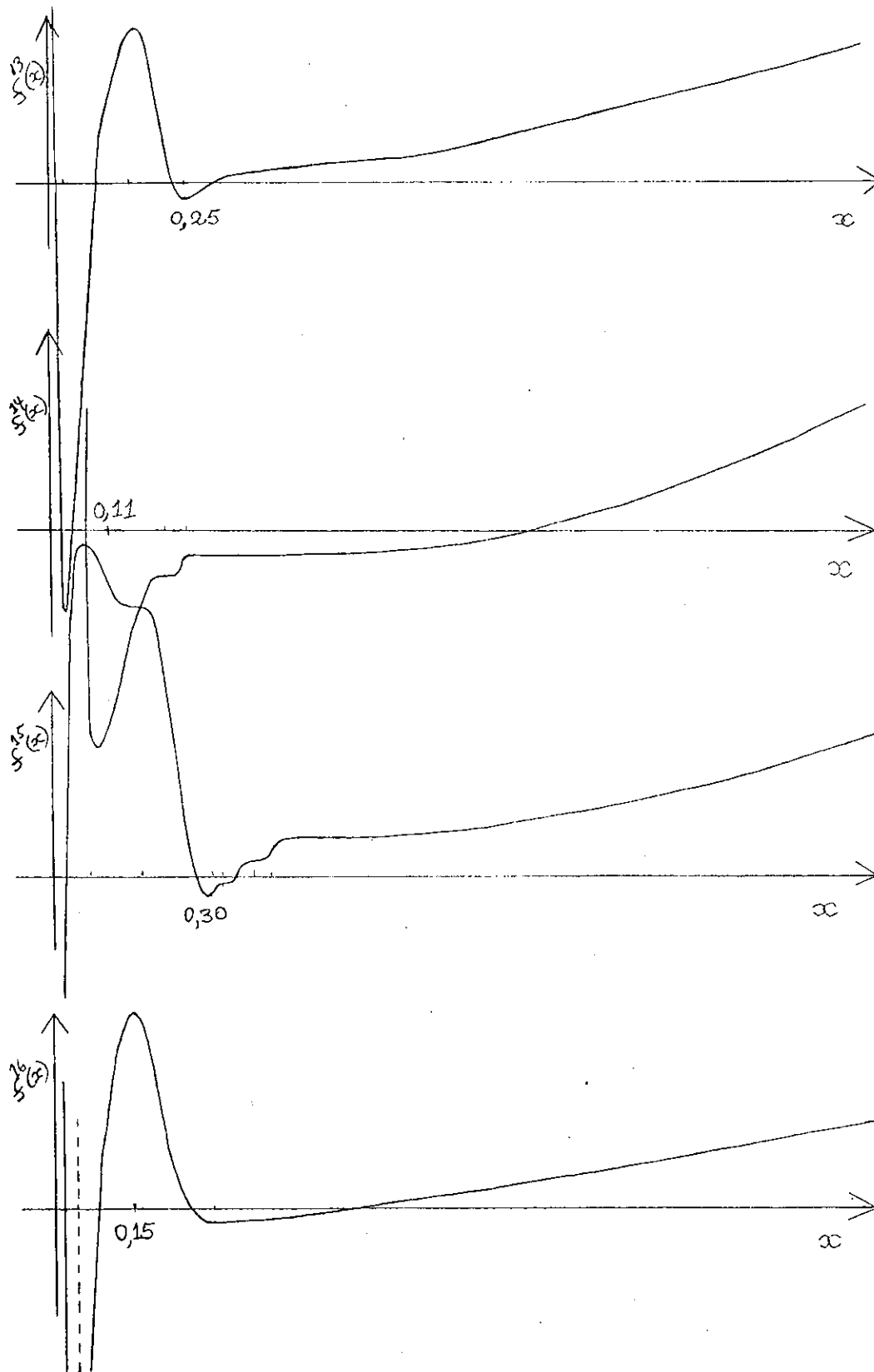


FIGURA 3.3.8 - (Fora de escala)

Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=13,14,15,16$)

associadas ao sistema ($n = 1 ; s = 2$)

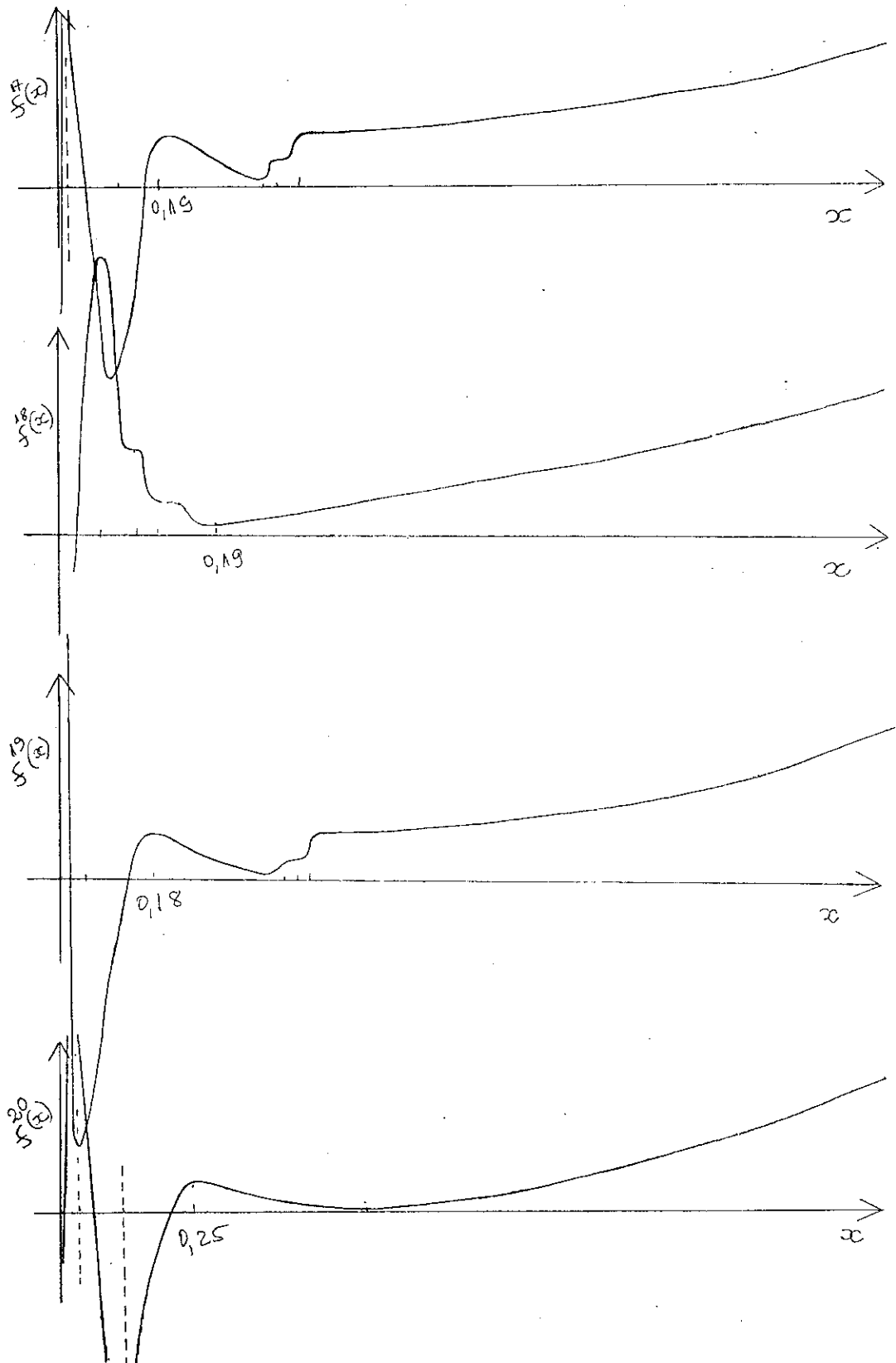


FIGURA 3.3.9 - (Fora de escala)
 Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=17,18,19,20$)
 associadas ao sistema ($n = 1; s = 2$)

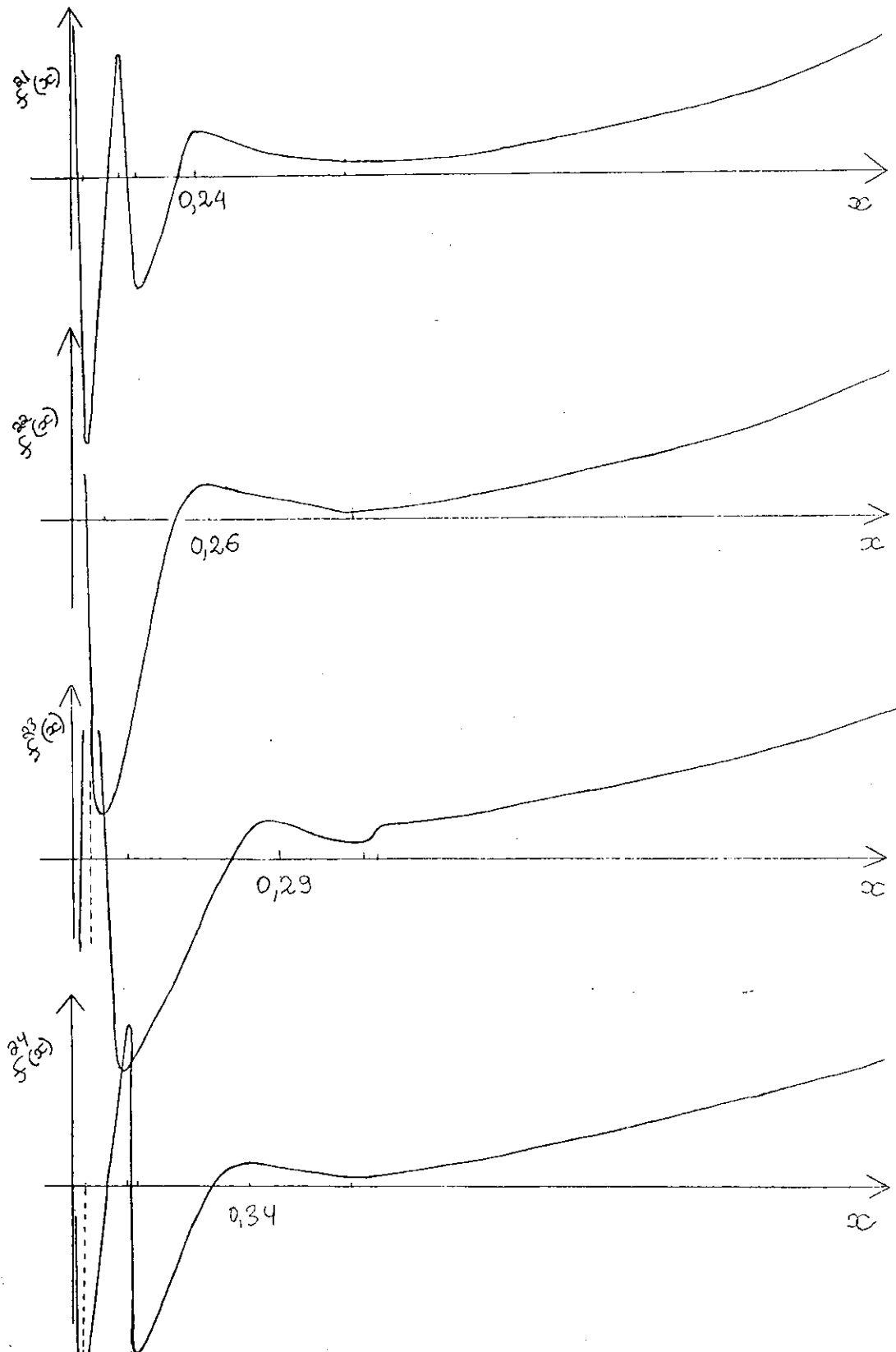


FIGURA 3.3.10 - (Fora de escala)
 Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=21,22,23,24$)
 associadas ao sistema ($n = 1 ; s = 2$)

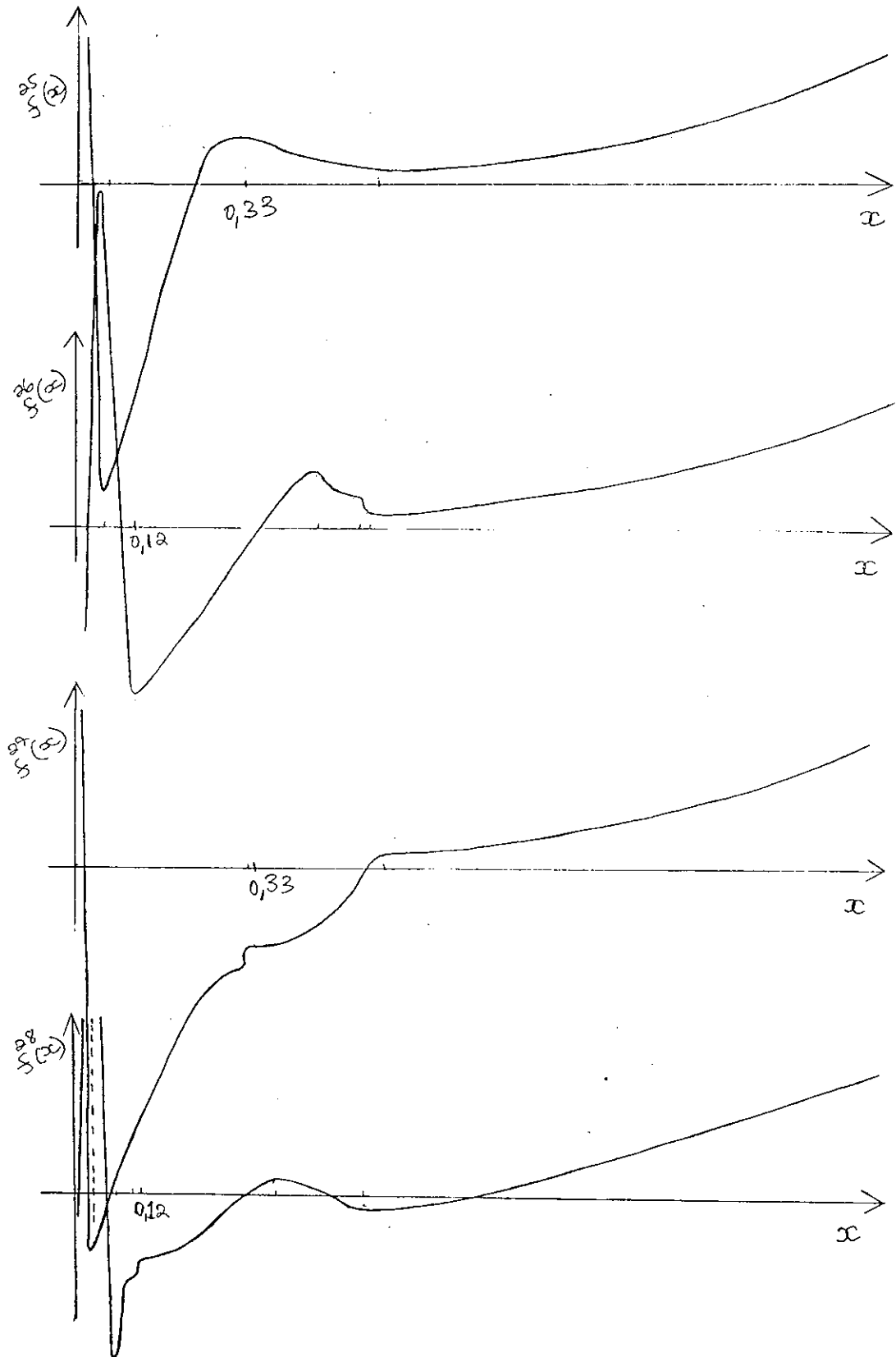


FIGURA 3.3.11 - (Fora de escala)

Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=25,26,27,28$)
 associadas ao sistema ($n = 1 ; s = 2$)

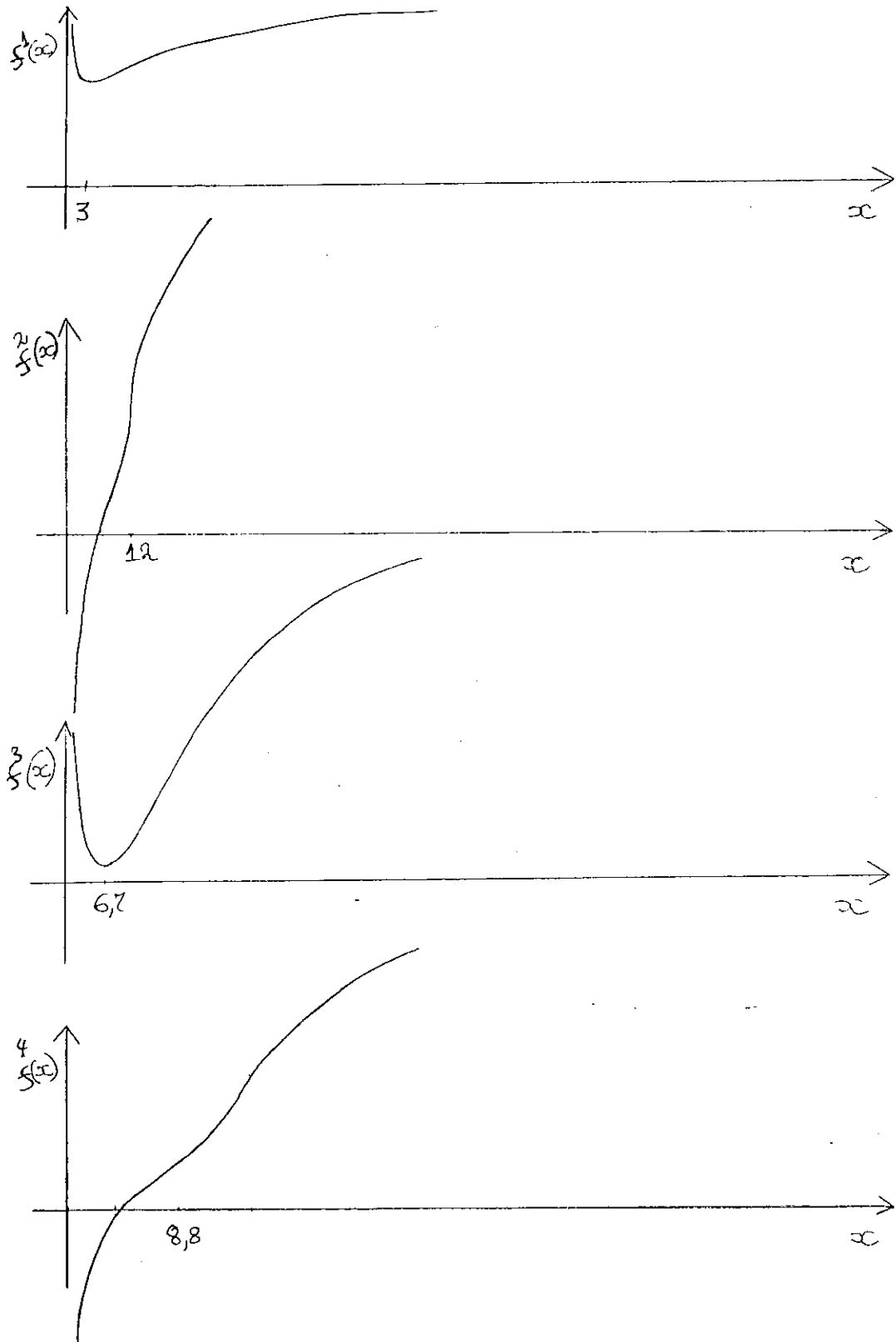


FIGURA 3.3.12 - (Fora de escala)

Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=1,2,3,4$)
 associadas ao sistema ($n = 2 ; s = 1$)

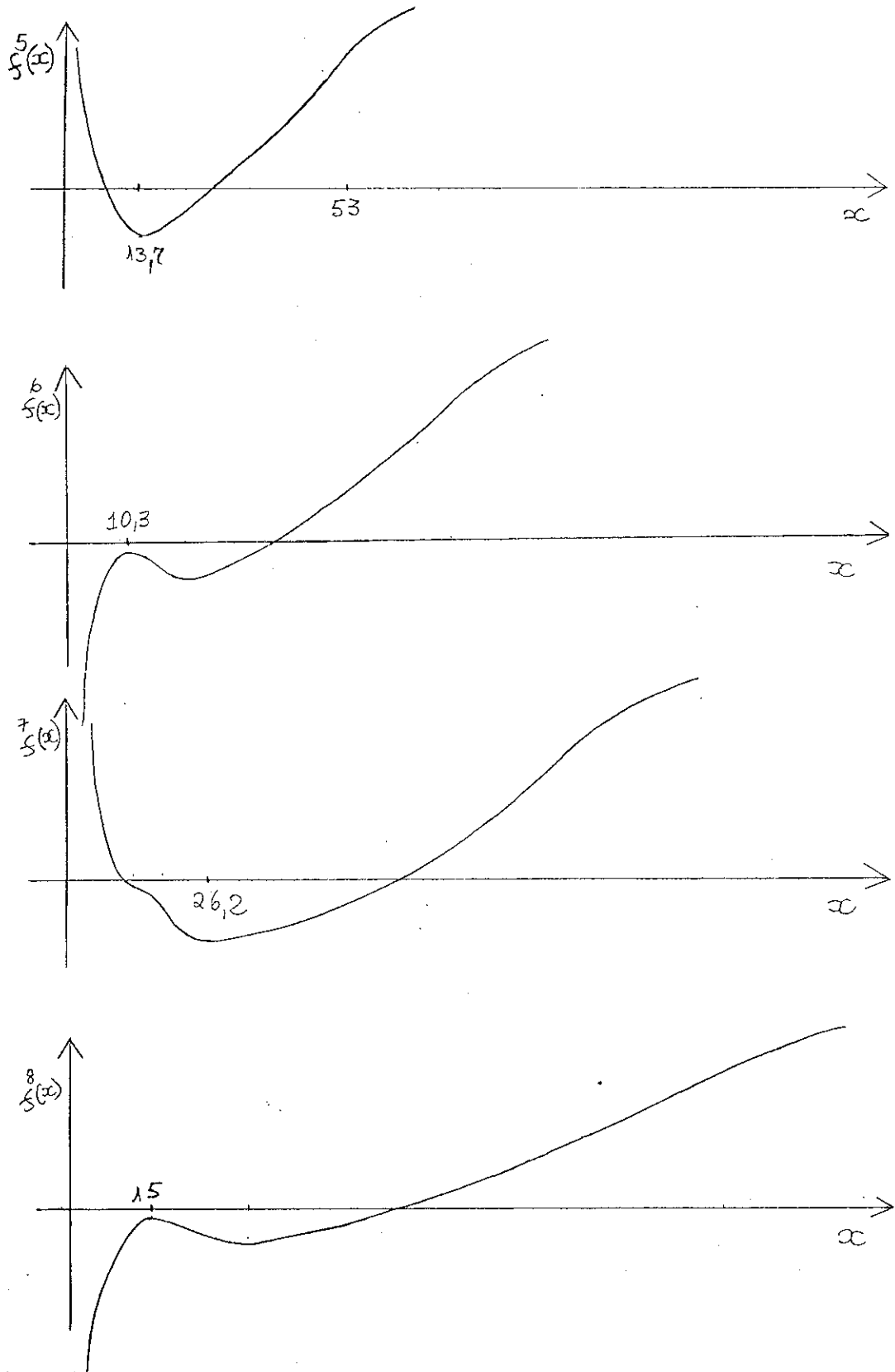


FIGURA 3.3.13 - (Fora de escala)
 Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=5,6,7,8$)
 associadas ao sistema ($n = 2 ; s = 1$)

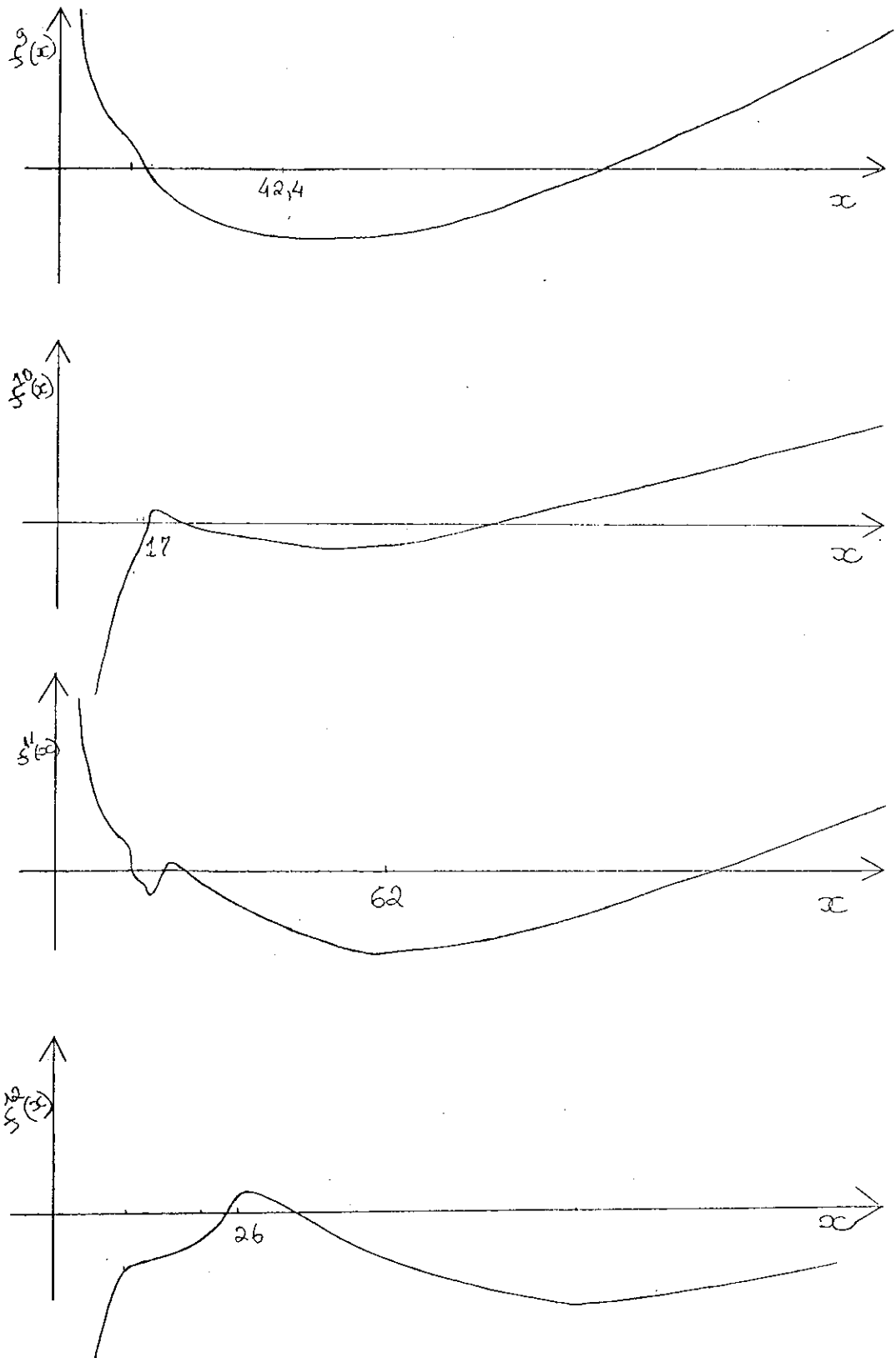


FIGURA 3.3.14 - (Fora de escala)

Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=9,10,11,12$)
 associadas ao sistema ($n = 2 ; s = 1$)

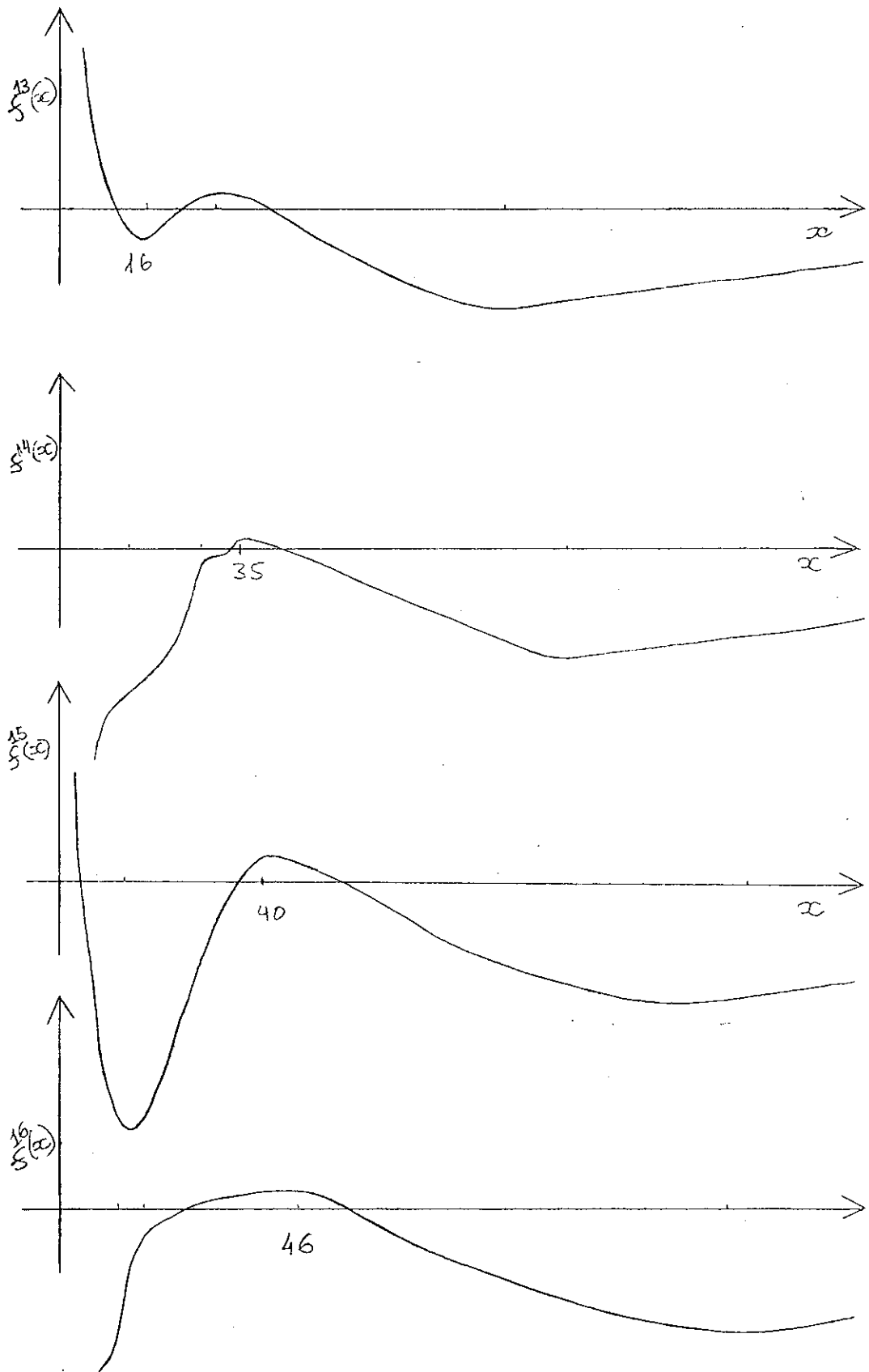


FIGURA 3.3.15 - (Fora de escala)

Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=13,14,15,16$)
 associadas ao sistema ($n = 2 ; s = 1$)

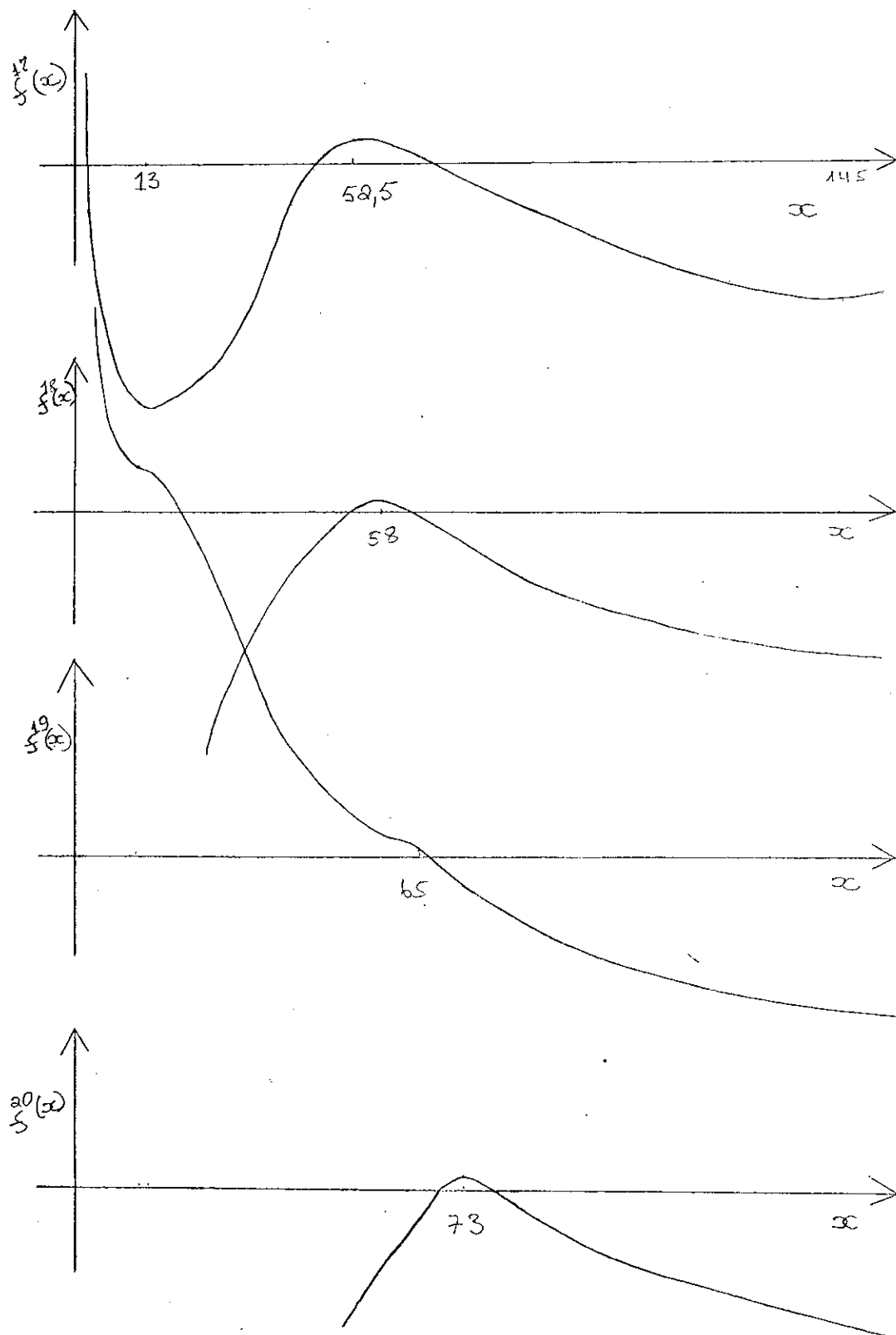


FIGURA 3.3.16 - (Fora de escala)
Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=17,18,19,20$)
associadas ao sistema ($n = 2 ; s = 1$)

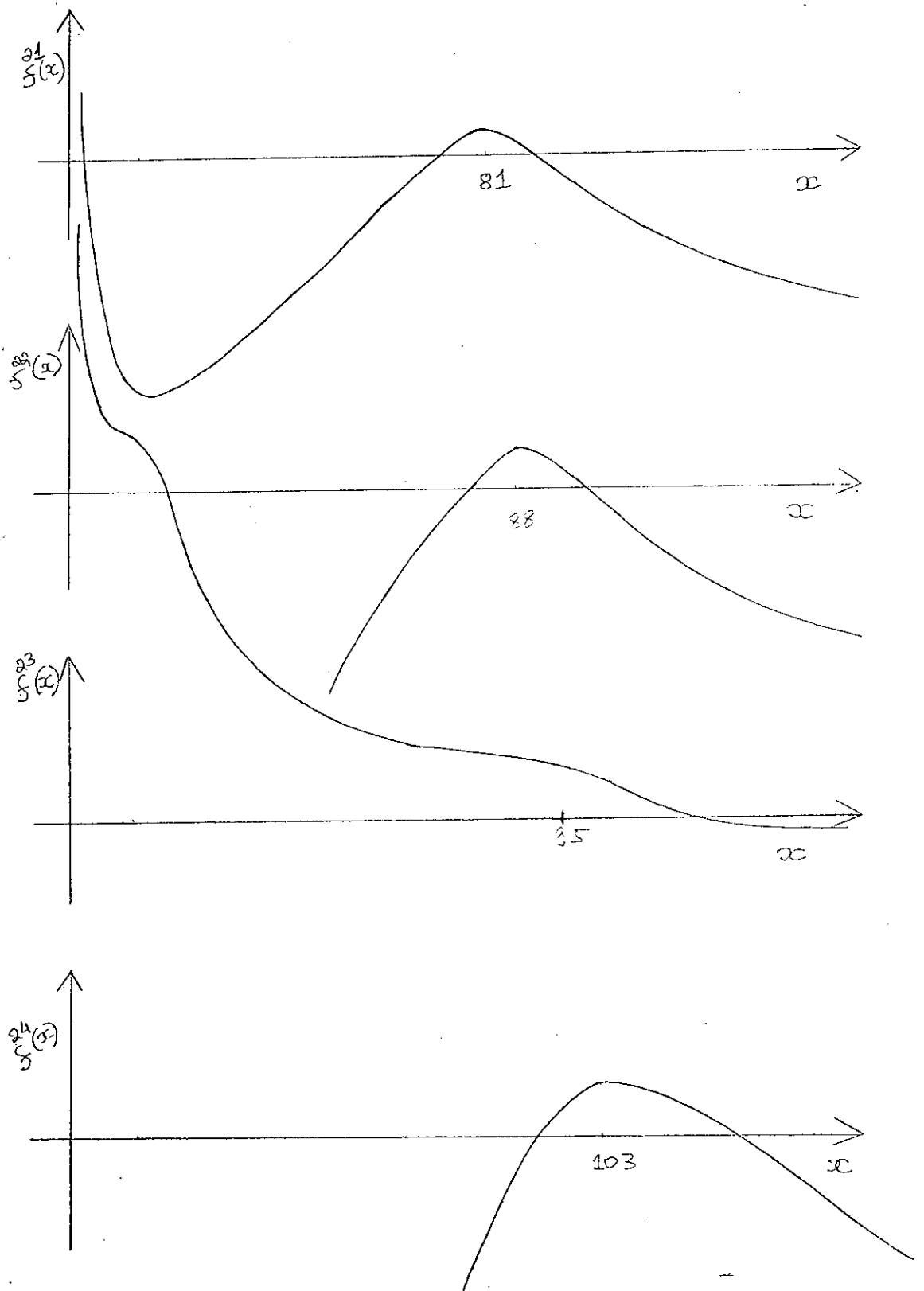


FIGURA 3.3.17 - (Fora de escala)
 Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=21,22,23,24$)
 associadas ao sistema ($n = 2 ; s = 1$)

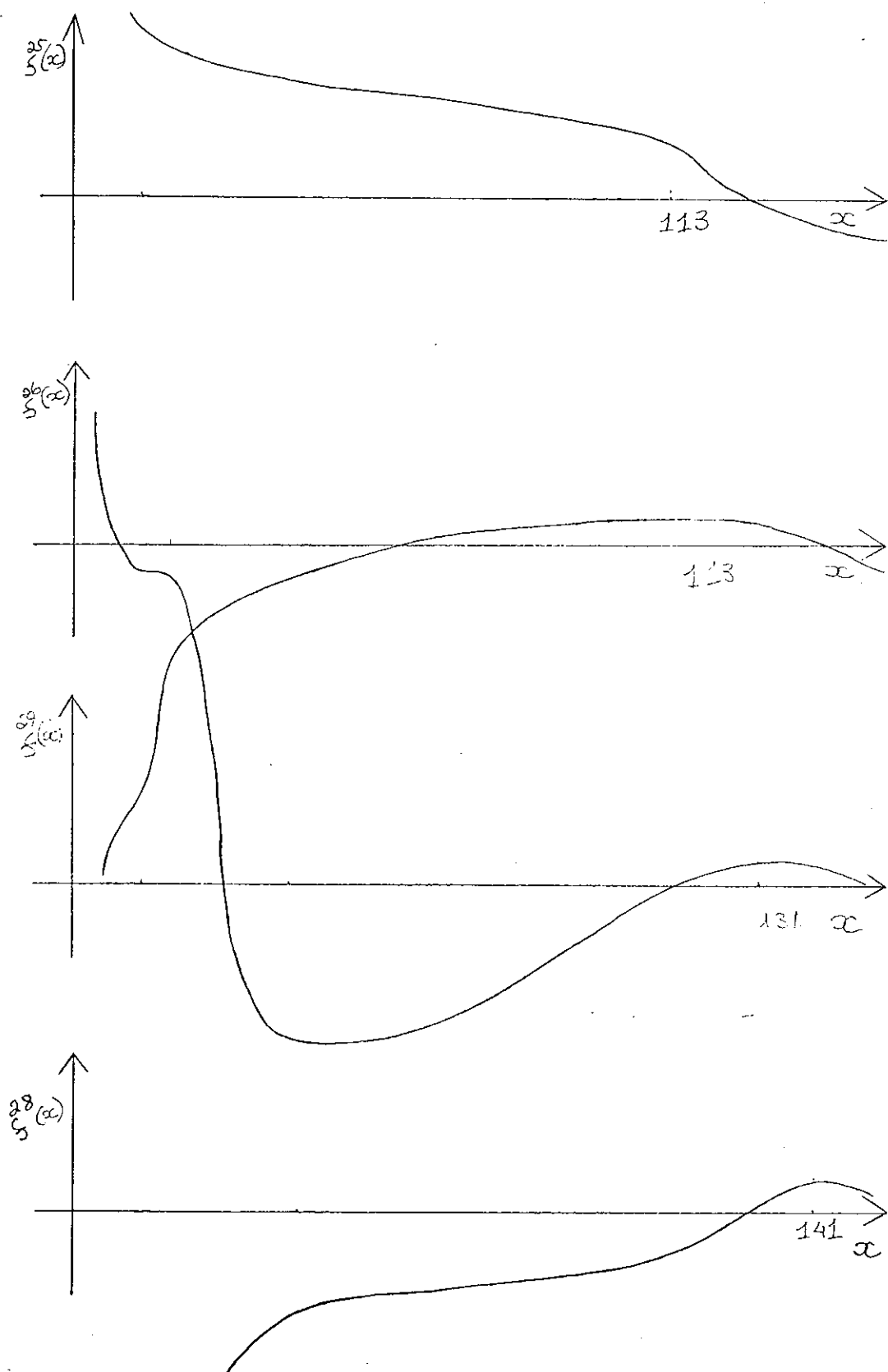


FIGURA 3.3.18 - (Fora de escala)
 Gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ ($j=25,26,27,28$)
 associadas ao sistema ($n = 2 ; s = 1$)

Observando-se os gráficos das funções $f^{(j)}(x)$ podemos ver que, no sistema $(n = 1 ; s = 2)$, principalmente quando $K_j > 0$, existe uma tendência das raízes $x^{(j)}$ decrescerem com j . No caso $(n = 2 ; s = 1)$, vemos que $x^{(j)}$ é sempre crescente com j .

A nossa intenção desde o início era encontrar raízes $x^{(j)}$ que minimizassem (em módulo) a função $f^{(j)}$. O estudo das funções $f^{(j)}(x)$ sugere que pontos de inflexão podem também satisfazer este objetivo. Encontrada a aproximação $f^{(j)}(x^{(j)})$ desejada, que é um extremo, podemos testar se o ponto de inflexão mais próximo melhora o resultado.

Uma vez conhecidos os extremos $f^{(j)}(x^{(j)})$, é interessante verificar como estes valores evoluem com j , em um dado sistema. Devido ao fato de K_j não ter o mesmo sinal, não encontramos qualquer regularidade na evolução do extremos $f^{(j)}(x^{(j)})$ quando fazemos j variar para o sistema $(n = 1 ; s = 2)$

Para o caso $(n=2 ; s=1)(K_j > 0)$ verificamos que sempre a maior raiz (quando existir) cresce regularmente com j e corresponde sempre a um mínimo. Estudando este mínimo, observamos que ele inicialmente se aproxima da resposta exata, para depois se afastar cada vez mais lentamente e pela quantidade de dados que dispomos acreditamos que jamais retorne e convirja para a solução exata, que seria o ideal. No seguinte gráfico apresentamos

a evolução do mínimo com j onde incorporamos o extremo vizinho, (quando existir), quase sempre um máximo e intermediariamente o correspondente ponto de inflexão. Os pontos que estão representados por \times correspondem aos máximos, os que tem uma cruz (+) são os pontos de inflexão e aqueles representados por bolinhas (•) são os mínimos. Para efeito de melhor acompanhar a evolução de cada família fazemos passar uma linha contínua pelos respectivos pontos. Podemos constatar que, para um dado j , os correspondentes máximos e pontos inflexão (quando existirem) melhoram a solução dada pelos mínimos.

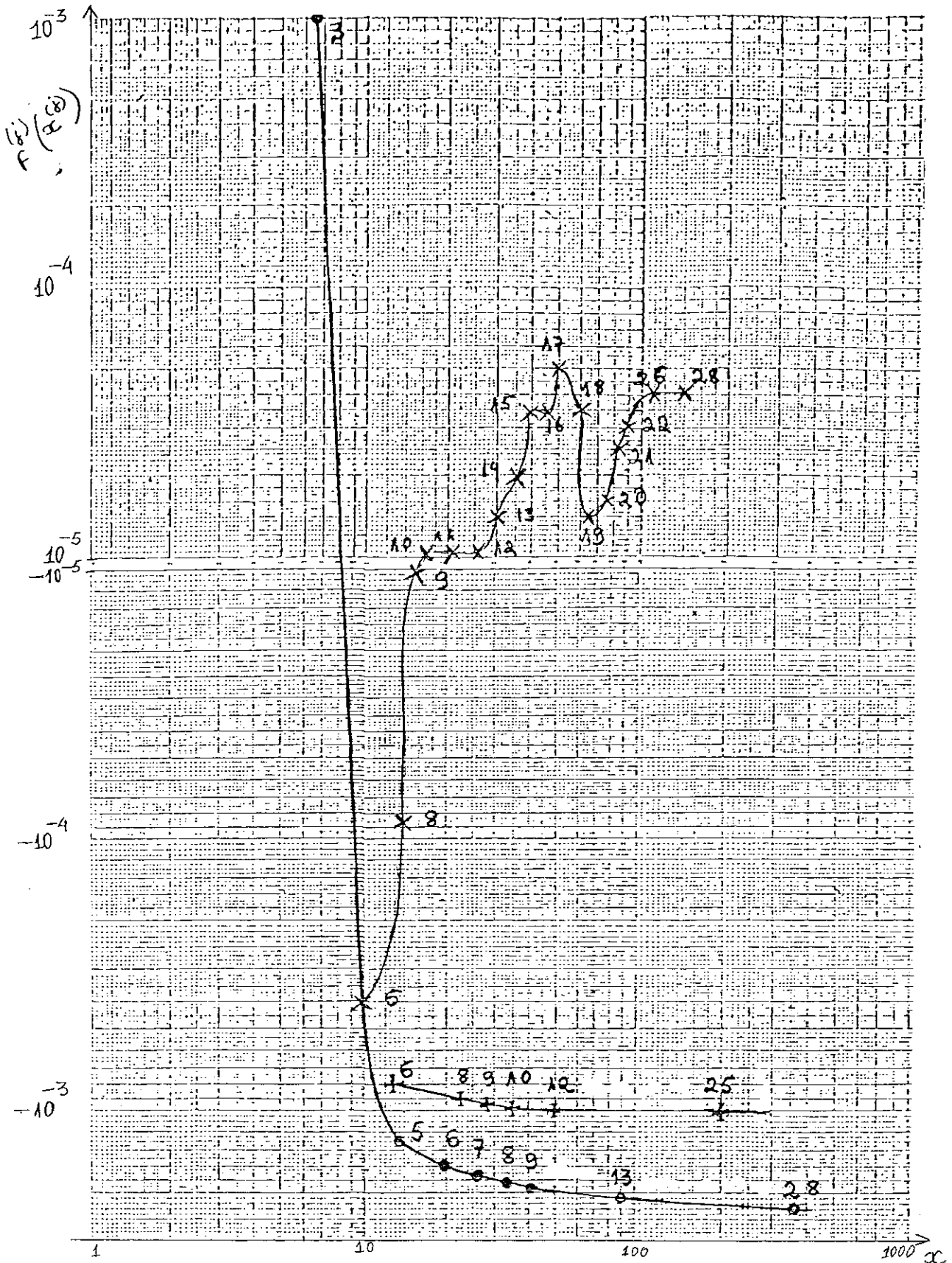


FIGURA 3.3.19 - Representação gráfica do mínimo, máximo e ponto de inflexão intermediário (veja texto).

3.4 - Calor Específico

Queremos agora saber como se comporta o calor específico associado às funções $F^{(j)}$ quando calculadas para os valores de B ($B^{(j)}$) que tornam $F^{(j)}$ um extremo, que corresponde a determinar $x^{(j)}$ para extremizar $f^{(j)}$.

Da eq. (3.2.10) obtemos

$$F^{(j)}(n, s; x^{(j)}) = KT f^{(j)}(n, s; x^{(j)}) + F_{ex}(n) \quad (3.4.13)$$

Uma vez que $f^{(j)}$ não depende explicitamente de T (veja $f^{(1)}$, $f^{(2)}$, $f^{(3)}$ etc) e que x é uma variável adimensional, portanto $x^{(j)}$ é um número puro, temos que

$$\frac{\partial f^{(j)}(n, s; x^{(j)})}{\partial T} = 0$$

Isto implica, pela eq. (3.4.13) que

$$\frac{\partial^2 F^{(j)}(n, s; x^{(j)})}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 F_{ex}(n)}{\partial T^2}$$

que leva ao fato do calor específico associado a função $F^{(j)}(n, s; x^{(j)}) = F^{(j)}(n, s; B^{(j)})$, onde

$$B^{(j)} = \left[b x^{(j)} (KT)^{\frac{n}{s}} - 1 \right] s/n$$

ser independente de j e s e ser igual ao resultado exato (eq. 1.3.4).

3.5 - Suscetibilidade Elétrica

3.5.1 - Cálculo Exato

Já vimos no cap. I que a suscetibilidade elétrica a campo nulo é dada por

$$\chi_T = \frac{q^2}{kT} \langle x^2 \rangle_{E=0}$$

e que para o hamiltoniano dado pela eq. (3.1.1) ela se expressa exatamente como

$$\chi_T^{\text{ex}}(n) = \frac{\Gamma(3/2n)}{\Gamma(1/2n)} \frac{q^2}{b^{1/n}} (kT)^{\frac{1}{n}-1}$$

3.5.2 - Cálculo Aproximado

Consideremos o desenvolvimento de $\langle x^{2t} \rangle$ na eq. (2.3.4) para $t = 1$. O corte desta série na ordem j conduz a grandeza $\langle x^2 \rangle^{(j)}$. Estabeleçamos a correspondência que associa $\langle x^2 \rangle^{(j)}$ com $F^{(j)}$ dada pelo cálculo de $\langle x^2 \rangle^{(j)}$ para o valor de B (recoremos que este valor médio depende de B) que extremiza (minimiza para $j = 1, 3$) a função $F^{(j)}$ ou seja para $B^{(j)}$. Vejamos alguns casos

$$\langle x^2 \rangle^{(1)} = \langle x^2 \rangle_0$$

que conduz ao cálculo de $\chi_T^{(1)} = \bar{\chi}_T$ (veja cap. I). Para $j = 2$ já vimos que $B^{(j)}$ não é real.

Associado a função $F^{(3)}$ temos $\langle x^2 \rangle^{(3)}$ dado por

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle^{(3)} = & \langle x^2 \rangle_0 + \beta \left[\langle x^2 \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0 - \langle x^2 (H - H_0) \rangle_0 \right] - \\ & \frac{\beta^2}{2} \left\{ 2 \left[\langle x^2 (H - H_0) \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0 - \langle x^2 \rangle_0 \langle H - H_0 \rangle_0^2 \right] + \right. \\ & \left. \langle x^2 \rangle_0 \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \langle x^2 (H - H_0)^2 \rangle_0 \right\} \end{aligned} \quad (3.5.14)$$

cujos cálculos para H e H_0 dados respectivamente pelas eqs. (3.1.1) e (3.1.2) dão como resultado

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle^{(3)} = & \frac{(8s^2 + 12s + 4)}{8s^2} \frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \left(\frac{KT}{B}\right)^{1/s} + \left[\frac{(n+s+1)}{s} \frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(1/2s)} - \right. \\ & \left. \frac{(n+s+1)}{s} \frac{\Gamma(\frac{2n+3}{2s})}{\Gamma(1/2s)} \right] \frac{b(KT)^{\frac{n-s+1}{s}}}{B^s} + \left[\frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \left(\frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(1/2s)} \right)^2 - \right. \\ & \left. \frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} \frac{\Gamma(\frac{2n+3}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} + \frac{1}{2} \frac{\Gamma(\frac{4n+3}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} - \frac{1}{2} \frac{\Gamma(3/2s)}{\Gamma(1/2s)} \frac{\Gamma(\frac{4n+1}{2s})}{\Gamma(\frac{1}{2s})} \right] \frac{b^2(KT)^{\frac{2n-2s+1}{s}}}{B^s} \end{aligned} \quad (3.5.15)$$

O valor de $B^{(3)}$ ($B^{(3)} = f(x^{(3)})$; eq.(3.2.9)) é dado por

$$B^{(3)} \approx \sqrt{6,71902} \left[b(KT)^{\frac{n}{s}} - 1 \right]^{s/n}$$

que substituído na eq. (3.5.15) leva ao cálculo de $\chi_T^{(3)}$. Vale salientar que também $\chi_T^{(3)}$ apresenta a mesma dependência térmica que $\chi_T^{\text{ex}}(n)$, a diferença consistindo apenas em pequeno erro no fator numérico.

Definamos q_χ pela seguinte relação

$$q_\chi \equiv \chi_T^{(3)} / \chi_T^{\text{ex}}(n)$$

A realização de cálculos para as grandezas Q_χ (lembramos que $Q_\chi \equiv \chi_T^{(1)} / \chi_T^{\text{ex}}$, cap. I) e q_χ mostram que, para qualquer par (n, s) $n = 1, 2, \dots, 50$; $s = 1, 2, \dots, 50$ com exceção dos pares $n = 19, 20, \dots, 37$; $s = 1$ e $n = 38, 39, \dots, 50$; $s = 1, 2$, os quais não temos informações (presença de grandes números que estão fora do domínio de operação do programa usado) sempre os valores de q_χ são mais próximos da unidade que os de Q_χ . Isto quer dizer que $\chi_T^{(3)}$ é uma aproximação melhor que $\chi_T^{(1)}$, para a suscetibilidade elétrica exata χ_T^{ex} . Ilustramos na seguinte tabela e correspondentes gráficos, alguns casos nos quais incorporamos o fator de melhoria definido por

$$\mu_\chi \equiv \frac{\chi_T^{\text{ex}} - \chi_T^{(1)}}{\chi_T^{\text{ex}} - \chi_T^{(3)}} = \frac{1 - Q_\chi}{1 - q_\chi}$$

TABELA 3.5.3 - Nesta tabela apresentamos para vários valores das variáveis n , s , as grandezas Q_X , q_X e μ_X . Os quadros assinalados com traços correspondem àqueles cujo tratamento foge ao alcance (grandes números) do programa que usamos.

| n \ s | | 1 | 2 | 5 | 10 | 18 | 19 | 35 | 50 |
|-------|---------|---|---------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|
| 1 | Q_X | 1 | 0,85409 | 0,50974 | 0,30468 | 0,18714 | - | - | - |
| | q_X | 1 | 0,99625 | 0,72767 | 0,38960 | 0,21923 | - | - | - |
| | μ_X | - | 38,940 | 1,800 | 1,139 | 1,041 | | | |
| 2 | Q_X | 1 | 1 | 0,79789 | 0,62464 | 0,49384 | 0,48282 | 0,37067 | - |
| | q_X | 1 | 1 | 0,97174 | 0,79877 | 0,60084 | 0,58465 | 0,43013 | - |
| | μ_X | - | - | 7,151 | 1,865 | 1,268 | 1,245 | 1,104 | - |
| 5 | Q_X | 1 | 1,07773 | 1 | 0,90965 | 0,83163 | 0,82452 | 0,74565 | 0,70117 |
| | q_X | 1 | 0,99850 | 1 | 0,99238 | 0,94195 | 0,93437 | 0,83199 | 0,77254 |
| | μ_X | - | -51,747 | - | 11,857 | 2,901 | 2,674 | 1,514 | 1,314 |
| 10 | Q_X | 1 | 1,09522 | 1,05454 | 1 | 0,95476 | 0,95068 | 0,90508 | 0,87866 |
| | q_X | 1 | 0,99718 | 1,00146 | 1 | 0,99715 | 0,99620 | 0,96840 | 0,93810 |
| | μ_X | - | -33,773 | 37,247 | - | 15,884 | 12,979 | 3,003 | 1,960 |
| 18 | Q_X | 1 | 1,10014 | 1,07133 | 1,03050 | 1 | 0,99739 | 0,96934 | 0,95363 |
| | q_X | 1 | 0,99696 | 1,00426 | 1,00085 | 1 | 1,00000 | 0,99734 | 0,98967 |
| | μ_X | - | -32,938 | 16,752 | 35,777 | - | 2448,149 | 11,513 | 4,490 |
| 19 | Q_X | 1 | 1,10038 | 1,07219 | 1,03213 | 1,00252 | 1 | 0,97310 | 0,95812 |
| | q_X | 1 | 0,99695 | 1,00449 | 1,00103 | 1,00000 | 1 | 0,99806 | 0,99167 |
| | μ_X | - | -32,899 | 16,065 | 31,221 | 2635,130 | - | 13,891 | 5,030 |
| 35 | Q_X | 1 | 1,10194 | 1,07781 | 1,04306 | 1,01992 | 1,01810 | 1 | 0,99089 |
| | q_X | 1 | 0,99678 | 1,00645 | 1,00328 | 1,00074 | 1,00060 | 1 | 0,99979 |
| | μ_X | - | -31,651 | 12,057 | 13,112 | 26,793 | 30,290 | - | 44,535 |
| 50 | Q_X | 1 | 1,10229 | 1,07911 | 1,04570 | 1,02432 | 1,02269 | 1,00723 | 1 |
| | q_X | 1 | 0,99664 | 1,00703 | 1,00434 | 1,00162 | 1,00143 | 1,00010 | 1 |
| | μ_X | - | -30,484 | 11,249 | 10,531 | 14,983 | 15,913 | 70,137 | - |

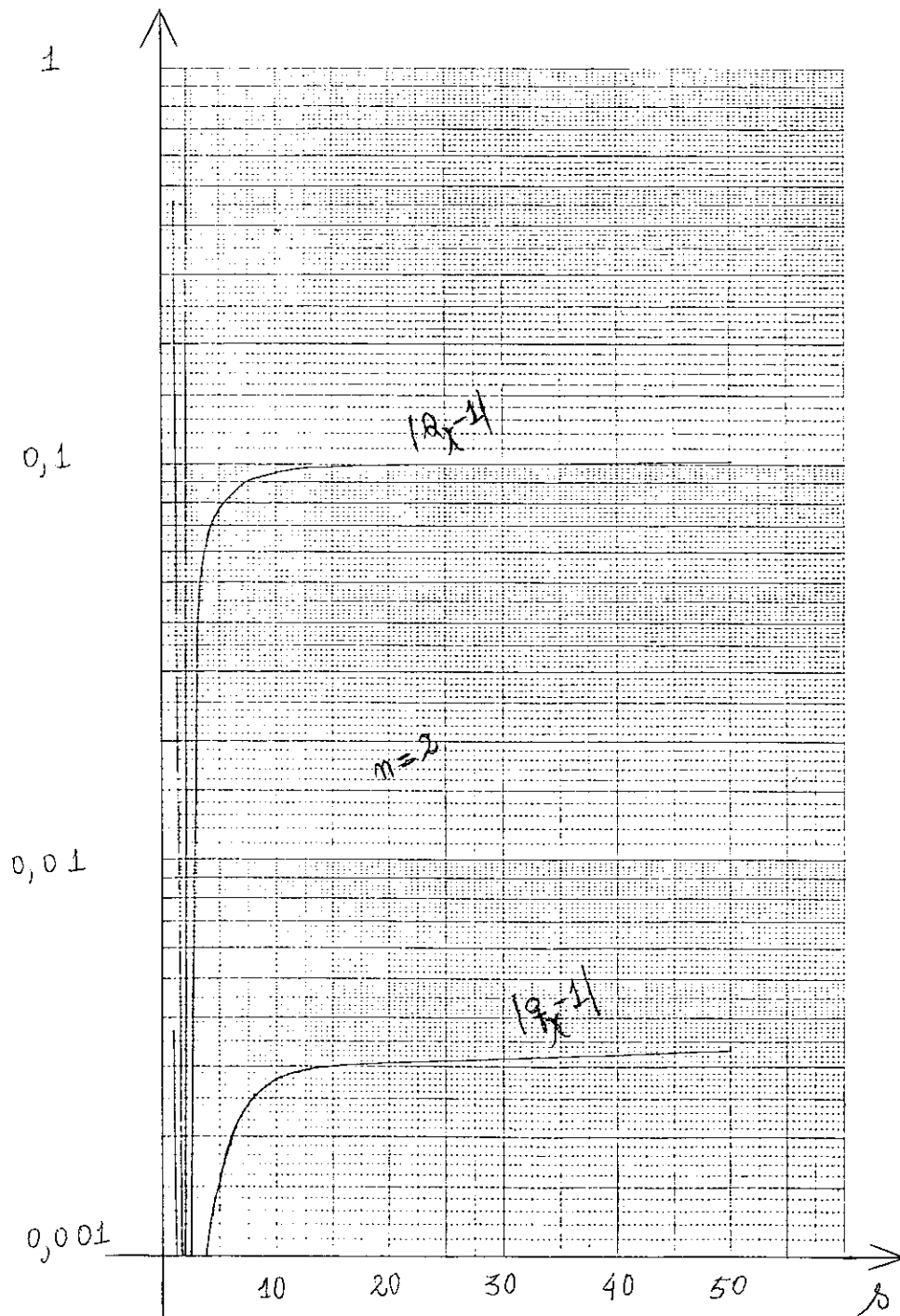


FIGURA 3.5.20 - Representação gráfica, para $n = 2$, das funções $|Q_x - 1|$ e $|q_x - 1|$ mostrando que a função $\chi_{\Gamma}^{(3)}$ é mais próxima da solução exata que $\chi_{\Gamma}^{(1)}$.

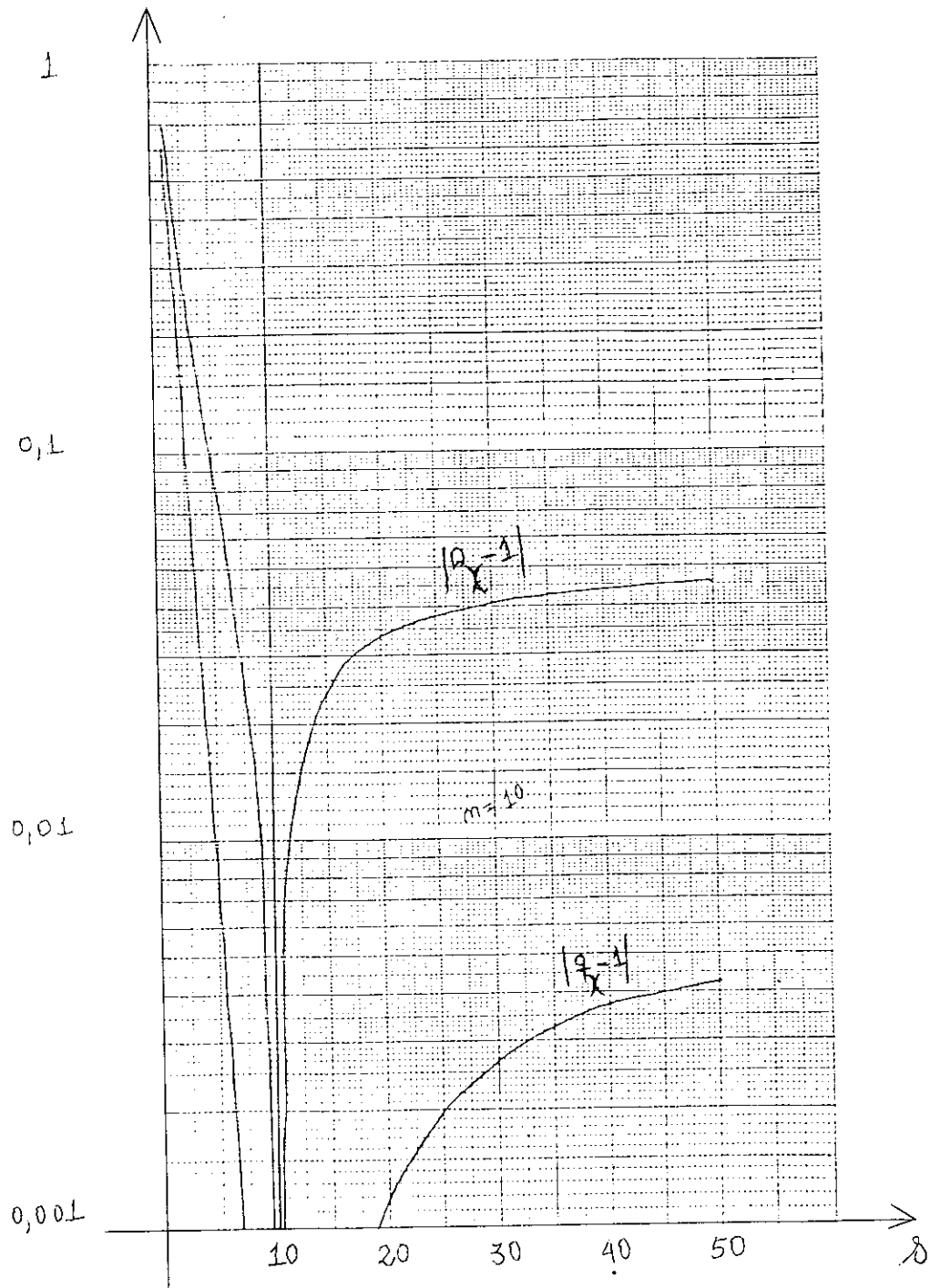


FIGURA 3.5.21 - Representação gráfica, para $n = 10$, das funções $|Q_X - 1|$ e $|q_X - 1|$ mostrando a função $x_T^{(3)}$ é mais próxima da solução exata que $x_T^{(1)}$.

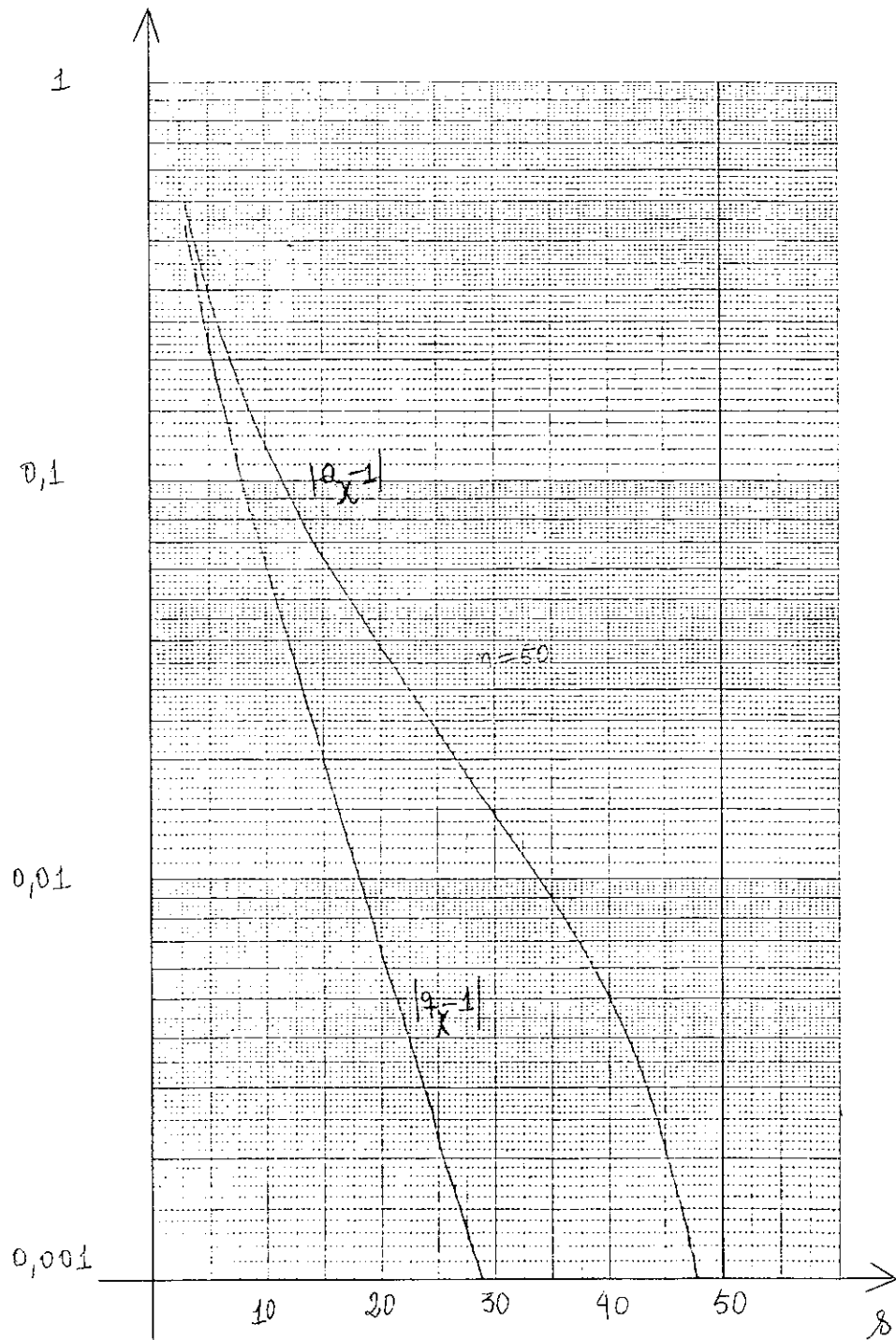


FIGURA 3.5.22 - Representação gráfica, para $n = 50$, das funções $|(Q_X-1)|$ e $|(q_X-1)|$ mostrando a função $\chi_{\Gamma}^{(3)}$ é mais próxima da solução exata que $\chi_{\Gamma}^{(1)}$.

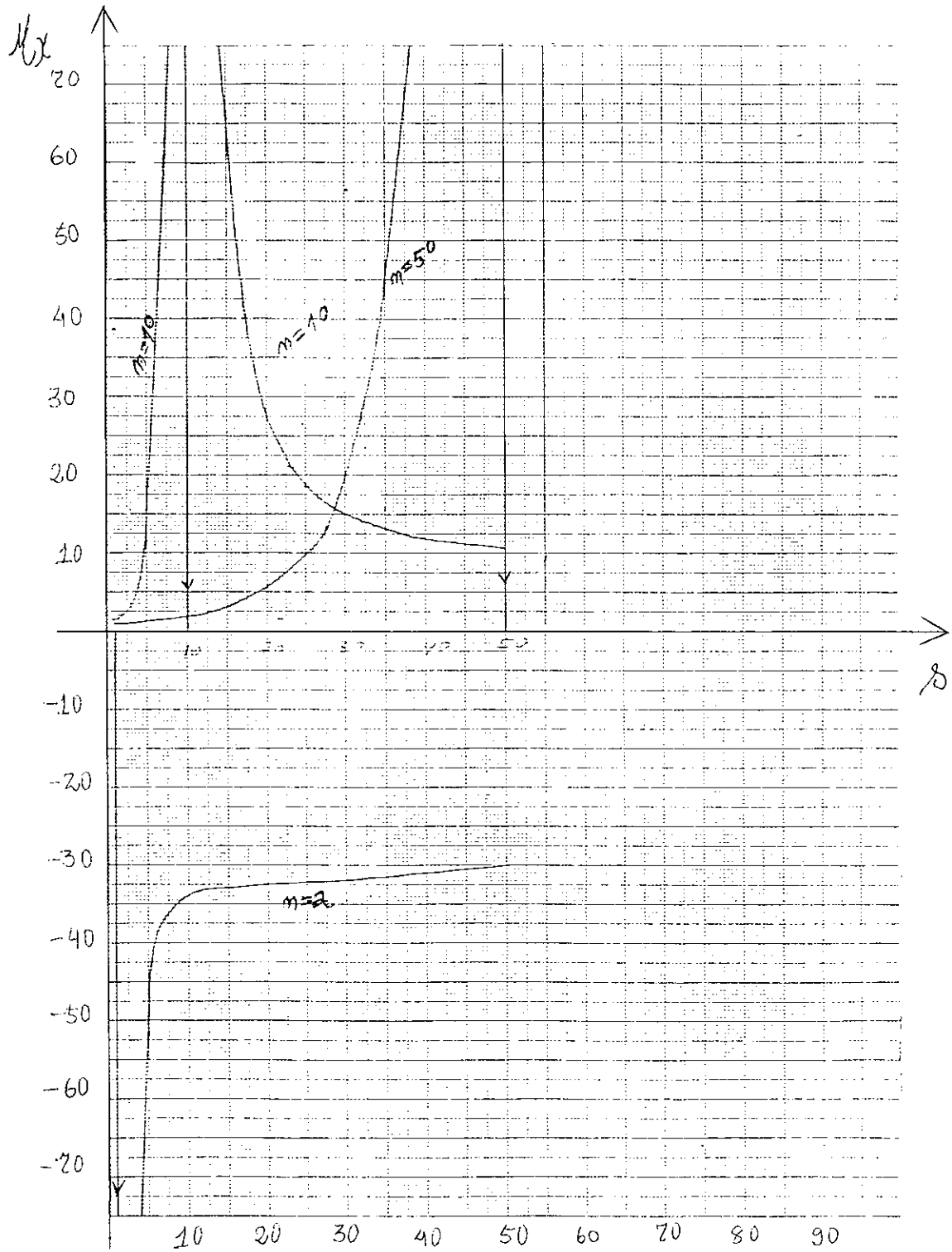


FIGURA 3.5.23 - Representação gráfica do fator de melhoria correspondentes as três últimas figuras.

CAPÍTULO IVSEGUNDA APLICAÇÃO: POTENCIAL MIXTO

4.1 - Introdução

Como segunda aplicação do formalismo desenvolvido no capítulo II, discutiremos a energia livre, o calor específico e a suscetibilidade elétrica para o hamiltoniano dado pela equação (1.6.11), a saber

$$H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4 \quad (4.1.1)$$

A princípio calculamos as grandezas termodinâmicas exatamente e depois utilizando as funções $F^{(1)}$ e $F^{(3)}$ obtemos resultados aproximados, que comparamos com o valor exato. O hamiltoniano de teste que usamos é dado pela equação (1.3.6) para $s = 1$ ou seja

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^2$$

Inicialmente estudamos os comportamentos assintóticos ($T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$) das referidas grandezas e logo após, definindo variáveis reduzidas, tratamos a gama completa de temperaturas, desde $t = 0$ até $t = \infty$, onde t é uma temperatura reduzida a ser definida adiante.

4.2 - Energia Livre

4.2.1 - Cálculo Exato

Já sabemos que a energia livre associada a equação (4.1.1) é dada (ver cap. I) por

$$F = -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \frac{1}{2} \sqrt{b/c} e^{b^2/8ckT} K_{1/4}(b^2/8ckT) \right] \quad (4.2.2)$$

No limite $T \rightarrow 0$, a equação (1.6.16) fornece o comportamento assintótico da função $K_{1/4}(b^2/8ckT)$, cuja substituição na expressão acima leva a

$$\begin{aligned} F &\sim -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{kT}{b}} \right] + \frac{3}{4} c \left(\frac{kT}{b} \right)^2 \\ &= F(c = 0) + \frac{3}{4} c \left(\frac{kT}{b} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

onde $F(c = 0)$ é a energia livre associada a equação (4.1.1) para $c = 0$. Este resultado já era esperado uma vez que, para baixas temperaturas, o sistema oscila pouco, portanto ocupa preferentemente estados tais que

$$bx^2 + cx^4 \sim bx^2 \quad (x \ll 1)$$

No limite de altas temperaturas a equação (1.6.20), para z dado pela equação (1.6.14), leva à seguinte expressão para a função $K_{1/4}(b^2/8ckT)$

$$K_{1/4}(b^2/8ckT) \sim \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\Gamma(3/4)} \left(\frac{b^2}{16ckT} \right)^{-1/4} - \frac{4}{\Gamma(1/4)} \left(\frac{b^2}{16ckT} \right)^{1/4} \right]$$

$$(T \rightarrow \infty)$$

A substituição da expressão acima na equação (4.2.2) leva a

$$F \sim -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \quad 1,8128 \left(\frac{kT}{c} \right)^{1/4} \right] +$$

$$b \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \sqrt{\frac{kT}{c}} = F(b=0) + 0,33799b \sqrt{\frac{kT}{c}} \quad (T \rightarrow \infty) \quad (4.2.4)$$

onde $F(b=0)$ é a energia livre associada a equação (4.1.1) para $b=0$. Este resultado está coerente com o fato de, para altas temperaturas, o termo relevante para o potencial ser (x^4) ou seja o sistema ocupa preferentemente estados tais que

$$bx^2 + cx^4 \sim cx^4 \quad (x \gg 1)$$

4.2.2 - Cálculo dos Comportamentos Assintóticos de $F^{(1)}$

O cálculo de $F^{(1)}$ para o sistema em estudo resulta em

$$F^{(1)} = F_0 + \left(\frac{b - B}{2B} \right) kT + \frac{3}{4} c \left(\frac{kT}{B} \right)^2 \quad (4.2.5)$$

O extremo de $F^{(1)}$ com relação a B leva a

$$B = \frac{b + \sqrt{b^2 + 12ckT}}{2} \quad (4.2.6)$$

onde o sinal negativo, na raiz acima não foi considerado, por questões de estabilidade ($B > 0$).

No limite $T \rightarrow 0$ a solução assintótica da equação (4.2.6) é

$$B \sim b + \frac{3ckT}{b} \quad (4.2.7)$$

A substituição da expressão acima na equação (4.2.5) leva a

$$F^{(1)} \sim -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{kT}{b}} \right] +$$

$$\frac{3}{4} c \left(\frac{kT}{b} \right)^2 = F(c = 0) + \frac{3}{4} c \left(\frac{kT}{b} \right)^2$$

que coincide com a resposta exata (equação (4.2.3)).

Quando $T \rightarrow \infty$ a solução assintótica da equação (4.2.6) é dada por

$$B \sim \sqrt{3ckT} \quad (T \rightarrow \infty) \quad (4.2.8)$$

que substituída na equação (4.2.5) resulta em

$$F^{(1)} \approx -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \quad 1,72929 \left(\frac{kT}{c} \right)^{1/4} \right] + \frac{b}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{kT}{c}} \quad (T \rightarrow \infty)$$

Comparando a última expressão com o correspondente comportamento assintótico exato (equação (4.2.4)) observamos que a dependência nas variáveis b , c e T é a mesma, existindo pequenos erros que incidem somente em fatores numéricos. No coeficiente do argumento do logaritmo temos um erro da ordem de 5%, enquanto no coeficiente do segundo termo o erro é da ordem de 15%.

4.2.3 - Cálculo dos Comportamentos Assintóticos de $F^{(3)}$

A equação (2.2.2), para $j = 3$, leva a seguinte expressão para $F^{(3)}$

$$\begin{aligned}
 F^{(3)} = & F_0 + \frac{(b - B)}{B} \left[\frac{kT}{2} - \frac{3}{2} c \left(\frac{kT}{B} \right)^2 + \frac{12c^2(kT)^3}{B^4} \right] \\
 & + 3c \left(\frac{kT}{B} \right)^2 \left[\frac{1}{4} - \frac{ckT}{B^2} \right] + \left(\frac{b - B}{B} \right)^2 \left[\frac{9}{4} c \left(\frac{kT}{B} \right)^2 - \frac{kT}{4} \right] + \\
 & + \frac{1}{6} \left(\frac{b - B}{B} \right)^3 kT + \frac{99}{4} c^3 \frac{(kT)^4}{B^6} \quad (4.2.9)
 \end{aligned}$$

O extremo de $F^{(3)}$ com relação a B conduz a seguinte equação

$$\begin{aligned}
 f(B, T) = & B^6 - 3b B^5 + (3b^2 - 18ckT)B^4 + \\
 & (36bckT - b^3)B^3 + (120c^2k^2T^2 - 18b^2ckT)B^2 \\
 & - 120 c^2bk^2T^2\theta - 297 c^3k^3T^3 = 0 \quad (4.2.10)
 \end{aligned}$$

Quando $T \rightarrow 0$ a equação acima tem como limite

$$\theta^6 - 3b\theta^5 + 3b^2\theta^4 - b^3\theta^3 = 0$$

ou

$$B^3(B - b)^3 = 0$$

cuja solução de interesse físico é

$$B = b$$

Consideremos a correção de primeira ordem na temperatura. Seja

B dada por

$$B \sim b + \alpha T$$

ou

$$B = b + \alpha T + O(T)$$

onde $O(T)$ representa as correções de ordem superior e onde α é um parâmetro a ser determinado. A substituição desta proposta na equação (4.2.10) leva a uma identidade do tipo $0 \equiv 0$ ou seja estamos diante de uma indeterminação. Com o intuito de levá-la, consideremos o desenvolvimento de Taylor da função $f(b, T)$ em torno do ponto $(B = b, T = 0)$

$$\begin{aligned}
f(B, T) &= f(B, T) \Big|_{\substack{B=b \\ T=0}} + \left((B-b) \frac{\partial}{\partial B} + T \frac{\partial}{\partial T} \right) f(B, T) \Big|_{\substack{B=b \\ T=0}} \\
&+ \frac{1}{2!} \left((B-b) \frac{\partial}{\partial B} + T \frac{\partial}{\partial T} \right)^2 f(B, T) \Big|_{\substack{B=b \\ T=0}} + \dots + \frac{1}{n!} \left((B-b) \frac{\partial}{\partial B} + T \frac{\partial}{\partial T} \right)^n f(B, T) \Big|_{\substack{B=b \\ T=0}} + \dots
\end{aligned}$$

Como $B - b \sim \alpha T$ podemos ver que no termo de ordem n na expansão de $f(B, T)$, T^n pode ser extraído como fator comum de cada constituinte deste termo. Portanto $f(B, T)$ pode ser escrito na forma

$$f(B, T) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n T^n$$

onde a_n é dado por

$$a_n = \frac{1}{n!} \left(\alpha \frac{\partial}{\partial B} + \frac{\partial}{\partial T} \right)^n f(B, T) \Big|_{\substack{B=b \\ T=0}}$$

mas $f(B, T)$ agora é uma combinação linear nula de infinitos vetores linearmente independentes, portanto $a_n = 0$. O coeficiente a_0 é nulo por construção, a_1 e a_2 são identicamente nulos. Consideremos o cálculo de a_3

$$a_3 = \frac{1}{6} \left(\alpha \frac{\partial}{\partial B} + \frac{\partial}{\partial T} \right)^3 f(B, T) \Bigg|_{\substack{B=b \\ T=0}}$$

ou

$$a_3 = \alpha^3 - 18 \frac{ck}{b} \alpha^2 + 120 \frac{c^2 k^2}{b^2} \alpha - 297 \frac{c^3 k^3}{b^3} = 0 \quad (4.2.11)$$

cuja solução é

$$\alpha \approx 6,71902 \frac{ck}{b}$$

portanto

$$B \sim b + 6,71902 \frac{ckT}{b} \quad (4.2.12)$$

Usando este valor de B na equação (4.2.9) obtemos o seguinte - comportamento assintótico para $F^{(3)}$

$$F^{(3)} \sim -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{kT}{b}} \right] +$$

$$\frac{3}{4} c \left(\frac{kT}{b} \right)^2 = F(c=0) + \frac{3}{4} c \left(\frac{kT}{b} \right)^2 \quad (T \rightarrow 0)$$

que também coincide com a resposta exata (equação (4.2.3)).

No limite de altas temperaturas a equação (4.2.10) se reduz a

$$B^6 - 18 ckT B^4 + 120 c^2 k^2 T^2 B^2 - 297 c^3 k^3 T^3 = 0 \quad (4.2.13)$$

onde admitindo que B seja crescente com a temperatura desprezamos t\u00e9rmos de ordem superior. Podemos observar que nos dois limites ($T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$) obtemos a mesma equa\u00e7\u00e3o para B ((4.2.11) e (4.2.13)). Suponhamos que B seja dado por

$$B = jT^x \quad (4.2.14)$$

Substituindo a proposta acima na equa\u00e7\u00e3o (4.2.13) obtemos

$$j^6 T^{6x} - 18 ckj^4 T^{1+4x} + 120 c^2 k^2 j^2 T^{2+2x} - 297 c^3 k^3 T^3 = 0 \quad (4.2.15)$$

se $x = 1/2$ temos que

$$j^6 - 18 ckj^4 + 120 c^2 k^2 j^2 - 297 c^3 k^3 = 0$$

cuja solu\u00e7\u00e3o \u00e9

$$j = \sqrt{6,71902 ck}$$

e portanto

$$B = \sqrt{6,71902 ckT} \quad (4.2.16)$$

Se $x \neq 1/2$ a equação (4.2.14) é incompatível com a equação (4.2.15). Usando o valor de B acima na energia livre $F^{(3)}$ temos que

$$F^{(3)} \sim -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \quad 1,8107 \quad \left(\frac{kT}{c} \right)^{1/4} \right] \\ + 0,33672 b \sqrt{\frac{kT}{c}} \quad (T \rightarrow \infty)$$

Comparando este resultado com a expressão correta, equação (4.2.4), verificamos a concordância na dependência das variáveis b , c e T e a existência de pequenos erros que afetam somente à coeficientes numéricos. Estes erros são da ordem de 0,1% no coeficiente do argumento do logaritmo (primeiro termo) e da ordem de 0,4% no coeficiente do segundo termo. Podemos constatar que os resultados obtidos para $F^{(3)}$ são bem melhores que aqueles dados pela função $F^{(1)}$.

4.3 - Calor Específico

4.3.1 - Cálculo Exato

Os comportamentos assintóticos exatos ($T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$) do calor específico já foram obtidos pelas equações (1.6.19) e (1.6.22)

4.3.2 - Comportamentos Assintóticos do Calor Específico

$$\underline{c_1 = \bar{c}_1 \text{ Associados a Energia Livre } F^{(1)} = \bar{F}}$$

Estes resultados já foram obtidos no capítulo I (equações (1.6.24) e (1.6.25)) no entanto refazemos aqui por um processo diferente, que será aplicado posteriormente para o cálculo de c_3 .

O calor específico de um sistema com energia livre F é dado por

$$c = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

A derivada segunda de $F^{(1)}$ com relação a temperatura é igual a

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F^{(1)}}{\partial T^2} &= \frac{-k}{T} + \frac{k}{2} \left[\frac{2}{B} \frac{dB}{dT} + \frac{T}{B} \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{T}{B^2} \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 \right] \\ &+ \frac{3ck^2}{2} \left[\frac{B - T \frac{dB}{dT}}{B^2} \right]^2 + \frac{k}{2} \left[b + \frac{3ckT}{B} \right] \left[2T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 \right. \\ &\left. - TB \frac{d^2 B}{dT^2} - 2B \frac{dB}{dT} \right] / B^3 \end{aligned} \quad (4.3.17)$$

O extremo de $F^{(1)}$ com relação a θ leva a

$$\frac{dB}{dT} = \frac{3ck}{2B-b} \quad (4.3.18)$$

e

$$\frac{d^2B}{dT^2} = - \frac{18 c^2 k^2}{(2B-b)^3} \quad (4.3.19)$$

No limite $T \rightarrow 0$ já vimos que B é dada pela equação (4.2.7) cuja substituição nas equações (4.3.17), (4.3.18) e (4.3.19) leva ao seguinte comportamento assintótico para c_1

$$c_1 \sim k \left(1 - \frac{6ckT}{m^2 \omega^4} \right) \quad T \rightarrow 0 \quad (4.3.20)$$

onde temos feito uso da equação (1.6.18). Este resultado coincide com o valor exato.

No limite $T \rightarrow \infty$, B é dado pela equação (4.2.8). Levando este valor para as equações (4.3.17), (4.3.18) e (4.3.19) temos que

$$c_1 \sim k \left(3/4 + 0,03608 \frac{m\omega^2}{\sqrt{ckT}} \right) \quad T \rightarrow \infty \quad (4.3.21)$$

4.3.3 - Comportamentos Assintóticos do Calor Específico
 c_3 Associado a Energia Livre $F^{(3)}$

A derivada segunda de $F^{(3)}$ com relação a temperatura é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F^{(3)}}{\partial T^2} &= -\frac{k}{T} + \frac{k}{2} \left[\frac{2}{B} \frac{dB}{dT} - \frac{T}{B^2} \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 + \frac{T}{B} \frac{d^2 B}{dT^2} \right] \\ &- \frac{b}{B^3} \left[B \frac{d^2 B}{dT^2} - 2 \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 \right] \left[\frac{kT}{2} - \frac{3}{2} c \left(\frac{kT}{B} \right)^2 + \frac{12c^2 (kT)^3}{B^4} \right] \\ &- \frac{2b}{B^2} \frac{dB}{dT} \left[\frac{k}{2} - 3ck^2 T \frac{\left(B - T \frac{dB}{dT} \right)}{B^3} + 12c^2 k^3 T^2 \right. \\ &\left. \frac{\left(3B - 4T \frac{dB}{dT} \right)}{B^5} + \frac{(b - B)}{B} \left\{ \frac{3ck^2 T}{B^4} \left(BT \frac{d^2 B}{dT^2} \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. + 3B \frac{dB}{dT} - 3T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 \right) - 3ck^2 \frac{\left(B - T \frac{dB}{dT} \right)}{B^3} \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{12c^2 k^3 T^2}{B^6} \left(4BT \frac{d^2 B}{dT^2} + 16B \frac{dB}{dT} - 20T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 \right) \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 24 \frac{c^2 k^3 T}{B^5} \left(3B - 4T \frac{dB}{dT} \right) \left. \right\} + \left[\frac{6ck^2}{4} - 12c^2 k^3 \right. \\
& \left. \frac{T \left(B - T \frac{dB}{dT} \right)}{B^3} \right] \left[\frac{\left(B - T \frac{dB}{dT} \right)}{B^3} \right] + \left[\frac{6ck^2 T}{4} - \frac{6c^2 k^3 T^2}{B^2} \right] \\
& \left[3T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 - BT \frac{d^2 B}{dT^2} - 3B \frac{dB}{dT} \right] / B^4 - \frac{6c^2 k^3 T}{B^5} \\
& \left[B - 2T \frac{dB}{dT} \right] - \frac{3c^2 k^3 T^2}{B^6} \left[10T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 - 6B \frac{dB}{dT} - \right. \\
& \left. 2BT \frac{d^2 B}{dT^2} \right] - \frac{2b}{B^4} \left[2B \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 + bB \frac{d^2 B}{dT^2} - B^2 \frac{d^2 B}{dT^2} - 3b \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 \right] \\
& \left[\frac{9}{4} c \left(\frac{kT}{B} \right)^2 - \frac{kT}{4} \right] - 4b \frac{(b-B) \frac{dB}{dT}}{B^3} \left[\frac{9}{2} ck^2 T \frac{\left(B - T \frac{dB}{dT} \right)}{B^3} \right. \\
& \left. - \frac{k}{4} \right] + \left(\frac{b-B}{B} \right)^2 \left[\frac{9}{2} ck^2 \frac{\left(B - T \frac{dB}{dT} \right)}{B^3} + \frac{9}{2} \frac{ck^2 T}{B^4} \left(3T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 \right. \right. \\
& \left. \left. - BT \frac{d^2 B}{dT^2} - 3B \frac{dB}{dT} \right) \right] + \frac{k}{B^5} (2b^3 - 3b^2 B + b^2 B^2) T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{bk}{2} \frac{(b - B)^2}{B^4} \left[T \frac{d^2 B}{dT^2} + 2 \frac{dB}{dT} \right] + \frac{297}{4} \frac{c^3 k^4 T^3}{B^7} \\
& \left[4B - 6T \frac{dB}{dT} \right] + \frac{99}{4} \frac{c^3 k^4 T^3}{B^8} \left[42T \left(\frac{dB}{dT} \right)^2 - \right. \\
& \left. 30B \frac{dB}{dT} - 6BT \frac{d^2 B}{dT^2} \right] \tag{4.3.22}
\end{aligned}$$

A derivada de $F^{(3)}$ com relação a B leva a

$$\frac{dB}{dT} = A / C \tag{4.3.23}$$

onde

$$\begin{aligned}
A \equiv & 18ck B^4 - 36bck B^3 - 240c^2 k^2 T B^2 + \\
& 18b^2 ck B^2 + 240c^2 bk^2 T B + B^9 1c^3 k^3 T^3
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
C \equiv & 6B^5 - 15bB^4 + 12b^2 B^3 - 72ckT B^3 + \\
& 108bckt B^2 - 3b^3 B^2 + 240c^2 k^2 T^2 B - \\
& 36b^2 ckT B - 120c^2 b k^2 T^2
\end{aligned}$$

A derivada segunda de B com relação a temperatura é igual a

$$\frac{d^2 B}{dT^2} = (CA' - AC') / C^2 \quad (4.3.24)$$

onde A' e C' são as derivadas de A e C respectivamente, com relação a temperatura.

Consideremos agora os comportamentos assintóticos de c_3 .

No limite $T \rightarrow 0$, B é dado pela equação (4.2.12) cuja substituição nas equações (4.3.22), (4.3.23) e (4.3.24) levam a

$$c_3 \sim k \left(1 - \frac{6ckT}{m^2 w^4} \right) \quad (T \rightarrow 0)$$

que também coincide com a resposta exata.

Quando $T \rightarrow \infty$, B é expresso pela equação (4.2.16). Levando este valor para as equações (4.3.22), (4.3.23) e (4.3.24) obtemos

$$c_3 \sim k \left(3/4 + 0,04209 \frac{mw^2}{\sqrt{ckT}} \right) \quad (T \rightarrow \infty)$$

Observamos que todos os resultados obtidos para o calor específico coincidem com os deduzidos a partir dos comportamentos assintóticos da energia livre.

Comparando-se os calores específicos exato (c_{ex}), c_1 e c_3 vemos que no limite $T \rightarrow 0$ todos apresentam o mesmo comportamento assintótico e quando $T \rightarrow \infty$ eles têm o mesmo limite, apresentando uma diferença que incide sómente no fator numérico da correção assintótica seguinte. Este erro é da ordem de 15% para o calor específico c_1 enquanto em c_3 é apenas 0,4% aproximadamente (37,5 vezes inferior). Estes resultados refletem a vantagem da extensão do Método Variacional ($F^{(1)} = \bar{F}$) onde como vimos obtemos uma ótima aproximação para o calor específico com o emprego da energia livre $F^{(3)}$. Estes aspectos podem ser vistos de uma maneira qualitativa nos seguintes gráficos.

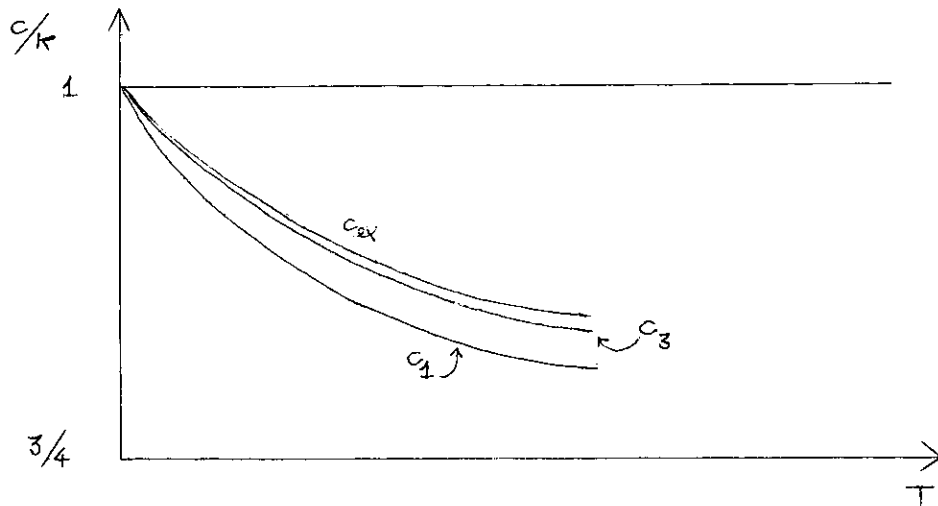


Figura 4.3.1 - Gráfico (fora de escala) do calor específico em função da temperatura ilustrando a coincidência do comportamento assintótico ($T \rightarrow 0$) para c_{ex} (exato), c_1 e c_3 .

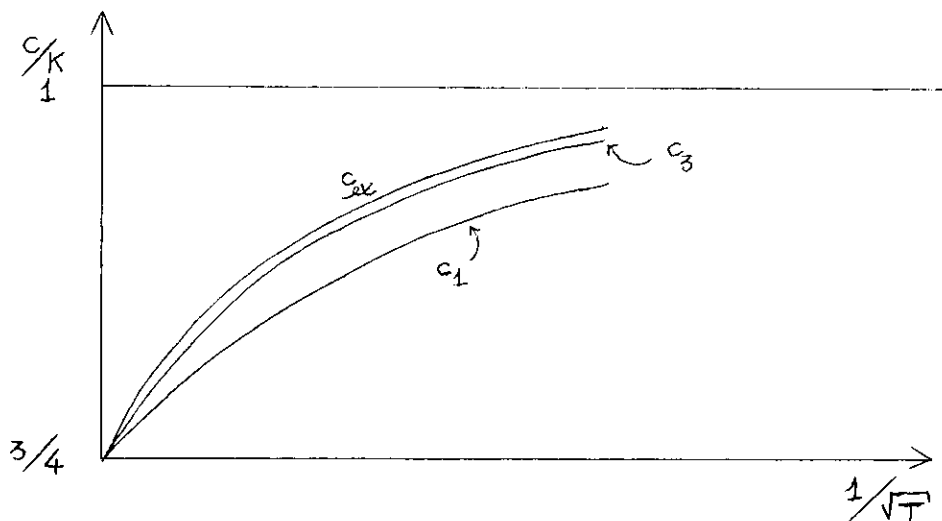


Figura 4.3.2 - Gráfico (fora de escala) do calor específico em função de $1/\sqrt{T}$ mostrando que no limite $T \rightarrow \infty$ a solução c_3 é melhor que c_1 .

4.4 - Suscetibilidade Elétrica4.4.1 - Cálculo Exato

O cálculo de $\langle x^2 \rangle$ associado a equação (4.1.1) é dado por

$$\langle x^2 \rangle = P / Q$$

onde

$$P \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\beta(bx^2 + cx^4)}$$

e

$$Q \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta(bx^2 + cx^4)}$$

A integral P pode ser transformada em uma integral do tipo Q a qual já conhecemos a solução. Seja $P(\lambda)$ dado por

$$P(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\beta(b\lambda x^2 + cx^4)}$$

então

$$\frac{dP(\lambda)}{d\lambda} = -\beta b \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta(b\lambda x^2 + cx^4)}$$

portanto

$$p = -\frac{1}{\beta b} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{dP(\lambda)}{d\lambda}$$

$P(\lambda)$ é uma integral do tipo Q conhecida do capítulo I. O resultado dos cálculos mostra que

$$p = \frac{kT}{b} \sqrt{b/c} e^{b^2/8ckT} \left[\frac{b^2}{8ckT} K_{5/4}(b^2/8ckT) - \left(\frac{1}{2} + \frac{b^2}{8ckT} \right) K_{1/4}(b^2/8ckT) \right]$$

onde ao derivarmos P com relação a λ substituímos $K_{1/4}(b^2/8ckT)$ por sua lei de recorrência (15) em termos de $K_{3/4}(b^2/8ckT)$ e $K_{5/4}(b^2/8ckT)$. O valor da integral Q é dado pela equação (1.6.12). Portanto

$$\langle x^2 \rangle \equiv p / Q = \frac{b}{4c} \left(\frac{K_{3/4}(b^2/8ckT)}{K_{1/4}(b^2/8ckT)} - 1 \right) \quad (4.4.25)$$

onde temos usado lei de recorrência (16) para $K_{5/4}$ em termos de $K_{3/4}(b^2/8ckT)$ e $K_{1/4}(b^2/8ckT)$.

Consideremos os comportamentos assintóticos de $\langle x^2 \rangle$.

No limite $T \rightarrow 0$ $K_{3/4}(z) / K_{1/4}(z)$ é conhecido da equação (1.6.17). Para z dado pela equação (1.6.14) temos que

$$\frac{K_{3/4}(b^2/8ckT)}{K_{1/4}(b^2/8ckT)} \sim \frac{b}{4c} \left(\frac{2ckT}{b^2} - \frac{6c^2k^2T^2}{b^4} \right)$$

portanto

$$\chi_T = \frac{q^2}{kT} \langle x^2 \rangle \sim \frac{q^2}{2b} \left(1 - \frac{3ckT}{b^2} \right) \quad T \rightarrow 0$$

No limite $T \rightarrow \infty$, a equação (1.6.21) leva a

$$\frac{K_{3/4}(b^2/8ckT)}{K_{1/4}(b^2/8ckT)} \sim \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \left(\frac{b^2}{16ckT} \right)^{-1/2}$$

que conduz a

$$\chi_T \sim q^2 \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \frac{1}{\sqrt{ckT}} = \frac{0,33799}{\sqrt{ckT}} q^2 \quad (T \rightarrow \infty)$$

Vemos que no limite de baixas temperaturas, reobtemos a equação (1.4.8) para $n = 1$ e quando $T \rightarrow \infty$, a mesma expressão para $n = 2$ como deveria acontecer

1.4.2 - Comportamentos Assintóticos de X_T Associados a $F^{(1)}$.

Já vimos na seção 3.5 a correspondência entre $\langle x^2 \rangle^{(j)}$ e $F^{(j)}$. Assim associado a função $F^{(1)}$, está o valor médio $\langle x^2 \rangle^{(1)}$, que é dado por

$$\langle x^2 \rangle^{(1)} = \langle x^2 \rangle_0 = \frac{kT}{2B}$$

No limite $T \rightarrow 0$ sabemos que $F^{(1)}$ é um extremo para o valor de B dado pela equação (4.2.7). Portanto para este valor

$$\langle x^2 \rangle^{(1)} = \frac{kT}{2B} \sim \frac{kT}{2b} - \frac{3}{2} c \frac{(kT)^2}{b^3}$$

que leva a

$$X_T^{(1)} \sim \frac{q^2}{2b} \left(1 - \frac{3ckT}{b^2} \right) \quad (T \rightarrow 0)$$

onde o sub-índice "1" em χ_T indica que está associado a função $F^{(1)}$. Vemos que este resultado coincide com a resposta exata.

No limite $T \rightarrow \infty$, o valor de B que torna $F^{(1)}$ um extremo está na equação (4.2.8). Para este valor obtemos

$$\chi_T^{(1)} \sim \frac{q^2}{2\sqrt{3ckT}} = 0,28867 \frac{q^2}{\sqrt{ckT}} \quad (T \rightarrow \infty)$$

que exhibe a mesma dependência térmica que o resultado exato, existindo um erro apenas no coeficiente numérico da ordem de 15%. Observemos que este erro é idêntico àquele obtido para o calor específico c_1 .

4.4.3 - Comportamentos Assintóticos de χ_T Associados a $F^{(3)}$

Neste caso $\langle x^2 \rangle^{(3)}$, que é dado pela equação (3.5.14), se expressa como

$$\langle x^2 \rangle^{(3)} = \frac{kT}{2B} - \frac{(b-B)}{2B^2} kT - \frac{3}{2} c \frac{(kT)^2}{B^3}$$

$$+ \frac{(b - B)^2}{2B^3} kT + 4,5 (b - B) \frac{c(kT)^2}{B^4} + 12 \frac{c^2(kT)^3}{B^5}$$

Para $T \rightarrow 0$, B está expresso pela equação (4.2.12), o qual leva a

$$\chi_T^{(3)} \sim \frac{q^2}{2b} \left(1 - \frac{3ckT}{b^2} \right) \quad (T \rightarrow 0)$$

que também coincide com o valor exato.

No limite de altas temperaturas, B é dado pela equação (4.2.16), o qual resulta para a suscetibilidade o seguinte comportamento assintótico

$$\chi_T^{(3)} \sim 0,33672 \frac{q^2}{\sqrt{ckT}} \quad (T \rightarrow \infty)$$

onde observamos a mesma dependência térmica do valor exato, a apresentando um erro no coeficiente numérico apenas da ordem de 0,4%. Também aqui, vale salientar que este erro coincide com o de c_3 . Portanto χ_T , $\chi_T^{(1)}$ e $\chi_T^{(3)}$ apresentam o mesmo comportamento assintótico no limite de baixas temperaturas e, no

limite $T \rightarrow \infty$, a mesma dependência térmica existindo um erro em $\chi_T^{(1)}$ e $\chi_T^{(3)}$ que afeta apenas os coeficientes numéricos. Comparando estes erros constatamos que mais uma vez, usando $F^{(3)}$, obtemos um resultado muito melhor que o dado pelo método variacional ($F^{(1)} = \bar{F}$).

4.5 - Introdução de Variáveis Reduzidas

Consideremos as seguintes definições

$$T^* \equiv \frac{b^2}{ck} \quad ; \quad u \equiv \sqrt{\frac{c}{b}} x \quad ; \quad v = \frac{B}{b} \quad (\dagger)$$

Podemos definir uma temperatura reduzida dada por

$$t \equiv T / T^*$$

Nestas variáveis temos

$$\frac{bx^2 + cx^4}{kT^*} = u^2 + u^4$$

$$\frac{Bx^2}{kT^*} = v u^2$$

† Em mecânica quântica é bom definir T^* por $T^* \equiv \frac{1}{k} \left(\frac{bh^2}{m} \right)^{1/2}$

A função de partição pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\left(\frac{bx^2+cx^4}{kT}\right)} \\
 &= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{kT^*}{kT} \frac{(bx^2+cx^4)}{kT^*}} \\
 &= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-\frac{1}{t} (u^2+u^4)} \sqrt{\frac{b}{c}} \\
 &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi mb^3 t}{2c^2}} e^{1/8t} K_{1/4}(1/8t)
 \end{aligned}$$

Definamos as seguintes energias livres reduzidas

$$f \equiv F/kT^* \quad \text{e} \quad f^{(i)} = F^{(i)} / kT^*$$

Assim temos que

$$\begin{aligned}
 f &= -\frac{t \ln t}{2} - t \ln K_{1/4}(1/8t) - t \ln \left[\frac{1}{h} \right. \\
 &\quad \left. \sqrt{\frac{\pi mb^3}{2c^2}} e^{1/8t} \right]
 \end{aligned} \tag{4.5.26}$$

Por outro lado

$$F_0 = -kT \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi^2 (kT)^2 m/B} \right]$$

Seja

$$f_0 \equiv F_0 / kT^*$$

então

$$f_0 = -t \ln t + \frac{t \ln v}{2} - t \ln \left[\frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi^2 mb^3}{c^2}} \right]$$

4.5.1 - Comparação entre as Energias Livres f (exata), $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$

As energias livres $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$ são dadas respectivamente por

$$f^{(1)} = f_0 + \left(\frac{1-v}{2v} \right) t + \frac{3}{4} \frac{t^2}{v^2}$$

e

$$f^{(3)} = f_0 + \left(\frac{1-v}{v} \right) \left[\frac{t}{2} - \frac{3}{2} \frac{t^2}{v^2} + \frac{12t^3}{v^4} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3t^2}{v^2} \left[\frac{1}{4} - \frac{t}{v^2} \right] + \left(\frac{1-v}{v} \right)^2 \left[\frac{9}{4} \frac{t^2}{v^2} - \frac{t}{4} \right] \\
& + \frac{1}{6} \left(\frac{1-v}{v} \right)^3 t + \frac{99}{4} \frac{t^4}{v^6}
\end{aligned}$$

Queremos saber se a função $f^{(3)}$ é mais próxima da solução exata f que a função $f^{(1)}$. Para isto definamos a seguinte variável

$$\Delta f^{(i)} = \frac{f^{(i)} - f}{t} \quad i = 1, 3$$

Consideremos também o fator de melhoria definido por

$$\mu_f = \frac{\Delta f^{(1)}}{\Delta f^{(3)}}$$

a partir do qual podemos caracterizar quão boa é a aproximação $f^{(i)}$, obtida para a função exata f .

Na seguinte tabela e gráfico apresentamos vários valores das funções $\Delta f^{(1)}$, $\Delta f^{(3)}$ e μ_f . Podemos constatar que $f^{(3)}$ está sempre mais próxima da solução exata f , que a função $f^{(1)}$.

| t | $\Delta f^{(1)}(t)$ | $\Delta f^{(3)}(t)$ | μ_f |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| $t \rightarrow 0$ | 0 | 0 | - |
| 1/8 | 0,00321 | 0,00004 | 80,25 |
| 1/4 | 0,00655 | 0,00011 | 59,54 |
| 1/2 | 0,01128 | 0,00020 | 56,40 |
| 1 | 0,01692 | 0,00036 | 47,00 |
| 2 | 0,02596 | 0,00374 | 6,94 |
| 5 | 0,02964 | 0,00060 | 49,40 |
| 10 | 0,04655 | 0,01342 | 3,47 |
| 20 | 0,04921 | 0,01278 | 3,85 |
| 50 | 0,10176 | 0,06205 | 1,64 |
| 100 | 0,10196 | 0,06050 | 1,68 |
| $t \rightarrow \infty$ | $0,04716 - \frac{0,04931}{\sqrt{t}}$ | $0,00115 - \frac{0,00127}{\sqrt{t}}$ | 41,01 e 38,83 |

TABELA 4.5.1 - Representação numérica das funções $\Delta f^{(1)}$, $\Delta f^{(3)}$ e μ_f para t variando desde 0 até ∞ , calculadas para os valores de v que extremizam as respectivas funções $f^{(1)}$, $f^{(3)}$.

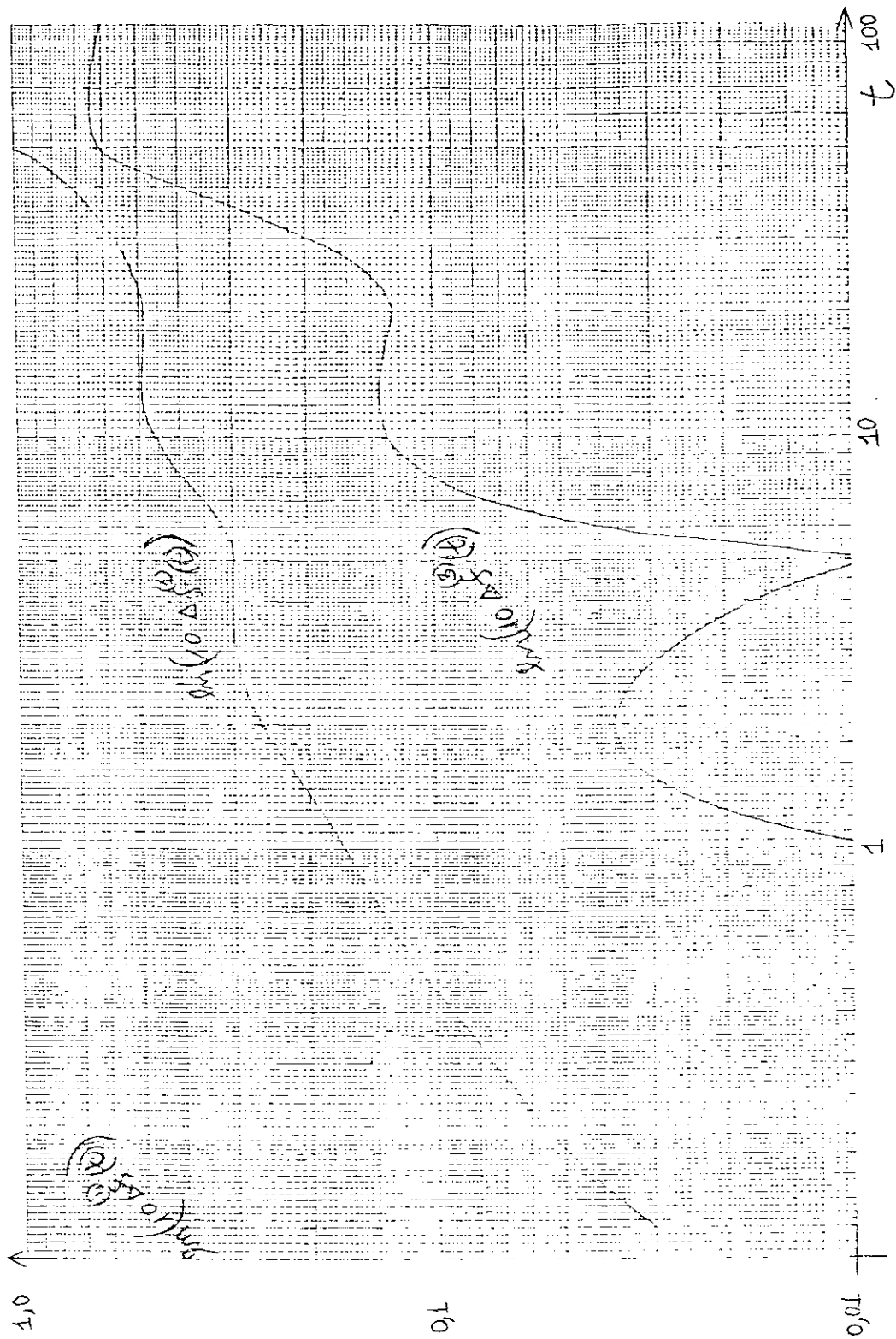


FIGURA 4.5.3 - Representação gráfica das funções $\Delta f^{(1)}$ e $\Delta f^{(3)}$

4.5.2 - Calor Específico: Cálculo Exato

Consideremos o calor específico reduzido, definido por

$$C \equiv c/k$$

então

$$C = - \frac{T}{k} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -t \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$$

A expressão de f é dada pela equação (4.5.26). O seu primeiro termo contribue para o calor específico C , com o valor $1/2$. O terceiro não fornece nenhuma contribuição. Analizemos o segundo termo, que denotamos pela letra G , isto é,

$$G \equiv -t \ln K_{1/4}(1/8t)$$

A derivada segunda de G com relação a t leva a

$$G'' = - \left(\frac{1}{8t} \right)^2 \frac{1}{t} \left[K_{1/4}(1/8t) K_{1/4}''(1/8t) - K_{1/4}'^2(1/8t) \right] / K_{1/4}^2(1/8t)$$

Usando as relações de recorrência para $K'_{1/4}(1/8t)$ e $K''_{1/4}(1/8t)$ temos que

$$C = \frac{1}{2} - t \frac{\partial^2 G}{\partial t^2} = \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{8t}\right)^2 \left\{ K_{1/4}^2(1/8t) \left[1 + 16t^2 \right] + 4t K_{1/4}(1/8t) K_{3/4}(1/8t) - K_{3/4}^2(1/8t) \right\} / K_{1/4}^2(1/8t)$$

Observamos na expressão acima que o calor específico, como a energia livre Δf , depende de uma única variável adimensional, a saber t . Esta é a vantagem do emprêgo das variáveis reduzidas. Como as funções de Bessel já são conhecidas, podemos construir um gráfico do calor específico C , para t variando desde $t = 0$ até $t = \infty$. Os comportamentos assintóticos são idênticos àqueles obtidos com variáveis não reduzidas (equações (1.6.19) e (1.6.22)), bastando que façamos as seguintes transformações

$$b \rightarrow 1 \quad (4.5.27)$$

$$c \rightarrow 1 \quad (4.5.28)$$

$$kT \rightarrow t \quad (4.5.29)$$

Na figura (4.5.4) temos a representação gráfica do calor específico exato C .

4.5.3 - Calor Específico Associado às Funções $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$

O cálculo das expressões dos calores específicos associados às funções $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$ são semelhantes àqueles correspondentes às funções $F^{(1)}$ e $F^{(3)}$ respectivamente. Aqui além do emprego das transformações dadas pelas equações (4.5.27) , (4.5.28) e (4.5.29) devemos usar a transformação seguinte

$$B \rightarrow v \quad (4.5.30)$$

Podemos constatar que as expressões de C_1 e C_3 também dependem somente da variável t . Na tabela seguinte estão representados os calores específicos C_{ex} , C_1 e C_3 para diversos valores da variável t . Associada a tabela também podemos ver sua representação gráfica onde incorporamos o fator de melhoria para o calor específico o qual definimos a seguir

$$\mu_c \equiv \frac{C_1 - C_{ex}}{C_3 - C_{ex}}$$

Tabela 4.5.2 - Na tabela abaixo apresentamos dados relativos aos calores específicos C_{ex} , C_1 e C_3 e para o fator de melhoria μ_C com t variando desde 0 até ∞ . O ν empregado em C_i corresponde àquele que extremiza a respectiva função $f^{(i)}$.

| t | C_{ex} | C_1 | C_3 | μ_C |
|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------|
| $t \rightarrow 0$ | $1 - \frac{3}{2} t$ | $1 - \frac{3}{2} t$ | $1 - \frac{3}{2} t$ | - |
| 1/4 | 0.88394 | 0,87500 | 0,88371 | 38,87 |
| 1/2 | 0,85403 | 0,84449 | 0,85377 | 36,69 |
| 1 | 0,82806 | 0,81934 | 0,82757 | 17,79 |
| 2 | 0.80728 | 0,80000 | 0,80699 | 25,10 |
| 5 | 0,78707 | 0,78201 | 0,78693 | 36,14 |
| 10 | 0,77686 | 0,77273 | 0,77635 | 8,10 |
| 20 | 0,76912 | 0,76610 | 0,76872 | 7,55 |
| 35 | 0,76537 | 0,76218 | 0,76418 | 2,68 |
| $t \rightarrow \infty$ | $\frac{3 + 0,08450}{4 \sqrt{t}}$ | $\frac{3 + 0,07216}{4 \sqrt{t}}$ | $\frac{3 + 0,08418}{4 \sqrt{t}}$ | 38,56 |

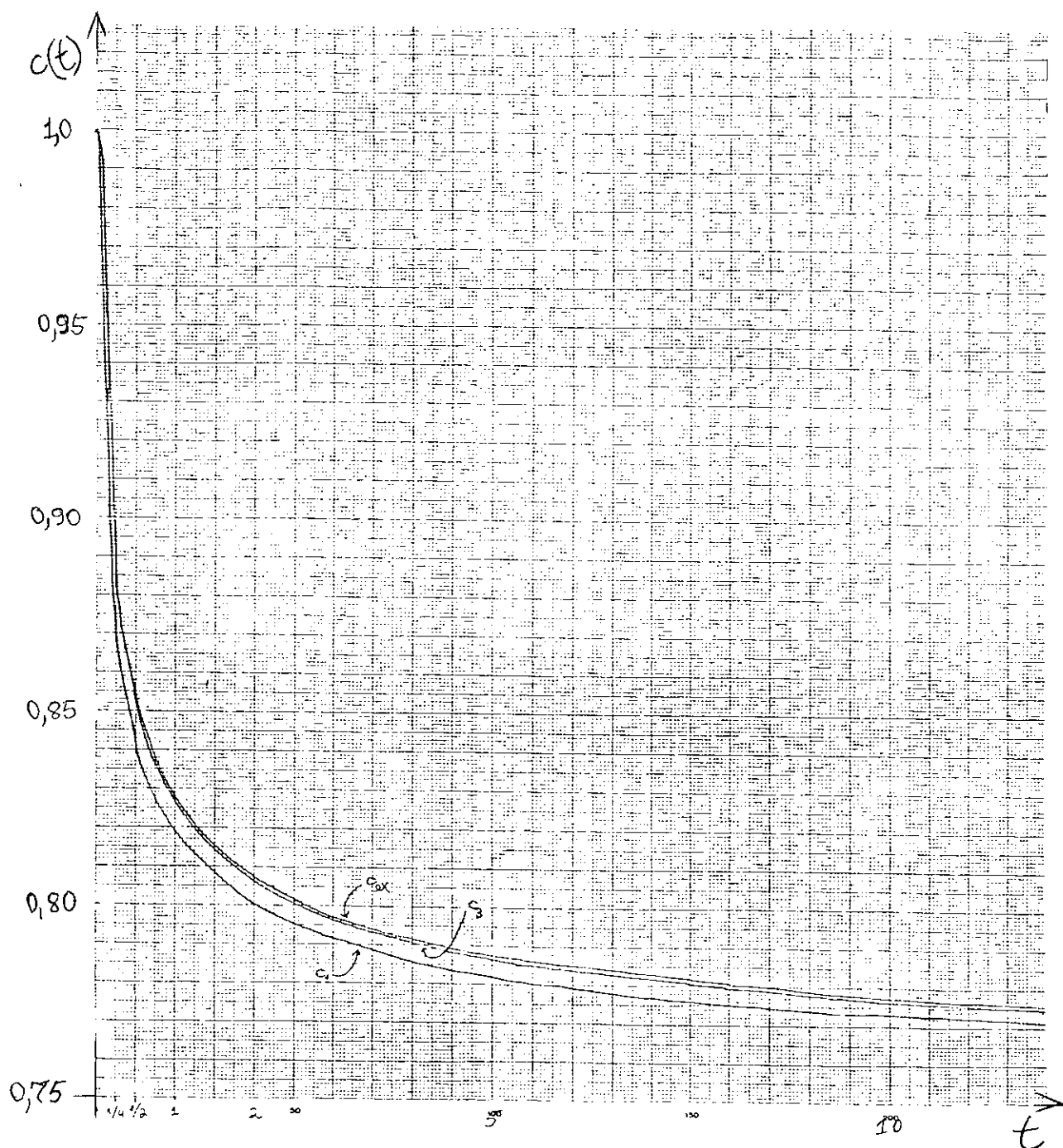


FIGURA 4.5.4 - Representação gráfica dos calores específicos C_{ex} (exato), C_1 e C_3

4.5.4 - Suscetibilidade Elétrica

Consideremos a suscetibilidade elétrica reduzida definida por

$$\chi_r \equiv \frac{\frac{q^2}{kT} \langle x^2 \rangle}{\frac{q^2}{kT^*} \frac{kT^*}{b}}$$

onde $\frac{b \langle x^2 \rangle}{kT^*}$ é o valor reduzido de $\langle x^2 \rangle$. A expressão acima é equivalente a

$$\chi_r = \frac{1}{t} \langle u^2 \rangle$$

Portanto a suscetibilidade elétrica reduzida exata é dada por

$$\chi_r = \frac{1}{4t} \left(\frac{K_{3/4}(1/8t)}{K_{1/4}(1/8t)} - 1 \right)$$

onde $\langle u^2 \rangle$ é encontrado a partir da equação (4.4.25) usando as transformações dadas pelas equações (4.5.27), (4.5.28) e (4.5.29).

O cálculo das expressões da suscetibilidade elétrica associada a $f^{(1)}$ e $f^{(3)}$ é imediato quando aplicamos as transformações dadas pelas equações (4.5.27), (4.5.28), (4.5.29) e (4.5.30) em $\langle x^2 \rangle^{(1)}$ e em $\langle x^2 \rangle^{(3)}$ para obtermos $\langle u^2 \rangle^{(1)}$ e $\langle u^2 \rangle^{(3)}$ respectivamente. Obtemos para $\chi_r^{(1)}$ e $\chi_r^{(3)}$ as seguintes expressões

$$\chi_r^{(1)}(v) = \frac{1}{2v}$$

e

$$\chi_r^{(3)}(v, t) = \frac{1}{2v} - \frac{(1-v)}{2v^2} - \frac{3}{2} \frac{t}{v^3} + \frac{(1-v)^2}{2v^3}$$

$$+ 4,5 \frac{(1-v)}{v^4} t + 12 \frac{t^2}{v^5}$$

Na tabela seguinte estão representados as funções χ_r , $\chi_r^{(1)}$ e $\chi_r^{(3)}$ para diversos valores da variável t e onde nas funções $\chi_r^{(1)}$ e $\chi_r^{(3)}$ o v usado corresponde àquele que extremiza as respectivas funções $f^{(i)}$. Também podemos definir o associado fator de melhoria, a saber

$$\mu \equiv \frac{\chi_r^{(1)} - \chi_r}{\chi_r^{(3)} - \chi_r}$$

Tabela 4.5.3 - Na tabela abaixo apresentamos valores das funções χ_r (exata), $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(3)}$ para a temperatura reduzida t variando desde 0 até ∞ .

| t | χ_r | $\chi_r^{(1)}$ | $\chi_r^{(3)}$ | μ_χ |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|
| $t \rightarrow 0$ | $1/2 - \frac{3}{2} t$ | $1/2 - \frac{3}{2} t$ | $1/2 - \frac{3}{2} t$ | - |
| 1/8 | 0,39484 | 0,38742 | 0,39459 | 29,60 |
| 1/4 | 0,34513 | 0,33333 | 0,34493 | 59,00 |
| 1/2 | 0,28960 | 0,27429 | 0,28926 | 45,03 |
| 1 | 0,23396 | 0,21713 | 0,23317 | 21,30 |
| 5 | 0,12716 | 0,11350 | 0,12678 | 35,95 |
| 10 | 0,09663 | 0,08333 | 0,09415 | 5,36 |
| 50 | 0,05082 | 0,03919 | 0,04503 | 2,01 |
| 100 | 0,03646 | 0,02805 | 0,03236 | 2,05 |
| $t \rightarrow \infty$ | $0 + \frac{0,33799}{\sqrt{t}}$ | $0 + \frac{0,28867}{\sqrt{t}}$ | $0 + \frac{0,33672}{\sqrt{t}}$ | 38,83 |

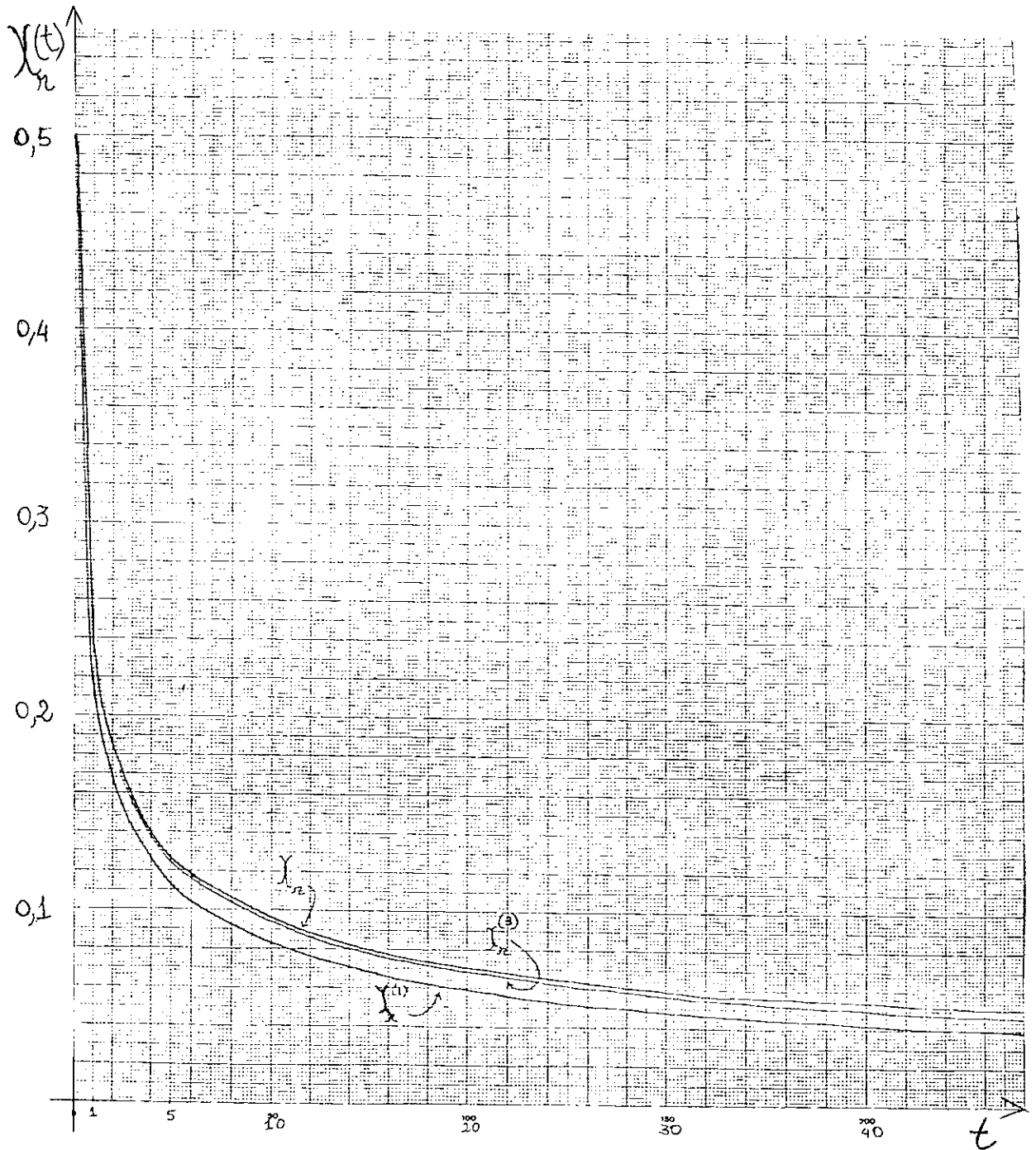


FIGURA 4.5.5 - Representação gráfica das funções χ_r (exata), $\chi_r^{(1)}$ e $\chi_r^{(3)}$

CONCLUSÕES

Temos observado que a eficiência do Método Variacional (cap. I) varia de sistema para sistema e depende da propriedade termodinâmica discutida. Vimos que, no que se refere ao calor específico, os sistemas descritos por $H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n}$ ($n = 1, 2, 3..$) tratados com hamiltonianos de prova de tipo $H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^{2s}$ ($s = 1, 2, 3, \dots$), levaram ao longo de todo o espectro de temperaturas, ao resultado exato. Quanto a suscetibilidade elétrica e a frequência de oscilação, estas apresentavam a mesma dependência funcional térmica, porém geralmente tinham pequenos erros nos coeficientes numéricos (para o caso $n = 2$; $s = 1$ estes erros eram da ordem de 15% para a suscetibilidade elétrica e 27% para a frequência de oscilação). Com relação ao segundo sistema tratado ($H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$, potencial mixto) nossa preocupação foi com os compartamentos assintóticos do calor específico, onde vimos que usando o hamiltoniano de prova $H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \Omega^2 x^2$ chegamos no limite inferior ($T \rightarrow 0$) ao resultado exato enquanto obtinhamos no outro limite ($T \rightarrow \infty$) um pequeno erro (14%) no coeficiente numérico da correção assintótica. Usando um segundo hamiltoniano de prova ($H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^4$) a coincidência com o resultado exato ocorreu no limite superior, enquanto para $T \rightarrow 0$ obtivemos um erro da ordem de 27% no coeficiente numérico do termo assintótico.

A nossa intenção maior neste trabalho era desenvolver

um formalismo, que permitisse a extensão do Método Variacional. Temos visto que o formalismo proposto forneceu, para a quase totalidade dos sistemas discutidos, o resultado desejado. Na primeira aplicação (cap. III), constatamos que, na maioria dos sistemas considerados ($H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n}$; $n = 1, 2, 3, \dots$), para todo valor da temperatura, a aproximação de ordem três da energia livre era bem mais próxima da solução exata que a de primeira ordem (para o caso $n = 2$; $s = 1$ era 41 vezes mais próxima). Ainda pudemos ver que, para vários sistemas, a aproximação de quinta ordem melhorava o resultado (para o caso $n = 5$; $s = 1$ esta aproximação era 1,6 vezes melhor que a de terceira ordem). Quanto ao calor específico o resultado foi mais interessante pois as aproximações de qualquer ordem da energia livre, levavam sempre ao mesmo resultado, que era igual ao valor exato. Em relação a suscetibilidade pudemos ver que em todos os casos considerados, a aproximação de ordem três foi sempre melhor que a de primeira ordem (no caso $n = 2$; $s = 1$ era 39 vezes melhor). No capítulo IV fizemos o mesmo estudo para o potencial mixto ($H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$) no qual constatamos que os comportamentos assintóticos, no limite $T \rightarrow 0$, das aproximações de primeira e terceira ordem, da energia livre, coincidiam entre si e com a resposta exata. Quando $T \rightarrow \infty$, as duas aproximações, juntamente com a resposta exata têm o mesmo limite porém, diferem levemente no coeficiente numérico da primeira correção assintótica. Estes erros eram da ordem de 15% para a primeira aproximação e somente 0,4% para a de ordem três. Tudo que acabamos de apresentar para a energia livre tam-

bém se aplica para o calor específico e para a suscetibilidade elétrica. Encerrando o capítulo obtivemos as mesmas informações anteriores ao longo do espectro completo de temperaturas t , onde t era uma temperatura reduzida, definida para facilitar a discussão.

O estudo das expansões em séries, das grandezas termodinâmicas discutidas, mostrou que, a menos do calor específico na primeira aplicação (cap. III) que deu resultado exato, as mesmas não convergem para a solução exata. Isto era inicialmente o que mais nos interessava. Apesar disto vimos que, para a quase totalidade dos sistemas tratados, a aproximação de terceira ordem, fornecia resultados melhores que o Método Variacional (em vários sistemas aproximações de ordem superior a três melhoravam ainda mais o resultado). Portanto concluímos que a contribuição mais eficaz deste trabalho consiste ter evidenciado que a aproximação de terceira ordem do formalismo proposto, leva a resultados bem melhores que aqueles do Método Variacional (ordem um no formalismo).

Uma extensão natural deste trabalho seria estudar um hamiltoniano misto mais geral do tipo $H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n} + cx^{2\ell}$ ($n=1,2,3,\dots$; $\ell = 1,2,3;\dots$) tratado por um hamiltoniano de prova como $H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^{2s}$ ($s = 1,2,3,\dots$). Observamos no cap. I, no tratamento do sistema $H = \frac{p^2}{2m} + bx^2 + cx^4$, que usando um hamiltoniano de prova do tipo $H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^2$, o Método Variacional fornecia,

para baixar temperaturas ($T \rightarrow 0$) o comportamento assintótico exato do calor específico. No limite $T \rightarrow \infty$ isto só era conseguido usando-se $H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^4$. Isso não foi surpresa, uma vez que para baixas temperaturas temos $bx^2 + cx^4 \sim bx^2$ enquanto para $T \rightarrow \infty$, $bx^2 + cx^4 \sim cx^4$. Uma possibilidade atraente para temperaturas intermediárias, é propor um hamiltoniano de prova do tipo

$H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^{2s}$, onde o próprio s seja um parâmetro variacional. Neste caso esperamos que enquanto a temperatura varie entre $T = 0$ e $T = \infty$, s varie monotonicamente entre 1 e 2. Uma continuação interessante deste trabalho seria a inclusão de termos ímpares no potencial dos osciladores, a fim de descrever a dilatação do sistema. Numa etapa posterior poderíamos estudar n osciladores acoplados constituindo sistemas a uma, duas ou três dimensões, o que permitiria, por exemplo, re-calcular com mais precisão do que na ref. (7), o fator de Debye-Waller. Podemos ainda repetir todo o trabalho utilizando Mecânica Estatística Quântica. Finalmente, o formalismo pode ser testado em outros tipos de sistemas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - R.P. Feynman - "Statistical Mechanics: A set of Lectures"
- 3^a edição, W.A. Benjamin, Inc. (1972) - Chap. 2.
- (2) - K. Huang - "Statistical Mechanics" - 1^a edição, John
Wiley & Sons, Inc., (1963), Chap. 10.
- (3) - Constantino Tsallis and J.W. Furtado Valle - "Remarks on
the choice of Trial Hamiltonians for the Quantum
Statistical Treatment of Anharmonic Systems" - Revis-
ta Brasileira de Física, vol. 9, nº 3, (1979).
- (4) - L.R. da Silva e Constantino Tsallis - "Calor Específico,
Suscetibilidade e Frequência de um Oscilador Anarmoni-
co: Teste do Método Variacional" - Revista Brasileira
de Física, vol. 9, nº 3, (1979).
- (5) - Monte Carlo - "Statistical Physics" - ed. L. Binder
(Springer, Berlin, 1979).
- (6) - J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108,
1175 (1957).
- (7) - Raimundo Alexandre Tavares de Lima and Constantino Tsallis"
- Thermal behavior of the Debye - Waller factor and the

specific heat of anharmonic crystals" - Physical Review B, vol. 21, number 2 (1980).

- (8) - N. Boccara, G. Sarma, Physics 1, 219 (1965).
- (9) - R. Bidaux, J. P. Carton and G. Sarma, J. Phys. A 9, L 87 (1976).
- (10) - P.A. Mello, Phys. Let., vol. 81B, number 2, p. 103 (1979).
- (11) - N. Boccara, Phys. Let., vol. 56A, number 3, p.161 (1976).
- (12) - N. Boccara, A. Ben Youssef and H. Hamedoun, Phys. Let., vol. 70A, number 4, p. 347 (1979).
- (13) - M.B. Callen - "Thermodynamics", John Willey & Son, Inc.- p. 274 (1960).
- (14) - I.S. Gradshtein/I.M. Ryzhik - "Table of Integrals, Series and Products" - Academic Press, p. 339 (1965).
- (15) - I.S. Gradshtein/I.M. Ryzhik - "Table of Integrals, Series and Products" - Academic Press, p. 952 (1965).
- (16) - I.S. Gradshtein/I.M. Ryzhik - "Table of Integrals, Series and Products" - Academic Press, p. 970 (1965).

- (17) - I.S. Gradshtein/I.M. Ryzhik - "Table of Integrals, Series and Products" - Academic Press, p. 963 (1965).
- (18) - I.S. Gradshtein/I.M. Ryzhik - "Table of Integrals, Series and Products" - Academic Press, p. 970 (1965).
- (19) - A. Isihara - "Statistical Physics" - Academic Press, p. 132 (1971).