Revista Brasileira de Física, Vol. 9, Nº 3, 1979

Calor Específico, Suscetibilidade e Freqüência de um Oscilador Anarmônico: Teste do Método Variacional.

LUCIANO RODRIGUES DA SILVA e CONSTANTINO TSALLIS

Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas/CNPq, Av. Wenceslau Braz 71, Rio de Janeiro, Brasil

Recebido em 14 de Abril de 1978

The quality of approximation of the Variational Method in Statistical Mechanics is tested in the case of a classical anharmonic oscillator with a potential of the x^{2n}-type and also of the $(x^2)+(x^4)$-type. Comparison between the variational and exact results for the specific heat, the electric susceptibility and the mean oscillation frequence, shows that the Variational Method leads to surprisingly good results in the whole domain of temperatures (from $T=0$ to $T\to\infty$). In the particular case of the specific heat, this method leads to the *exact* result for a potential of the x^{2n}-type, and gives, for a potential of the $(x^2)+(x^4)$--type, the exact or almost exact asymptotic behaviours ($T\to 0$ and $T\to\infty$).

A qualidade de aproximação do Método Variacional em Mecânica Estatística é testada no caso de um oscilador clássico anarmônico com potencial do tipo x^{2n} e ainda do tipo $(x^2)+(x^4)$. A comparação dos resultados variacionais com os exatos para o calor específico, a suscetibilidade elétrica e a frequência média de oscilação, revela que o citado método fornece resultados surpreendentemente bons no intervalo completo de temperaturas (desde $T=0$ a $T\to\infty$). No caso particular do calor específico, este método leva ao resultado *exato* para potencial do tipo x^{2n} e fornece, para potencial do tipo $(x^2)+(x^4)$, comportamentos assintóticos ($T\to 0$ e $T\to\infty$) exatos ou quase exatos.

1. INTRODUÇÃO

Entre as muitas formulações variacionais dos mais diversos problemas em Física e Matemática, intencionamos portar nossa atenção ao chamado Método Variacional em Mecânica Estatística[1,2,3]. Este método, pela sua simplicidade e flexibilidade, tem permitido resoluções aproximadas de inúmeros problemas de Física térmica, cabendo destacar a resolução variacional do modelo de Bardeen, Cooper e Schrieffer[4] para o fenômeno da supercondutividade. Este método tem sido utilizado em várias oportunidades na discussão da evolução térmica da dinâmica de osciladores anarmônicos, em cristais e outros sistemas[5-13].

Em uma tentativa para ponderar o erro cometido ao se usar este método, calculamos o comportamento térmico do calor específico, da suscetibilidade elétrica e da frequência média de oscilação de um oscilador anarmônico clássico com potencial do tipo x^{2n}. A comparação dos resultados exatos com aqueles obtidos variacionalmente, levou-nos a uma conclusão interessante: o Método Variacional fornece, para as três grandezas consideradas, as *dependências térmicas exatas*, o erro atingindo exclusivamente o valor dos fatores numéricos, com a feliz exceção do calor específico, em cujo caso até o fator numérico é o exato! - deveríamos ter intitulado o presente trabalho "Sobre uma maneira errada de achar o resultado certo"... - É claro que o fato de se obter, no caso do calor específico, o resultado exato pode ser considerado como uma coincidência; entretanto, o fato de ter obtido, em todos os casos, as dependências térmicas exatas, é um bom indício da maior credibilidade do Método Variacional em comparação com vários dos métodos perturbativos habituais. Voltaremos sobre este ponto na Seção 5, na ocasião de analisar potenciais mais realistas do que x^{2n}. Nas Seções 2, 3 e 4 são comparados, para um potencial do tipo x^{2n}, os resultados exatos e variacionais do calor específico, da suscetibilidade e da frequência respectivamente.

2. CALOR ESPECÍFICO

Consideremos um oscilador anarmônico clássico cujo Hamiltoniano é

$$H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n} \qquad (b > 0;\ n = 1,2,3,\ldots) \tag{1}$$

e calculemos o seu calor específico.

2.1 - Cálculo exato

A energia interna U do oscilador é dada por

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

$$= \frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{n}\right) kT$$

portanto o calor específico é dado por

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

2.2 — Método Variacional

Consideremos o Hamiltoniano variacional

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + Bx^{2p} \qquad (p = 1,2,3,\ldots) \tag{3}$$

onde não precisa ser $p=n$ e B é o parâmetro variacional. A energia livre variacional $\bar{F}$ (diferente da energia livre exata F) é dada por

$$\bar{F} = F_0 + \langle H-H_0\rangle_0 = F_0 + b\langle x^{2n}\rangle_0 - B\langle x^{2p}\rangle_0$$

$$= F_0 + b(2p)^{n/p}\,\frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2p})}{\Gamma(\frac{1}{2p})}\,\langle x^{2p}\rangle_0^{n/p} - B\langle x^{2p}\rangle_0$$

onde F_0 é a energia livre associada a H_0, e $\langle\ldots\rangle_0$ a média canônica calculada com a lei de probabilidade proporcional a $e^{-H_0/kT}$. A condição de minimização $\partial\bar{F}/\partial B = 0$ leva a

$$B = \left\{ 2bn\,\frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2p})}{\Gamma(\frac{1}{2p})}\right\}^{p/n} (kT)^{1-\frac{p}{n}} \tag{4}$$

onde utilizamos a seguinte generalização do teorema clássico de equipartição

$$<x^{2p}>_0 = \frac{kT}{2pB}$$

A relação (4) faz o papel de uma equação de estado. Podemos agora calcular a energia interna:

$$\bar{U} \equiv <H>_0 = \frac{1}{2} kT + b<x^{2n}>_0$$

$$= \frac{1}{2} kT + b \frac{\Gamma(\frac{2n+1}{2p})}{\Gamma(\frac{1}{2p})} \left(\frac{kT}{B}\right)^{n/p} = \frac{1}{2} (1 + \frac{1}{n}) kT$$

onde foi utilizada a relação (4). Segue imediatamente o calor específico

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

que coincide exatamente com o valor exato (expressão (2))!

3. SUSCETIBILIDADE ELÉTRICA

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

$$\chi_T \equiv \lim_{E\to 0} \frac{q\ \partial <x>_E}{\partial E} = \frac{q^2}{kT} <x^2>_{E=0}$$

Procederemos então a calcular χ_T para o oscilador associado ao Hamiltoniano (1).

3.1 — Cálculo Exato

Temos que

$$<x^2> = \int_{-\infty}^{\infty} dx\ x^2\ e^{-bx^{2n}/kT} \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} dx\ e^{-bx^{2n}/kT} = \frac{\Gamma(\frac{3}{2n})}{\Gamma(\frac{1}{2n})} (\frac{kT}{b})^{1/n}$$

portanto

$$\chi_T = \frac{\Gamma(3/2n)}{\Gamma(1/2n)} \frac{q^2}{b^{1/n}} (kT)^{\frac{1}{n} - 1} \qquad (5)$$

3.2 — Método Variacional

O uso do Hamiltoniano variacional (3) nos leva a

$$\bar{\chi}_T = q^2 \ \langle x^2 \rangle_\theta / kT = \frac{q^2}{kT} \ \frac{\Gamma(3/2p)}{\Gamma(1/2p)} \ (\frac{kT}{B})^{1/p}$$

$$= \left\{ \frac{\Gamma(1/2p)}{2n \ \Gamma(\frac{2n+1}{2p})} \right\}^{1/n} \ \frac{\Gamma(3/2p)}{\Gamma(1/2p)} \ \frac{q^2}{b^{1/n}} \ (kT)^{\frac{1}{n} - 1}$$

onde usamos, na última etapa, a relação (4). Comparando este resultado com a expressão (5), constatamos que o erro só atinge o fator numérico, obtendo-se a dependência térmica exata. Com a intenção de conhecer quantitativamente o erro cometido, definamos o quociente

$$Q_\chi = \frac{\bar{\chi}_T}{\chi_T} = \left\{ \frac{\Gamma(\frac{1}{2p})}{2n \ \Gamma(\frac{2n+1}{2p})} \right\}^{1/n} \ \frac{\Gamma(\frac{3}{2p}) \ \Gamma(\frac{1}{2n})}{\Gamma(\frac{1}{2p}) \ \Gamma(\frac{3}{2n})}$$

Os casos $n=p$ e $p=2n=2$ levam a $Q_\chi = 1$, e o caso $n=2p=2$ leva a $Q_\chi \simeq 0,85$.

4. FREQUÊNCIA DE OSCILAÇÃO

Consideremos agora o comportamento térmico da frequência de oscilação do nosso oscilador.

4.1 — Cálculo Exato

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

$$\frac{m}{2} \ (\frac{dx}{dt})^2 + bx^{2n} = \varepsilon$$

leva imediatamente à seguinte expressão para a frequência de oscilação

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

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

onde τ é o período de oscilação e $b\ x_M^{2n} = \varepsilon$.

Procedamos neste ponto ao cálculo da densidade de estados $\rho(\varepsilon)$. Chamando $\phi(\varepsilon)$ o número total de estados cuja energia é inferior a ε, temos

$$\phi(\varepsilon) \propto \int p(x)\,dx = 4\int_0^{x_M} dx\ \sqrt{2m(\varepsilon - bx^{2n})} \propto \varepsilon^{\frac{1+n}{2n}}$$

portanto

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

Podemos agora calcular a média térmica de $\Omega^r (r = 1,2,3\ldots)$:

$$<\Omega^r> = \frac{\int_0^\infty d\varepsilon\ \varepsilon^{\frac{1-n}{2n}}\ e^{-\varepsilon/kT}\ L^r\ \varepsilon^{\frac{r(n-1)}{2n}}}{\int_0^\infty d\varepsilon\ \varepsilon^{\frac{1-n}{2n}}\ e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$= L^r\ \frac{\Gamma(\frac{rn - r + n+1}{2n})}{\Gamma\ (\frac{1+n}{n})}\ (kT)^{\frac{r(n-1)}{2n}}$$

portanto

$$<\Omega^r>^{1/r} = \frac{2\pi n\Gamma(\frac{1}{n})\ \sqrt{2b^{1/n}/m}}{2^{1/n}\left[\Gamma(1/2n)\right]^2} \left[\frac{\Gamma(\frac{rn-r+n+1}{2n})}{\Gamma(\frac{1+n}{2n})}\right]^{1/r} (kT)^{\frac{n-1}{2n}} \tag{6}$$

4.2 — Método Variacional

A fim de fazer a comparação mais natural, escolhemos p=1 no Hamiltoniano variacional (3), portanto

$$\bar{\Omega} = \sqrt{2b^{1/n}/m}\left[\frac{n\Gamma(\frac{2n+1}{2})}{\Gamma(3/2)}\right]^{1/2n}(kT)^{\frac{n-1}{2n}} \tag{7}$$

onde introduzimos a definição $B \equiv m\bar{\Omega}^2/2$ na relação (4). Comparando as expressões (6) e (7), mais uma vez constatamos que o Método Variacional fornece a dependência térmica exata. Para avaliar o erro numérico definamos o quociente

$$Q_\Omega^{(r)} \equiv \bar{\Omega}/\langle\Omega^r\rangle^{1/r} =$$

$$= \frac{2^{\frac{3}{2n}-1}\left[\Gamma(\frac{1}{2n})\right]^2\left[n\Gamma(\frac{2n+1}{2})\right]^{1/2n}}{\pi^{\frac{1}{4n}+1}\quad n\,\Gamma(1/n)}\left[\frac{\Gamma(\frac{1+n}{2n})}{\Gamma(\frac{rn-r+n+1}{2n})}\right]^{1/r}$$

expressão que, no caso particular n=2, toma a forma

$$Q_\Omega^{(r)} = \frac{3^{1/4}\left[\Gamma(1/4)\right]^2}{(2\pi)^{3/2}}\left[\frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(\frac{r+3}{4})}\right]^{1/r} \simeq 1{,}098\left[\frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(\frac{r+3}{4})}\right]^{1/r}$$

Em particular temos $Q_\Omega^{(1)} \simeq 1{,}346$; $Q_\Omega^{(2)} \simeq 1{,}277$; $Q_\Omega^{(4)} \simeq 1{,}180$ e $Q_\Omega^{(16)} \simeq$ $\simeq 0{,}933$.

5. POTENCIAL MAIS REALISTA

Consideremos agora, a fim de ser um pouco mais realistas, um Hamiltoniano do tipo

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + bx^4 \tag{8}$$

onde não temos incluído o termo x^3 para não complicar desnecessariamente nossa discussão (a influência de este tipo de termo é discutida na Ref. (13)). Nesta Seção restringiremos nossa discussão ao calor específico.

5.1 — Comportamentos Assintóticos Exatos

O calor específico é dado por

$$C = \frac{k}{2} + \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx\left(\frac{1}{2}\, m\omega^2 x^2 + bx^4\right) e^{-m\omega^2 x^2/2kT} e^{-bx^4/kT}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx\; e^{-m\omega^2 x^2/2kT} e^{-bx^4/kT}}\right\}$$

No limite $T \to 0$ podemos desenvolver $e^{-bx^4/kT}$ em série de potências, obtendo-se[14]

$$C \sim k\left(1 - \frac{6bkT}{m^2\omega^4}\right) \tag{9}$$

No limite $T \to \infty$ podemos desenvolver $e^{-m\omega^2 x^2/2kT}$ em série de potências, obtendo-se

$$C \sim k\left[\frac{3}{4} + \frac{\Gamma(3/4)}{8\Gamma(1/4)}\,\frac{m\omega^2}{\sqrt{bkT}}\right] \simeq k\left[\frac{3}{4} + 0{,}042\,\frac{m\omega^2}{\sqrt{bkT}}\right] \tag{10}$$

5.2 — Primeiro Tratamento Variacional

O tratamento do Hamiltoniano (8) com o Hamiltoniano variacional

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

nos leva à equação[12]

$$\Omega^4 - \omega^2\Omega^2 - \frac{12bkT}{m^2} = 0$$

assim como ao calor específico[13]

$$\overline{C}_0 = k\left(1 - \frac{d\,\ln\,\Omega}{d\,\ln\,T}\right)$$

No limite $T \to 0$ temos

$$\Omega \sim \omega\left(1 + \frac{6bkT}{m^2\omega^4}\right)$$

e

$$\bar{C}_0 \sim k\left(1 - \frac{6bkT}{m^2\omega^4}\right)$$

que coincide com o comportamento assintótico exato (9).

No limite $T \to \infty$ temos

$$\Omega \sim \left(\frac{12bkT}{m^2}\right)^{1/4} \left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{m^2\omega^4}{12bkT}\right)^{1/2}\right\}$$

e

$$\bar{C}_0 \sim k\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{8\sqrt{12}}\frac{m\omega^2}{\sqrt{bkT}}\right) \approx k\left(\frac{3}{4} + 0,036\frac{m\omega^2}{\sqrt{bkT}}\right)$$

Comparando este resultado com a expressão (10) vemos que o limite de C_0 é o exato, e que o termo seguinte do desenvolvimento tem a dependência térmica correta *mas* um fator numérico levemente errado.

5.3 — Segundo Tratamento Variacional

Discutamos novamente o Hamiltoniano (8), mas agora com o Hamiltoniano variacional anarmônico

$$H_1 = \frac{p^2}{2m} + Bx^4$$

A minimização da energia livre variacional nos leva à equação

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

cuja solução satisfaz os seguintes comportamentos assintóticos:

$$B \sim b\left[1 + \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)}\frac{\omega^2}{\sqrt{bkT}}\right] \qquad \text{no limite } T \to \infty,$$

$$B \sim \left[\frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)}\right]^2 \frac{m^2\omega^4}{kT} \left\{ 1 + \left[\frac{\Gamma(1/4)}{\Gamma(3/4)}\right]^2 \frac{2bkT}{m^2\omega^4} \right\} \quad \text{no limite } T \to 0.$$

Por outro lado, o calo específico é dado pela expressão

$$\bar{C}_1 = \frac{k}{2} \left\{ \frac{3 - \dfrac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \dfrac{m\omega^2}{\sqrt{BkT}}}{2 - \dfrac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \dfrac{m\,\omega^2}{\sqrt{BkT}}} \right\}$$

portanto

$$\bar{C}_1 \sim k \left(\frac{3}{4} + \frac{\Gamma(3/4)}{8\Gamma(1/4)} \frac{m\omega^2}{\sqrt{bkT}} \right) \quad \text{no limite } T \to \infty$$

e

$$\bar{C}_1 \sim k \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{\Gamma(1/4)}{\Gamma(3/4)}\right]^2 \frac{bkT}{m^2\omega^4} \right\}$$

$$\simeq k \left(1 - 4{,}38 \frac{bkT}{m^2\omega^4} \right) \quad \text{no limite } T \to 0.$$

Vemos assim que o Hamiltoniano H_1 leva, no limite $T \to \infty$, ao calor específico exato (expressão (10)), e leva, no limite $T \to 0$, a um erro que só afeta o coeficiente numérico (expressão (9)).

Os resultados apresentados nesta Seção na discussão do Hamiltoniano (8), mostram claramente a flexibilidade, assim como as limitações do Método Variacional.

6. CONCLUSÃO

O estudo térmico de osciladores anarmônicos com potenciais do tipo x^{2n} mostrou que, no que se refere ao calor específico, à susceptibilidade elétrica e à frequência média de vibração, o Método Variacional leva a resultados surpreendentemente bons, e isto na gama completa de temperaturas (desde $T=0$ até $T\to\infty$). No caso particular do calor específico, este método leva ao resultado exato para um potencial do tipo x^{2n}, e fornece, para um potencial do tipo $(x^2)+(x^4)$, comportamento assintóticos (para $T\to 0$ e $T\to\infty$) exatos ou quase-exatos. O fato deste método de aproximação fornecer resultados bastante satisfatórios na gama *completa* de temperaturas (em particular para potenciais do tipo x^{2n}), pode ser considerado como a sua melhor qualidade, sendo portanto muito adequado para descrever qualitativamente (e, até certo grau, quantitativamente) fenômenos que ocorrem a temperaturas intermediárias (por exemplo, transições de fase), longe dos limites $T\to 0$ e $T\to\infty$ que são os domínios de validez da maioria dos métodos perturbativos tradicionais.

Não careceria de interesse testar o Método Variacional de outras situações, tais como: inclusão de termos (x^3) no potencial (existência de dilatação), fenômenos quânticos; aspectos cooperativos (rede cristalina de osciladores anarmônicos acoplados), precisão na determinação de máximos, mínimos e pontos de inflexão ocorrendo a temperaturas intermediárias, etc. Mas estes aspectos não foram comtemplados no presente trabalho. No que se refere aos aspectos quânticos, já são conhecidos[15] os comportamentos assintóticos exatos (para $T\to 0$ e $T\to\infty$) do calor específico, o que permite testar os eventuais resultados variacionais.

REFERÊNCIAS

1. R.P.Feynman, *Statistical Mechanics*, W.A. Benjamin, Inc. (1972); Capítulo II, Seções 2.6 e 2.11.
2. K. Huang, *Statistical Mechanics*, J. Wiley (1963); Capítulo X, Seção 10.3.
3. R. Balian, *Physique Statistique*. (Cours de l'École Polytechnique 1973/1974) - Paris; Capítulo IV, Seção 4.2.1.

4. J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, Phys. Rev. *108*, 1175 (1957).
5. N. Boccarà, G. Sarma, Physics *1*, 219 (1965).
6. E. Pytte, Phys. Rev. Lett. *28*, 895 (1972).
7. N.S.Gillis, T.R.Koehler, Phys. Rev. Lett. *29*, 369 (1972).
8. R.Conte, Journal de Physique *35*, 67 (1974).
9. M.Gnininvi, *La Dynamique de Réseau Cristallin dans le Modèle Pseudo -Ionique. Applications à $BaTiO_3$ et $KNbO_3$*- Tese de Doutorado de Estado, Universidade de Dijon-França (1977).
10. C.Tsallis, Nuovo Cimento *34*B, 411 (1976).
11. C.Tsallis, Phys.Stat.Sol. *86*, K101 (1978).
12. C.Tsallis, J.W.F.Valle - A ser publicado - *Conserning the use of the Variational Method in Statistical Mechanics of anharmonic systems.*
13. R.A.T. de Lima, C.Tsallis - A ser publicado - *Debye -Waller factor, thermal expansion and specific heat of anharmonic crystals.*
14. R.Kubo, *Statistical Mechanics*, Ed. North-Holland (1965) Capítulo II, pg. 156.
15. M. Schwartz, Jr., J.Stat.Phys. *15*, 255 (1976).