Mecânica Estatística - Soluções de Exercícios

Jorge Augusto Salgado Salhani

June 2018

1 Exercício 1

1.1 A energia de um sistema de N íons magnéticos localizados, a temperatura T, na presença de um campo H, pode ser escrita na forma abaixo, onde os parâmetros D, μ_0 e H são positivos e $S_i = -1, 0, +1$, para qualquer sítio i. Obtenha as expressões para a energia interna, a entropia e a magnetização por sítio. Calcule o valor esperado do "momento de quadrupolo".

Energia do sistema:

$$\mathcal{H} = D\sum_{i=1}^{N} S_i^2 - \mu_0 H \sum_{i=1}^{N} S_i; \tag{1}$$

"Momento de quadrupolo":

$$\mathcal{Q} = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} S_i^2 \right\rangle. \tag{2}$$

Tomando a função de partição dada por

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \sum_i \mathcal{H}_i}, \tag{3}$$

onde $\beta = 1/k_B T$, a soma é feita sobre todos os microestados $\{S_i\} = \{S_1, S_2, \ldots, S_N\}$ e considerando que a energia sobre cada um desses i estados é dada por

$$\mathcal{H}_i = DS_i^2 - \mu_0 H S_i, \tag{4}$$

tal que

$$\mathcal{H}=\sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_i, \tag{5}$$

então,

$$Z=\sum_{S_1,S_2,\ldots,S_N} e^{-\beta\sum_i\left[DS_i^2-\mu_0 HS_i\right]}. \tag{6}$$

Como a energia associada a cada spin toma apenas três valores distintos e todos eles independem da energia dos demais, então a expressão para a função de partição Z em termos da energia do i-ésimo spin pode ser expandida na forma

$$Z=\sum_{S_1,\ldots,S_N} e^{-\beta\left[\mathcal{H}_1+\mathcal{H}_2+\ldots+\mathcal{H}_N\right]}=\sum_{S_1,\ldots,S_N} e^{-\beta\mathcal{H}_1}e^{-\beta\mathcal{H}_2}\ldots e^{-\beta\mathcal{H}_N} \tag{7}$$

$$=\left[\sum_{S_1} e^{-\beta\mathcal{H}_1}\right]^N=\left[Z(1)\right]^N, \tag{8}$$

onde $Z(1)$ representa a função de partição associada ao estado S_1. Logo

$$Z=\left[\sum_{\{S_1=-1,0,+1\}} e^{-\beta\left(DS^2-\mu_0 HS\right)}\right]^N=\left[e^{-\beta D-\beta\mu_0 H}+1+e^{-\beta D+\beta\mu_0 H}\right]^N \implies \tag{9}$$

$$Z=\left[e^{-\beta D}\left(e^{-\beta\mu_0 H}+e^{\beta\mu_0 H}\right)+1\right]^N=\left[e^{-\beta D}2\cosh\left(\beta\mu_0 H\right)+1\right]^N. \tag{10}$$

Como será utilizado mais a frente a expressão para o logaritmo desta quantidade, então

$$\ln(Z)=N\ln\left[e^{-\beta D}2\cosh\left(\beta\mu_0 H\right)+1\right]. \tag{11}$$

Com a função de partição, podemos obter a energia interna U através da expressão

$$\langle U\rangle=\sum_{i=1}^{N}U_iP_i, \tag{12}$$

onde P_i representa a probabilidade associada à energia U_i. Como a função de partição representa a normalização de tal probabilidade com peso $e^{-\beta U_i}$, temos que

$$\langle U\rangle=\frac{1}{Z}\sum_{U_i}U_ie^{-\beta U_i}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z). \tag{13}$$

Assim

$$\langle U\rangle = -N\frac{\Big[2H\mu_0 e^{-D\beta}\sinh\left(H\mu_0\beta\right) - 2De^{-D\beta}\cosh\left(H\mu_0\beta\right)\Big]}{2e^{-D\beta}\cosh\left(H\mu_0\beta\right)+1}, \tag{14}$$

com energia interna por sítio $u = \langle U\rangle/N$ dada por

$$u = -\frac{\Big[2H\mu_0 e^{-D\beta}\sinh\left(H\mu_0\beta\right) - 2De^{-D\beta}\cosh\left(H\mu_0\beta\right)\Big]}{2e^{-D\beta}\cosh\left(H\mu_0\beta\right)+1}. \tag{15}$$

De modo análogo à energia U, para a magnetização temos que

$$\langle M\rangle = \sum_{i=1}^{N} M_i P_i = \frac{1}{Z}\sum_{i=1}^{N} M_i e^{-\beta\mathcal{H}_i}. \tag{16}$$

Como porém o hamiltoniano $\mathcal{H}_i$ apresenta termos de energia de interação **e** magnetização, para obter apenas o segundo podemos reescrevê-lo na forma

$$\mathcal{H}_i = U_i - HM_i, \tag{17}$$

onde definimos $DS_i^2 \equiv U_i$ e $\mu_0 S_i \equiv M_i$. Assim, temos

$$\langle M\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{U_i,M_i}^{N} M_i e^{-\beta(U_i - HM_i)} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H}\ln\left(Z\right). \tag{18}$$

Logo

$$\langle M\rangle = \frac{1}{\beta}N\frac{\Big[2\beta\mu_0 e^{-D\beta}\sinh\left(H\mu_0\beta\right)\Big]}{2e^{-D\beta}\cosh\left(H\mu_0\beta\right)+1}, \tag{19}$$

com $m = \langle M\rangle/N$ magnetização por sítio dada por

$$m = \frac{\Big[2\mu_0 e^{-D\beta}\sinh\left(H\mu_0\beta\right)\Big]}{2e^{-D\beta}\cosh\left(H\mu_0\beta\right)+1}. \tag{20}$$

Para a entropia, temos

$$\langle F\rangle = \langle U\rangle - T\langle S\rangle; \tag{21}$$

onde F representa a energia livre de helmholtz e é expressa na forma

$$\langle F \rangle = -k_B T \ln(Z) = -\frac{1}{\beta} \ln(Z), \tag{22}$$

logo

$$\langle F \rangle = -\frac{1}{\beta} N \ln\left[2e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu_0 H) + 1\right], \tag{23}$$

e para obter a entropia por sítio $s = \langle S \rangle / N$ precisamos da densidade de energia $f = \langle F \rangle / N$

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln\left[2e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu_0 H) + 1\right], \tag{24}$$

de modo que

$$s = \frac{1}{T}\left[u - f\right] = \frac{1}{T}\Bigg[-\frac{2H\mu_0 e^{-D\beta} \sinh(H\mu_0\beta) - 2De^{-D\beta}\cosh(H\mu_0\beta)}{2e^{-D\beta}\cosh(H\mu_0\beta) + 1} \tag{25}$$

$$+ \frac{1}{\beta} \ln\left[2e^{-\beta D} \cosh(\beta \mu_0 H) + 1\right]\Bigg] \tag{26}$$

Por fim, para o "momento quadrupolo" especificado anteriormente podemos definir o hamiltoniano (análogo ao que fizemos para o momento magnético) em termos de

$$\mathcal{H}_i = D\tilde{U}_i - \tilde{M}_i, \tag{27}$$

onde $S_i^2 \equiv \tilde{U}_i$ e $\mu_0 H S_i \equiv \tilde{M}_i$, de forma a facilitar a representação

$$\mathcal{Q}_i = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} S_i^2 \implies \mathcal{Q} = \langle \mathcal{Q}_i \rangle, \tag{28}$$

de modo que

$$\mathcal{Q} = \frac{1}{Z}\sum_{\mathcal{Q}_\rangle} \mathcal{Q}_i e^{-\beta \mathcal{H}_i} = \frac{1}{Z}\sum_{\mathcal{Q}_\rangle} \mathcal{Q}_i e^{-\beta(D\tilde{U}_i - \tilde{M}_i)}. \tag{29}$$

Assim

$$\mathcal{Q} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial D}\ln{(Z)}. \tag{30}$$

Portanto, temos a expressão final dada por

$$\mathcal{Q} = -\frac{1}{\beta}\left[-\frac{2\beta e^{-D\beta}\cosh{(H\mu_0\beta)}}{2e^{-D\beta}\cosh{(H\mu_0\beta)}+1}\right] \implies \tag{31}$$

$$\mathcal{Q} = \left[\frac{2e^{-D\beta}\cosh{(H\mu_0\beta)}}{2e^{-D\beta}\cosh{(H\mu_0\beta)}+1}\right] \tag{32}$$

2 Exercício 2

2.1 Considere um sistema magnético unidimensional de N spins localizados a temperatura T, definido pela energia abaixo, onde os parâmetros J, μ_0 e H são positivos e $\sigma_i = \pm 1$ para qualquer sítio i. Suponha que N seja um número par e observe que a primeira soma é sobre os valore ímpares de i. Obtenha a função de partição canônica e a energia interna por spin; obtenha a expressão para a magnetização por partícula.

Com energia dada por

$$\mathcal{H} = -J\sum_{i=1,3,5\ldots,N-1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} - \mu_0 H\sum_{i=1}^{N}\sigma_i, \tag{33}$$

para a função de partição, temos (de modo similar ao exercício 1)

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\sum_i \mathcal{H}_i} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\left[\mathcal{H}_1+\mathcal{H}_2+\ldots+\mathcal{H}_N\right]}. \tag{34}$$

Para escrever o hamiltoniano na forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1,3,\ldots,N-1}^{N}\mathcal{H}_i, \tag{35}$$

precisamos ter o segundo termo escrito em índices ímpares. Assim,

$$\sum_{i=1}^{N}\sigma_i = \sum_{i=1,3,\ldots,N-1}^{N}\big[\sigma_i+\sigma_{i+1}\big], \tag{36}$$

com i variando pelos número ímpares, então

$$Z=\sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\big[\mathcal{H}_1+\mathcal{H}_3+\ldots+\mathcal{H}_{N-1}\big]}, \tag{37}$$

tal que cada hamiltoniano associado $\mathcal{H}_i$ é dado por

$$\mathcal{H}_i=-\sum_{i=1,3,\ldots,N-1}^{N}\big[J\sigma_i\sigma_{i+1}+\mu_0 H\big(\sigma_i+\sigma_{i+1}\big)\big]. \tag{38}$$

Podemos escrever a função de partição na forma desejada (i.e., como soma de $\mathcal{H}_i$ com i ímpar)

$$Z=\sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\sum_i \mathcal{H}_i} \tag{39}$$

$$=\sum_{\{\sigma_i\}}\exp\Big\{\beta\Big[\big[J\sigma_1\sigma_2+\mu_0H(\sigma_1+\sigma_2)\big]+\ldots+\big[J\sigma_{N-1}\sigma_N+\mu_0H(\sigma_{N-1}+\sigma_N)\big]\Big]\Big\}. \tag{40}$$

Como cada energia $\mathcal{H}_i$ apresenta spins independentes dos demais e todos assumem valores $\sigma_i=-1,0,+1$, então podemos reduzir tal expressão para

$$Z=\left[\sum_{\{\sigma_{1,2}\}} e^{\beta\big[J\sigma_1\sigma_2+\mu_0H(\sigma_1+\sigma_2)\big]}\right]^{N/2}, \tag{41}$$

com expoente $N/2$ indicando que a contagem feita sobre números ímpares representa metade do número total de sítios N. Reescrevendo a função Z, temos que

$$Z=\left[\sum_{\{\sigma_{1,2}\}} e^{\beta J\sigma_1\sigma_2}e^{\beta\mu_0H\sigma_1}e^{\beta\mu_0H\sigma_2}\right]^{N/2}. \tag{42}$$

Sendo os valores possíveis para o conjunto $\{\sigma_{1,2}\}$

$$\{\sigma_{1,2}\}=\{(-1,-1),(-1,+1),(+1,-1),(+1,+1)\}, \tag{43}$$

A função Z toma a forma

$$Z = \left[e^{\beta J}e^{-\beta\mu_0 H}e^{-\beta\mu_0 H} + e^{-\beta J}e^{-\beta\mu_0 H}e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta J}e^{\beta\mu_0 H}e^{-\beta\mu_0 H} + e^{\beta J}e^{\beta\mu_0 H}e^{\beta\mu_0 H}\right]^{N/2} \tag{44}$$

$$= \left[e^{\beta J}e^{-2\beta\mu_0 H} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{\beta J}e^{2\beta\mu_0 H}\right]^{N/2} \tag{45}$$

$$= \left[e^{\beta J}\left[e^{-2\beta\mu_0 H} + e^{2\beta\mu_0 H}\right] + 2e^{-\beta J}\right]^{N/2} \implies \tag{46}$$

$$Z = \left[2e^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + 2e^{-\beta J}\right]^{N/2}. \tag{47}$$

Com a função de partição agora podemos determinar a energia $\langle U\rangle$ e $u = \langle U\rangle/N$ assim como a magnetização $\langle M\rangle$ e $m = \langle M\rangle/N$ dadas por

$$u = -\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z); \quad m = \frac{1}{N\beta}\frac{\partial}{\partial H}\ln(Z), \tag{48}$$

como mostrado no exercício anterior. Sendo

$$\ln(Z) = \frac{N}{2}\ln\left[2e^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + 2e^{-\beta J}\right], \tag{49}$$

assim

$$u = -\frac{1}{2}\left[\frac{2(Je^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + 2e^{\beta J}\sinh\left(2\beta\mu_0 H\right)2\mu_0 H) - 2Je^{-\beta J}}{2e^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + 2e^{-\beta J}}\right] \implies \tag{50}$$

$$u = -\frac{1}{2}\left[\frac{Je^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + 2e^{\beta J}\sinh\left(2\beta\mu_0 H\right)2\mu_0 H) - Je^{-\beta J}}{e^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + e^{-\beta J}}\right]. \tag{51}$$

Por fim, para a magnetização temos

$$m = \frac{1}{2\beta}\left[\frac{2e^{\beta J}\sinh\left(2\beta\mu_0 H\right)2\beta\mu_0}{e^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + e^{-\beta J}}\right] \implies \tag{52}$$

$$m = \left[\frac{2e^{\beta J}\sinh\left(2\beta\mu_0 H\right)\mu_0}{e^{\beta J}\cosh\left(2\beta\mu_0 H\right) + e^{-\beta J}}\right] \tag{53}$$

3 Exercício 3

3.1 A versão de Curie-Weiss do modelo de Blume-Capel (com estado fundamental ferromagnético) é dada pelo hamiltoniano a seguir, onde todos os parâmetros são positivos e $S_i = -1, 0, +1$ para todos os sítios. Mostre que a energia livre por spin desse sistema pode ser descrita por $g(t, d, h) = \min_y(g(t, d, h; y))$.

Sendo o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N}\left[\sum_{i=1}^{N} S_i\right]^2 + D\sum_{i=1}^{N} S_i^2 - H\sum_{i=1}^{N} S_i, \tag{54}$$

temos que a função de partição do sistema é dada por (como nos exercícios anteriores)

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \sum_i \mathcal{H}_i}. \tag{55}$$

No entanto, como o termo quadrático diz respeito a todos os S_i spins, não podemos a princípio unir todos os termos em uma única soma. Desta forma, simplesmente inserindo a expressão para $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$ para Z, temos

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp\left\{\beta\left[\frac{J}{2N}\left[\sum_{i=1}^{N} S_i\right]^2 - D\sum_{i=1}^{N} S_i^2 + H\sum_{i=1}^{N} S_i\right]\right\} \Longrightarrow \tag{56}$$

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{\frac{\beta J}{2N}\left[\sum_i S_i\right]^2} e^{-\beta\sum_i\left[DS_i^2 - HS_i\right]}. \tag{57}$$

O termo $DS_i^2 - HS_i$ é idêntico ao hamiltoniano presente no modelo do exercício 1. Usando a identidade

$$\int e^{-(ax^2+bx)}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}e^{b^2/4a}, \tag{58}$$

então temos uma expressão relativo à exponencial de um termo quadrático na forma

$$e^{b^2/4a} = \sqrt{\frac{a}{\pi}}\int e^{-(ax^2+bx)}dx. \tag{59}$$

Como nosso interesse está presente no termo b^2, podemos fazer $a = 1/4$ para que tenhamos

$$e^{b^2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int e^{-(x^2/4+bx)}dx. \tag{60}$$

Desta forma, podemos reescrever a função Z na forma

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{\left[\left(\frac{\beta J}{2N}\right)^{1/2}\sum_i S_i\right]^2} e^{-\beta\sum_i \left[DS_i^2 - HS_i\right]}, \tag{61}$$

e, assim, fazendo

$$b = \left[\frac{\beta J}{2N}\right]^{1/2} \sum_{i=1}^{N} S_i = \tilde{b}\sum_{i=1}^{N} S_i, \tag{62}$$

com $\tilde{b} \equiv \sqrt{(\beta J/2N)}$, então

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \left[\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int e^{-(x^2/4+\tilde{b}\sum_i S_i x)} dx\right] e^{-\beta\sum_i \left[DS_i^2 - HS_i\right]} \implies \tag{63}$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\{S_i\}} \left[\int e^{-x^2/4} e^{\tilde{b}\sum_i S_i x} dx\right] e^{-\beta\sum_i \left[DS_i^2 - HS_i\right]} \implies \tag{64}$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\{S_i\}} \left[\int e^{-x^2/4} dx\right] e^{\tilde{b}\sum_i S_i x} e^{-\beta\sum_i \left[DS_i^2 - HS_i\right]} \implies \tag{65}$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\{S_i\}} \left[\int e^{-x^2/4} dx\right] e^{-\beta\sum_i \left[DS_i^2 - S_i(H+\tilde{b}x/\beta)\right]}. \tag{66}$$

Escrevendo agora o hamiltoniano $\mathcal{H}_i$ tal que

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{H}_i = \sum_{i=1}^{N} \left[DS_i^2 - S_i(H + \tilde{b}x/\beta)\right], \tag{67}$$

e notando que a energia do i-ésimo sítio depende apenas do valor de spin local, isto é, de S_i, temos independência de sítios e, portanto

$$Z = \left[Z(1)\right]^N, \tag{68}$$

como já mencionado no exercício 1. Logo

$$Z = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\int e^{-x^2/4} dx\right] \left[e^{-\beta\left[D+(H+\tilde{b}x/\beta)\right]} + 1 + e^{-\beta\left[D-(H+\tilde{b}x/\beta)\right]}\right]^N \implies \tag{69}$$

$$Z=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left[\int e^{-x^2/4}dx\right]\left[e^{-\beta D}\left[e^{\beta(H+\tilde{b}x/\beta)}+e^{-\beta(H+\tilde{b}x/\beta)}\right]+1\right]^N \implies \tag{70}$$

$$Z=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left[\int e^{-x^2/4}dx\right]\left[e^{-\beta D}2\cosh\left[\beta H+\tilde{b}x\right]+1\right]^N. \tag{71}$$

Usando a identidade

$$y=e^{\ln(y)}, \tag{72}$$

podemos construir a função Z em termos apenas de exponenciais na forma

$$Z=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\int e^{x^2/4}dx\left[e^{N\ln\left[2e^{-\beta D}\cosh(\beta H+\tilde{b}x)+1\right]}\right] \implies \tag{73}$$

$$Z=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\int \exp\left\{\frac{x^2}{4}+N\ln\left[2e^{-\beta D}\cosh\left[\beta H+\tilde{b}x\right]+1\right]\right\}dx \implies \tag{74}$$

$$Z=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\int \exp\left\{\frac{x^2}{4}+N\ln\left[2e^{-\beta D}\cosh\left[\beta H+\sqrt{\frac{\beta J}{2N}}x\right]+1\right]\right\}dx \tag{75}$$

Usando as definições de t, d, h dadas por

$$t=\frac{k_BT}{J}=\frac{1}{\beta J}, \quad d=\frac{D}{J}, \quad h=\frac{H}{J}, \tag{76}$$

temos a relação

$$Z=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\int \exp\left\{\frac{x^2}{4}+N\ln\left[2e^{-d/t}\cosh\left[\frac{h}{t}+\sqrt{\frac{\beta J}{2N}}x\right]+1\right]\right\}dx \implies \tag{77}$$

$$Z=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\int \exp\left\{\frac{x^2}{4}+N\ln\left[2e^{-d/t}\cosh\left[\frac{h}{t}+\sqrt{\frac{1}{2Nt}}x\right]+1\right]\right\}dx. \tag{78}$$

Para que o argumento da função hiperbólica esteja apenas em termos das novas variáveis definidas, podemos usar a substituição

$$\sqrt{\frac{1}{2Nt}}x=J\beta y=\frac{1}{t}y, \tag{79}$$

de modo que o argumento ϕ de $\cosh(\phi)$ é dado por

$$\phi = \frac{h}{t} + \beta J y = \frac{h}{t} + \frac{y}{t} = \frac{h+y}{t}. \tag{80}$$

Logo, usando que

$$x^2 = \frac{2N}{t} y^2; \quad dx = J\frac{\sqrt{2Nt}}{t} dy = \sqrt{\frac{2N}{t}} dy, \tag{81}$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \exp\left\{ \frac{2N}{t} y^2 + N \ln\left[2e^{-d/t} \cosh\left[\frac{h+y}{t} \right] + 1 \right] \right\} \sqrt{\frac{2N}{t}} dy \tag{82}$$

Definimos então uma nova função $g(y)$ dada por

$$g(y) = \frac{2}{t} y^2 + \ln\left[2e^{-d/t} \cosh\left[\frac{h+y}{t} \right] + 1 \right] \tag{83}$$

de modo que

$$Z = \sqrt{\frac{N}{2\pi t}} \int e^{Ng(y)} dy. \tag{84}$$

Com isso, podemos utilizar o método de Laplace para solução de integral. Este método é descrito da seguinte forma: Dada integral I expressa na forma

$$I = \int_a^b e^{-\lambda g(y)} h(y) dy \tag{85}$$

com λ grande, $g(y)$ e $h(y)$ são funções contínuas e diferenciáveis no intervalo (a, b), com $g(y)$ apresentando mínimo neste mesmo intervalo, podemos expandí-la em série de Taylor em torno deste mínimo $g(y*)$, resultando em

$$g(y) = g(y*) + g'(y*)\big[y - y*\big] + \frac{1}{2} g''(y*)\big[y - y*\big]^2 + \ldots, \tag{86}$$

porém como $y*$ é ponto de mínimo local e truncando a série no segundo termo,

$$g(y) \approx g(y*) + \frac{1}{2} g''(y*)\big[y - y*\big]^2 \tag{87}$$

o que resulta na integral

$$I \approx \int_a^b e^{-\lambda\left[g(y*)+g''(y*)[y-y*]^2/2\right]} h(y)dy = e^{-\lambda g(y*)} \int_a^b e^{-\lambda g''(y*)[y-y*]^2/2} h(y)dy. \tag{88}$$

Aproximando também a função $h(y)$ em série de Taylor em primeira ordem, temos

$$h(y) \approx h(y*) + h'(y*)[y - y*] \tag{89}$$

e, portanto

$$I \approx e^{-\lambda g(y*)} \int_a^b e^{-\lambda g''(y*)[y-y*]^2/2} \left[h(y*) + h'(y*)[y - y*]\right] dy \implies \tag{90}$$

$$I \approx e^{-\lambda g(y*)} \left[h(y*) \int_a^b e^{-\lambda g''(y*)[y-y*]^2/2} dy + h'(y*) \int_a^b [y - y*] e^{-\lambda g''(y*)[y-y*]^2/2} dy \right] \tag{91}$$

Utilizando o resultado da integral gaussiana

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x+b)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \tag{92}$$

então temos o resultado

$$I \approx e^{-\lambda g(y*)} \left[h(y*) \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda g''(y*)}} + h'(y*) \int_a^b [y - y*] e^{-\lambda g''(y*)[y-y*]^2/2} dy \right], \tag{93}$$

com o segundo termo sendo nulo, uma vez que temos integração simétrica em torno do ponto $y*$ (no intervalo $(-\infty, +\infty)$) de uma função ímpar (a imparidade do integrando decorre da presença do termo $[y - y*]$). Logo

$$I = \int_a^b e^{-\lambda g(y)} h(y) dy \approx e^{-\lambda g(y*)} h(y*) \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda g''(y*)}}. \tag{94}$$

Voltando à função partição, como $\lambda = N$, para um sistema com um número de sítios N grande, podemos aplicar o método de Laplace para integral e obter, portanto

$$\int e^{Ng(y)} dy \approx e^{-Ng(y*)} \sqrt{\frac{2\pi}{Ng''(y*)}}. \tag{95}$$

Logo

$$Z \approx \sqrt{\frac{N}{2\pi t}} e^{-Ng(y*)} \sqrt{\frac{2\pi}{Ng''(y*)}} = \sqrt{\frac{1}{tg''(y*)}} e^{-Ng(y*)}. \tag{96}$$

Como a energia livre por sítio é dada por

$$f = -\frac{1}{N\beta} \ln(Z), \tag{97}$$

como já utilizado no exercício 1, temos que

$$f \approx -\frac{1}{N\beta} \left[\frac{1}{2} \ln \left[\frac{1}{tg''(y*)} \right] - Ng(y*) \right]. \tag{98}$$

Quando enfim aplicamos este resultado de energia para o limite termodinâmico ($N \to \infty$), temos

$$f \approx \frac{g(y*)}{\beta}. \tag{99}$$

Para que haja correspondência com a expressão esperada, a menos do termo divisor β, podemos redefinir a função $g(y)$ tal que

$$g(t,d,h;y) = \frac{g(y)}{\beta} = \frac{2}{\beta t} y^2 + \frac{1}{\beta} \ln \left[2e^{-d/t} \cosh \left[\frac{h+y}{t} \right] + 1 \right], \tag{100}$$

com função de partição dada por

$$Z \approx \sqrt{\frac{1}{tg''(y*)}} e^{-N\beta g(t,d,h;y*)}. \tag{101}$$

Logo, em termos da função $g(t,d,h;y)$ agora definida, a energia livre no limite termodinâmico toma forma

$$f(t,d,h) = -\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N\beta} \left[\frac{1}{2} \ln \left[\frac{1}{tg''(y*)} \right] - N\beta g(t,d,h;y*) \right], \tag{102}$$

que implica na relação

$$f(t,d,h) = g(t,d,h;y*), \tag{103}$$

indicando que a energia associada a cada sítio corresponde à densidade de energia livre do sistema, ou seja, no limite termodinâmico, a cada sítio pode ser associada a densidade de energia média do sistema, correspondendo à solução de campo médio.