

SERGIO ESTEBAN CURILEF HUICHALAF

**Alguns aspectos fundamentais da mecânica
estatística não extensiva e aplicações**

TESE DE DOUTORADO

11 de Julho de 1997

©L^AT_EX



CBPF - CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, Brasil

À minha querida mãe,
Tegualda Huichalaf Concha.

Agradecimentos

A minha esposa, Inés, pelos muitos momentos que perdemos de estar juntos.

As minhas irmãs Elsa e Liliana por me brindarem constante preocupação, comunicação e apoio.

Ao Prof. Constantino Tsallis por me orientar nesta tese. Pela competente e ampla visão com que acompanhou o desenvolvimento do meu trabalho. Pela amizade e confiança que me brindou durante estes anos de doutorado no CBPF.

A Ladário da Silva por sua amizade e apoio que aliviaram principalmente os primeiros meses vividos no Brasil, pela constante preocupação e paciente assessoria no aprendizado da língua portuguesa.

A meu grande amigo e professor Francisco Claro pela permanente preocupação e apoio.

Aos amigos, caros colegas e colaboradores do grupo de mecânica estatística André M. Souza, Andrés Papa, Angel R. Plastino, Celia Anteneodo, Crisógono da Silva, Daniel Stariolo, Domingo Prato, Francisco Tamarit, José A. Redinz e Sergio Cannas pelo ótimo ambiente de trabalho, apoio e discussões que me proporcionaram.

Aos professores Aglaé Magalhães, Alfredo Ozório de Almeida e Walter Baltensperger por suas participações na minha formação dentro do CBPF.

A CAT/CBPF, Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS) e Laboratório Nacional de Computação Científica pelos recursos computacionais a mim cedidos, onde foram feitos parte dos cálculos numéricos mostrados nas publicações que deram curso a esta tese.

A meu amigo Pedro Orellana pela desinteressada assistência nos cálculos computacionais aqui apresentados.

Aos professores Lígia M. C. Rodrigues, Luciano R. da Silva e Renio S. Mendes por terem lido cada um dos capítulos desenvolvidos na preparação da versão escrita desta tese.

A Vanda, Almério, Myriam e demais funcionários do CBPF, a Fátima, Graça e demais funcionários do CLAF pela atenção a mim dispensada.

Ao pastor Oswaldo Cruz e demais membros da Igreja Batista Nova Sião por me brindarem, junto a minha esposa, valiosa companhia e apoio.

A Artur, Ana e filhos pela amizade e preocupação a mim dados em todo momento.

Ao CLAF/CNPq pelo suporte financeiro e a CFC/CBPF pelo auxílio a mim dados.

Resumo

A estatística de Boltzmann-Gibbs e sua conexão com a termodinâmica constituem, há mais de um século, uma teoria poderosa para explicar fenômenos físicos sempre que as propriedades *extensivas* (ou *aditivas*) da termodinâmica sejam satisfeitas. Porém, há situações físicas onde o formalismo de Boltzmann-Gibbs falha; conseqüentemente, se faz necessário encontrar um formalismo mais abrangente que envolva, em certo grau, uma *não extensividade*. Não extensividade (ou não aditividade) é um conceito muito importante em algumas áreas das ciências atualmente e uma termodinâmica não extensiva chegou a ser, não uma alternativa, senão uma grande necessidade em disciplinas como física, química e biologia.

Como uma possível solução, Tsallis propôs uma forma de entropia generalizada para sistemas não extensivos.

Assim, nesta tese estudamos alguns dos problemas que a estatística padrão não pode resolver. Discutimos alguns aspectos fundamentais da estatística de sistemas não extensivos; tais como, não aditividade das funções termodinâmicas, perda de fatorização da função de partição, limite termodinâmico em sistemas com interações de alcance arbitrário, etc. Estudamos o calor específico do rotor rígido anisotrópico. Derivamos o ensemble grand-canônico para sistemas quânticos, e aplicamos para o problema do gás ideal quântico –sistemas de partículas que não interagem, mas poderiam efetivamente evoluir em um espaço não Euclidiano (multi-fractal). Calculamos o calor específico do Hélio líquido e comparamos com valores experimentais disponíveis e com outras teorias

conhecidas. Finalmente, discutimos algumas propriedades dos sistemas com interações de longo alcance a fim de obter o limite termodinâmico das quantidades envolvidas; especificamente, estudamos um fluido que inclui interações de longo alcance tipo Lennard-Jones, onde o termo atrativo decaí como $1/r^\alpha$ ($0 < \alpha < 12$).

Abstract

The Boltzmann-Gibbs statistics and its connection with thermodynamics has for a long time been a powerful theory for explaining successfully several facts in nature whenever the extensive (additive) thermodynamic properties are satisfied. However, there exist several physical situations where the extensivity is violated, hence the Boltzmann-Gibbs statistics fails and a new formalism is needed. In recent years, an important concept such as non-extensivity (or nonadditivity) has been developed in some areas of the science and a formalism for a nonextensive thermodynamics becomes an imperative necessity and not an alternative in physics, chemistry, biology, etc.

As a possible solution, Tsallis has postulated a generalized entropy for nonextensive systems inspired in multifractals.

In consequence, some problems in standard statistical mechanics are studied. Some fundamental aspects for nonextensive systems are discussed in this thesis; such as, non-additivity of thermodynamic functions, no factorization of the partition function, thermodynamic limit for systems with long-range interaction, etc. The specific heat of the anisotropic rigid rotator is calculated. The grand canonical ensemble for quantum systems is derived, and the formalism is applied to the quantum ideal gas –systems of particles with no interactions, but that could effectively evolve into a non-Euclidian (multifractal) space. The specific heat of the liquid helium is calculated and the present results are compared to the other theoretical results and experimental results. Finally, some properties of systems with long-range interactions are discussed with the aim of defining adequately

the thermodynamical limit. In particular, we present a study where a fluid includes a potential like Lennard-Jones inter-molecular interactions, where the attractive tail of the potential decays as $r^{-\alpha}$ ($0 < \alpha < 12$).

Índice

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	vi
Índice	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Introdução	1
1 Calor Específico do Rotor Rígido Anisotrópico	16
1.1 Caso Quântico	17
1.2 Caso Clássico	25
2 Sistemas Abertos	30
2.1 Função de Grand-Partição Generalizada	32
2.2 Gás Ideal Quântico	34

2.2.1	Estatística Quântica	35
2.2.2	Função de Distribuição Generalizada	36
2.3	Aplicações a Sistemas de N-partículas Independentes	38
2.3.1	Partículas com Condições de Contorno Periódicas	38
2.3.2	Partículas em uma Caixa	42
3	Aplicações: Aproximação $(q - 1) \rightarrow 0$.	46
3.1	Condensação de Bose-Einstein	47
3.1.1	Condensação de Bose-Einstein: Teoria Extensiva	48
3.1.2	Condensação de Bose-Einstein: Teoria não Extensiva	50
3.2	Calor Específico do ^4He Líquido	54
3.2.1	Calor Específico do ^4He Líquido: Teoria Extensiva	56
3.2.2	Calor Específico do ^4He Líquido: Teoria não Extensiva	58
4	Potencial tipo Lennard-Jones $(12, \alpha)$	61
4.1	Considerações Gerais.	64
4.1.1	Definição do Potencial	64
4.1.2	Unidades Reduzidas	66
4.1.3	Condições de Contorno Periódicas	67
4.1.4	Procedimento Numérico Geral	68
4.2	Interações de Curto Alcance	70
4.2.1	Correções por Corte no Potencial	70
4.2.2	Método dos Múltiplos Intervalos de Tempo	73

4.2.3	Ponto Crítico em Fluidos de Lennard-Jones	75
4.3	Interações de Longo Alcance	85
4.3.1	Ponto crítico e variáveis normalizadas	86
4.3.2	Equação de estado	93
	Conclusões	98
A	Fórmulas de Hilhorst-Prato	104
A.1	Representação de Hilhorst	105
A.2	Representação de Prato	106
B	Expressões para derivadas com relação ao tempo	109
B.1	Derivadas com relação ao tempo de forças distantes	109
B.2	Derivadas com relação ao tempo de funções termodinâmicas	111
	Referências	113

Lista de Figuras

i	<i>Curva da densidade radial inicial (x-es; $t = 0$) e do estado de metaequilíbrio</i>	11
1.1	<i>Calor específico C_1/k_B como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}k_B T/\hbar^2$ para valores típicos de I_{xy}/I_z.</i>	19
1.2	<i>Calor específico C_q/k como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$, $\epsilon_o = 0$ e para valores típicos de I_{xy}/I_z e para diferentes valores de q, (a) $q = 4/3$ (b) $q = 5/6$, (c) $q = 7/12$ e (d) $q = 1/3$.</i>	22
1.3	<i>Calor específico C_q/k como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$ para $I_{xy}/I_z = 1$ e valores típicos de ϵ_o : (a) $q = 4/3$; (b) $q = 0.8$.</i>	24
1.4	<i>Comparação do calor específico clássico (linha quebrada) e quântico (linha sólida) como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$ para valores típicos de I_{xy}/I_z.</i>	27
1.5	<i>Calor específico clássico (linha quebrada) e quântico (linha sólida) C_q/k como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$ para $\epsilon_o = 0$ e $I_{xy}/I_z > 1$: (a) $q = 1.2$; (b) $q = 0.8$.</i>	29

- 2.1 *Potencial químico para os casos de (a) Fermi-Dirac e (b) Bose-Einstein com $D = 1$, valores típicos de N_q na estatística de Boltzmann-Gibbs (no presente formalismo, $q = 1$). 43*
- 2.2 *Potencial químico para os casos de (a) Fermi-Dirac e (b) Bose-Einstein com $D = 1$, valores típicos de N_q e $q = 0.8$ na estatística generalizada. O limite termodinâmico é extrapolado em (a) por método usual. 45*
- 3.1 *Mostram-se as curvas da derivada $\frac{1}{N_1} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{T_{cq}}{T_{cl}} \right)$ (linha sólida) dada pela . 53*
- 3.2 *Curvas experimental (círculos; $C \equiv C_E$) e teórica segundo a presente aproximação (linha sólida; $C \equiv C_T$) para o calor específico do ^4He . Os valores experimentais 59*
- 3.3 *Diferença relativa entre os dados experimentais C_E (amostra 6 das medidas de Greywall) e as diferentes teorias: estatística de Boltzmann-Gibbs (círculos; $C \equiv C_{BG}$), Tsallis (diamantes; $C \equiv C_T$), e grupos quânticos (triângulos; $C \equiv C_{QG}$). 60*
- 4.1 *Potencial $v(r)/\epsilon$ de Lennard-Jones $(12, \alpha)$ como função de r . Os valores $\alpha = 0, 1, 2, 4, 6$ são exibidas em (a). A curva do parâmetro C_α como função de α é mostrada em (b). 65*
- 4.2 *Projeção da superfície PVT no plano PT. 76*
- 4.3 *Curva típica de p/T em função da densidade ρ para um sistema Lennard-Jones usual $\alpha = 6$ e $D = 3$. As temperaturas correspondem à temperatura crítica $T_c = 1.35$, um valor $T = 1.3$ abaixo de T_c e outro $T = 1.4$ acima de T_c 78*

4.4 *Temperatura crítica $T_c(\alpha; N)$ como função de N para sistemas em (a) duas dimensões e em (b) três dimensões. Diversos valores de α foram considerados. Mostra-se, $T_c(\alpha; N)$ vs (c) $N^{1-\alpha/2}$ em duas dimensões e (d) $N^{1-\alpha/3}$ em três dimensões. Em todos os 80*

4.5 *Valores de (a) $T_c(\alpha)$ e (b) $1/T_c(\alpha)$ versus α . Os círculos $T_c(\alpha)$ foram estimados numericamente por método de extrapolação. A linha sólida representa a curva 82*

4.6 *O quociente $P_c(\alpha; N)/T_c(\alpha; N)$ como função de $1/N^{1/D}$ e valores típicos de α . O caso em duas dimensões ($D = 2$) é mostrado em (a) e, três dimensões ($D = 3$) em (b). 84*

4.7 *$T_c(\alpha; N)$ em função de (a) N e (b) $N^* \equiv \frac{N^{1-\alpha/2}-1}{1-\alpha/2}$ de um sistema em duas dimensões com $\alpha = 1.4, 1.7, 2$. $T_c(\alpha; N)$ em função de (c) N e (d) $N^* \equiv \frac{N^{1-\alpha/3}-1}{1-\alpha/3}$ de um sistema em três dimensões com $\alpha = 1, 2, 3$ 88*

4.8 *Mostramos para os sistemas estudados os dados de $T_c^*(\alpha)$ em função de α . Os pontos vazados e cheios representam os casos em duas e três dimensões, respectivamente. 90*

4.9 *Quociente $P_c(\alpha; N)/T_c(\alpha; N)$ em função de $1/N^{1/D}$ para diversos valores de α na região não extensiva. Porém, uma curva na região extensiva é incluída em cada caso para comparar o comportamento geral deste quociente. Em (a) temos sistemas com $D=2$ tomando $\alpha = 1.4, 1.7, 2$ e 4. Em (b) temos sistemas com $D=3$ tomando $\alpha = 1, 2, 3$ e 6. 91*

- 4.10 *Mostramos para os sistemas estudados o limite termodinâmico dos dados de $P_c(\alpha)/T_c(\alpha)$ em função de α . Os pontos vazados e cheios representam os casos em duas e três dimensões, respectivamente. 92*
- 4.11 *Mostramos para um sistema em três dimensões as curvas isotermas $P(\alpha; N)/T(\alpha; N)$ do diagrama de fases para diversos valores de N em função de ρ . Os valores considerados são $T = 3.40$ e $\alpha = 2$ para $N = 27, 64, 125, 216$ 93*
- 4.12 *Mostramos, para $D = 3$, $T^* = 0.43$, (a) o quociente $P(\alpha; N)/T(\alpha; N)$ em função de ρ para diversos valores de N na região não extensiva, $\alpha = 2$. Em (b) mostramos $P(\alpha; N)/T(\alpha; N)$ como função de $1/N^{1/3}$, para diversos valores de ρ , afim de mostrar que estas curvas convergem a um valor finito no limite $N \rightarrow \infty$ 95*
- A.1 *Caminho C de Integração. 107*

Lista de Tabelas

4.1	<i>Tamanho mínimo de sistemas em dois dimensões requerendo $p_{cc}/p_N < 10^{-2}$ para diferentes valores de α</i>	72
4.2	<i>Tamanho mínimo de sistemas em três dimensões requerendo $p_{cc}/p_N < 10^{-2}$</i>	72
4.3	<i>Valor estimado de r_α para cada α</i>	74

Introdução

O objetivo principal da mecânica estatística de equilíbrio é calcular quantidades termodinâmicas a partir das interações microscópicas como, por exemplo, o valor médio da energia ou do número de partículas e outras como o calor específico, magnetização, etc. Para fazê-lo definimos a função de partição (ou a função de distribuição) do sistema. A partir desta função podemos derivar todas essas quantidades. Estes cálculos estão feitos em todos os bons livros de mecânica estatística (por exemplo, [1, Cap.9], [2, Cap.9] ou [3]). Embora bastante estudada, a entropia S ainda é um conceito sutil, existindo várias definições desta grandeza. Gibbs [4] e Shannon precedido por Boltzmann, introduziram uma forma que dá os resultados corretos para todas as propriedades dos sistemas em equilíbrio mais conhecidos. A expressão por eles proposta é

$$S = -k_B \sum_R p_R \ln p_R, \quad (\text{i})$$

onde $\{p_R\}$ é um conjunto de números tal que $\sum_R p_R = 1$ e k_B é a constante de Boltzmann. Faz-se notar que uma das propriedades desta entropia é a aditividade. O sentido do conceito aditividade (ou extensividade) é o seguinte: dois sistemas X_A e X_B com probabilidades p_{R_A} e p_{R_B} ($R_A = 1, 2, \dots, W_A$; e $R_B = 1, 2, \dots, W_B$) são independentes sempre

que a probabilidade $p_{R_{AB}}$ do sistema $X_A + X_B$ satisfaça $p_{R_{AB}} = p_{R_A} p_{R_B} \forall (R_A, R_B)$, então prova-se que

$$S(X_A + X_B) = S(X_A) + S(X_B) \quad (\text{ii})$$

A estatística de Boltzmann-Gibbs e sua conexão com a termodinâmica tem sido uma teoria poderosa para explicar os fenômenos físicos sempre que as propriedades extensivas (aditivas) da termodinâmica sejam satisfeitas. Porém, há situações físicas onde o formalismo de Boltzmann-Gibbs falha; conseqüentemente, se faz necessário encontrar um formalismo mais abrangente.

Não extensividade (ou não aditividade) é um conceito muito importante em algumas áreas da física porquanto a necessidade de uma termodinâmica não extensiva é bem conhecida em cosmologia, gravitação e astrofísica. R. Balian [5, pag. 134] chama explicitamente a atenção sobre estes problemas, ele escreveu *“As condições para a validade do limite termodinâmico tem sido estabelecidas, mostrando sob quais circunstâncias a entropia é uma quantidade extensiva. Isto ajuda-nos a entender as limitações que existem, por exemplo em astrofísica, sobre a estabilidade da matéria”*.

Alguns autores têm discutido situações que envolvem buracos negros, supercordas, o problema gravitacional de N-corpos em três dimensões, etc., onde o formalismo de Boltzmann-Gibbs falha e não pode ser aplicado para descrever tais fenômenos. Por exemplo, podemos citar textualmente como eles tem apontado o problema:

A. M. Salzberg [6], *“Obtem-se exatamente a mecânica estatística em equilíbrio de gases em uma ou duas dimensões, onde as partículas interagem através de forças gravita-*

cionais. Acha-se que esses sistemas são caracterizados por uma termodinâmica não extensiva levando a comportamentos algo evocadores da formação de uma estrela do pó interestelar”, e acrescenta “Uma interessante complicação que origina-se nesses gases é a natureza não extensiva das funções termodinâmicas.”

W. C. Saslaw [7], *“Quando as interações são importantes os parâmetros poderiam perder suas propriedades intensivas e extensivas para subregiões de um sistema dado. (...) . Afim que exista rigorosamente o limite termodinâmico, um sistema deve ter um estado base de equilíbrio. Para que um estado tenha uma energia livre mínima deveria ser saturado. Isto significa que um incremento em N deixaria inalterada a energia livre por partícula. Deste modo, a energia livre é proporcional a N . Se a energia livre cresce com uma potência maior do que 1 de N , então, no limite termodinâmico como $N \rightarrow \infty$, a energia livre também chega a ser infinita. Assim o estado base viria a ser mais e mais condensado com o incremento de N . De um ponto de vista levemente diferente, N poderia crescer e V decrescer indefinidamente, fazendo impossível atingir o limite termodinâmico com $\rho [= N/V]$ constante. Sistemas gravitacionais não saturam e não têm um estado de equilíbrio final. Um sistema gravitacional em três dimensões em equilíbrio virial (ainda fora do estado de equilíbrio final) tem uma energia $\propto N^2$. (...) . Esses resultados, aplicados a férmions relativísticos, foram achados por Landau e Chandrasekhar em estudos prévios da estabilidade de anãs brancas e estrelas de neutrons. Eles foram calculados mais exatamente e derivados rigorosamente para examinar o limite ter-*

modinâmico de quantidades da forma $N^{-7/3}F(T, V, N)$ no estado base. (...) . A principal dificuldade é que em três dimensões não se sabe como somar a função de partição de forma exata e fechada. Assim teremos que fazê-lo com uma forma mais aberta que vincula a função de partição com a teoria cinética”.

L. G. Taff [8], “O vínculo de problemas com aplicação da teoria cinética, da mecânica estatística, ou da termodinâmica para sistema autogravitantes é contido nas Eqs. (12.27) e (12.28). Porque o potencial interpartícula u é igual a $-Gm^2/r$, há problema em ambos os extremos do domínio da integração. (...) . Ambos os problemas são devidos à não saturação das forças gravitacionais. Isto significa que a energia total de alguma coleção finita de pontos de massa autogravitantes não tem um estado ligado inferior extensivo (e.g., proporcional ao número de partículas). Sem tal propriedade não pode haver uma base rigorosa para a mecânica estatística de tal sistema. Este resultado não é uma consequência da natureza $1/r^2$ da força gravitacional, mas sim do seu caráter não blindante”.

J. Binney [9], “Ogorodnikov (1965) e Lynden-Bell (1967a) mostram que este cálculo leva à conclusão que S [entropia] é extrema se e só se f é a DF (função de distribuição) da esfera isotérmica. Porém, a esfera isotérmica é um sistema com massa e energia infinita. Assim este cálculo mostra que a maximização de S sujeito a M (massa) e E (energia) fixas leva a uma DF que é incompatível com M e E finitas que maximizam S : se vinculamos somente M e E , configurações de entropia arbitrariamente grandes podem ser construídas com arranjos convenientes de estrelas da galáxia”.

- D. Pavon [10], “A entropia de supercordas não é homogênea, $S_s(kE_s) \neq kS_s(E_s)$, nem concava, mas é superaditiva. Superaditividade significa que a entropia de um sistema composto deve ser maior que as entropias combinadas dos subsistemas que formam o sistema total”.
- L. Tisza [11], “A situação é diferente para o postulado de aditividade Pa2, a validade que não pode ser inferida de princípios gerais. Vamos requerer que a energia de interação seja pequena. Esta hipótese é relacionada ao postulado de homogeneidade Pd1. De um ponto de vista molecular, aditividade e homogeneidade podem ser aproximações razoáveis para sistemas que contêm muitas partículas, sempre que as forças intermoleculares tenham um caráter de curto alcance.
- P. T. Landsberg [12], “Um estudo sistemático é dado considerando que no caso de sistemas com forças de longo alcance e que são desta forma não extensivos (em algum sentido) alguns resultados termodinâmicos não permanecem. Entre esses está a relação $U - TS + pv = \mu N$ e a equação de Gibbs-Duhem. Se fizermos uma busca de um estado de equilíbrio por maximização da entropia podem-se obter resultados enganosos por causa da superaditividade que pode ser violada. ”. Além disso, Landsberg acrescenta “A falha de alguns resultados termodinâmicos, normalmente tomados na sua forma padrão para buracos negros e outros sistemas não extensivos têm sido recentemente discutidos. (...) .Se unirmos dois buracos negros, a presença de forças de longo alcance na forma de gravidade leva a uma situação mais complicada, e a entropia é não extensiva: (...) $S_b(2X) \neq 2S_b(X)$ (1.7) onde uma

notação óbvia foi usada. No sistema dos buracos negros unidos temos que usar $2M$, $2J$, $2Q$ e a relação entre $S_b(2X)$ e $S_b(X)$ tem que ser investigada. De fato pode ser mostrado que $S_b(X_A + X_B) > S_b(X_A) + S_b(X_B)$ (1.8). Isto significa que a entropia é estritamente superaditiva, e se tomarmos $X_A = X_B = X$, é consistente com (1.7) . (...) . A circunstância que as principais variáveis da termodinâmica em ausência de forças de longo alcance são intensivas ou extensivas, não pode ser deduzida das chamadas leis da termodinâmica. Porém é uma característica muito importante dos sistemas termodinâmicos normais, e é o motivo pelo qual foi reconhecida por longos anos antes do advento dos buracos negros. (...) . Em qualquer caso, qualquer tratamento da termodinâmica “normal” deveria excluir forças de longo alcance na discussão

Um fato é comum a todos eles, o tamanho do sistema é comparável ao –ou menor que o– alcance das interações relevantes entre os elementos do sistema. Como será discutido no Capítulo 4, se o potencial associado decresce com a distância com uma lei de potência cujo expoente é menor do que a dimensão espacial do sistema, diversas quantidades estatísticas divergem.

Outro exemplo que podemos citar refere-se a processos de difusão (importantes em muitos campos da física, química e biologia) que tem despertado recentemente a atenção de teóricos e experimentais. A teoria de fenômenos de transporte tem explicado satisfatoriamente a difusão do calor em sistemas onde os portadores são partículas (*e.g.*, elétrons) de caminho livre médio pequeno comparado à escala de variação do gradiente da tempe-

ratura. Porém, correções importantes à solução da equação de Boltzmann são necessárias quando essas condições não são satisfeitas (*e.g.*, fônons em semicondutores). O problema foi observado em experimentos com amostras de silício [14] e germânio [15] estimulados desde sua superfície com pulsos de Raios-X do sincrotron de nanosegundos e mostraram que, como o calor penetra a amostra, o transiente da temperatura evolui bem mais lentamente do que como prediz a Lei de Fourier. Uma discussão teórica deste problema apresenta-se em trabalhos recentes [16, 17], como também sugerem-se possíveis novas aplicações [17].

O processo de difusão mais frequente achado na natureza é o movimento Browniano [13] caracterizado por um propagador Gaussiano e por um deslocamento quadrático médio que cresce linearmente com o tempo. Contudo, outros tipos de difusão tem aparecido e são estudados ativamente. Eles são caracterizados por um deslocamento quadrático médio que cresce proporcionalmente com uma potência no tempo [18, 19, 20]. Se o expoente é menor do que 1 o processo é conhecido como subdifusão (ou transporte dispersivo) e tem sido atribuído à desordem temporal ou à difusão em estrutura fractal [18, 19, 21]. Se o expoente é maior do que 1 o processo é conhecido como superdifusão e tem sido atribuído a processos que decaem lentamente com o tempo e ou a distância [20, 22, 23]. Um dos modelos para a superdifusão, que no entanto preserva a natureza estocástica, é o modelo da caminhada de Lévy. A caminhada de Lévy é essencialmente uma modificação dos vãos de Lévy que exibem invariança de escala espacial [24]. Em ambos os movimentos (subdifusivos e superdifusivos) tem sido estabelecidos propagadores não Gaussianos [20, 25, 26], com caudas, no caso superdifusivo, que decaem vagorosamente no espaço. Uma das graves

consequências que podemos citar é que um dos vínculos, o segundo momento, diverge. No que diz respeito a este problema Montroll *et al* [27] escrevem; “... a derivação de distribuições com caudas de potências inversas a partir de um formalismo de entropia seria uma consequência de uma condição auxiliar que envolve a especificação do valor médio de uma função logarítmica complicada”. Eles também acrescentam: “Assim o maravilhoso mundo de ramificações e intermitências e explosões associado com as distribuições de Lévy ser-nos-iam proibidas se dependermos de um formalismo de entropia máxima que emprega condições auxiliares tradicionais simples”.

Finalmente, citamos o fracasso da hipótese do caos molecular. A hipótese do caos molecular é um conceito estatístico introduzido originalmente por Boltzmann, que estabelece que as colisões experimentadas por uma molécula em um fluido são não correlacionadas. Uma consequência desta hipótese é que a função de autocorrelação de velocidades das partículas num fluido decresceria exponencialmente. Porém, Alder e Wainwright [28] publicaram um trabalho onde mostraram que tal hipótese não é correta e acharam que para um fluido moderadamente denso de esferas duras ou discos duros a função de autocorrelação de velocidades não decai exponencialmente, mas algebricamente. Essas caudas algébricas longas no tempo não aparecem sob nenhuma consideração na estatística de Boltzmann-Gibbs. Em primeira ordem de aproximação, resultados numéricos confirmam uma lei que decresce com uma potência no tempo cujo expoente é a metade da dimensão espacial do sistema [29] dando coeficientes de transporte que divergem quando a dimensão espacial do sistema é 2 ou menor. No que diz respeito a este problema, Alder e Wainwright [28] apontaram textualmente “Um estudo prévio do coeficiente de difusão mostrou

que a função de autocorrelação de velocidades tem uma cauda positiva longa, indicando uma surpreendente persistência de velocidades. Subsequentemente, a natureza coletiva dessa persistência se estabeleceu na observação de que o valor do coeficiente de difusão depende fortemente do número de partículas, particularmente, em duas dimensões onde os resultados não parecem convergir para grandes sistemas que foram estudados”.

Estes são alguns dos problemas que se apresentam na natureza e que a estatística de Boltzmann-Gibbs não pode resolver. Resumindo, as dificuldades que têm aparecido como suas conseqüências podem ser classificadas como segue:

1. se estão presentes interações de longo alcance ou existem efeitos de memória de longa duração ou ambos, mas o sistema evolui num espaço-tempo tipo Euclidiano, o formalismo de Boltzmann-Gibbs pode ser usado para obter uma descrição aproximada do estado de equilíbrio na situação física de interesse. Porém, o formalismo não pode ser usado se o sistema tem um estado de meta-equilíbrio como é discutido em [30],
2. se o sistema evolui num espaço-tempo (multi-)fractal, mais uma vez, a estatística de Boltzmann-Gibbs não pode ser usada para obter uma descrição do sistema.

Como uma possível solução para abordar estes sistemas, Tsallis propôs um formalismo derivado de uma nova forma de entropia [31], que resulta numa interessante generalização dos conceitos tradicionais [31, 32]. Esta generalização inicia-se no postulado de uma entropia inspirada em multifractais, para sistemas não extensivos.

$$S_q \equiv -k \frac{1 - \sum_R [p_R]^q}{1 - q}, \quad (\text{iii})$$

onde $q \in \mathbb{R}$; k é uma constante positiva convencional. S_q recupera a definição de Boltzmann-Gibbs no limite $q \rightarrow 1$, mas viola a aditividade ou extensividade para $q \neq 1$.

Ao invés da Eq.(ii) temos que S_q satisfaz

$$\frac{S(X_A + X_B)}{k} = \frac{S(X_A)}{k} + \frac{S(X_B)}{k} + (1 - q) \frac{S(X_A)}{k} \frac{S(X_B)}{k} \quad (\text{iv})$$

(pseudo-aditividade). Já foram provadas várias propriedades comuns da entropia não extensiva, tais como não negatividade, equiprobabilidade, concavidade e irreversibilidade [33]. Sua conexão com a termodinâmica foi estabelecida junto com a generalização da aditividade (isto é não extensividade se $q \neq 1$) bem como do teorema de Shannon [34, 35] e, assim, a dependência do calor específico com a temperatura, em vários sistemas físicos simples, tem sido estudada, entre eles, temos o ferromagneto de Ising em uma dimensão [36], uma partícula confinada (poço quadrado) [37], sistema de 2-níveis, o oscilador harmônico [38] e o rotor rígido anisotrópico [39].

Este formalismo já recebeu importantes aplicações físicas e matemáticas. Devido à precisão com que coincidem os dados experimentais com os cálculos da presente teoria, começamos ressaltando o seguinte. Huang e Driscoll [40] observaram que uma turbulência de colunas de eletrons magnetizados, em duas dimensões, relaxa a um estado de metaequilíbrio. Na tentativa de explicar este estado, eles apresentam e comparam quatro modelos diferentes. Calculam numericamente a curva de densidade radial usando o modelo de vórtices pontuais [41] e fluidos contínuos [42] com o princípio variacional de entropia

máxima. Além disso, derivam analiticamente a curva da densidade do modelo global e do modelo restrito com o princípio variacional da enstrofia mínima [43]. (Enstrofia é um conceito desenvolvido no estudo da física de plasmas [44]). Em consequência, desta análise, de acordo com a Figura i, concluem que a densidade radial dada pela enstrofia mínima do modelo restrito é inegavelmente a melhor. Recentemente, Boghosian [30] mostrou que essa solução para a turbulência equivalentemente maximiza a entropia generalizada para $q = 1/2$;

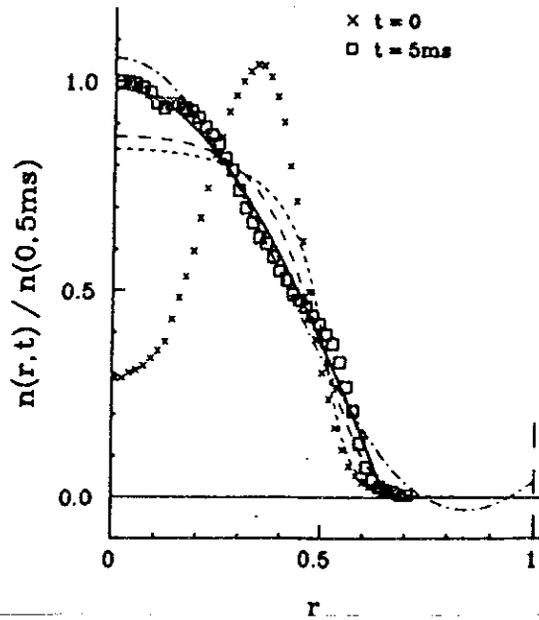


Figura i: Curva da densidade radial inicial (x -es; $t = 0$) e do estado de metaequilíbrio (quadrados; $t = 5ms$) medidas por Huang et al [40] e resultados teóricos dos quatro modelos descritos. Modelo de vórtices punctuais (— —) e fluidos contínuos de entropia máxima (- - - -); modelo global (— · —) de enstrofia mínima. Finalmente, o modelo restrito (———) de enstrofia mínima ou equivalentemente a solução dada pela entropia não extensiva máxima para $q = 1/2$.

A seguir destacamos também as seguintes aplicações:

1. Plastino e Plastino [45], para o modelo politrópico de sistemas estelares, e Aly [46], em uma base mais geral, mostraram que, se q difere suficientemente de 1, é possível ter simultaneamente massa, energia e entropia finitas, resolvendo assim uma dificuldade clássica vinda da mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs.
2. Kaniadakis *et al* [47] obtiveram, no problema do neutrino solar, uma função de distribuição apropriada, com $q \neq 1$, para descrever corretamente o interior do plasma solar. Assim, mostraram que a estatística não extensiva pode suportar teoricamente a distribuição sugerida por Clayton *et al* [48], que também apresenta uma cauda, para explicar a taxa de contagem dos neutrinos solares;
3. Alemany e Zanette [49, 50] mostraram que, para uma eleição apropriada de q , é possível obter variacionalmente as distribuições de Lévy, em contraste com o formalismo para $q = 1$, que falha;
4. Tsallis *et al* [51] acharam leis de potência, ligadas à estatística não extensiva, sensíveis às condições iniciais, caracterizando o comportamento de sistemas dinâmicos em seus pontos críticos quando o expoente de Liapunov se anula. Costa *et al* [52] conseguiram uma relação entre o parâmetro q e a dimensão fractal d_f do sistema;
5. algoritmos de otimização do “annealing” simulados são generalizados por Tsallis *et al* em [53] sendo mais rápidos e mais eficientes;
6. o calor específico do ${}^4\text{He}$ líquido [54] se obtém com erro menor que aquele que dá a estatística de Boltzmann-Gibbs [54] e grupos quânticos [55] em um intervalo de

temperatura onde existem medições experimentais de alta precisão [56].

A seguir, visando dar uma estrutura matemática formal à presente generalização, citamos alguns casos de interesse analítico. A estatística não extensiva tem mostrado satisfazer formas apropriadas do teorema de Ehrenfest [57], equação de von Neumann [58], equações de Langevin e Fokker-Planck linear [59] e não linear [60], identidade de Callen [61], teorema de flutuação e dissipação e reciprocidade de Onsager [62], conexão com grupos quânticos [63], etc.

Com o objetivo de estudar situações gerais, já foram discutidos alguns aspectos da mecânica estatística generalizada em relação ao problema clássico de N-corpos, algumas dificuldades são apresentadas com a forma da função de partição [64]. Uma possível generalização das estatísticas quânticas (Fermi-Dirac, Bose-Einstein), no esquema de Tsallis, foi introduzida por Büyükkiliç *et al* [65], mas nela foi esquecida a discussão das dificuldades com o processo de fatorização mostradas em [64]. Contudo, esse trabalho representa uma boa aproximação das distribuições quânticas válida nos extremos de altas e baixas temperaturas, como foi ilustrado em [66], mas a temperaturas intermediárias obtem-se um apreciável desvio da sua forma exata. Apesar da aproximação de Büyükkiliç *et al*, o problema do gás ideal quântico ainda não tinha sido discutido adequadamente com a estatística generalizada. Porém, no capítulo 2 (e na ref. [67]) mostra-se a derivação correta das estatísticas quânticas como aplicações ao problema quântico de N-corpos.

O objetivo geral desta tese é discutir alguns aspectos fundamentais da estatística não extensiva e aplicar o formalismo principalmente a sistemas com interações de longo alcance e a sistemas sem interações, mas que poderiam evoluir em um espaço fractal.

Os objetivos específicos são:

1. Descrever algumas propriedades termodinâmicas (*e.g.*, o calor específico) de sistemas simples de um corpo (rotor rígido) usando a estatística não extensiva.
2. Estender o formalismo não extensivo ao ensemble grand canônico e discutir sua aplicação ao gás ideal quântico.
3. Aplicar o formalismo não extensivo da mecânica estatística a sistemas de muitos corpos na aproximação de pequeno desvio da estatística padrão.
4. Estudar numericamente o comportamento de sistemas com interações de longo alcance e verificar algumas conjecturas inspiradas na estatística não extensiva sobre o limite termodinâmico.

No Capítulo 1 desta tese estudamos a mecânica estatística quântica generalizada básica (*e.g.*, calor específico) do rotor rígido anisotrópico. O espectro de energia deste sistema é conhecido exatamente, o que permite definir a função de partição e todas as quantidades estatísticas que dela derivam. Estudam-se os resultados do seu tratamento quântico e da sua aproximação clássica, para vários valores de q e caracteriza-se o seu comportamento para $q > 1$ e $q < 1$.

No Capítulo 2, generalizamos as estatísticas quânticas (Fermi-Dirac, Bose-Einstein), no quadro da generalização de Tsallis. Uma transformação integral – que discutiremos e da qual estudaremos algumas aplicações – vincula a função de partição usual com a generalizada. Estendemos essa transformação para outras quantidades de interesse

estatístico, no ensemble grand-canônico. Usamos a mesma transformação para generalizar formalmente a função de distribuição que define a estatística tanto de Fermi-Dirac quanto a de Bose-Einstein. Como aplicação, estudamos o caso quântico do gás ideal e calculamos analiticamente o comportamento de algumas funções termodinâmicas para $q \neq 1$ no limite de altas e baixas temperaturas. O potencial químico destes gases com um valor do parâmetro q diferente de 1 foi determinado numericamente. No cálculo computacional foi usado um computador Cray Y-MP2E do Centro de Supercomputação da UFRGS e os recursos do CAT-CBPF.

No Capítulo 3, discutimos o calor específico do ${}^4\text{He}$ líquido e a condensação de Bose-Einstein, primeiramente com a estatística de Boltzmann-Gibbs para dimensão espacial arbitrária, e finalmente com a presente generalização, como aplicação do formalismo apresentado no Capítulo 2. Ainda, devido às dificuldades que apresentam as equações para serem resolvidas e interpretadas exatamente, ambos os casos foram analisados na aproximação $(1 - q)/kT \rightarrow 0$, isto representa um pequeno desvio da mecânica estatística padrão.

No Capítulo 4 apresentamos resultados numéricos de simulações computacionais com técnicas de dinâmica molecular de sistemas de N partículas que interagem com um potencial tipo Lennard-Jones. O alcance da interação é definido em um dos termos do potencial. Estudamos o diagrama de fase nestes sistemas de alcance arbitrário. Uma conjectura de Tsallis permite caracterizar o limite termodinâmico (da temperatura crítica) para cada sistema estudado, no regime de interações de curto e longo alcance. Parte das simulações foram rodadas usando os recursos computacionais do LNCC e do CAT-CBPF.

Capítulo 1

Calor Específico do Rotor Rígido Anisotrópico

O espectro quântico exato de energias é conhecido somente para um número pequeno de sistemas. Entre eles temos o rotor rígido anisotrópico com simetria axial (oblato, esférico e prolato). Seu calor específico foi estudado numericamente em [68] utilizando a estatística de Boltzmann-Gibbs. Neste capítulo, vamos discutir [39] dentro do contexto da estatística não extensiva, para valores arbitrários de q , o calor específico desta classe de rotores. A motivação para tal trabalho é dupla:

1. o sistema é um dos poucos cuja solução é simples e bem conhecida, assim o estabelecimento de sua estatística generalizada básica é importante e fundamental;
2. se formos considerar um gás de partículas que interagem (por exemplo, suspensão coloidal de partículas pequenas), e as interações forem de longo alcance (por exemplo,

um potencial atrativo $V(r_{ij}) \approx r_{ij}^{-\alpha}$ para longas distâncias, com α menor do que a dimensão espacial do sistema onde todas as quantidades estatísticas de Boltzmann-Gibbs divergem, o que será discutido no Capítulo 4), seria importante conhecer como se comporta o correspondente gás ideal, e finalmente como se comportaria um dos tais rotores.

Na seção 1.1 apresentamos os resultados quânticos para valores típicos dos momentos de inércia. Na seção 1.2 estudamos os resultados clássicos e comparamos com o comportamento quântico para altas temperaturas.

1.1 Caso Quântico

Vamos considerar o calor específico C_q do rotor rígido anisotrópico mais geral com simetria axial (oblato, esférico, prolato). O espectro de energia deste rotor é dado por [69, Cap.8]

$$E_{l,m} = \frac{\hbar^2}{2I_{xy}} \left(l(l+1) + \left(\frac{I_{xy}}{I_z} - 1 \right) m^2 + \epsilon_o \right), \quad (1.1)$$

onde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ representa os valores próprios do operador do momentum angular; $m = -l, -l+1, \dots, l$ suas possíveis projeções sobre o eixo de rotação intrínseco do rotor; cada estado (l, m) tem degenerescência $(2l+1)$, $I_x = I_y \equiv I_{xy}$ e I_z são os momentos de inércia associados e ϵ_o é uma constante arbitrária aditiva.

A função de partição generalizada pode ser escrita como

$$Z_q(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=-l}^l [1 - \beta(1-q)E_{l,m}]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (1.2)$$

onde $\beta \equiv 1/kT$, T é a temperatura. Agora definamos Z_q em termos de quantidades reduzidas $b \equiv \hbar^2\beta/2I_{xy}$ e $\epsilon_{l,m} \equiv 2I_{xy}E_{l,m}/\hbar^2$, de onde obtemos

$$Z_q(b) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=-l}^l [1 - b(1-q)\epsilon_{l,m}]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (1.3)$$

Definamos

$$V_q(b) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=-l}^l [1 - b(1-q)\epsilon_{l,m}]^{\frac{q}{1-q}-1} \epsilon_{l,m}^2, \quad (1.4)$$

e

$$W_q(b) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=-l}^l [1 - b(1-q)\epsilon_{l,m}]^{\frac{q}{1-q}} \epsilon_{l,m}. \quad (1.5)$$

A energia interna generalizada (que também pode ser chamada como *valor esperado q da energia*) U_q está dada por [34]

$$U_q = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{Z_q^{1-q}(\beta) - 1}{1-q}. \quad (1.6)$$

Por conveniência, introduzimos a energia interna reduzida como $u_q \equiv 2I_{xy}U_q/\hbar^2$, portanto

$$u_q(b) = \frac{W_q(b)}{[Z_q(b)]^q}. \quad (1.7)$$

Consequentemente, o calor específico $C_q = \partial U_q/\partial T$ é dado por

$$\frac{C_q(t)}{k} = \frac{q}{t^2} \left\{ \frac{V_q(1/t)}{[Z_q(1/t)]^q} - \frac{[W_q(1/t)]^2}{[Z_q(1/t)]^{q+1}} \right\}, \quad (1.8)$$

onde temos introduzido a temperatura reduzida $t \equiv 1/b$. Em [68], resolveu-se o caso do rotor rígido anisotrópico com a estatística de Boltzmann-Gibbs ($q=1$). Esses resultados são recuperados exatamente neste novo formalismo; isto é quando $q \rightarrow 1$, para todos os valores de ϵ_o (veja Figura 1.1).

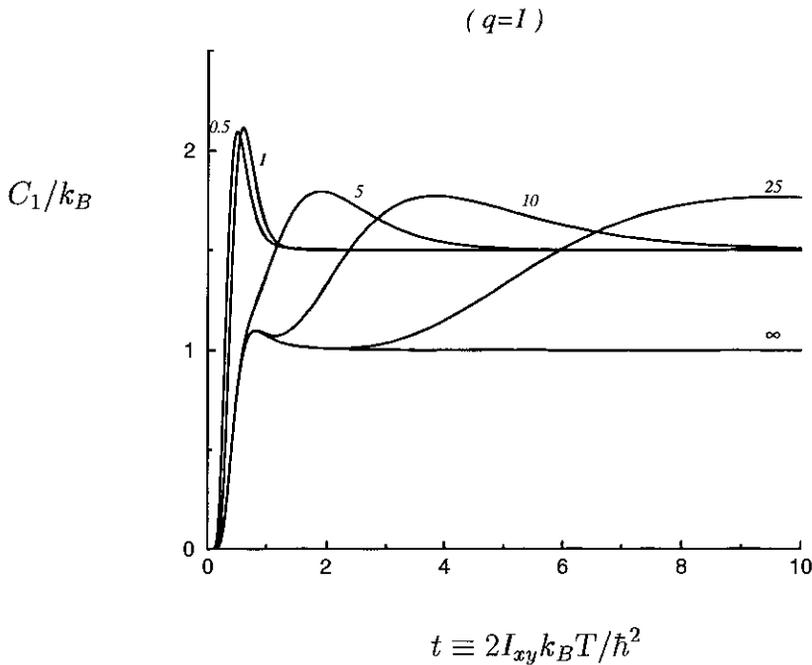


Figura 1.1: Calor específico C_1/k_B como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}k_B T/\hbar^2$ para valores típicos de I_{xy}/I_z .

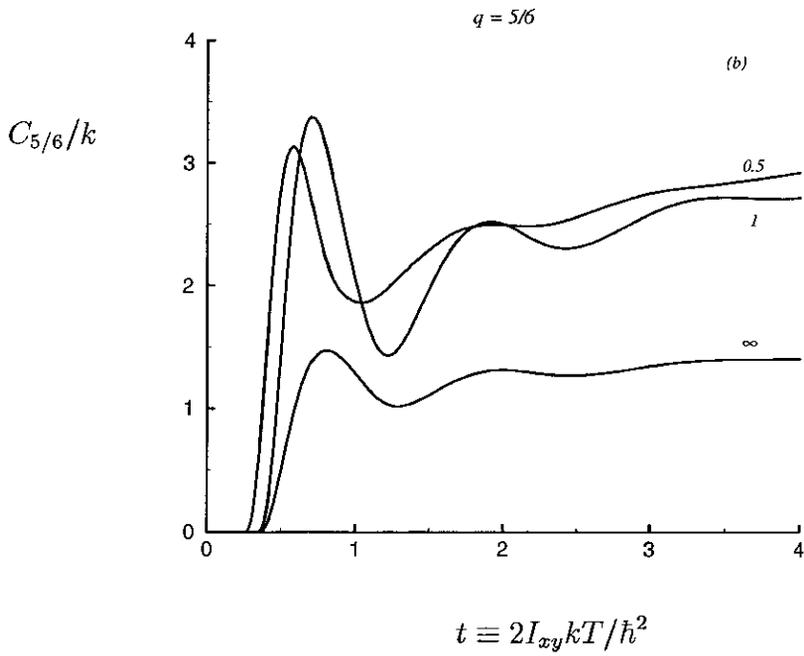
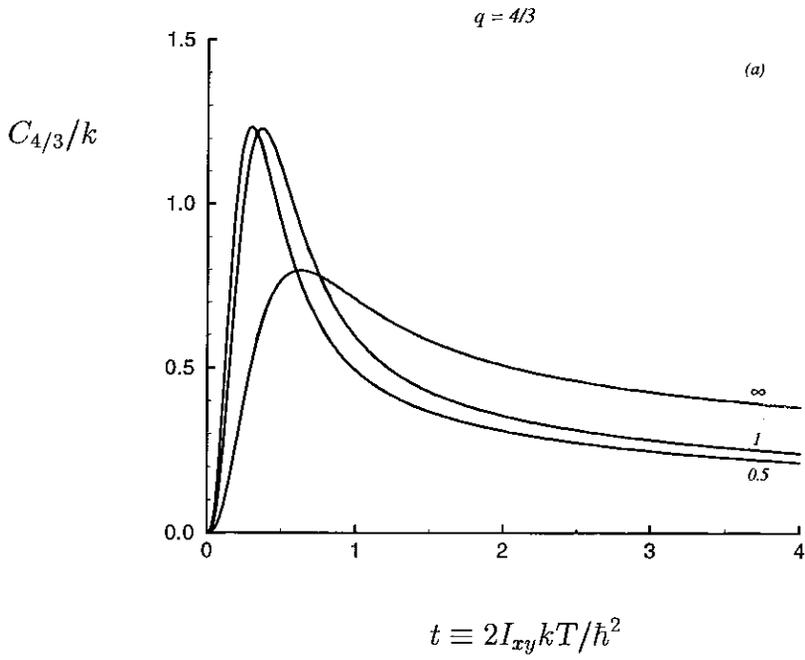
Façamos uma breve menção histórica para dizer que J. W. Gibbs mencionou em 1901 na Introdução de um dos seus célebres tratados [4], um paradoxo que o perturbava profundamente; ele escreveu “*It is well known that while theory would assign to the [diatomic] gas six degrees of freedom per molecule, in our experiments on specific heat we cannot account*

for more than five. Certainly, one is building on an insecure foundation, who rests his work on hypothesis concerning the constitution of matter. Difficulties of this kind have deterred the author from attempting to explain the mysteries of nature, and have forced him to be contented with the more modest aim of deducing some of the more obvious propositions relating to the statistical branch of mechanics.” A solução deste paradoxo exhibe-se na Figura 1.1. Os seis graus de liberdade que Gibbs se refere são, os três translacionais (que são triviais) e três rotacionais (responsáveis pelo “paradoxo”). A Figura 1.1 exhibe claramente o que acontece com um dos graus rotacionais. Se $I_{xy}/I_z \gg 1$, o calor específico comporta-se como um sistema de *dois* graus de liberdade a menos que temperaturas muito elevadas (experimentalmente inacessíveis em situações comuns) sejam atingidas, depois que o *terceiro* grau de liberdade venha a ser ativado termicamente. Como exibiremos depois, o mesmo tipo de convergência não uniforme permanece para $q \neq 1$.

Na Figura 1.2, vamos ilustrar a forma do calor específico como função da temperatura através do estudo de três casos extremos, digamos $I_{xy}/I_z = 1/2$ (oblato), $I_{xy}/I_z = 1$ (esférico) e $I_{xy}/I_z \rightarrow \infty$ (prolato), para $q \neq 1$ e $\epsilon_o = 0$:

1. Para $q > 1$, temos $C_q \geq 0$ e seu comportamento assintótico à alta temperatura é modificado. Nossos resultados numéricos sugerem que o $\lim_{t \rightarrow \infty} C_q = 0$, em contraposição com a estatística $q = 1$ ($C_1/k \rightarrow 3/2$ para todas as razões finitas I_{xy}/I_z).

Para $q \geq 5/3$, $C_q(t) = 0 \forall t > 0$, a função de partição Z_q converge só quando $t = 0$ e o único estado populado é o fundamental. Quando $t > 0$, a função Z_q diverge, e a estatística do sistema não pode ser bem definida. Problemas similares para valores



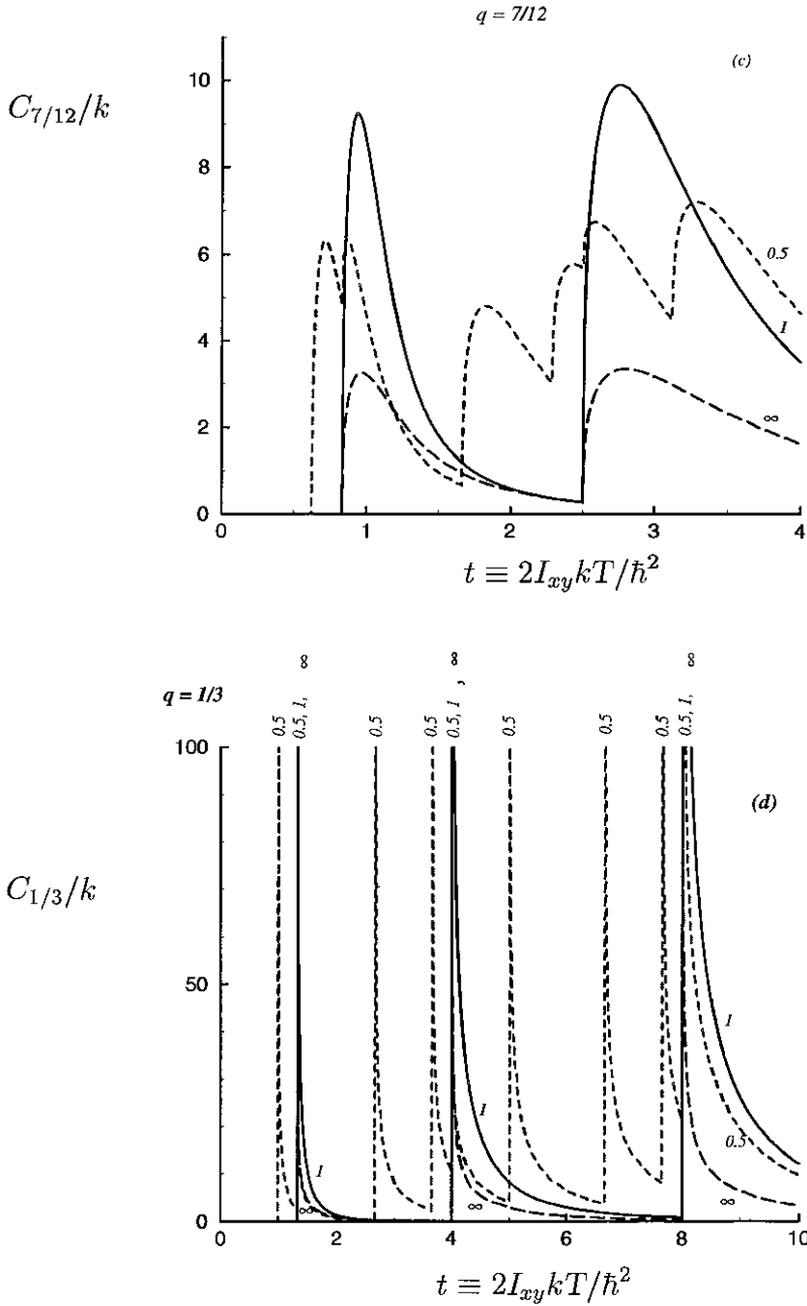


Figura 1.2: Calor específico C_q/k como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$, $\epsilon_o = 0$ e para valores típicos de I_{xy}/I_z e para diferentes valores de q , (a) $q = 4/3$ (b) $q = 5/6$, (c) $q = 7/12$ e (d) $q = 1/3$.

de q acima de um valor crítico já foram observados em outros problemas afim.

Para $1 < q < 5/3$, ambas as funções $C_q(t)$ e $dC_q(t)/dt$ são contínuas (o caso $q = 4/3$ é mostrado na Figura 1.2(a)).

2. Para $0 < q < 1$, temos que $C_q \geq 0$ e seu comportamento assintótico a alta temperatura é mais uma vez modificado. Outra vez, os nossos resultados numéricos sugerem que $\lim_{t \rightarrow \infty} C_q = \infty$ e, que podemos distinguir três casos: para $2/3 < q < 1$, a função $C_q(t)$ é contínua e diferenciável, e apresenta um número infinito de extremos locais (o caso $q = 5/6$ é mostrado na Figura 1.2(b)); para $1/2 < q < 2/3$, $C_q(t)$ é contínua, mas $dC_q(t)/dt$ apresenta descontinuidades nos valores $t_{l,m} = (1 - q)\epsilon_{l,m}$ (o caso $q = 7/12$ é mostrado na Figura 1.2(c)); finalmente, para $0 < q < 1/2$, o próprio $C_q(t)$ apresenta descontinuidades nos valores $t_{l,m} = (1 - q)\epsilon_{l,m}$ (o caso $q = 1/3$ é apresentado na Figura 1.2(d)). Em todos os casos, a região $0 \leq t \leq (1 - q)[2 - (1 - I_{xy}/I_z)\Theta(1 - I_{xy}/I_z)]$ (onde $\Theta(x)$ é a função degrau), é *congelada termicamente* (i.e., o único estado populado é o estado fundamental).
3. Para $q < 0$, temos $C_q(t) \leq 0 \forall t > 0$. Como foi provado em [37], em geral, C_q tem o sinal de q ; sendo assim, $C_q/q \geq 0$ para $q \neq 0$. Além disso, o calor específico C_q apresenta descontinuidades em todos os valores de $t_{l,m} = (1 - q)\epsilon_{l,m}$.

A presença de um ponto zero ($\epsilon_o \neq 0$) no espectro de energia é irrelevante quando $q = 1$, mas isto não é assim quando $q \neq 1$. Na Figura 1.3, vamos considerar o caso esférico ($I_{xy}/I_z = 1$) para ilustrar a dependência do calor específico deste sistema com $\epsilon_o (\neq 0)$. Assim, salientamos:

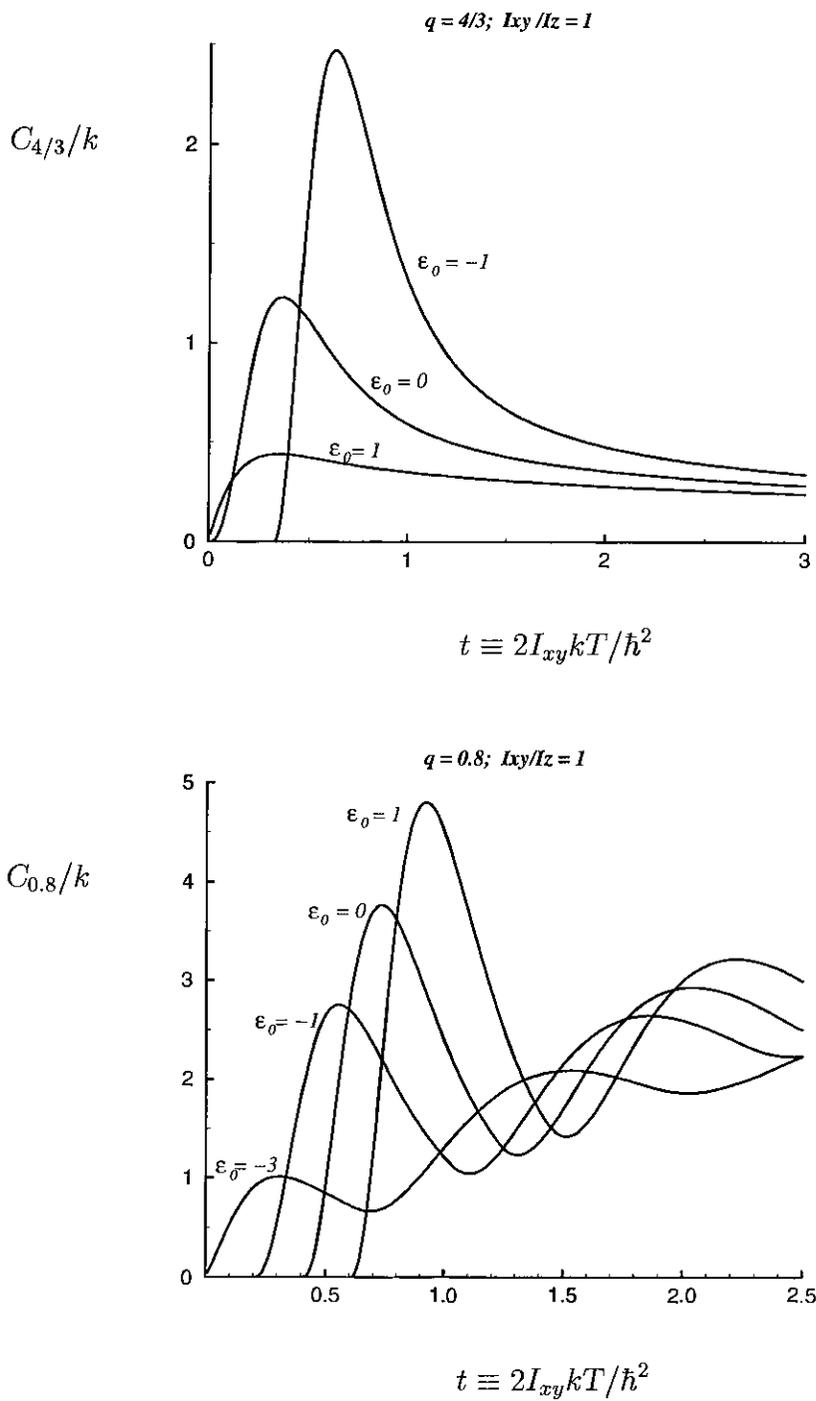


Figura 1.3: Calor específico C_q/k como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$ para $I_{xy}/I_z = 1$ e valores típicos de ϵ_0 : (a) $q = 4/3$; (b) $q = 0.8$.

1. Para $1 < q < 5/3$ e $\epsilon_o > 0$, a função $C_q(t)$ é sempre contínua e positiva, exceto em $t = 0$, onde se anula. Porém, se $\epsilon_o < 0$, a região $0 \leq t \leq (1 - q)\epsilon_o$ é termicamente congelada, assim $C_q(t)$ anula-se; $C_q(t)$ é positiva e contínua para $t > (1 - q)\epsilon_o$ (o caso $q = 4/3$ e $I_{xy}/I_z = 1$ é mostrado na Figura 1.3(a) para $\epsilon_o = -1, 0, 1$).
2. Para $0 < q < 1$ e $\epsilon_o > 0$, a região $0 \leq t \leq (1 - q)\epsilon_o$ é *termicamente proibida* (e inacessível fisicamente); porém, a região $(1 - q)\epsilon_o \leq t \leq (1 - q)[2 + \epsilon_o - (1 - I_{xy}/I_z)\Theta(1 - I_{xy}/I_z)]$ é termicamente congelada. Quando $-2 < \epsilon_o < 0$, a região $0 < t < (1 - q)[2 - |\epsilon_o| - (1 - I_{xy}/I_z)\Theta(1 - I_{xy}/I_z)]$ é termicamente congelada, mas quando $\epsilon_o < -2$, C_q é sempre positiva. (O caso $q = 0.8$, $I_{xy}/I_z = 1$ e $\epsilon_o = -3, -1, 0, 1$ é mostrado na Figura 1.3(b)).

1.2 Caso Clássico

Para $q \neq 1$, a expressão clássica de (1.2) pode ser relacionada à função de partição Z_1 conhecida através das fórmulas de Hilhorst-Prato (Apêndice A). Assim, para $q > 1$ e $\epsilon_o = 0$, a função de partição generalizada clássica (Apêndice A.1) é dada por

$$Z_q^{class}(t) = \frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{I_{xy}/I_z}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2})}{(q-1)^{3/2} \Gamma(\frac{1}{q-1})} t^{3/2}, \quad (1.9)$$

analogamente, a energia interna generalizada é dada por

$$u_q^{class}(t) = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{I_{xy}/I_z}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2})}{(q-1)^{3/2} \Gamma(\frac{1}{q-1})} \right)^{1-q} t^{1+\frac{3}{2}(1-q)}, \quad (1.10)$$

assim, também temos

$$\frac{C_q^{class}(t)}{k} = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{3}{2}(1-q) \right) \left(\frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{I_{xy}/I_z}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2})}{(q-1)^{3/2}\Gamma(\frac{1}{q-1})} \right)^{1-q} t^{\frac{3}{2}(1-q)}. \quad (1.11)$$

Para $1 < q < 5/3$ o calor específico tem valores não negativos, diverge no limite $t \rightarrow 0$ e se anula quando $t \rightarrow \infty$; para $q \rightarrow 1$ recuperamos os resultados conhecidos $C_1^{class}/k = 3/2$, $\forall t$.

Para $q < 1$ as expressões clássicas obtidas são (Apêndice A.2)

$$Z_q^{class}(t) = \frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{I_{xy}/I_z}} \frac{(1 + \frac{3}{2}(1-q))^{-1}\Gamma(\frac{1}{1-q})}{(1-q)^{3/2}\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{3}{2})} t^{3/2} \quad (1.12)$$

para a função de partição generalizada e,

$$u_q^{class}(t) = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{I_{xy}/I_z}} \frac{(1 + \frac{3}{2}(1-q))^{-1}\Gamma(\frac{1}{1-q})}{(1-q)^{3/2}\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{3}{2})} \right)^{1-q} t^{1+\frac{3}{2}(1-q)} \quad (1.13)$$

para a energia interna, e

$$\frac{C_q^{class}(t)}{k} = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{3}{2}(1-q) \right) \left(\frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{I_{xy}/I_z}} \frac{(1 + \frac{3}{2}(1-q))^{-1}\Gamma(\frac{1}{1-q})}{(1-q)^{3/2}\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{3}{2})} \right)^{1-q} t^{\frac{3}{2}(1-q)} \quad (1.14)$$

para o calor específico generalizado. Para $0 < q < 1$ o calor específico tem valores não negativos, se anula no limite $t \rightarrow 0$ e diverge em $t \rightarrow \infty$; novamente, para $q \rightarrow 1$, recuperamos o resultado clássico $C_1^{class}/k = 3/2$, $\forall t$.

Na Figura 1.4, mostra-se com casos típicos que os calores específicos clássicos e quânticos coincidem assintoticamente a altas temperaturas (*i.e.*, $t \gg 1$), para qualquer forma de anisotropia (*i.e.*, $\forall I_{xy}/I_z$), e para valores de q acima de um valor crítico (que, segundo os nossos resultados numéricos, parece ser $q = 1/2$). Para $q \in (-\infty, 1/2)$ a situação é

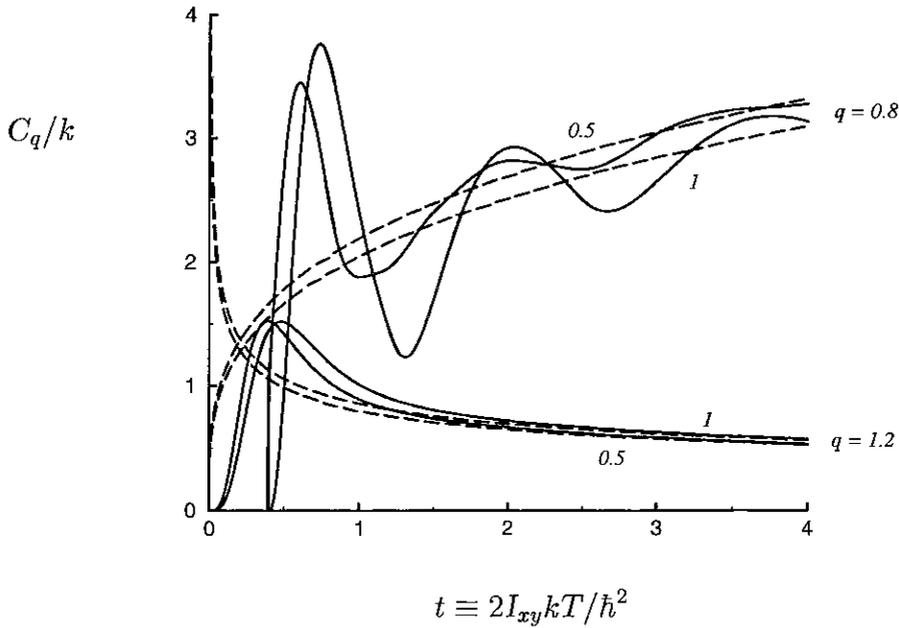


Figura 1.4: Comparação do calor específico clássico (linha quebrada) e quântico (linha sólida) como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$ para valores típicos de I_{xy}/I_z .

mais complexa, devido às descontinuidades do próprio calor específico e de sua derivada ilustradas na Figura 1.2(d); em particular, para $q < 0$, $C_q \leq 0$ [37], porém $C_q^{class} \geq 0$.

Finalmente, com referência ao limite $I_{xy}/I_z \rightarrow \infty$, exibimos na Figura 1.5, para ambos os casos $q > 1$ e $q < 1$, as mesmas classes de convergências não uniformes que acontecem nos resultados de sistemas estudados com a estatística de Boltzmann-Gibbs (*i.e.*, $q = 1$). Digamos que, acima de uma temperatura que cresce com a fração I_{xy}/I_z , os calores específicos clássico e quântico ficam na mesma curva, mas distanciam-se quando $I_{xy}/I_z \rightarrow \infty$, o que dá um grau de liberdade que permanece congelado sempre. Frações típicas de

$I_{xy}/I_z \gg 1$ para o caso $q = 1.2$ são mostradas na Figura 1.5(a) e para o caso $q = 0.8$ são exibidas na Figura 1.5(b).

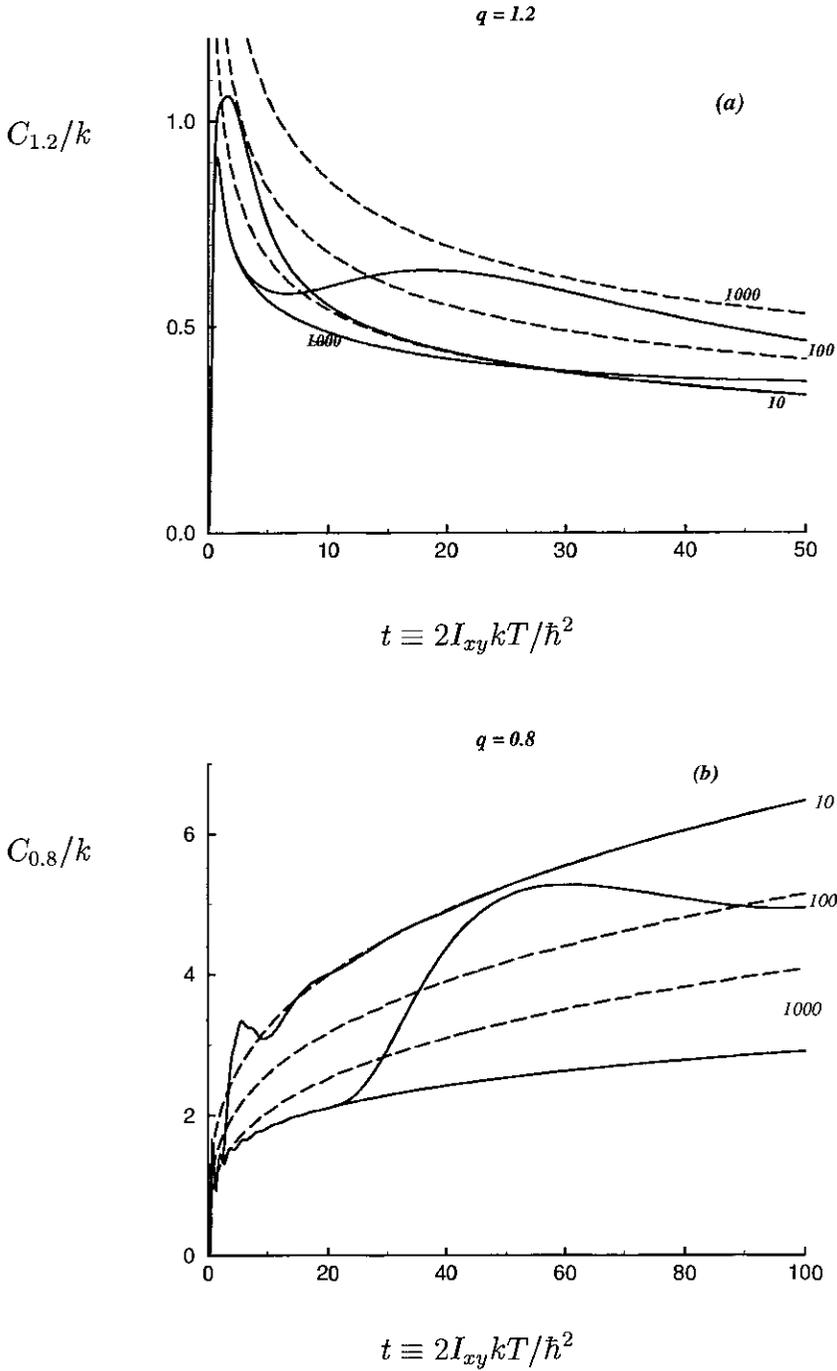


Figura 1.5: Calor específico clássico (linha quebrada) e quântico (linha sólida) C_q/k como função da temperatura reduzida $t = 2I_{xy}kT/\hbar^2$ para $\epsilon_o = 0$ e $I_{xy}/I_z \gg 1$: (a) $q = 1.2$; (b) $q = 0.8$.

Capítulo 2

Sistemas Abertos

Um sistema aberto pode trocar calor e matéria com o meio-ambiente e, assim, a energia e o número de partículas flutuam. Porém, para sistemas em equilíbrio pode-se exigir que a média da energia $\langle U \rangle$ e a média do número de partículas $\langle N \rangle$ sejam fixas. Sendo assim, precisamos achar a distribuição de probabilidade vinculada a média da energia e a média do número de partículas que corresponda a um extremo da entropia. Para resolver este problema emprega-se o método de multiplicadores de Lagrange com três vínculos.

Recentemente, Büyükkiliç, Demirham and Guleç [65] discutiram as funções de distribuição quânticas generalizadas para bósons e férmions. Pelo procedimento usual, eles maximizaram a entropia de Tsallis com o formalismo grand-canônico para valores fixos da energia média e número médio de partículas. Com relação à função de grand-partição Ξ_q , eles enfrentaram um grave inconveniente: a não extensividade impede de se proceder costumeiramente e *fatorizar* a função Ξ_q em termos (fatores) de *uma* partícula. Büyükki-

liç *et al*, perceberam esta dificuldade, mas tentaram resolvê-la apelando à hipótese da natureza diluída dos gases ideais quânticos. Esta hipótese levou a uma forma fechada das funções de distribuição quântica, mas em todo rigor, obtiveram uma aproximação. As quantidades estatísticas generalizadas (em particular, a função de partição) são leis de potências que não podem ser fatorizadas como se fossem exponenciais. Temos a saber

$$\exp(A + B) = \exp(A) \cdot \exp(B), \quad (2.1)$$

porém

$$[1 + (1 - q)(A + B)]^{\frac{1}{1-q}} \neq [1 + (1 - q)A]^{\frac{1}{1-q}} \cdot [1 + (1 - q)B]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (2.2)$$

Büyükkiliç *et al*, erraram porque tomaram a desigualdade (2.2) como se fosse uma igualdade. Este problema foi frisado paralelamente em [66] e [67]. Pennini *et al* [66] ilustraram numericamente em um modelo simples (para bósons e férmions) que, para alguns valores de temperatura e potencial químico, a função de distribuição quântica de Büyükkiliç *et al*, dista da exata; porém, surpreendentemente aproxima muito bem a altas e baixas temperaturas em vista da forte aproximação (2.2).

Neste capítulo, mais uma vez usa-se a entropia para sistemas não extensivos proposta por Tsallis e generaliza-se o formalismo no ensemble grand-canônico [67]. Na seção 2.1 obtem-se a função de grand-partição generalizada e apresenta-se a transformação integral de Hilhorst para algumas quantidades termodinâmicas. Na seção 2.2 escreve-se o formalismo na representação de estados de N-partículas independentes e definem-se as funções de distribuição quântica. Na seção 2.3 aplica-se o formalismo a sistemas de N-partículas com diferentes condições de contorno.

2.1 Função de Grand-Partição Generalizada

Podemos exigir que a distribuição de probabilidades seja normalizada sobre todos os possíveis números de partículas e todos os estados do sistema. Assim, a condição de normalização toma a forma

$$\text{Tr}\rho = 1 \quad , \quad (2.3)$$

onde ρ é o operador densidade, *i.e.*, da classe operadores de traço positivo e unitário sobre um espaço de Fock \mathcal{F} . A média generalizada da energia está definida por

$$\text{Tr}(\rho^q \mathcal{H}) = U_q \quad ; \quad (2.4)$$

ou também chamado valor esperado- q [32] da energia e \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema.

A média generalizada do número de partículas é

$$\text{Tr}(\rho^q \mathcal{N}) = N_q \quad . \quad (2.5)$$

ou valor esperado- q de \mathcal{N} (operador número de partículas).

Para obter a distribuição de probabilidades generalizada, devemos encontrar um extremo da entropia de Tsallis; de acordo com os vínculos anteriores, isto dá

$$\alpha_o + q \left[\alpha_E E_j^{(N)} + \alpha_N N - \frac{k}{q-1} \right] [\rho]^{q-1} = 0, \quad (2.6)$$

onde α_o , α_E e α_N são os multiplicadores de Lagrange. Se calcularmos o traço de Eq.(2.6)

vezes ρ , dá

$$\frac{\alpha_o}{qk} - \frac{1}{q-1} = -\frac{\alpha_E}{k} U_q + \frac{1 - \text{Tr}[\rho]^q}{1-q} - \frac{\alpha_N}{k} N_q. \quad (2.7)$$

Se compararmos a Eq.(2.7) com o grand-potencial $\Omega = U - TS - \mu N$, tomando $\alpha_E = -1/T$ e $\alpha_N = \mu/T$ e definindo $\Xi_q(\beta, \mu) = [(q-1)\alpha_o/qk]^{1/(q-1)}$, a distribuição de probabilidades obtida para o ensemble grand-canônico é o seguinte

$$\rho = [1 - \beta(1-q)(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})]^{1/(1-q)} / \Xi_q(\beta, \mu), \quad (2.8)$$

onde $\beta = 1/kT$. A função de partição generalizada Ξ_q presente em (2.8), é definida como

$$\Xi_q(\beta, \mu) = Tr [1 - \beta(1-q)(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})]^{1/(1-q)}. \quad (2.9)$$

Também obtemos a relação fundamental para sistemas abertos da seguinte forma

$$\Omega_q = -kT \frac{\Xi_q^{1-q} - 1}{1-q}; \quad (2.10)$$

onde Ω_q é o grand-potencial generalizado $\Omega_q = U_q - TS_q - \mu N_q$. A Eq.(2.10) é similar à equação para os sistemas no ensemble canônico [34].

A média generalizada do número de partículas é dado por,

$$N_q = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} = kT \frac{1}{(\Xi_q)^q} \frac{\partial \Xi_q}{\partial \mu}. \quad (2.11)$$

A extensão das fórmulas de Hilhorst-Prato (Apêndice A) para a função de grand-partição é direta e é dada por

$$\Xi_q(\beta) = \Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right) \frac{i}{2\pi} \oint_C dz (-z)^{\frac{1}{1-q}-1} e^{-z} \Xi_1(-\beta(1-q)z), \quad (2.12)$$

onde C é o caminho de integração mostrado na Figura A.1. Também, escrevemos transformações similares para o valor esperado q da energia. Obtem-se

$$U_q = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q}\right)}{[\Xi_q(\beta)]^q} \frac{i}{2\pi} \oint_C dz (-z)^{\frac{1}{1-q}-1} e^{-z} \Xi_1(-\beta(1-q)z, \mu) U_1(-\beta(1-q)z), \quad (2.13)$$

Expressão similar acha-se para o valor esperado q do número de partículas

$$N_q = \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q})}{[\Xi_q(\beta)]^q} \frac{i}{2\pi} \oint_C dz (-z)^{\frac{-1}{1-q}} e^{-z} \Xi_1(-\beta(1-q)z, \mu) N_1(-\beta(1-q)z). \quad (2.14)$$

2.2 Gás Ideal Quântico

Escolhemos como estados base os vetores do espaço de Fock onde \mathcal{H} e \mathcal{N} são diagonais, cujos valores próprios são $E_L^{(N)}$ e N . $N = 0, 1, 2, \dots$ representa o número de partículas e $E_L^{(N)}$ o espectro de energia do sistema de N partículas (caracterizado pelo conjunto de números quânticos L). Assim, podemos obter o valor da probabilidade a partir de (2.8), isto dá

$$p_L^{(N)} = [1 - \beta(1-q)(E_L^{(N)} - \mu N)]^{\frac{1}{1-q}} / \Xi_q(\beta, \mu). \quad (2.15)$$

Nesta representação a Eq.(2.9) vem a ser

$$\Xi_q(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_L [1 - \beta(1-q)(E_L^{(N)} - \mu N)]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (2.16)$$

É conveniente dizer que

$$p_N \equiv \sum_L p_L^{(N)} \neq \left[\sum_L [p_L^{(N)}]^q \right]^{1/q} \equiv p^{(N)}, \quad (2.17)$$

onde p_N é a probabilidade de ter N partículas (não importando o valor da energia) e $p^{(N)}$ é a quantidade que nos ajuda a reescrever a Eq.(2.5) como $\sum_{N=0}^{\infty} N [p^{(N)}]^q = N_q$. A menos do caso $q = 1$, p_N é genericamente diferente de $p^{(N)}$ (por exemplo, $\sum_{N=0}^{\infty} p_N = 1$ sempre; porém, em geral $\sum_{N=0}^{\infty} p^{(N)} \neq 1$).

2.2.1 Estatística Quântica

A estatística dos sistemas quânticos de N-corpos desenvolve um papel essencial na determinação do comportamento termodinâmico a temperaturas baixas. É sabido que as estatísticas de Bose-Einstein e Fermi-Dirac coincidem a altas temperaturas no esquema da estatística de Boltzmann-Gibbs. Nesse caso, é a estatística de Maxwell-Boltzmann que descreve o comportamento a altas temperaturas.

Quando avaliamos o traço na Eq.(2.9) devemos tomar cuidado para não contar mais que uma só vez cada estado possível do sistema. Se o estado quântico do sistema é especificado pelos estados de uma partícula, a energia total está dada por

$$E_L^{(N)} = \epsilon_{l_1} + \epsilon_{l_2} + \dots + \epsilon_{l_N}, \quad (2.18)$$

onde ϵ_{l_i} é a energia de uma partícula i . Então, a função de partição generalizada segundo a estatística de Maxwell-Boltzmann pode ser escrita como

$$\Xi_q^{M-B} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_{l_1} \sum_{l_2} \dots \sum_{l_N} [1 - \beta(1-q)(\epsilon_{l_1} + \epsilon_{l_2} + \dots + \epsilon_{l_N} - N\mu)]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (2.19)$$

onde temos inserido o fator $1/N!$ da mesma forma como se faz na estatística usual, para obter a função de partição de partículas indistinguíveis a alta temperatura.

A função de partição generalizada segundo a estatística de Fermi-Dirac, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, está dada por

$$\Xi_q^{F-D} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{l_1}^{\infty} \sum_{l_2=l_1+1}^{\infty} \dots \sum_{l_N=l_{N-1}+1}^{\infty} [1 - \beta(1-q)(\epsilon_{l_1} + \epsilon_{l_2} + \dots + \epsilon_{l_N} - N\mu)]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (2.20)$$

Cada conjunto de números de ocupação corresponde a um estado possível. A função de

partição generalizada segundo a estatística Bose-Einstein está dada por

$$\Xi_q^{B-E} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{l_1}^{\infty} \sum_{l_2=l_1}^{\infty} \dots \sum_{l_N=l_{N-1}}^{\infty} [1 - \beta(1-q)(\epsilon_{l_1} + \epsilon_{l_2} + \dots + \epsilon_{l_N} - N\mu)]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (2.21)$$

Aqui, não há restrição sobre os números de partículas que podem ocupar algum estado dado.

Outra forma comum de escrever o espectro de energia dado pela Eq.(2.18) é

$$E_l^{(N)} = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots + n_{\infty}\epsilon_{\infty},$$

onde ϵ_i é a energia do estado i e n_i é o número de ocupação, temos também $n_1 + n_2 + \dots + n_{\infty} = N$. Daqui podemos reescrever (2.19) como

$$\Xi_q^{M-B} = \sum_{n_o=0}^{\infty} \frac{1}{n_o!} \dots \sum_{n_j=0}^{\infty} \frac{1}{n_j!} \dots \sum_{n_{\infty}=0}^{\infty} \frac{1}{n_{\infty}!} \left[1 - \beta(1-q) \sum_l n_l(\epsilon_l - \mu) \right]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (2.22)$$

para a grand-função de partição na estatística de Maxwell-Boltzmann. Por sua vez, reescrevemos a Eq.(2.20) como segue,

$$\Xi_q^{F-D} = \sum_{n_o=0}^1 \dots \sum_{n_j=0}^1 \dots \sum_{n_{\infty}=0}^1 \left[1 - \beta(1-q) \sum_l n_l(\epsilon_l - \mu) \right]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (2.23)$$

O princípio de exclusão restringe o número de ocupação (n_i) de cada estado a 0 ou 1.

Finalmente, temos da Eq.(2.21) o seguinte,

$$\Xi_q^{B-E} = \sum_{n_o=0}^{\infty} \dots \sum_{n_j=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\infty}=0}^{\infty} \left[1 - \beta(1-q) \sum_l n_l(\epsilon_l - \mu) \right]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (2.24)$$

O número de ocupação (n_i) de cada estado do sistema pode ser $0, 1, 2, \dots$.

2.2.2 Função de Distribuição Generalizada

Agora, vamos escrever também a função de distribuição usando a transformação de Hilhorst (Apêndice A). Observamos que uma soma múltipla aparece quando avaliamos

o traço em (2.3)-(2.5) e (2.9). Na representação de estados de partículas independentes, esta soma múltipla pode ser transformada em uma única soma sobre todos os estados bases.

Ainda, devemos lembrar que

$$N_1 = \sum_l n_{1l}, \quad (2.25)$$

onde n_{1l} é conhecido como a função de distribuição e está bem definida em qualquer texto de mecânica estatística (por exemplo [1] segundo as estatísticas de Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein e Fermi-Dirac). Aqui, usando Eq.(2.25) em Eq.(2.14), obtemos as funções de distribuição generalizada. Assim, definamos

$$n_{q1} = \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q})}{[\Xi_q(\beta)]^q} \frac{i}{2\pi} \oint_C d\xi (-\xi)^{\frac{-1}{1-q}} e^{-\xi} \Xi_1(-\beta(1-q)\xi) n_{1l}(-\beta(1-q)\xi) \quad (2.26)$$

geralmente usada para $q < 1$; e

$$n_{q1} = \frac{1}{[\Xi_q(\beta)]^q \Gamma(\frac{q}{q-1})} \int_0^\infty d\xi \xi^{\frac{1}{q-1}} e^{-\xi} \Xi_1(\beta(q-1)\xi) n_{1l}(\beta(q-1)\xi) \quad (2.27)$$

geralmente usada para $q > 1$. Portanto, temos definido a função de distribuição generalizada em conexão com a forma usual da função de distribuição e a função de grand-partição, através das Eqs.(2.26) e (2.27). Além disso, temos

$$N_q = \sum_l n_{ql}, \quad (2.28)$$

que é a generalização da Eq.(2.25).

2.3 Aplicações a Sistemas de N-partículas Independentes

2.3.1 Partículas com Condições de Contorno Periódicas

Consideramos um gás de partículas de massa m que não interagem, com condições de contorno periódicas; $\exp(ik_l\ell) = 1$, assim $k_l\ell = 2\pi l$ e $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$.

O espectro de energia para uma partícula é dado por

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi l}{\ell} \right)^2,$$

onde $\hbar = h/2\pi$ (h é a constante de Planck).

Aproximação a altas temperaturas

Para achar Ξ_q^{M-B} em conexão com Ξ_1^{M-B} , escrevemos Ξ_1^{M-B} convenientemente. Assim, a função de grand-partição na estatística de Boltzmann-Gibbs, é dada por

$$\Xi_1^{M-B} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{N\beta\mu}}{N!} \left[\sum_l e^{-\beta\epsilon_l} \right]^N. \quad (2.29)$$

Se o volume é suficientemente grande, os níveis de energia das partículas estão muito perto um do outro, então podemos integrar sobre uma variável contínua k ao invés de somar sobre l . Assim,

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_l} \rightarrow \left(\frac{\ell}{2\pi} \right)^D \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \int_0^{\infty} dk k^{D-1} e^{-\beta\hbar^2 k^2/2m}, \quad (2.30)$$

onde D é a dimensão espacial do sistema. Sempre que

$$\Xi_1^{M-B} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{N\beta\mu} \left(\frac{m\ell^2}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{ND/2}, \quad (2.31)$$

podemos usar a função de partição Ξ_1^{M-B} da Eq.(2.31) em Ξ_q^{M-B} segundo a transformação dada pela Eq.(2.12), para obter:

$$\Xi_q^{M-B} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{2-q}{1-q}) [1 + \beta(1-q)\mu N]^{\frac{1}{1-q} + \frac{ND}{2}}}{N!(1-q)^{DN/2} \Gamma(\frac{2-q}{1-q} + \frac{ND}{2})} \left(\frac{m\ell^2}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{ND/2} \quad (2.32)$$

para $q < 1$. Recupera-se (2.31) de (2.32) no limite $q \rightarrow 1$.

Limite a temperatura zero para o gás de Fermi-Dirac

A média do número de partículas N_1 para um sistema de férmions num volume suficientemente grande é dado por

$$N_1 = \left(\frac{\ell}{2\pi} \right)^D \int d^D \vec{k} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)) + 1}. \quad (2.33)$$

Assim,

$$N_1 = \left(\frac{\ell}{2\pi} \right)^D \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{D/2} \int_0^{\infty} d\epsilon_k \frac{\epsilon_k^{D/2-1}}{\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) + 1}. \quad (2.34)$$

Transformemos esta integral com a seguinte troca de variáveis $\epsilon_k - \mu = kTz$,

$$N_1 = \left(\frac{\ell}{2\pi} \right)^D \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{D/2} \frac{kT}{2} \int_{-\mu/kT}^{\infty} dz \frac{(\mu + kTz)^{D/2-1}}{e^z + 1}. \quad (2.35)$$

Se tomarmos

$$A_F^{(D)} = \left(\frac{\ell}{2\pi} \right)^D \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{D/2} = \frac{2}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{m\ell^2}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2}, \quad (2.36)$$

a integral pode ser escrita como:

$$\frac{N_1}{kT A_F^{(D)}/2} = \int_0^{\mu/kT} dz \frac{(\mu - kTz)^{D/2-1}}{e^{-z} + 1} + \int_0^\infty dz \frac{(\mu + kTz)^{D/2-1}}{e^z + 1}. \quad (2.37)$$

Usando também a simples transformação

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1} \quad (2.38)$$

na primeira integral, temos

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{kT A_F^{(D)}/2} = & \int_0^{\mu/kT} dz (\mu - kTz)^{D/2-1} \\ & - \int_0^{\mu/kT} dz \frac{(\mu - kTz)^{D/2-1}}{e^z + 1} + \int_0^\infty dz \frac{(\mu + kTz)^{D/2-1}}{e^z + 1}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

A segunda integral converge muito rápido; assim, se T anula-se, o limite superior pode ser substituído por ∞ . Desta forma

$$\frac{N_1}{kT A_F^{(D)}/2} = \frac{\mu^{D/2}}{(D/2)kT} + \int_0^\infty dz \frac{(\mu + kTz)^{D/2-1} - (\mu - kTz)^{D/2-1}}{e^z + 1}. \quad (2.40)$$

Finalmente, verificamos que

$$N_1 = \frac{2}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{m\ell^2}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} \left[\frac{\mu^{D/2}}{D} + \sum_{n=1}^\infty g_n(\mu, D) (k_B T)^{2n} \right], \quad (2.41)$$

onde

$$g_n(\mu, D) = (D/2 - 1)(D/2 - 2) \cdots (D/2 - 2n + 1) (1 - 2^{1-2n}) \mu^{D/2-2n} \zeta(2n) \quad (2.42)$$

e $\zeta(2n)$ é a função de Riemann:

$$\zeta(\eta) = \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^\eta}.$$

Na mesma aproximação, a média da energia U_1 , é dada por

$$U_1 = \left(\frac{\ell}{2\pi}\right)^D \int d^D \vec{k} \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\exp(\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)) + 1}, \quad (2.43)$$

pode ser escrita como

$$U_1 = \frac{2}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{m\ell^2}{2\pi\hbar^2}\right)^{D/2} \left[\frac{\mu^{D/2+1}}{D+2} + \sum_{n=1}^{\infty} h_n(\mu, D) (k_B T)^{2n} \right], \quad (2.44)$$

onde

$$h_n(\mu, D) = (D/2)(D/2 - 1) \cdots (D/2 - 2n + 2)(1 - 2^{1-2n})\mu^{D/2-2n+1}\zeta(2n). \quad (2.45)$$

Para resolvermos a Eq.(2.14) podemos empregar a Eq.(2.41). Para $q < 1$, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{N_q}{\Gamma(\frac{1}{1-q})A_F^{(D)}/\Xi_q(\beta)^q} &= \frac{\mu^{D/2}}{D} \frac{i}{2\pi} \oint_C d\xi (-\xi)^{\frac{-1}{1-q}} e^{-\xi\Xi_1} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} g_n(D, \mu) (\beta(1-q))^{-2n} \frac{i}{2\pi} \oint_C d\xi (-\xi)^{\frac{-1}{1-q}-2n} e^{-\xi\Xi_1}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde $A_F^{(D)}$ está definida pela Eq.(2.36). Finalmente, constatamos que

$$\begin{aligned} \frac{N_q}{A_F^{(D)}} &= \frac{\mu^{D/2}}{D} 1_q + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n(D, \mu)\Gamma(\frac{1}{1-q})}{(1-q)^{2n}\Gamma(\frac{1}{1-q} + 2n)} \langle [kT - (1-q)(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})]^{2n} \rangle_q. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Aqui 1_q ($\langle \mathcal{O} \rangle_q$) é o valor esperado q do operador \mathcal{O} e é uma função de T ; em geral, segundo a presente definição de valor esperado- q , $1_q \neq 1$, a menos que $q = 1$. É muito fácil verificar que no limite $q \rightarrow 1$ a Eq.(2.47) se reduz a Eq.(2.41). Agora, o nível de energia de Fermi obedece à seguinte expressão,

$$N_q = \frac{2}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{m\ell^2}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} \left[\frac{\epsilon_F^{D/2}}{D} \lim_{T \rightarrow 0} 1_q + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n(D, \epsilon_F) \Gamma(\frac{1}{1-q})}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 2n)} \lim_{T \rightarrow 0} \langle (\mathcal{H} - \epsilon_F \mathcal{N})^{2n} \rangle_q \right]. \quad (2.48)$$

Também, podemos verificar que a soma anula-se quando $q \rightarrow 1$, porque

$$\lim_{q \rightarrow 1} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q})}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 2n)} = \lim_{q \rightarrow 1} (1-q)^{2n} = 0.$$

Todavia, observa-se que quando $q \rightarrow 1$, a Eq.(2.48) se reduz ao resultado conhecido para o nível de Fermi na estatística de Boltzmann-Gibbs .

2.3.2 Partículas em uma Caixa

Consideramos um gás de partículas independentes dentro de uma caixa. O espectro para cada uma dessas partículas é dado por

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi l}{\ell} \right)^2,$$

onde $l = 1, 2, 3, \dots$ e ℓ é o lado da caixa.

Na Figura 2.1, mostra-se o potencial químico como função da temperatura, para valores típicos de N_1 , $D = 1$ e $q = 1$; o limite termodinâmico é calculado facilmente. Veja o caso Fermi-Dirac em Figura 2.1.(a) e o caso Bose-Einstein na Figura 2.1.(b).

A forma exponencial $\exp(-\beta\mathcal{H})$ da distribuição de probabilidade e a parte que depende do momentum (que por sua vez é a parte que depende da energia cinética) da função de partição Ξ_1 , leva a uma forma explícita da integral, na estatística de Boltzmann-Gibbs. Este fato reduz o trabalho envolvido no cálculo de Ξ_1 ao cálculo na configuração de

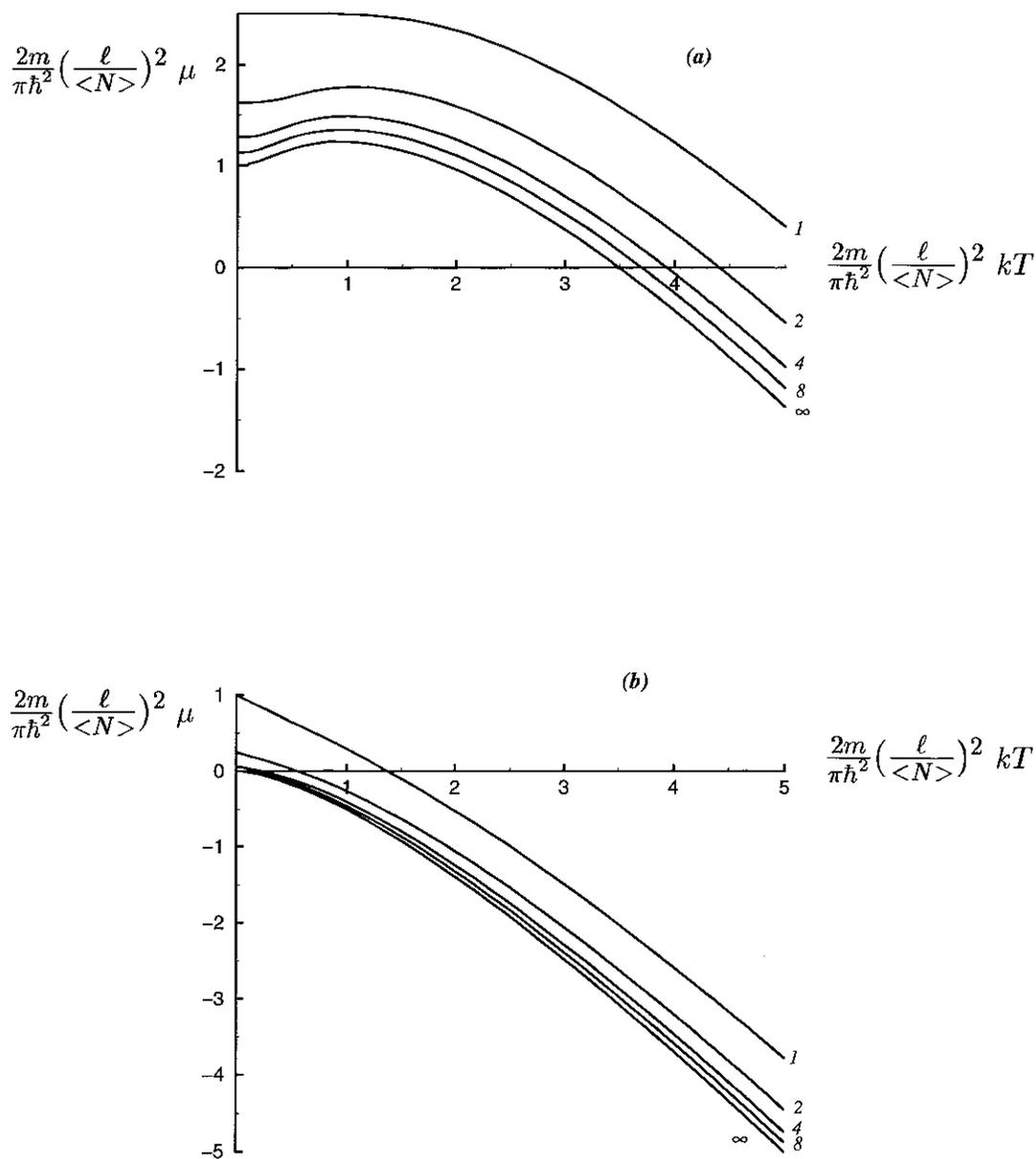


Figura 2.1: Potencial químico para os casos de (a) Fermi-Dirac e (b) Bose-Einstein com $D = 1$, valores típicos de N_q na estatística de Boltzmann-Gibbs (no presente formalismo, $q = 1$).

variáveis do espaço de configuração de uma partícula. É claro que esta propriedade perde-se quando $q \neq 1$.

O comportamento a altas temperaturas da função de partição para $q < 1$ é dado por

$$\Xi_q^{M-B} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{2^{DN}} \sum_{m=0}^{DN} \frac{(-)^{DN-m} (DN)! \Gamma(\frac{2-q}{1-q}) [1 + \beta(1-q)\mu N]^{\frac{1}{1-q} + \frac{m}{2}}}{(DN-m)! m! N! (1-q)^{m/2} \Gamma(\frac{2-q}{1-q} + \frac{m}{2})} \left(\frac{2m\ell^2}{\pi \hbar^2 \beta} \right)^{m/2}, \quad (2.49)$$

para partículas em uma caixa em D dimensões.

Pela falta de fatorização, o cálculo computacional é vagaroso quando q difere da unidade. Mostra-se na Figura. 2.2 o potencial químico em função da temperatura para $q = 0.8$ (veja o caso de Fermi-Dirac na Figura. 2.2(a) e o caso de Bose-Einstein na Figura. 2.2(b)). O limite termodinâmico acha-se em (a) por extrapolação (na origem) da curva do potencial químico com $1/N_q$, para valores fixos da temperatura T . As quantidades termodinâmicas convergem muito lentamente em (b) e a região $N_q > 6$ se faz numericamente inacessível. Porém, notamos que as curvas vão saturando rapidamente, e o limite termodinâmico ficaria muito próximo do valor $N_q = 6$.

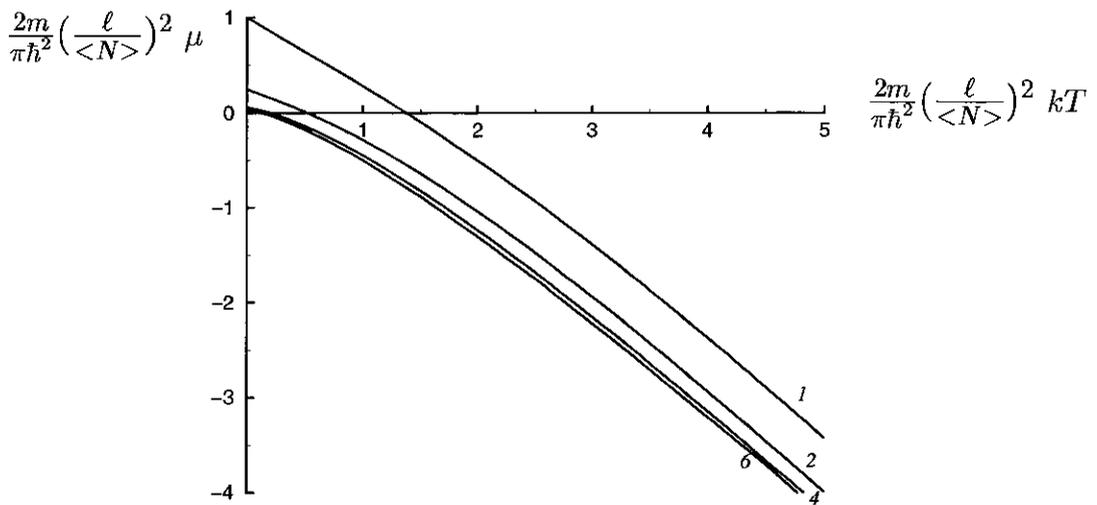
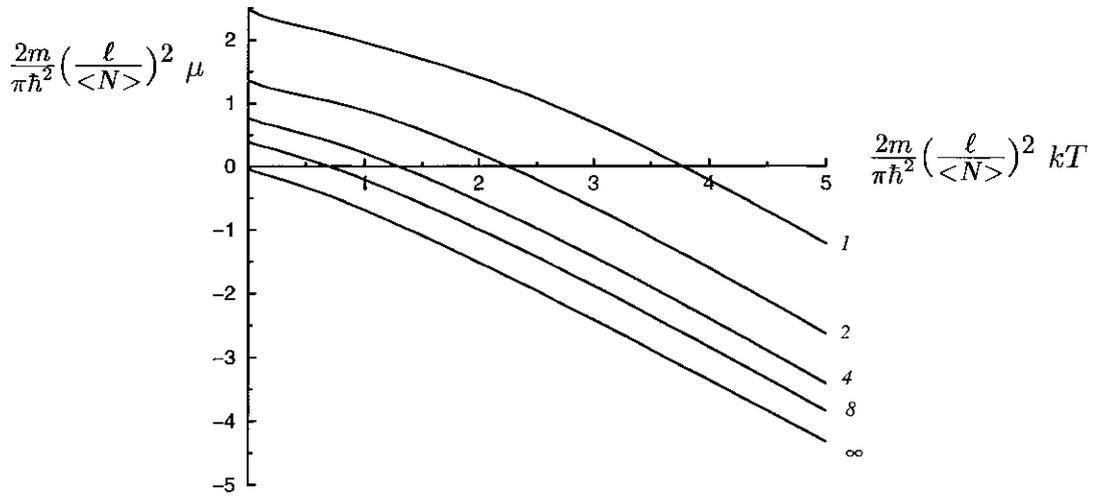


Figura 2.2: Potencial químico para os casos de (a) Fermi-Dirac e (b) Bose-Einstein com $D = 1$, valores típicos de N_q e $q = 0.8$ na estatística generalizada. O limite termodinâmico é extrapolado em (a) por método usual.

Capítulo 3

Aplicações: Aproximação $(q - 1) \rightarrow 0$.

Devido principalmente às dificuldades matemáticas associadas ao valor genérico de q no tratamento dos problemas de N-Corpos, concentraremos nossa atenção no caso $q \approx 1$. Este tipo de aproximação [70] foi estudado em alguns trabalhos recentes [54, 70, 71] e representa um pequeno desvio da estatística de Boltzmann-Gibbs.

O estudo com $(q - 1) \rightarrow 0$ foi motivado pela bem sucedida aplicação da lei de radiação de Planck generalizada à radiação de micro-ondas cósmicas. Um melhor ajuste da curva de intensidade da radiação em relação à frequência se obtém usando a estatística não extensiva com $|(q - 1)| \leq 3.6 \times 10^{-5}$ que aquele que dá a lei de Planck padrão. Foram considerados os dados mais exatos de instrumentos de espectrofotometria absoluta infravermelha distante (FIRAS) do satélite Explorador do fundo cósmico (COBE) [72].

Outros limites para $|(q - 1)|$ consistentes com o anterior e que confirmam a importância desta classe de estudo foram dados em trabalhos posteriores [73, 74], estes são $|(q - 1)| \leq 0.67 \times 10^{-4}$ dos valores experimentais da constante de Stefan-Boltzmann e $|(q - 1)| \leq$

5.3×10^{-4} dos dados do FIRAS-COBE (1990-1992).

Neste capítulo desenvolveremos dois exemplos como aplicações simples deste método;

1. condensação de Bose-Einstein [71] e
2. calor específico do ^4He líquido [54].

Na seção 3.1, estuda-se a condensação de Bose-Einstein e apresentam-se os resultados obtidos com a teoria não extensiva. A condensação de Bose-Einstein é uma situação física de muito interesse atual, pelos importantes avanços experimentais que têm acontecido recentemente [75].

Na seção 3.2, usa-se a estatística de Tsallis para calcular o calor específico do ^4He líquido. Os resultados deste estudo são comparados com outros resultados teóricos e dados experimentais.

3.1 Condensação de Bose-Einstein

Sempre que um espaço tipo euclidiano (não-fractal) esteja envolvido, o gás de Bose-Einstein (nenhuma interação é incluída no Hamiltoniano) é o mais simples sistema que se pode resolver e que apresenta uma transição de fase. Assim sendo, este tópico tem lugar em qualquer curso de mecânica estatística quântica [1].

A fase que ocorre abaixo da temperatura crítica, é bem conhecida como condensação de Bose-Einstein (acumulação de partículas no estado de momento zero).

Nesta seção escreveremos os resultados mais importantes para um gás de Bose à baixa temperatura e a dimensão espacial arbitrária, em seguida generalizar-los-emos segundo

a estatística de Tsallis. Finalmente, discutiremos a aproximação de pequeno desvio da estatística padrão.

3.1.1 Condensação de Bose-Einstein: Teoria Extensiva

Vamos começar considerando um gás ideal de partículas que obedecem à estatística de Bose-Einstein a temperatura T , potencial químico μ , volume V e número de partículas N_1 . A média do número de partículas é dada por:

$$N_1 = n_1^{(0)} + V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} g_{D/2}(e^{\mu/k_B T}); \quad (3.1)$$

D é a dimensão espacial do sistema e supomos $D > 2$ para ter uma temperatura crítica diferente de zero. A função $g_{D/2}$ é definida como $g_{D/2}(y) = \sum_{n=1}^{\infty} y^n / n^{D/2}$. A quantidade $n_1^{(0)} \equiv 1/(\exp(-\mu/k_B T) - 1)$ chama-se estado de momento zero e pode estar macroscopicamente ocupado. A fase de transição ocorre quando $\mu \rightarrow 0$.

A ocupação do estado de momento zero é a condensação de Bose-Einstein. Ocorre à temperatura $T \leq T_{c1}$. A temperatura crítica T_{c1} está dada por

$$T_{c1} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N_1}{\zeta(D/2)V} \right)^{2/D}, \quad (3.2)$$

de novo $\zeta(x)$ é a função de Riemann.

A fração entre o número de partículas em estado de momento zero $n_1^{(0)}$ e o número total N_1 pode ser expresso como

$$\frac{n_1^{(0)}}{N_1} = 1 - \left(\frac{T}{T_{c1}} \right)^{D/2}, \quad \text{for } T \leq T_{c1}. \quad (3.3)$$

As Eqs.(3.1)-(3.3) constituem o mais interessante conjunto de resultados para este problema com a estatística de Boltzmann-Gibbs. Algumas propriedades termodinâmicas do gás ideal em D dimensões já foram discutidas em [76].

Além disso, podemos notar que quando $T \leq T_{c1}$, a energia interna U_1 para o sistema de Bose-Einstein é escrita como função da temperatura como:

$$U_1(T) = \frac{D}{2} V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} (k_B T)^{D/2+1} \zeta(D/2 + 1); \quad (3.4)$$

para o mesmo caso, o potencial termodinâmico está dado por

$$\Omega_1 = -V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} (k_B T)^{D/2+1} \zeta(D/2 + 1).$$

Assim, como $\Xi_1 = \exp(-\beta\Omega_1)$, a função grand-partição

$$\Xi_1 = \exp \left(V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} \zeta(D/2 + 1) \right). \quad (3.5)$$

É conveniente observar que para $T \geq T_{c1}$, $n_1^{(0)} = 0$; mas, para $T \leq T_{c1}$, $\mu = 0$. Também notamos que para $T = T_{c1} - \epsilon$, onde $\epsilon \rightarrow 0$, o número de ocupação do estado de momento zero $n_1^{(0)}$ é proporcional a ϵ , de onde vemos que o expoente crítico β associado com esta transição é dado por $\beta = 1$ (diferente daquele associado a transições de fase em sistemas magnéticos, por exemplo, na teoria de Landau, temos que a magnetização M é proporcional a $\epsilon^{1/2}$; assim, $\beta = 1/2$ [77, pág.170]).

Mesmo que o sistema físico não inclua forças de longo-alcance e/ou efeitos de memória de longa duração, o formalismo falha se o espaço-tempo considerado é multifractal. Nesse caso, o sistema violaria a estatística padrão, então as consequências do formalismo da estatística não extensiva podem ser relevantes.

3.1.2 Condensação de Bose-Einstein: Teoria não Extensiva

Agora, consideremos o sistema de Bose-Einstein num espaço de dimensão D ; de novo, nenhuma interação é incluída no Hamiltoniano. A seguir, vamos aplicar a estatística não extensiva ao problema da condensação de Bose-Einstein e analisar algumas das possíveis conseqüências.

Usando a Eq.(3.1) na Eq.(2.14) obtemos a generalização para o número de partículas

$$N_q = n_q^{(0)} + V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} G_q(D/2, T, \mu), \quad (3.6)$$

onde $G_q(D/2, T, \mu)$ é dada por

$$G_q(D/2, T, \mu) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{n} \right)^{D/2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(n\mu)^l}{l!} K_q(l, D/2, \mu) \quad (3.7)$$

e $K_q(l, x, \mu)$ por

$$K_q(l, x, \mu) = \frac{(1-q)^{l-x} \Gamma(1/(1-q))}{\Gamma(1/(1-q) + x - l)} \langle (kT - (1-q)(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N}))^{x-l} \rangle_q.$$

$\langle \mathcal{O} \rangle_q$ é o valor esperado- q do operador \mathcal{O} . Como antes, $n_q^{(0)}$ é o número de ocupação generalizado do estado de momento zero, o que está dado por

$$n_q^{(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(n\mu)^l}{l!} K_q(l, 0, \mu). \quad (3.8)$$

De acordo com (3.6) e (3.7), a temperatura crítica é obtida requerendo que $(\mu, n_q^{(0)}) \rightarrow 0$ em (3.6), que leva a:

$$\langle (kT_{cq} - (1-q)\mathcal{H})^{D/2} \rangle_q = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{D/2} \frac{N_q}{\zeta(D/2)V}, \quad (3.9)$$

que é a generalização da Eq.(3.2). Podemos obter também a generalização da Eq.(3.3), isto é:

$$\frac{n_q^{(0)}}{N_q} = 1 - \frac{\langle (kT - (1 - q)\mathcal{H})^{D/2} \rangle_q}{\langle (kT_{cq} - (1 - q)\mathcal{H})^{D/2} \rangle_q}. \quad (3.10)$$

Além disso, é conveniente observar que a fração generalizada das partículas no estado de momento é nula ($n_q^{(0)}/N_q = 0$) para a temperatura crítica onde (3.9) é satisfeita.

A seguir, vamos estudar o caso $q \approx 1$ devido às dificuldades matemáticas destas equações para q arbitrário. Em geral, o valor esperado- q associado a qualquer observável \mathcal{O} é dado por

$$\langle \mathcal{O} \rangle_q = \text{Tr}(\rho^q \mathcal{O}), \quad (3.11)$$

$$= \langle \rho^{q-1} \mathcal{O} \rangle_1 = Z_q^{1-q} \left\langle \frac{\mathcal{O}}{1 - (1 - q)\beta\mathcal{H}} \right\rangle_1 \quad (3.12)$$

onde ρ é o operador densidade em equilíbrio.

A função de partição generalizada, no ensemble canônico ou no ensemble grand-canônico com $\mu = 0$, é dada por

$$Z_q = \text{Tr}[1 - (1 - q)\beta\mathcal{H}]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (3.13)$$

onde, como antes, \mathcal{H} é o Hamiltoniano. De acordo com [70], no limite $(1 - q) \rightarrow 0$, escrevemos assintoticamente para a Eq.(3.13)

$$Z_q \approx Z_{BG} \left[1 - \frac{1}{2}(1 - q)\beta^2 \langle \mathcal{H}^2 \rangle_{BG} \right], \quad (3.14)$$

onde Z_{BG} é a função de partição e $\langle \mathcal{O} \rangle_{BG}$ é o valor esperado de um operador \mathcal{O} calculados segundo a estatística de Boltzmann-Gibbs. Na Eq.(3.14), conservamos a correção de primeira ordem em $(1 - q)$.

Reescrevemos a Eq.(3.12) assintoticamente como

$$\langle \mathcal{O} \rangle_q \approx Z_{BG}^{1-q} \left\{ 1 + (1-q)\beta \left[\frac{\langle \mathcal{O}\mathcal{H} \rangle_{BG}}{\langle \mathcal{O} \rangle_{BG}} + \frac{\beta}{2} \left(\langle \mathcal{H}^2 \rangle_{BG} - \frac{\langle \mathcal{O}\mathcal{H}^2 \rangle_{BG}}{\langle \mathcal{O} \rangle_{BG}} \right) \right] \right\}. \quad (3.15)$$

Assim, usando (3.15), temos que (3.9) assintoticamente implica que

$$kT_{cq} \Xi_1(T_{cq})^{2(1-q)/D} \left(1 + (1-q)(D/2 - 1) \frac{U_1(T_{cq})}{kT_{cq}} \right)^{2/D} = k_B T_{c1}. \quad (3.16)$$

Avaliando Eq.(3.16), obtemos uma equação para T_{c1} , e por inversão para T_{cq} , temos

$$T_{cq} = \left[1 - (1-q) \left(\frac{D}{2} + \frac{2}{D} - 1 \right) \frac{\zeta(D/2 + 1)}{\zeta(D/2)} N_1 \right] T_{c1}, \quad (3.17)$$

sempre que $k = k_B$ para a primeira ordem em $(1 - q)$. Esta aproximação mostra que, se $q < 1$ a temperatura crítica decresce. De acordo com a Eq.(3.2) existe uma aparente modificação na densidade (*i.e.*, se a média do número de partículas N_1 é constante o volume cresce com $q < 1$) no limite $q \rightarrow 1^-$. Agora, calculamos

$$\frac{1}{N_1} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{T_{cq}}{T_{c1}} \right) = \left(\frac{D}{2} + \frac{2}{D} - 1 \right) \frac{\zeta(D/2 + 1)}{\zeta(D/2)}. \quad (3.18)$$

Assim, notamos que a primeira derivada de T_{cq} com q é positiva para todos os valores de $D > 2$. Na Figura 3.1 apresentamos a curva de (3.18) (linha sólida) como função do parâmetro D ; e (se $V = \ell^D$, onde ℓ é o lado da caixa em D dimensões) a quantidade $N_1^{2/3-2/D} T_{c1}(D)/T_{c1}(3)$ (linha quebrada) versus D .

Resumindo, temos que, como se esperava, os resultados usuais são recuperados dos resultados generalizados quando $q = 1$. Mostra-se que na presente aproximação a temperatura crítica para a fase de transição da condensação de Bose-Einstein é modificada sempre que seja considerada a estatística não-extensiva. Além disso, tem-se observado

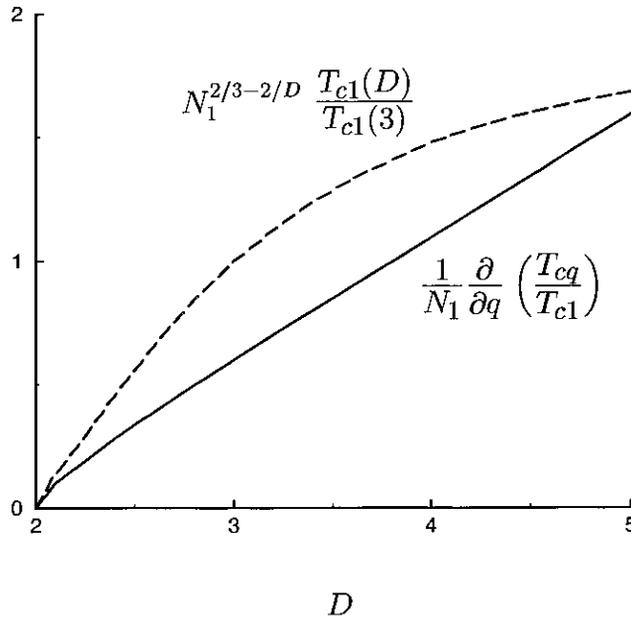


Figura 3.1: *Mostram-se as curvas da derivada $\frac{1}{N_1} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{T_{cq}}{T_{c1}} \right)$ (linha sólida) dada pela Eq. (3.18) e a fração $N_1^{2/3-2/D} \frac{T_{c1}(D)}{T_{c1}(3)}$ (linha quebrada) como função de D .*

que a temperatura crítica em outros problemas muda também se $q \neq 1$; por exemplo, no ensemble canônico, o ferromagneto de Ising na rede quadrada com grupo de renormalização [80] e o ferromagneto de Ising com spin $\frac{1}{2}$ de coordenação z com a aproximação de campo molecular [81] sofrem modificações perfeitamente consistentes com os presentes resultados. Em particular, todas estas aproximações teóricas dão uma temperatura crítica que cresce com q .

3.2 Calor Específico do ^4He Líquido

O calor específico do ^4He líquido foi medido com alta precisão [56, 82] no intervalo $0.14K - 0.86K$ de temperaturas. Os valores dos parâmetros fonônicos foram determinados a partir dos dados experimentais e os parâmetros rotônicos de medições com técnicas de dispersão de nêutrons. Assim,

$$C = C^{\text{Fônons}} + C^{\text{Rótons}}, \quad (3.19)$$

onde $C^{\text{Fônons}}$ é a expansão polinomial,

$$C^{\text{Fônons}} = AT^3 + BT^5 + DT^7, \quad (3.20)$$

que foi comparada aos valores experimentais do calor específico C_E , (onde E refere-se a experimental). A , B e D são os parâmetros fonônicos; T é a temperatura; $C^{\text{Rótons}}$ é um função de $(\Delta/k_B T)$, onde Δ é o gap de energia [83] e k_B a constante de Boltzmann.

Para $T < 0.5K$, a contribuição rotônica é menor que 1%. Quando T cresce de $0.5K$ a $0.8K$ a contribuição rotônica cresce rapidamente e, em $T \approx 0.8K$ ambas as contribuições são semelhantes; para temperaturas imediatamente superiores a este valor, a contribuição rotônica é a mais importante.

Recentemente, um modelo de grupos quânticos (bosônico- q_{QG}) [55] para o calor específico (C_{QG}) do ^4He foi proposto. O modelo não considera interações inter-partículas, *i.e.*, supõe-se que os fônons e os rótons são quasi-partículas independentes. Os fônons são tratados como osciladores- q_{QG} bosônicos e os rótons da forma usual. Osciladores bosônicos- q_{QG} [84] são uma generalização da álgebra de Heisenberg, introduzindo

um parâmetro de deformação q_{QG} , onde $q_{QG} = 1$ corresponde à descrição da mecânica quântica padrão. O modelo usa a “deformation- q ” da álgebra de Heisenberg para dar uma interpretação algébrica à expansão polinomial em momentos pequenos da relação de dispersão dos fônons.

Por outro lado, uma possível conexão entre a estatística de Tsallis (caracterizada por $q \neq 1$) e grupos quânticos (caracterizados por $q_{QG} \neq 1$) foi proposta recentemente [63]. Segundo essa discussão, a partir de valores esperados de observáveis, deriva-se uma relação dependente da temperatura entre q e q_{QG} , o que foi ilustrado com osciladores bosônicos.

O objetivo da presente seção é duplo: (i) estabelecer a formulação estatística generalizada, e (ii) comparar os diferentes resultados teóricos conhecidos para o calor específico do ${}^4\text{He}$ líquido a baixas temperaturas.

Denotemos por $C(q, q_{QG}, T)$ o calor específico genérico do ${}^4\text{He}$, onde T é a temperatura.

As possibilidades para C são:

$$C(q, q_{QG}, T) \rightarrow \begin{cases} C(1, 1, T) \equiv C_{BG} & \text{estatística de Boltzmann-Gibbs,} \\ C(1, q_{QG}, T) \equiv C_{QG} & \text{grupos quânticos,} \\ C(q, 1, T) \equiv C_T & \text{estatística de Tsallis.} \end{cases} \quad (3.21)$$

Nesta seção seguiremos a seguinte ordem: primeiro calculamos o calor específico C_{BG} com a estatística de Boltzmann-Gibbs, considerando uma relação anômala para a dispersão de fônons. Depois, obtemos o calor específico C_T na aproximação de pequeno desvio do modelo padrão. Finalmente, comparamos nosso resultado ao do modelo bosônico- q_{QG} C_{QG} e aos dados experimentais C_E [56].

3.2.1 Calor Específico do ${}^4\text{He}$ Líquido: Teoria Extensiva

Tomemos o Hamiltoniano \mathcal{H} para um gás de fônons que não interagem, numa caixa de lado ℓ em D dimensões, dado por

$$\mathcal{H} = \hbar \sum_{i=1}^N \omega_i \left(\mathcal{N} + \frac{1}{2} \right), \quad (3.22)$$

onde \mathcal{N} é o operador de número, ω_i é a frequência do oscilador e $\hbar = h/2\pi$ (h é a constante de Planck). A função de partição pode ser achada pelos métodos usuais (por exemplo, veja ref. [1]) e a energia livre toma a forma

$$F^{\text{Fônons}} = \frac{1}{2} \hbar \sum_{i=1}^N \omega_i + k_B T \sum_{i=1}^N \log(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}). \quad (3.23)$$

Dado que há um número finito de partículas, haverá um limite superior para o número possível de modos de vibração no sistema de partículas;

$$N = \left(\frac{\ell}{2\pi} \right)^D \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)} k_c^D, \quad (3.24)$$

onde k_c é o modo k máximo. Consideremos o ${}^4\text{He}$ líquido como um meio contínuo e a relação de dispersão anômala $\omega = c_o k(1 - \alpha k^2)$ para os fônons, onde c_o é a velocidade do som, e $\alpha < 0$ como foi determinado experimentalmente para $T < 1\text{K}$ [56, 82] e obtido teoricamente [55]. Para um grande número de partículas N , podemos substituir todas as somas por integrais; então, a Eq.(3.23) pode ser escrita como

$$F^{\text{Fônons}} = F_o + N k_B T \log \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}(1 - \alpha k_c^2)} \right) - \frac{N k_B}{\theta^D} T^{D+1} \int_0^{\theta/T} dx x^D \frac{(1 - 3t^2 x^2)}{\exp(x(1 - t^2 x^2)) - 1}, \quad (3.25)$$

onde $\theta = \hbar c_o k_c / k_B$, $t = \sqrt{\alpha} k_c T / \theta$ e

$$F_o = \frac{1}{2} N k_B \theta \left(\frac{1}{D+1} - \frac{1}{D+3} \alpha k_c^2 \right).$$

É possível achar a energia interna $U^{\text{Fônon}} = F^{\text{Fônon}} - T\partial F^{\text{Fônon}}/\partial T$; assim temos

$$U^{\text{Fônon}} = U_o + D \frac{Nk_B T^{D+1}}{\theta^D} \int_0^{\theta/T} dx x^D \frac{(1 - t^2 x^2)}{\exp(x(1 - t^2 x^2)) - 1}, \quad (3.26)$$

com $U_o = F_o$, e o calor específico a volume constante pode ser obtido de $C^{\text{Fônon}} = (\partial U^{\text{Fônon}}/\partial T)_V$.

Tomamos a relação de dispersão usual $\epsilon = \Delta + (p - p_o)^2/2\mu$ para a energia do gás de rótons, onde p_o é o valor do momento para a energia mínima e μ é a massa efetiva do rótons. Pelo método usual [85, pág.232] obtemos os valores estendidos a D dimensões da energia livre:

$$F^{\text{Róton}} = R^{(D)} \left(\frac{\Delta}{k_B} \right) \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^{3/2} \exp(-\Delta/k_B T), \quad (3.27)$$

onde

$$R^{(D)} = \left(\frac{\ell}{2\pi\hbar} \right)^D \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} p_o^{D-1} \sqrt{2\pi\mu\Delta} k_B.$$

A correspondente energia interna é dada por

$$U^{\text{Róton}} = R^{(D)} \left(\frac{\Delta}{k_B} \right) \left[\left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^{3/2} \right] \exp(-\Delta/k_B T) \quad (3.28)$$

e o calor específico pode ser escrito como

$$C^{\text{Róton}} = R^{(D)} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^{1/2} + \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^{1/2} + \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^{3/2} \right] \exp(-\Delta/k_B T). \quad (3.29)$$

Na aproximação de partículas independentes, temos que a energia livre do sistema é dada por $F_{BG} = F^{\text{Fônon}} + F^{\text{Róton}}$ (que em sua forma estendida é chamada equação fundamental do sistema), a energia interna é $U_{BG} = U^{\text{Fônon}} + U^{\text{Róton}}$ e o calor específico $C_{BG} = C^{\text{Fônon}} + C^{\text{Róton}}$.

3.2.2 Calor Específico do ^4He Líquido: Teoria não Extensiva

Dando continuidade, apresentamos o cálculo com a estatística de Tsallis. Segundo a Eq.(3.15), temos que a energia interna generalizada $U_q = \langle \mathcal{H} \rangle_q$ é dada assintoticamente por

$$U_q \approx Z_{BG}^{1-q} \left\{ 1 + (1-q)\beta \left[\frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle_{BG}}{\langle \mathcal{H} \rangle_{BG}} + \frac{\beta}{2} \left(\langle \mathcal{H}^2 \rangle_{BG} - \frac{\langle \mathcal{H}^3 \rangle_{BG}}{\langle \mathcal{H} \rangle_{BG}} \right) \right] \right\}. \quad (3.30)$$

Calculamos o calor específico generalizado $C_T = C_q = \partial U_q / \partial T$ e assintoticamente temos

$$C_T \approx \exp(-(1-q)F_{BG}/k_B T) \times \quad (3.31)$$

$$\left[C_{BG} + \frac{1-q}{k_B} \left(2U_{BG} \frac{C_{BG}}{T} - C_{BG}^2 - U_{BG} \frac{\partial C_{BG}}{\partial T} - k_B T \frac{\partial C_{BG}}{\partial T} - \frac{1}{2} k_B T^2 \frac{\partial^2 C_{BG}}{\partial T^2} \right) \right].$$

Na Figura 3.2, mostra-se a curva dos dados experimentais do calor específico (círculos) e sua forma generalizada de acordo com a Eq.(3.31) (linha sólida) e, como podemos ver, o resultado é muito bom. Os valores de (3.31) foram tomados com $D = 3$, $N_A(1-q) \approx 10^{-2}$, (N_A é o número de Avogadro) e com os dados da amostra 6 das medidas de Greywall [56], isto é, $\ell^3 = 27.579 \text{ cm}^3$ o volume molar, $\Delta/k_B = 8.72K$, $R^{(3)} = 6.19 \times 10^4$ e $c_o = 237m/s$.

Não estamos considerando um modelo microscópico para as excitações em ^4He , somente aplicando métodos estatísticos. Porém, se compararmos cuidadosamente os nossos resultados, os da estatística de Boltzmann-Gibbs e os dos grupos quânticos com os dados experimentais, encontramos resultados muito interessantes. Na Figura 3.3 mostra-se a diferença relativa de cada expressão conhecida aos valores da C_E medida por Greywall. Notamos que para $T \rightarrow 0$ temos $C_T > C_E$, mas quando T cresce, há uma temperatura na qual C_T é igual a C_E ; para temperaturas mais elevadas do que esse valor, $C_T < C_E$.

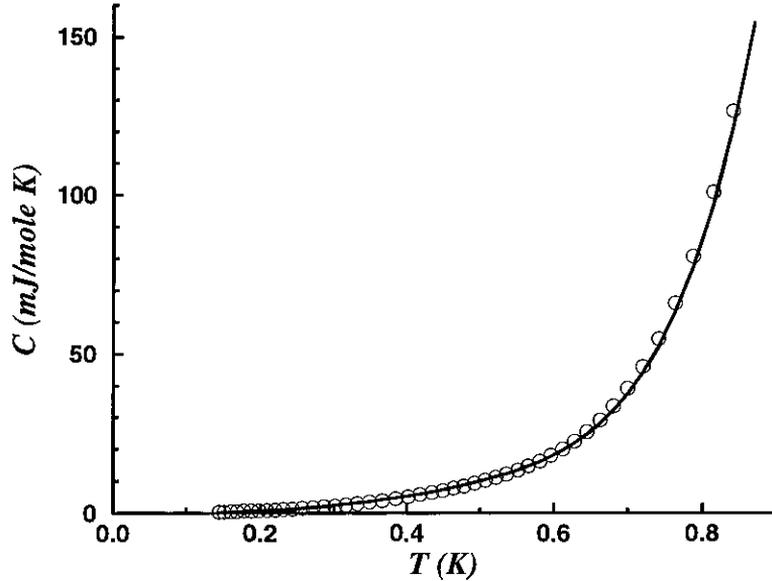


Figura 3.2: *Curvas experimental (círculos; $C \equiv C_E$) e teórica segundo a presente aproximação (linha sólida; $C \equiv C_T$) para o calor específico do ^4He . Os valores experimentais correspondem à amostra 6 das medidas de Greywall [56]. Os valores teóricos foram calculados da Eq.(3.31).*

Escolhemos a amostra 6 da ref. [56] para poder comparar os nossos resultados com aqueles da ref. [55]. Também podemos observar que para pequenos valores de T , i.e., quando as partículas interagem levemente, a estatística de Boltzmann-Gibbs é melhor, mas quando T aumenta, as interações chegam a ser importantes e, conseqüentemente, C_{BG} difere mais de C_E , enquanto C_T e C_{QG} são mais próximas aos valores experimentais.

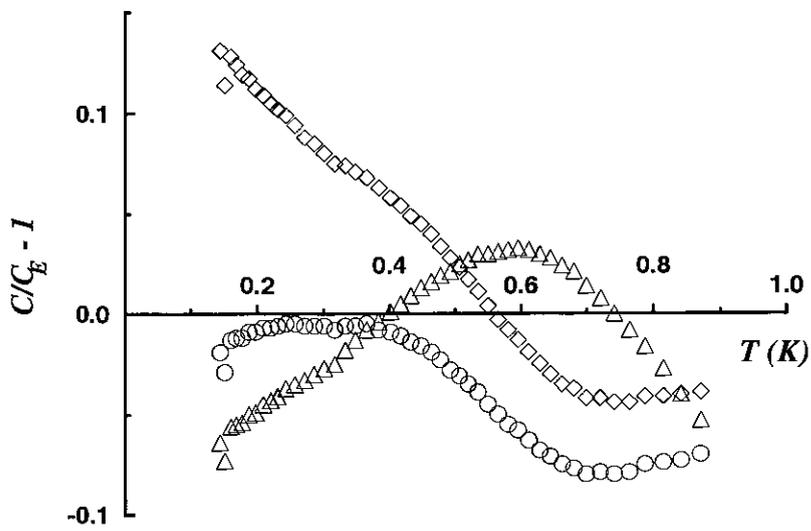


Figura 3.3: Diferença relativa entre os dados experimentais C_E (amostra 6 das medidas de Greywall) e as diferentes teorias: estatística de Boltzmann-Gibbs (círculos; $C \equiv C_{BG}$), Tsallis (diamantes; $C \equiv C_T$), e grupos quânticos (triângulos; $C \equiv C_{QG}$).

Capítulo 4

Potencial tipo Lennard-Jones ($12, \alpha$)

Este capítulo é dedicado a estudar resultados numéricos de simulações de dinâmica molecular de sistemas de partículas que interagem com potencial tipo Lennard-Jones [97].

Em geral, as simulações computacionais são importantes principalmente por dois motivos

1. Para testar aproximações teóricas.
2. Para prever algum fenômeno novo.

Não é o objetivo deste capítulo simular um material particular, senão estudar um modelo simplificado que contenha certos fenômenos essenciais de sistemas de muitos corpos que gostaríamos de entender.

Um grande número de trabalhos tem desenvolvido algoritmos, técnicas e procedimentos válidos em sistemas onde as interações são de curto alcance.

A inclusão de interações de longo alcance modificam a física de qualquer sistema onde

se apresentem. Por exemplo, *um* elétron num campo magnético uniforme constitui um problema simples de resolver e as suas soluções exatas clássica [86] e quântica [87] são bem conhecidas. Porém, a presença de mais uma partícula carregada modifica drasticamente a mecânica do sistema. A interação chamada Coulombiana é dada por $V(r) \propto \pm r^{-1}$, onde r é a distância entre as partículas. O problema clássico de *duas* partículas carregadas em um campo magnético uniforme discute-se em [88] e o caso quântico em [89, 90]. Consequentemente, a mecânica estatística de um sistema de N partículas é modificada consideravelmente devido à presença de interações de longo alcance; o limite termodinâmico usual pode não ser obtido. Contudo, sob algumas circunstâncias, efeitos de blindagem tornam possível conseguir o limite termodinâmico nos sistemas Coulombianos. Este não é o caso de outros sistemas; por exemplo, os gravitacionais.

O problema de sistemas com interações de longo alcance tem preocupado por longo tempo a muitos teóricos. Podemos citar, mais uma vez, Landsberg [12]. Ele escreveu: “A presença de forças de longo alcance produz emendas importantes à termodinâmica, algumas das quais ainda não foram plenamente estudadas”. Também B. J. Hiley [91] em 1961 já ressaltava este problema. Ele escreveu: “Consideremos as somas,

$$\phi_i = \sum_j \frac{1}{r_{ij}^{D+\delta}} S_j$$

[onde S_j toma os valores ± 1 e D é a dimensão]. Com $\delta < 0$ esta soma diverge e, como consequência, as propriedades de um modelo, usando esta classe de potencial, serão não termodinâmicas ¹. Deste modo, não discutiremos mais esses modelos. No caso $\delta > 0$

¹Nota: “não termodinâmicas” neste texto deve ser certamente entendido como “termodinamicamente não extensivas”

as somas são absolutamente convergentes. Numa rede grande com um grande número de sítios o valor de ϕ_i será independente de r_i e da forma do contorno da rede. Porém, se o potencial for do tipo $\delta = 0$, as somas ϕ_i podem ser condicionalmente convergentes ou, no pior dos casos, divergentes. Aqui, ainda em grandes redes, ϕ_i dependerá da posição r_i e da forma da amostra”.

Trabalhos recentes têm apresentado uma discussão deste problema [92, 93, 94, 95, 96]. Neste capítulo vamos discutir uma conjectura proposta por Tsallis que permite restabelecer convergência em sistemas com interações de alcance arbitrário.

Neste capítulo, vamos considerar um modelo para sistemas de partículas que interagem com um potencial de Lennard-Jones modificado, que considere interações de longo alcance. Especificamente, vamos fazer um estudo numérico do comportamento crítico desta classe de fluidos [97]. Na seção 4.1 vamos definir o potencial tipo Lennard-Jones com que vamos trabalhar e as unidades das quantidades termodinâmicas que vamos usar, e vamos estabelecer as considerações básicas com que as simulações serão executadas. Na seção 4.2, vamos discutir e estender alguns métodos conhecidos e desenvolvidos para estudar o sistema padrão de Lennard-Jones para serem aplicados a sistemas de alcance moderado. Além disso, vamos discutir algumas propriedades destes sistemas no ponto crítico e finalmente, na seção 4.3, vamos estender a discussão a sistemas com interações de longo alcance.

4.1 Considerações Gerais.

4.1.1 Definição do Potencial

O potencial de Lennard-Jones é um potencial efetivo porque descreve a interação de duas partículas sem carga (*e.g.*, moléculas ou átomos). Uma partícula em um líquido está em movimento constantemente, sofrendo colisões com outras. Quando duas partículas interagem a nuvem de elétrons se distorce o que induz um momento dipolar. Mesmo que seja por um curto tempo, as partículas com dipolos se atraem mutuamente.

A fim de conhecer o comportamento mais geral de sistemas com interações inter-partículas de alcance arbitrário, consideremos um modelo para sistemas, D -dimensional, de N partículas que interagem com um potencial de Lennard-Jones (12, α) estendido dado por

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - C_\alpha \left(\frac{\sigma}{r} \right)^\alpha \right], \quad (4.1)$$

onde C_α é um parâmetro definido por

$$C_\alpha = \frac{1}{4} \frac{(48/\alpha)^{\alpha/12}}{(1 - \alpha/12)^{1-\alpha/12}}. \quad (4.2)$$

Deste modo, a profundidade do poço de potencial é ϵ em todos os casos ($\forall \alpha$). Na Figura 4.1(a), mostra-se o potencial de interação como função da distância r entre as partículas para valores típicos do parâmetro α . Na Figura 4.1(b), mostra-se a curva de C_α como função de α .

Ainda, definamos a função $w(r)$ do virial inter-molecular como segue

$$w(r) = -r \frac{dv(r)}{dr} = 4\epsilon \left[12 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \alpha C_\alpha \left(\frac{\sigma}{r} \right)^\alpha \right]. \quad (4.3)$$

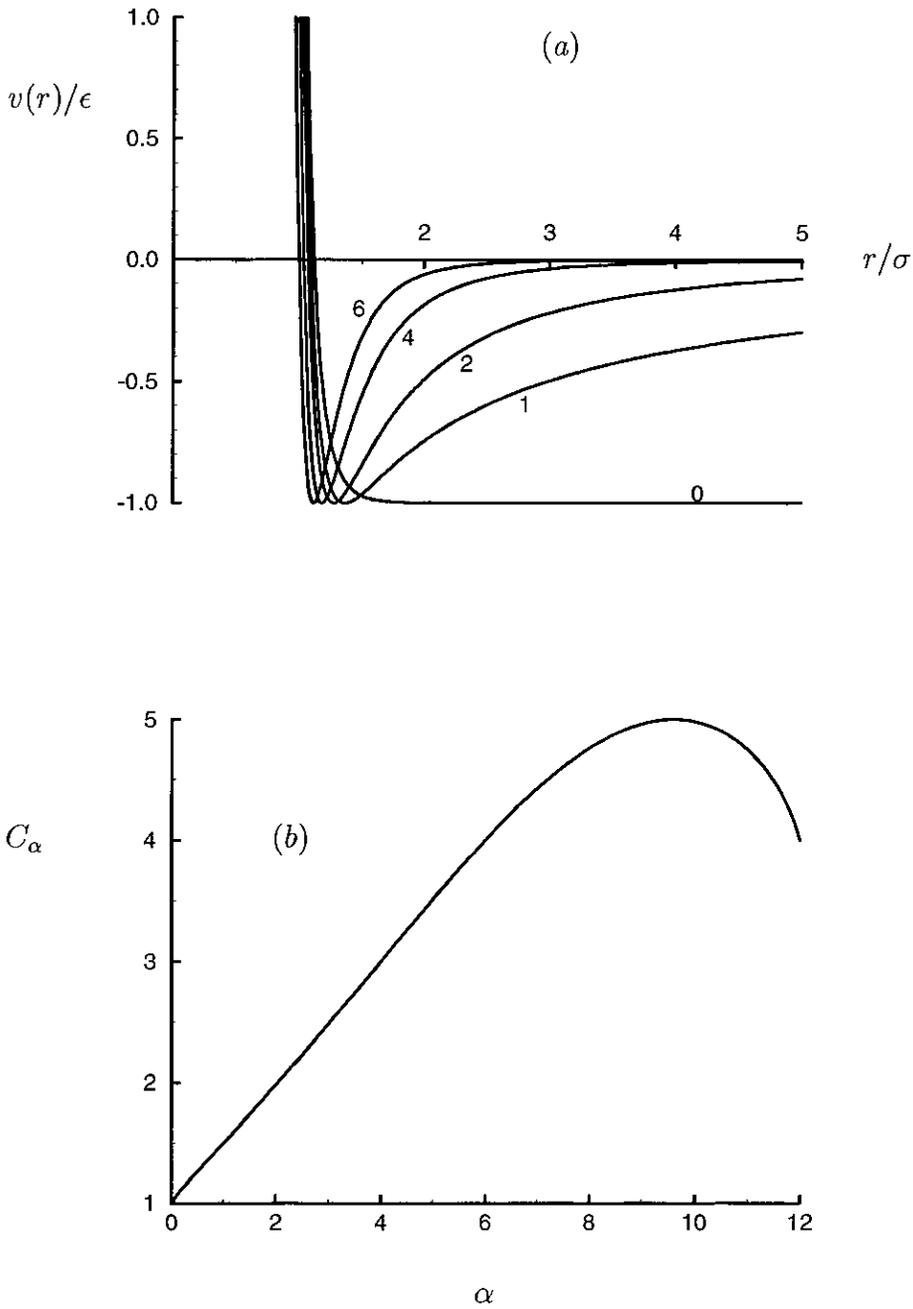


Figura 4.1: Potencial $v(r)/\epsilon$ de Lennard-Jones $(12, \alpha)$ como função de r . Os valores $\alpha = 0, 1, 2, 4, 6$ são exibidas em (a). A curva do parâmetro C_α como função de α é mostrada em (b).

O parâmetro α caracteriza o alcance das interações ($0 \leq \alpha \leq 12$). Quando α é grande, notamos que as interações relevantes sobre uma molécula são devidas aos vizinhos mais próximos. Porém, quando α é pequeno, as contribuições dos vizinhos mais distantes também são importantes. A escolha $\alpha = 6$ corresponde às interações de Lennard-Jones padrão para $D = 3$, e normalmente pode ser considerada como a representação qualitativamente correta das interações em um sistema atômico. A escolha $\alpha = 0$ é basicamente a aproximação de campo médio, onde as interações, de longo alcance, independem da distância. Verifica-se que α caracteriza o alcance das interações microscópicas e, por motivos que em breve se tornarão claros, a literatura recentemente refere-se a interações de curto alcance quando $\alpha > D$, interações marginais quando $\alpha = D$ e interações de longo alcance quando $0 \leq \alpha < D$.

4.1.2 Unidades Reduzidas

Quando os sistemas são constituídos somente de um tipo de moléculas, é conveniente usar a massa das moléculas como unidade fundamental, *i.e.*, $m_i = m = 1$; como consequência temos que os momenta das partículas \vec{p}_i e as velocidades \vec{v}_i são numericamente idênticas, acontecendo o mesmo para as forças \vec{F}_i e as acelerações \vec{a}_i .

No que segue, as quantidades serão especificadas em unidades reduzidas, em termos dos parâmetros de Lennard-Jones, σ e ϵ , e da dimensão espacial do sistema, D .

$$\begin{array}{lll} \rho \rightarrow & \rho\sigma^D & \text{densidade} \\ T \rightarrow & k_B T/\epsilon & \text{temperatura} \end{array}$$

$p \rightarrow$	$\sigma^D p / \epsilon$	pressão
$U \rightarrow$	U / ϵ	energia
$t \rightarrow$	$\sqrt{\epsilon / m} t / \sigma$	tempo
$F \rightarrow$	$\sigma F / \epsilon$	força,

onde k_B é a constante de Boltzmann.

4.1.3 Condições de Contorno Periódicas

Para obter informações sobre as propriedades dinâmicas do sistema que resultam do comportamento do seu tamanho, foram aplicadas condições de contorno periódicas e as interações foram truncadas por uma distância de corte igual à metade do comprimento do lado da caixa. Quando simulamos um sistema com um número finito de partículas, e não estamos interessados em levar em conta os efeitos de superfície, deveríamos trabalhar com um sistema extremamente grande para garantir que a influência das bordas pode ser desprezada em relação aos efeitos de volume. Efeitos de superfície podem ser ignorados se usarmos condições de contorno periódicas. Nas condições de contorno periódicas, o bloco da simulação é repetido através do espaço, para formar uma rede infinita. No curso da simulação, quando uma molécula se move, sua imagem periódica se move exatamente da mesma forma em cada um dos blocos vizinhos. Assim, não há paredes, e o sistema não tem superfície. A densidade do sistema é a mesma que a do bloco central. Não precisamos guardar as coordenadas de todas as imagens da simulação (seria um número infinito), só as das moléculas do bloco central. Quando uma molécula deixa o bloco nos limites, outra

entrará justo pela face oposta (em duas dimensões, um toro representa perfeitamente a topologia do sistema, mas não a geometria; em três dimensões, uma analogia similar poderia ser dada, porém, é bem mais difícil de imaginar). Assim sendo, condições de contorno periódicas aplicadas a simulações de sistemas de poucas partículas dão uma melhor imagem dos sistemas de muitas partículas, mas não o suficiente quando o alcance das interações começa a crescer. Este será um dos problemas que discutiremos aqui.

4.1.4 Procedimento Numérico Geral

As equações de movimento foram resolvidas usando o algoritmo de Verlet [98, Cap.3]. O intervalo de tempo Δt não pode ser muito grande, porque o algoritmo usado e que resolve as equações de movimento poderia produzir colisão entre moléculas em passos sucessivos, levando a grandes falhas numéricas que parariam a execução do programa. Em nossas simulações em três (duas) dimensões $\Delta t \approx 10^{-3}$ (10^{-2}). Em geral, o algoritmo de Verlet calcula os valores das forças aplicadas sobre (e as acelerações \vec{a} de) cada uma das partículas num tempo t e determina as posições \vec{r} de acordo com a seguinte expansão de Taylor

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v} + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \vec{a}(t) + \dots \quad (4.4)$$

onde \vec{v} é a correspondente velocidade da partícula. Em três dimensões, executamos as simulações aplicando também o algoritmo de Gear [98, pag.340]. O algoritmo de Gear corrige as posições das partículas considerando derivadas de maior ordem na expansão (4.4).

A temperatura T e a pressão p do sistema podem ser calculadas usando o teorema do

virial. Assim, de nossas simulações elas podem ser obtidas por expressões dadas por

$$T = 2U_k/DN \quad \text{temperatura,} \quad (4.5)$$

$$p = \rho T + W/N \quad \text{pressão,} \quad (4.6)$$

onde U_k é a energia cinética reduzida do sistema. W é dada por

$$W = -\frac{1}{D} \sum_i \sum_{j>i} w(r_{ij}), \quad (4.7)$$

onde $w(r)$ é a função do virial definida pela Eq. (4.3).

O equilíbrio supõe-se alcançado quando a pressão, energia total e energia potencial do sistema atingem um valor estável. Na maioria dos casos aqui estudados, as simulações aconteceram durante 4×10^4 passos, o sistema relaxou em 2×10^4 passos e a média das quantidades foram tomadas nos 2×10^4 passos seguintes. Nas simulações com poucas partículas (*e.g.*, $N < 150$) se fez necessário executar várias amostras com diferentes condições iniciais e calcular a média dos resultados obtidos para a pressão, energia total e energia potencial.

Finalmente, vamos considerar um acoplamento do sistema com um banho térmico externo à temperatura T_o [99]. De acordo com este método, as velocidades foram escaladas a cada passo da simulação, pelo fator

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_o}{T} - 1 \right)} \quad (4.8)$$

onde T é a temperatura reduzida do sistema (dada pela Eq. (4.5)) e τ_T é uma constante de tempo. O método leva o sistema a atingir a temperatura T_o numa fração que depende de τ_T . Aqui tomamos $\Delta t/\tau_T \approx 10^{-1}$

4.2 Interações de Curto Alcance

Métodos teóricos e de simulações computacionais tem sido aplicados ao estudo de interessantes sistemas como o fluido de Lennard-Jones ($\alpha = 6$) [100].

4.2.1 Correções por Corte no Potencial

Freqüentemente, em simulações computacionais de sistemas de N partículas que interagem com um potencial par e simetria esférica usa-se uma distância r_c de corte. Então, é útil corrigir os resultados das simulações para compensar a perda pelo corte do potencial.

Segundo Allen and Tildesley [98, Eqs.(2.96) e (2.97)], obtemos em D dimensões para a energia interna reduzida

$$U_{\text{Total}} \approx U_N + \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} N \rho \int_{r_c}^{\infty} dr r^{D-1} v(r) g(r), \quad (4.9)$$

e para a pressão reduzida

$$p_{\text{Total}} \approx p_N + \frac{1}{D} \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \rho^2 \int_{r_c}^{\infty} dr r^{D-1} w(r) g(r) \quad (4.10)$$

onde a função $g(r)$ caracteriza os fluidos monoatômicos e dá a probabilidade de achar um par de átomos separados por uma distância r , relativa à probabilidade esperada para uma distribuição completamente aleatória da mesma densidade. Se r_c for suficientemente grande, no sentido de que as interações a distancias $r > r_c$ forem pequenas, frequentemente supõe-se $g(r) \approx 1$ para estimar energias e pressão. $v(r) \rightarrow v(r)/\epsilon$ é o potencial reduzido e $w(r) \rightarrow w(r)/\epsilon$ a função do virial reduzida. Também, temos chamado U_{Total} e p_{Total} aos valores totais de energia e pressão para um fluido com o potencial total, e U_N, p_N os

valores obtidos diretamente da simulação do sistema com N partículas usando o potencial com corte.

As correções dadas pelo segundo termo do lado direito das Eqs.(4.9) e (4.10), com o potencial de Lennard-Jones (Eq.(4.1)), quando $\alpha > D$, são dadas por

$$U_{CC} = \frac{4\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} N\rho \left(\frac{1}{12-D} r_c^{-12+D} - \frac{1}{\alpha-D} C_\alpha r_c^{-\alpha+D} \right) \quad (4.11)$$

para a energia interna, e

$$p_{CC} = \frac{4}{D} \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \rho^2 \left(\frac{12}{12-D} r_c^{-12+D} - \frac{\alpha C_\alpha}{\alpha-D} r_c^{-\alpha+D} \right) \quad (4.12)$$

para a pressão, onde CC refere-se a correção por corte (long-range corrections). Notemos que foi possível calcular as integrais antes referidas devido à natureza de curto alcance das interações. Como veremos em seções subsequentes, se $\alpha < D$ as interações são de longo alcance, nesse caso as integrais divergem, assim a presente discussão não é válida.

As correções dadas em (4.11) e (4.12) podem ser aplicadas aos resultados depois que uma simulação tenha rodado. Este método pode ser usado sempre que os valores U_{CC} e p_{CC} sejam bem menores que os valores U_N e p_N obtidos diretamente das simulações ($U_{CC}/U_N, p_{CC}/p_N$) $\ll 1$, podendo assim se estimar o número de partículas necessárias para que a simulação forneça valores próximos aos do limite termodinâmico. Isto pode impor uma grande limitação quanto ao tamanho da amostra quando o alcance das interações cresce.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 mostram-se o tamanho mínimo das amostras para que as correções segundo (4.12) em relação aos resultados numéricos das simulações (p_{CC}/p_N) seja menor

do que 10^{-2} . Veja o caso em duas dimensões ($D = 2$) na tabela 4.1 e em três dimensões ($D = 3$) na tabela 4.2.

Tabela 4.1: *Tamanho mínimo de sistemas em dois dimensões requerendo $p_{cc}/p_N < 10^{-2}$ para diferentes valores de α*

α	$\rho = 0.2$	$\rho = 0.3$
6	$N > 20$	$N > 100$
4	$N > 60$	$N > 5000$
3	$N > 10^6$	$N > 10^8$
2.5	$N > 10^{13}$	$N > 2 \times 10^{15}$

Tabela 4.2: *Tamanho mínimo de sistemas em três dimensões requerendo $p_{cc}/p_N < 10^{-2}$*

α	$\rho = 0.2$	$\rho = 0.3$
6	$N > 100$	$N > 500$
5	$N > 1000$	$N > 5000$
4	$N > 16 \times 10^5$	$N > 28 \times 10^6$

Quanto mais perto ao valor marginal de $\alpha (= D$; onde se espera divergência dos resultados) e quanto maior o valor da densidade ρ , maior deverá ser o valor de N . Para valores pequenos da densidade, o limite termodinâmico é alcançado rapidamente, mas para os valores de ρ de maior interesse térmico, o limite termodinâmico chega a ser numericamente

inacessível para $\alpha < 6$ em três dimensões e $\alpha < 4$ em duas dimensões.

4.2.2 Método dos Múltiplos Intervalos de Tempo

Para sistemas de moléculas governadas por potenciais, mesmo de curto ou moderado alcance, tal como Lennard-Jones $(12, \alpha > D)$, 95% do tempo usado nas simulações é gasto examinando-se as $N(N - 1)/2$ duplas de partículas interagentes. Visando otimizar este grave problema, devido à grande quantidade de simulações que precisamos executar, vamos estender para valores de $\alpha > D$, o método dos múltiplos intervalos de tempo [101]. Este método foi formulado originalmente para simulações de dinâmica molecular de sistemas de Lennard-Jones ($\alpha = 6$). O método aplica-se a sistemas com $N > 100$ partículas e permite reduzir o tempo das simulações em 4 ou 5 vezes. Nas presentes simulações, ele será usado para estimar valores de temperatura e curvas do diagrama de fases para $\alpha \leq 2D$ e depois, a partir desses valores, fazer um cálculo mais preciso com o programa não otimizado.

A força instantânea sobre uma molécula i é o vetor

$$\vec{F} = \sum_{j \neq i} - \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right)_{r_{ij} \leq r_c}. \quad (4.13)$$

Aqui, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, onde \vec{r}_i é o vetor de posição da molécula i e $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$. A soma é sobre todos os vizinhos j numa esfera de rádio r_c centrada em i . A esfera centrada em i pode ser dividida em duas por uma outra esfera de rádio r_α , sendo $r_\alpha < r_c$, também centrada em i . Assim, a força dada pela Eq.(4.13) pode ser separada em forças próximas

\vec{F}_p e distantes \vec{F}_d , produzidas por esse conjunto de vizinhos.

$$\vec{F} = \vec{F}_p + \vec{F}_d = \sum_{j \neq i} - \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right)_{r_{ij} \leq r_\alpha} + \sum_{j \neq i} - \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right)_{r_\alpha < r_{ij} \leq r_c}. \quad (4.14)$$

As forças próximas são as forças produzidas pelos vizinhos mais próximos e as forças distantes são as forças produzidas pelos vizinhos mais distantes. O movimento da molécula é dominado pela variação rápida das forças próximas. Vemos que em média $|\vec{F}_p| > |\vec{F}_d|$.

Para $\alpha = 6$ tomamos $r_{\alpha=6} \approx 1.5$, assim consideramos no cálculo de \vec{F}_p tão somente interação de primeiros vizinhos, mas quando o alcance das interações cresce, r_α deve crescer também porque essas interações começam a ser importantes e assim as interações de seguintes vizinhos deverão ser consideradas para o cálculo de \vec{F}_p . Mas, as forças distantes são menores, e variam bem mais lentamente com a distância e com o tempo. Nas presentes simulações, temos calculado essas componentes com $r_c = \ell/2$, onde ℓ é o lado da caixa, e r_α segundo a tabela 4.3

Tabela 4.3: Valor estimado de r_α para cada α

α	r_α
6	1.5
5	2.0
4	2.5
3	3.0

No método dos múltiplos intervalos de tempo, a força próxima é recalculada em cada passo da simulação, enquanto que usam-se intervalos de tempo de até dez vezes maiores

para calcular a evolução em relação ao tempo das forças distantes. Assim sendo, no tempo t_o as forças próximas e distantes serão calculadas a partir da Eq(4.14). Mas, a força distante é dada pela expansão de Taylor de ordem m , usando a informação disponível em t_o :

$$F_d(t_o + K\Delta) = F_d(t_o) + \frac{K\Delta t}{1!} F'_d(t_o) + \dots + \frac{(K\Delta t)^m}{m!} F_d(t_o) \quad (4.15)$$

onde $K = 1, 2, \dots, n - 1$. As correspondentes derivadas com relação ao tempo $F'_d(t_o)$, $F''_d(t_o), \dots$ são calculadas no Apêndice B.1. O contorno entre os vizinhos próximos e distantes é distorcido da sua forma original; porém, em $n + 1$ passos a lista de vizinhos próximos e distantes é recomposta e as forças próximas e distantes são calculadas de (4.14). As derivadas com relação ao tempo das forças distantes são recalculadas e aquele passo vem a ser o novo t_o . Desta forma, um intervalo de tempo Δt é usado para as forças próximas e $n\Delta t$ para as forças distantes. As contribuições para a energia interna configuracional e a função virial total w (necessária para calcular a pressão) em cada intervalo de tempo foram separadas também em contribuições próximas e distantes e calculadas de forma análoga aos cálculos das forças (veja Apêndice B.2).

4.2.3 Ponto Crítico em Fluidos de Lennard-Jones

A presente discussão de sistemas de fluidos concentrar-se-á na equação de estado, um funcional da forma $f(P, \rho, T) = 0$ que relaciona os parâmetros termodinâmicos – pressão, densidade e temperatura. A equação de estado define uma superfície em um espaço em três dimensões cujas coordenadas são P, ρ, T ; cada um dos pontos sobre a superfície

corresponde a um estado de equilíbrio do sistema. Com o objetivo de apresentar uma melhor visualização da superfície de estado, convem considerar uma projeção sobre o plano PT . Mostramos tal projeção na Figura 4.2, notamos três regiões separadas, que correspondem às três fases mais familiares da matéria - fase sólida, líquida e gasosa. As fases sólida e gasosa estão em equilíbrio sobre a *curva de sublimação*, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio sobre a *curva de fusão* e as fases líquida e gasosa estão em equilíbrio sobre a *curva de pressão de vapor*. Cada ponto sobre essas três curvas representa um estado de equilíbrio em que duas ou mais fases podem coexistir - e o *ponto triplo* representa um estado onde três fases coexistem em equilíbrio .

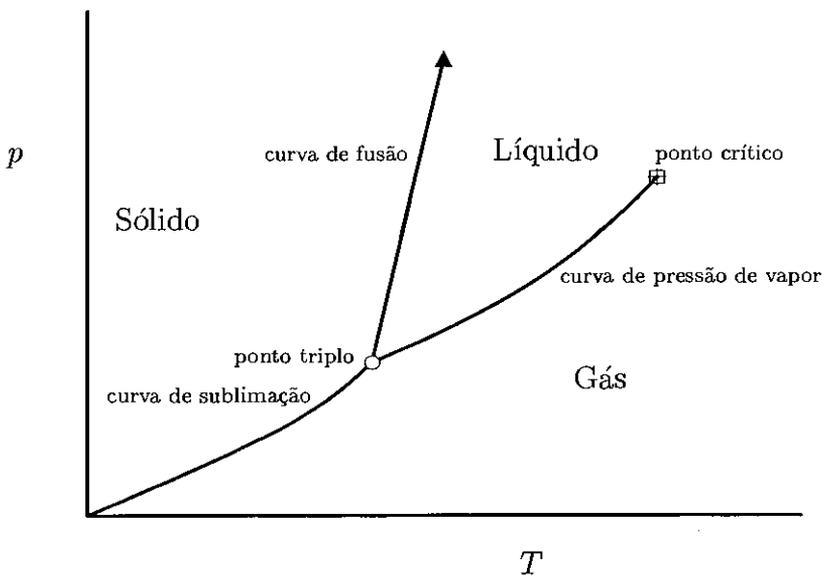


Figura 4.2: *Projeção da superfície PVT no plano PT.*

Notamos, porém, que a curva de pressão de vapor não se desloca indefinidamente como parece fazer a curva de fusão e sim acaba em um ponto; tal ponto se chama *ponto crítico* e suas correspondentes temperatura e pressão, *temperatura crítica* e *pressão crítica*. Quando existe ponto crítico, entre ambos os estados da matéria pode acontecer uma transição contínua, *i.e.*, não se produz decomposição em duas fases. Assim sendo, um ponto crítico pode existir unicamente para aquelas fases onde a diferença entre elas não possua um caráter fundamental (*e.g.*, um líquido e um gás têm a mesma simetria). Não é assim com as fases líquida e sólida (*e.g.*, um cristal) ou diferentes modificações cristalinas de um sistema, que diferem qualitativamente (*e.g.*, distinguem-se por sua simetria interna). É claro que qualquer propriedade de simetria na matéria aparece ou desaparece subitamente e não de modo contínuo. Em cada estado o corpo possuirá um tipo de simetria e, por conseguinte, sempre será possível determinar a qual fase pertence. Portanto, para tais diagramas não existirá ponto crítico.

No ponto crítico deve se cumprir [85, pag. 322]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0. \quad (4.16)$$

Também, afim de obter um estado estável, deve anular-se a segunda derivada

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0. \quad (4.17)$$

Estas condições podem ser satisfeitas tão somente no ponto crítico do sistema.

A seguir, diremos que os sistemas de Lennard-Jones ($\alpha = 6$) apresentam interessantes propriedades que têm ajudado a testar a validade das teorias para líquidos e investigar fenômenos tais como superfície líquido-vapor, fusão, nucleação, etc. Nosso principal inte-

resse está no ponto crítico da transição líquido-vapor e o principal objetivo é determinar a temperatura crítica desta transição de fase para sistema tipo Lennard-Jones (12, α).

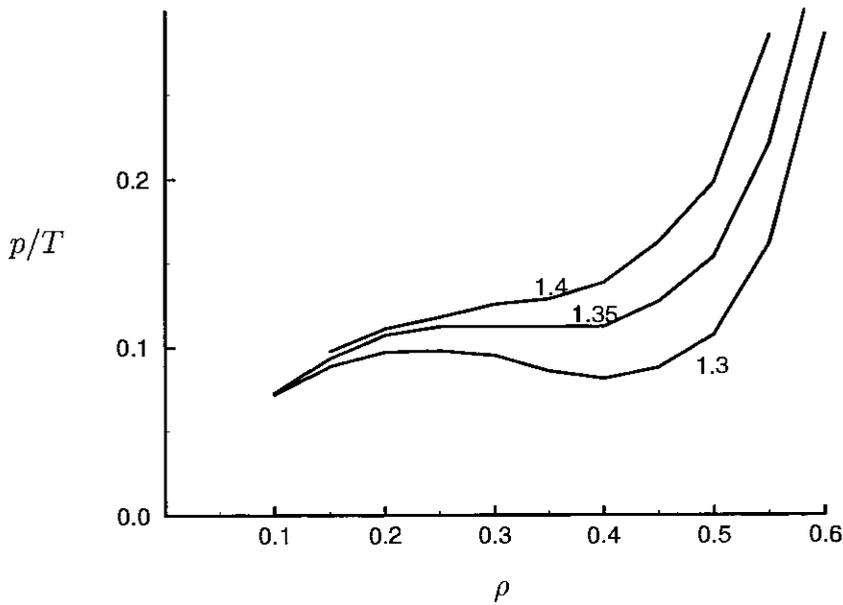
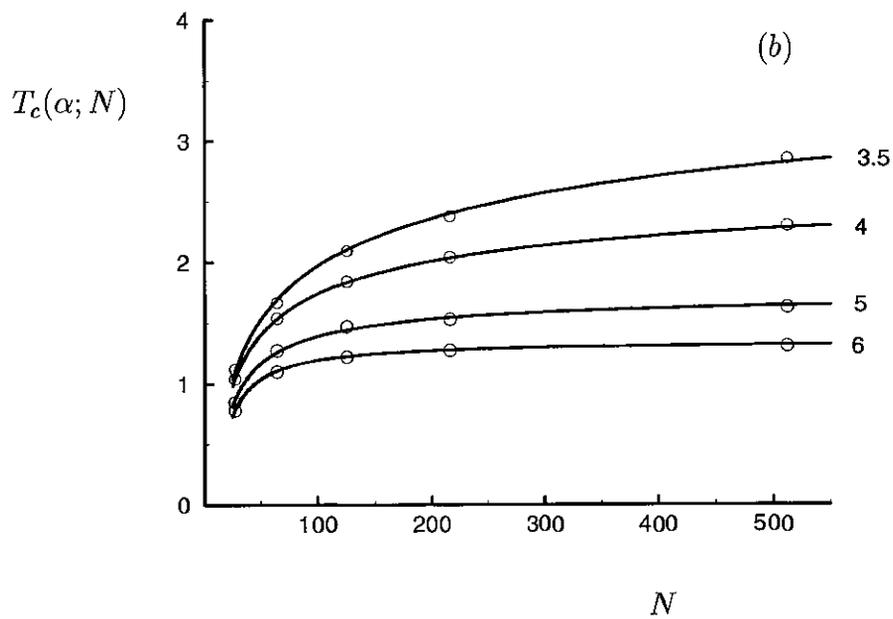
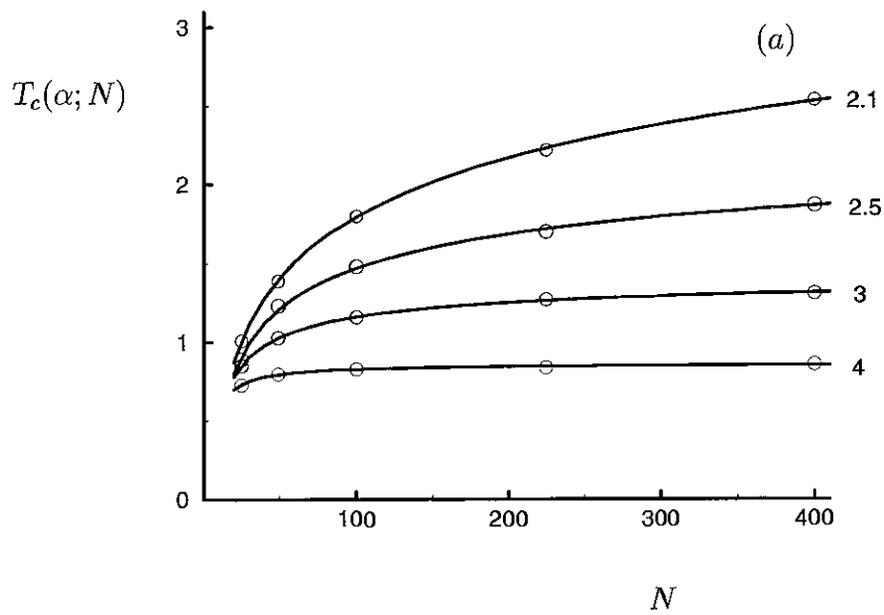


Figura 4.3: Curva típica de p/T em função da densidade ρ para um sistema Lennard-Jones usual $\alpha = 6$ e $D = 3$. As temperaturas correspondem à temperatura crítica $T_c = 1.35$, um valor $T = 1.3$ abaixo de T_c e outro $T = 1.4$ acima de T_c

Na Figura 4.3 mostramos curvas típicas do diagrama de fases de um fluido Lennard-Jones no plano $P\rho$. As curvas correspondem à temperatura crítica $T = T_c = 1.35$, temperatura $T = 1.3$ menor do que temperatura T_c e temperatura $T = 1.4$ maior do que temperatura T_c .

As simulações executadas consideraram sistemas com N partículas que interagem



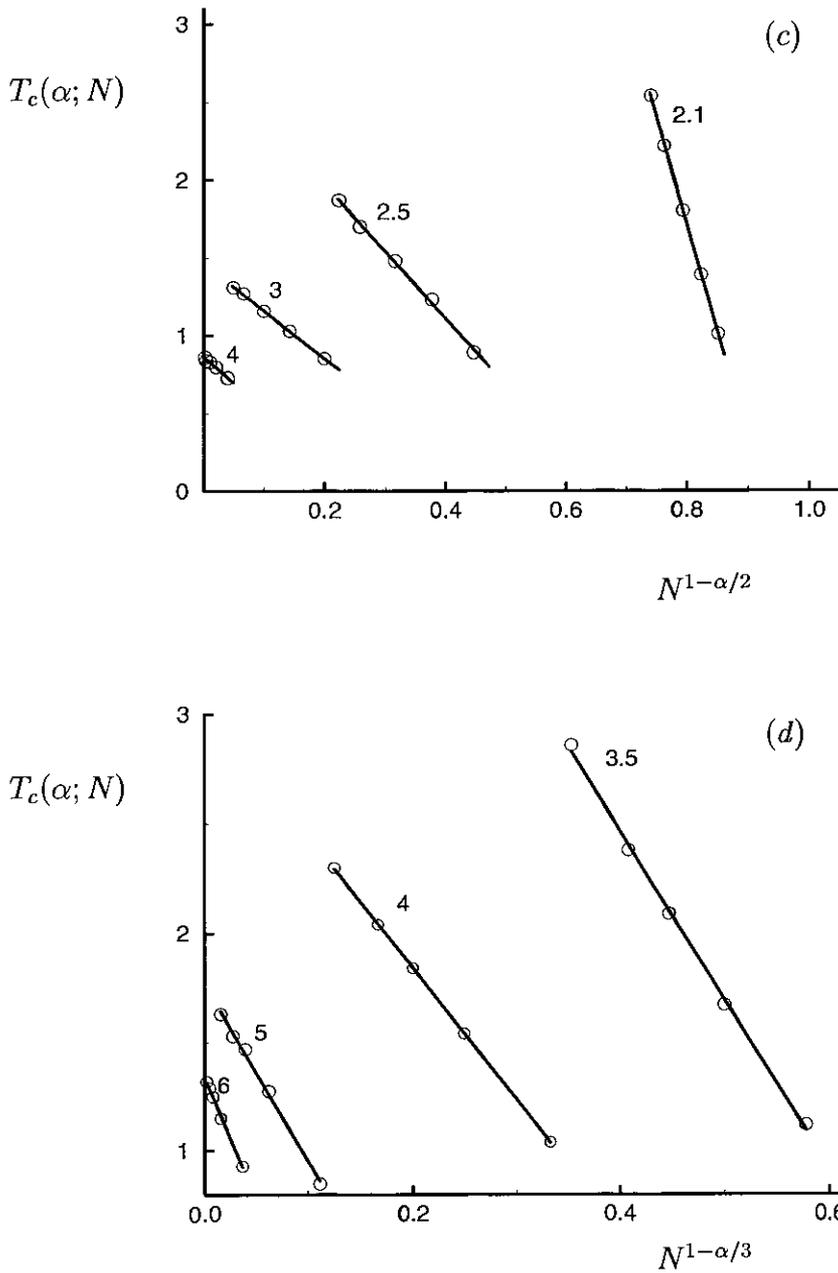


Figura 4.4: Temperatura crítica $T_c(\alpha; N)$ como função de N para sistemas em (a) duas dimensões e em (b) três dimensões. Diversos valores de α foram considerados. Mostra-se, $T_c(\alpha; N)$ vs (c) $N^{1-\alpha/2}$ em duas dimensões e (d) $N^{1-\alpha/3}$ em três dimensões. Em todos os casos, os resultados numéricos (círculos) ajustaram de acordo com a Eq. (4.18) (linha sólida).

com potencial tipo Lennard-Jones (12, α) definido por (4.1). A saber, os tamanhos simulados foram $N = 25, 49, 100, 225$ e 400 para sistemas de duas dimensões e $N = 27, 64, 125, 216$ e 512 para sistemas em três dimensões.

Na Figura 4.4, mostramos os dados numéricos para a temperatura crítica de sistemas em (a) duas dimensões e diversos valores de $\alpha (= 4, 3, \dots)$ e, em (b) três dimensões com valores de α dados por 6, 5, 4, 3.5.

Precisamos obter o limite termodinâmico, mas como foi discutido na seção 4.2.1, limitações computacionais nos impedem de observar o comportamento do sistema para $N \rightarrow \infty$. Porém, notamos que para valores de $\alpha > D$, a temperatura crítica tem uma tendência a saturar para N grande e – no ponto crítico – os valores para a temperatura crítica se ajustam por uma expressão simples dada por

$$T_c(\alpha; N) \approx T_c(\alpha) + a_\alpha N^{1-\alpha/D}, \quad (4.18)$$

onde $T_c(\alpha; N)$ é a temperatura crítica obtida diretamente das simulações dos sistemas de N partículas. Para garantir a convergência das curvas dos casos estudados, mostramos $T_c(\alpha; N)$ como função de $N^{1-\alpha/2}$ em duas dimensões na Figura 4.4(c) e $N^{1-\alpha/3}$ em três dimensões na Figura 4.4(d).

A função $T_c(\alpha) \equiv T_c(\alpha, \infty)$ que aparece no ajuste de curvas (veja Eq. (4.18)) representa o limite termodinâmico da temperatura crítica extrapolada por método numérico usual. As curvas dos valores estimados de $T_c(\alpha)$ e a sua inversa (*i.e.*, $1/T_c(\alpha)$) como função de α mostram-se na Figura 4.5; os círculos representam os valores extrapolados dos dados obtidos pelas simulações, e a curva da linha sólida é obtida da Eq. (4.19) de ajuste.

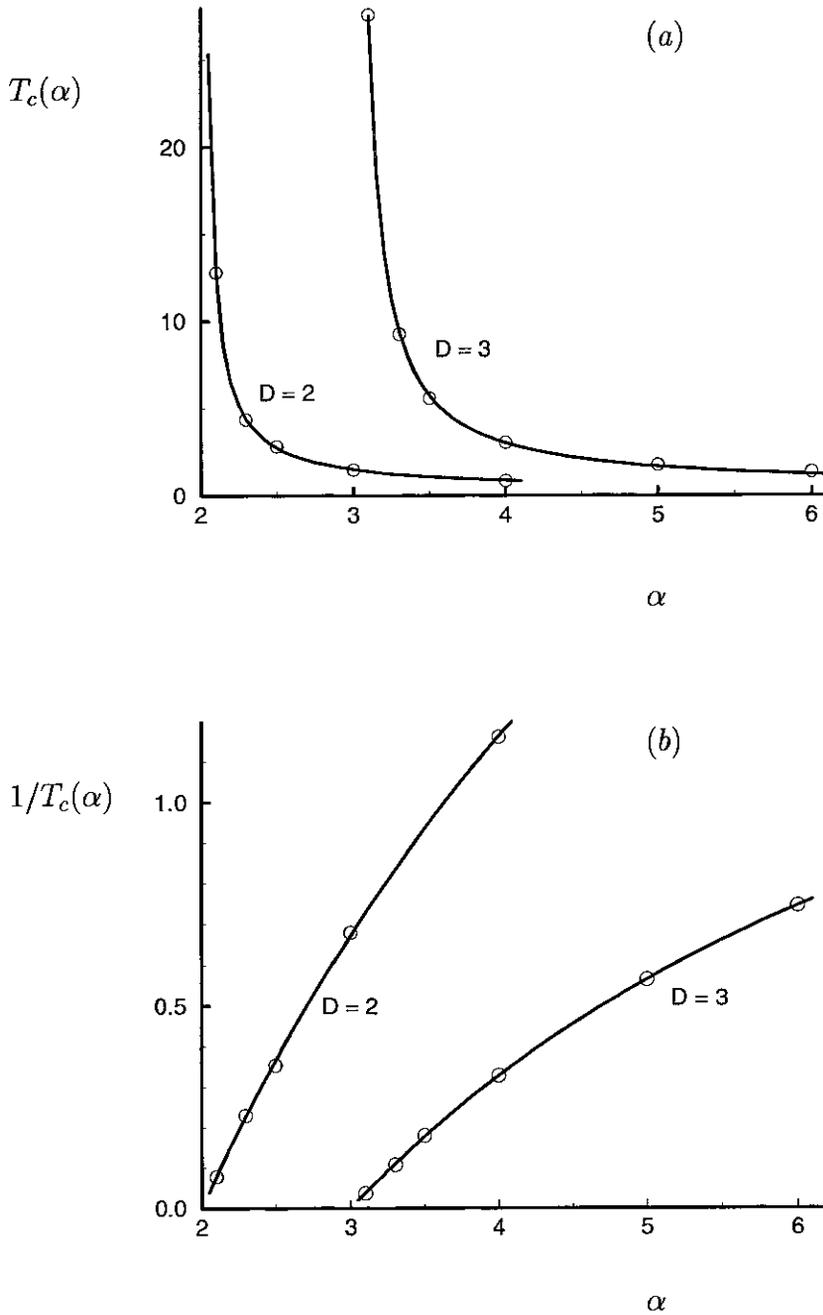


Figura 4.5: Valores de (a) $T_c(\alpha)$ e (b) $1/T_c(\alpha)$ versus α . Os círculos $T_c(\alpha)$ foram estimados numericamente por método de extrapolação. A linha sólida representa a curva de ajuste dada pela Eq. (4.19)

Assim, mesmo que não consigamos observar o limite termodinâmico diretamente, a forma da curva dos dados computacionais resultou ser simples e ajustou bem pela Eq. (4.18)

Outro fato que podemos observar, a temperatura crítica dos sistemas com interações tipo Lennard-Jones cresce rapidamente quando o valor do parâmetro α se aproxima de D . Estes pontos também podem ser ajustados por uma expressão simples dada por

$$T_c(\alpha) \approx \begin{cases} 0.23 - 0.63/(1 - \alpha/2) & \text{para } \alpha > D = 2, \\ 0.48 - 0.86/(1 - \alpha/3) & \text{para } \alpha > D = 3. \end{cases} \quad (4.19)$$

Assim, vemos da Figura 4.5 (a) e conseqüentemente da Eq. (4.19) que $T_c(\alpha)$ converge sempre que $\alpha > 3$; $T_c(\alpha)$ diverge para $\alpha \leq D$.

Além dos resultados anteriores, as nossas simulações computacionais sugerem que outras quantidades termodinâmicas do sistema, como a pressão, divergem com $1/(1 - \alpha/D)$. Porém, é interessante notar que se considerarmos o quociente entre a pressão e a temperatura, no ponto crítico, converge como $-1/N^{1/D}$. Isto é

$$\frac{P_c(\alpha; N)}{T_c(\alpha; N)} - \frac{P_c(\alpha)}{T_c(\alpha)} \propto -\frac{1}{N^{1/D}}. \quad (4.20)$$

Na Figura 4.6, mostramos a curva do quociente $P_c(\alpha; N)/T_c(\alpha; N)$ como função de $1/N^{1/D}$ para $D = 2, 3$. O caso em duas dimensões mostra-se na Figura 4.6(a) e o caso em três dimensões mostra-se na Figura 4.6(b).

Este é o comportamento geral que apresentam os sistemas com interações de moderado e curto alcance. Mesmo que as simulações não permitam alcançar o limite termodinâmico de forma óbvia (*i.e.*, os resultados numéricos das propriedades estudadas tenham o mesmo valor para diferentes valores de N), é possível ajustar funções simples com os resultados computacionais e extrapolar.

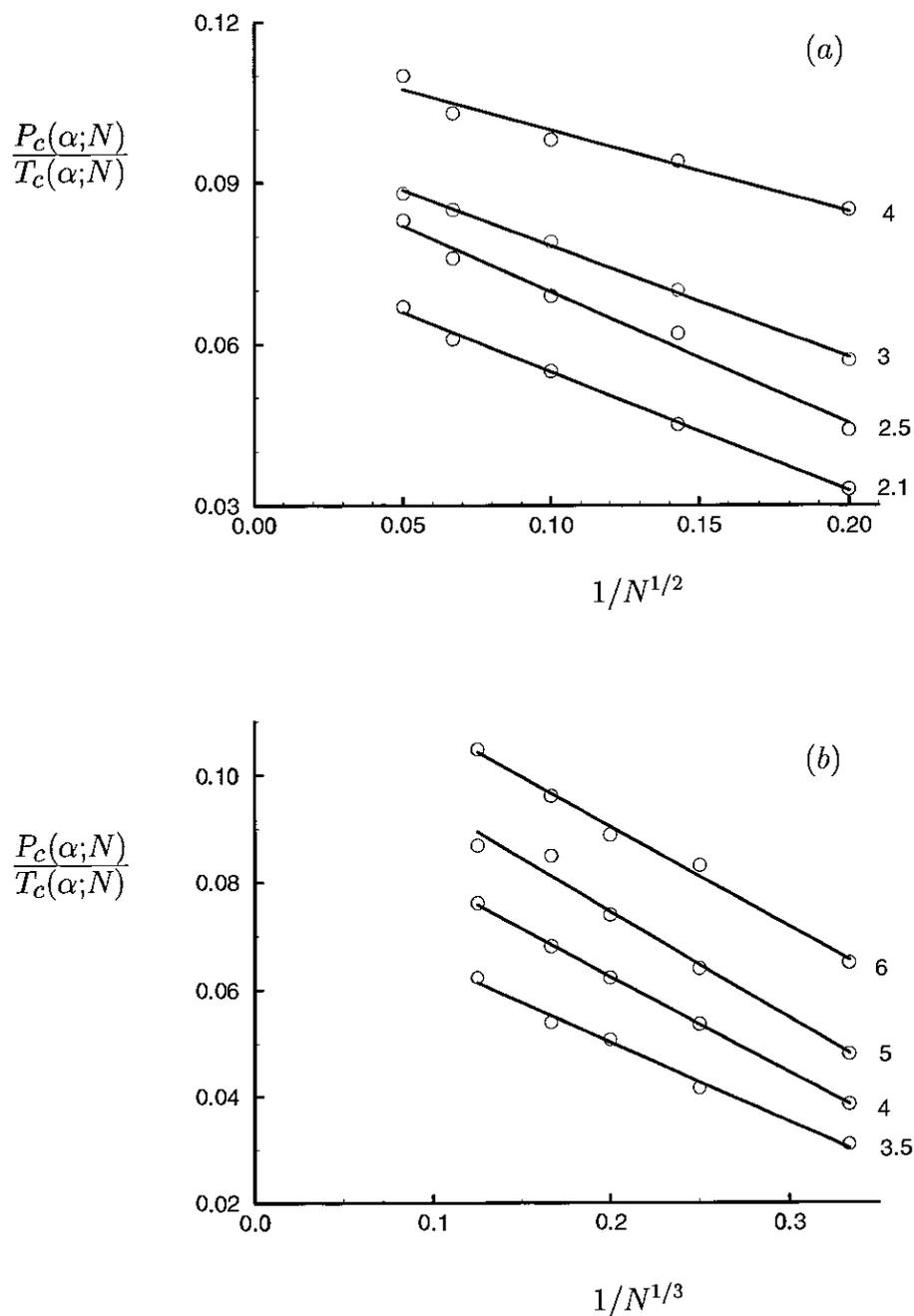


Figura 4.6: O quociente $P_c(\alpha; N)/T_c(\alpha; N)$ como função de $1/N^{1/D}$ e valores típicos de α . O caso em duas dimensões ($D = 2$) é mostrado em (a) e, três dimensões ($D = 3$) em (b).

4.3 Interações de Longo Alcance

Como frisamos na introdução desta tese, e novamente no começo deste capítulo, o comportamento de sistemas com interações de longo alcance é um problema que tem preocupado a muitos teóricos nos últimos anos. Em geral, modelos que usam interações que decaem vagarosamente no espaço têm sido classificados como não termodinâmicos, sendo assim, tem sido vagamente estudados.

A média da energia interna U por partícula no estado fundamental é calculada integrando-se sobre o volume total do sistema

$$\frac{U}{N} \propto \int_1^{N^{1/D}} dr \frac{r^{D-1}}{r^\alpha} = \frac{1}{D} \frac{N^{1-\alpha/D} - 1}{1 - \alpha/D}, \quad (4.21)$$

assim, vemos que para grandes sistemas a integral é proporcional a $N^{1-\alpha/D}$, logo podemos escrever

$$\frac{U}{N} \propto N^{1-\alpha/D}, \quad \text{se } \alpha < D \quad (4.22)$$

Desta forma, no limite termodinâmico (isto é para $N \rightarrow \infty$), observa-se facilmente que A/N não converge no intervalo $0 < \alpha \leq D$. Logo, definindo

$$N^* = \frac{N^{1-\alpha/D} - 1}{1 - \alpha/D} \sim \begin{cases} 1/(\alpha/D - 1) & \text{para } \alpha > D \\ \ln N & \text{para } \alpha = D \\ N^{1-\alpha/D}/(\alpha/D - 1) & \text{para } \alpha < D \end{cases} \quad (4.23)$$

a convergência pode ser recuperada re-normalizando as quantidades por N^* . De modo que variáveis tipo energia (U, F, G, \dots) escalam com N^*N . A fim de estender isto para outras quantidades termodinâmicas, toma-se a energia livre de Gibbs como função

das variáveis termodinâmicas com suas conjugadas normalizadas por N^*N , escrevemos convenientemente

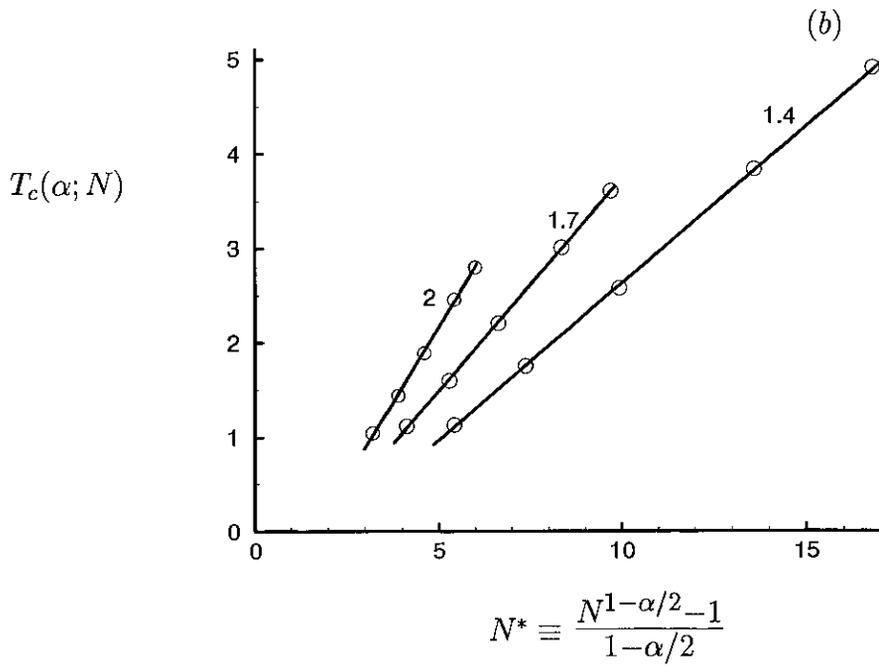
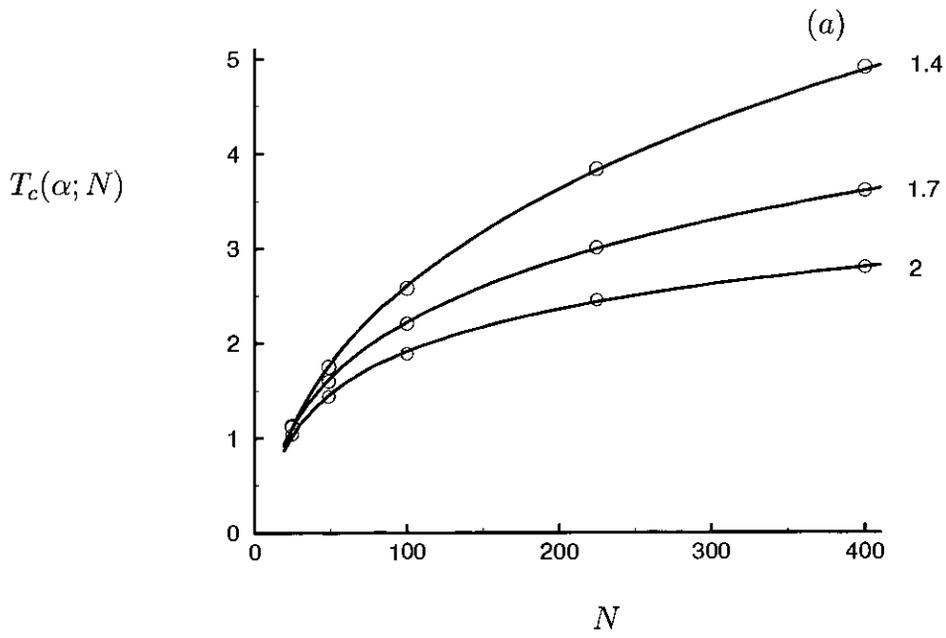
$$\frac{G}{N^*N} = \frac{U}{N^*N} - \frac{T}{N^*} \frac{S}{N} + \frac{p}{N^*} \frac{V}{N}. \quad (4.24)$$

Baseado em resultados desta forma [92, 103] Tsallis sugere uma conjectura. As quantidades extensivas (como S , V , ...) escalam com N , porém, as intensivas na estatística padrão (como T , p , ...) escalam com N^* . As quantidades devidamente escaladas permitem definir o limite termodinâmico para sistemas de longo alcance onde usualmente todos os resultados divergiriam. Isto já foi ilustrado em parte em trabalhos recentes [92, 93, 94, 95].

4.3.1 Ponto crítico e variáveis normalizadas

Na seção precedente observamos que para valores altos de $\alpha (> D)$ a temperatura crítica tem uma tendência a saturar com N grande, mas não apresenta evidência de saturação quando o alcance das interações atinge ou ultrapassa seu valor marginal (*i.e.*, $\alpha \leq D$). Assim, notamos na temperatura crítica uma total dependência em relação ao número de partículas.

Na Figura 4.7 mostra-se a temperatura crítica $T_c(\alpha; N)$ para simulações de sistemas em duas e três dimensões com interações marginais e de longo alcance. Novamente, consideramos tamanhos de amostras, em três dimensões, dados por $N = 27, 64, 125, 216$ e 512 partículas e em duas dimensões $N = 25, 49, 100, 225$ e 400 partículas. As curvas para $T_c(\alpha; N)$ versus N são mostradas na Figura 4.7(a) e N^* na Figura 4.7(b) com valores de $\alpha = 2, 1.7, 1.4$ e $D = 2$. Também mostramos as curvas para $T_c(\alpha; N)$ versus N na



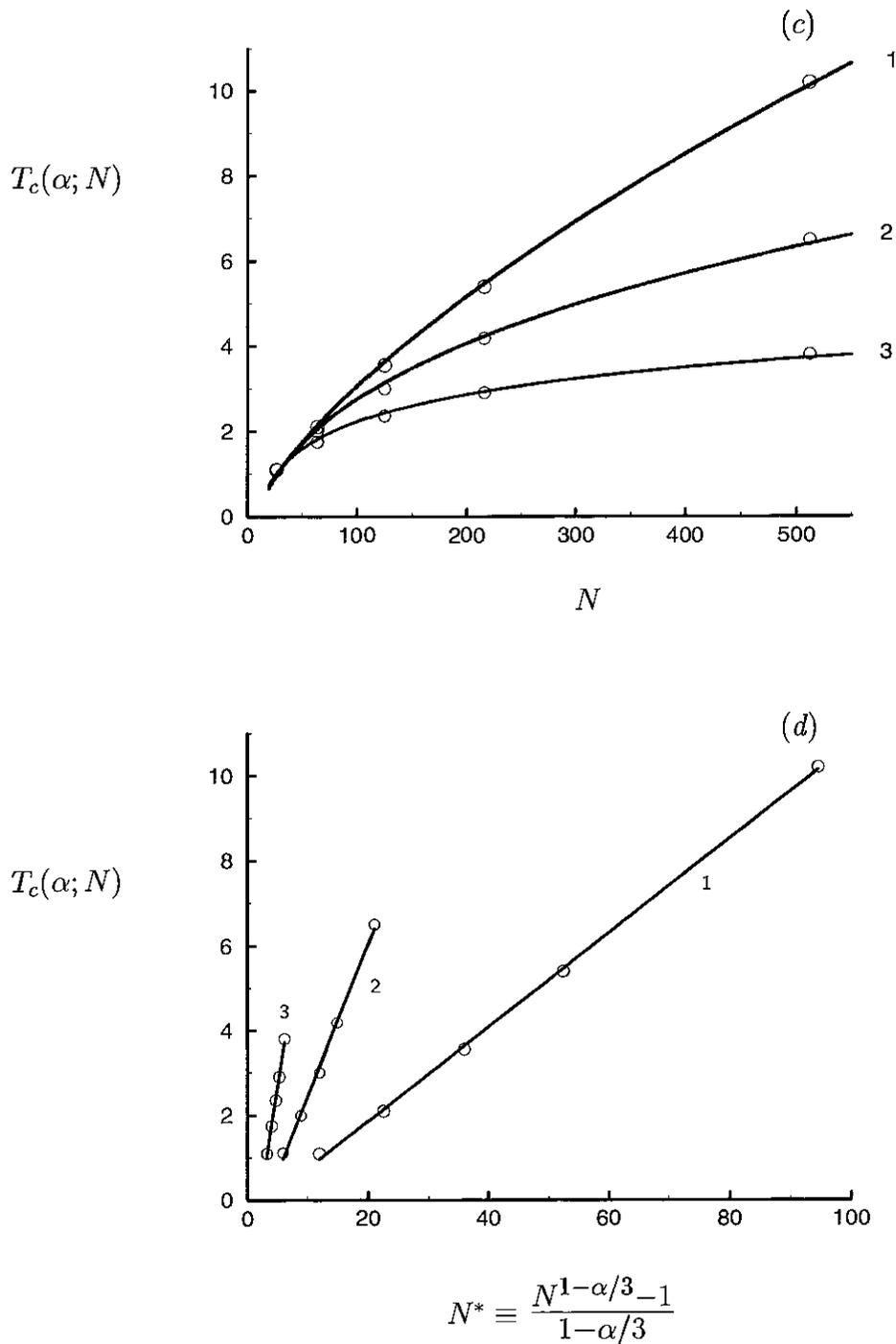


Figura 4.7: $T_c(\alpha; N)$ em função de (a) N e (b) $N^* \equiv \frac{N^{1-\alpha/2}-1}{1-\alpha/2}$ de um sistema em duas dimensões com $\alpha = 1.4, 1.7, 2$. $T_c(\alpha; N)$ em função de (c) N e (d) $N^* \equiv \frac{N^{1-\alpha/3}-1}{1-\alpha/3}$ de um sistema em três dimensões com $\alpha = 1, 2, 3$.

Figura 4.7(c) e N^* na Figura 4.7(d) com valores de $\alpha = 3, 2, 1$ e $D = 3$. Os círculos representam os dados numéricos e a linha sólida uma curva de ajuste dada pela seguinte expressão

$$T_c(\alpha; N) \approx b_c(\alpha) + T_c^*(\alpha)N^*, \quad (4.25)$$

onde b_c e $T_c^*(\alpha)$ são parâmetros de ajuste escolhidos convenientemente. $T_c^*(\alpha)$ representa o limite termodinâmico escalado segundo a presente conjectura. No entanto, segundo a representação da Figura 4.7 (b) e Figura 4.7 (d) notamos que $T_c(\alpha; N) \propto N^*$. Sendo assim, podemos definir

$$T_c^*(\alpha; N) = T_c(\alpha; N)/N^*, \quad (4.26)$$

onde $T_c^*(\alpha; N)$ é a temperatura crítica normalizada das simulações. Uma simples transformação com variáveis normalizadas nos permite reescrever Eq.(4.25) e Eq.(4.18) para interações de curto e longo alcance de maneira única, como segue

$$T_c^*(\alpha; N) = T_c^*(\alpha) + b_c(\alpha)/N^*, \quad (4.27)$$

$\forall \alpha$.

Na Figura 4.8, representamos $T_c^*(\alpha)$ como função de α . Se compararmos a Figura 4.8 (para a temperatura crítica normalizada) com a sua equivalente mostrada na Figura 4.5 (a) (para a temperatura crítica não normalizada na região extensiva), observamos que a quantidade $T_c^*(\alpha)$ (temperatura crítica normalizada) é finita e sendo assim, converge para todos os valores de α . O limite termodinâmico assim definido pode ser alcançado em todos os casos. Notamos que $T_c^*(\alpha)$ é uma função contínua e crescente de α , mas a sua derivada $dT_c^*(\alpha)/d\alpha$ apresenta uma discontinuidade em $\alpha = D$. Na Figura 4.8, mostramos ambos

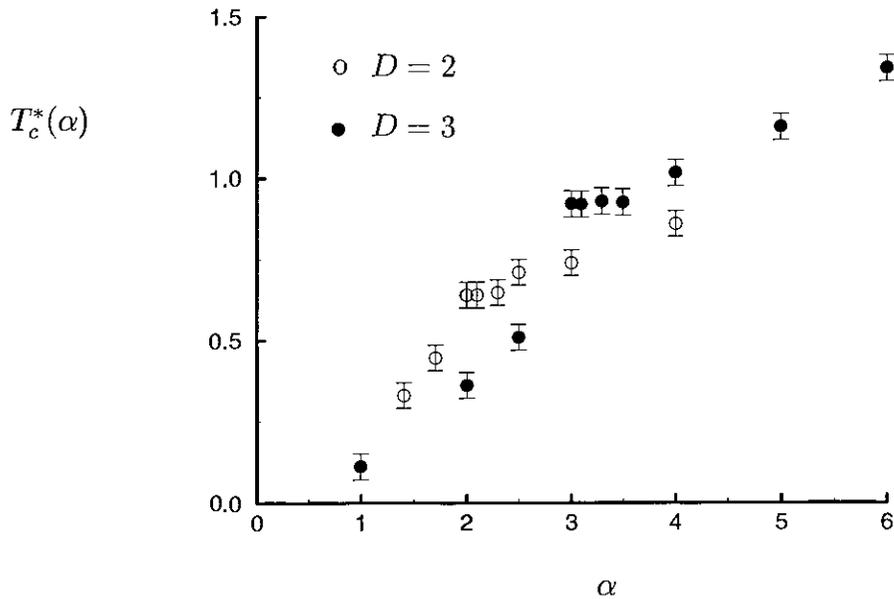


Figura 4.8: Mostramos para os sistemas estudados os dados de $T_c^*(\alpha)$ em função de α . Os pontos vazados e cheios representam os casos em duas e três dimensões, respectivamente.

os casos: sistemas em duas e três dimensões que foram estudados, para todo o intervalo de α (região extensiva e não extensiva) acessível computacionalmente.

Vemos, segundo a Figura 4.9, que o comportamento linear com $1/N^{1/D}$ da fração $P_c^*(\alpha; N)/T_c^*(\alpha; N) \equiv P_c(\alpha; N)/T_c(\alpha; N)$, observado na região extensiva, é mantido na região não extensiva. Para o caso em (a) duas dimensões; incluímos $\alpha = 4$ junto aos valores de $\alpha = 1.4, 1.7, e 2$. O mesmo para o caso em (b) três dimensões; incluímos $\alpha = 6$ junto aos valores de $\alpha = 1, 2 e 3$.

Em consequência, mostramos na Figura 4.10 o limite termodinâmico do quociente $P_c(\alpha)/T_c(\alpha)$ como função de α . Devido ao comportamento linear desta quantidade é

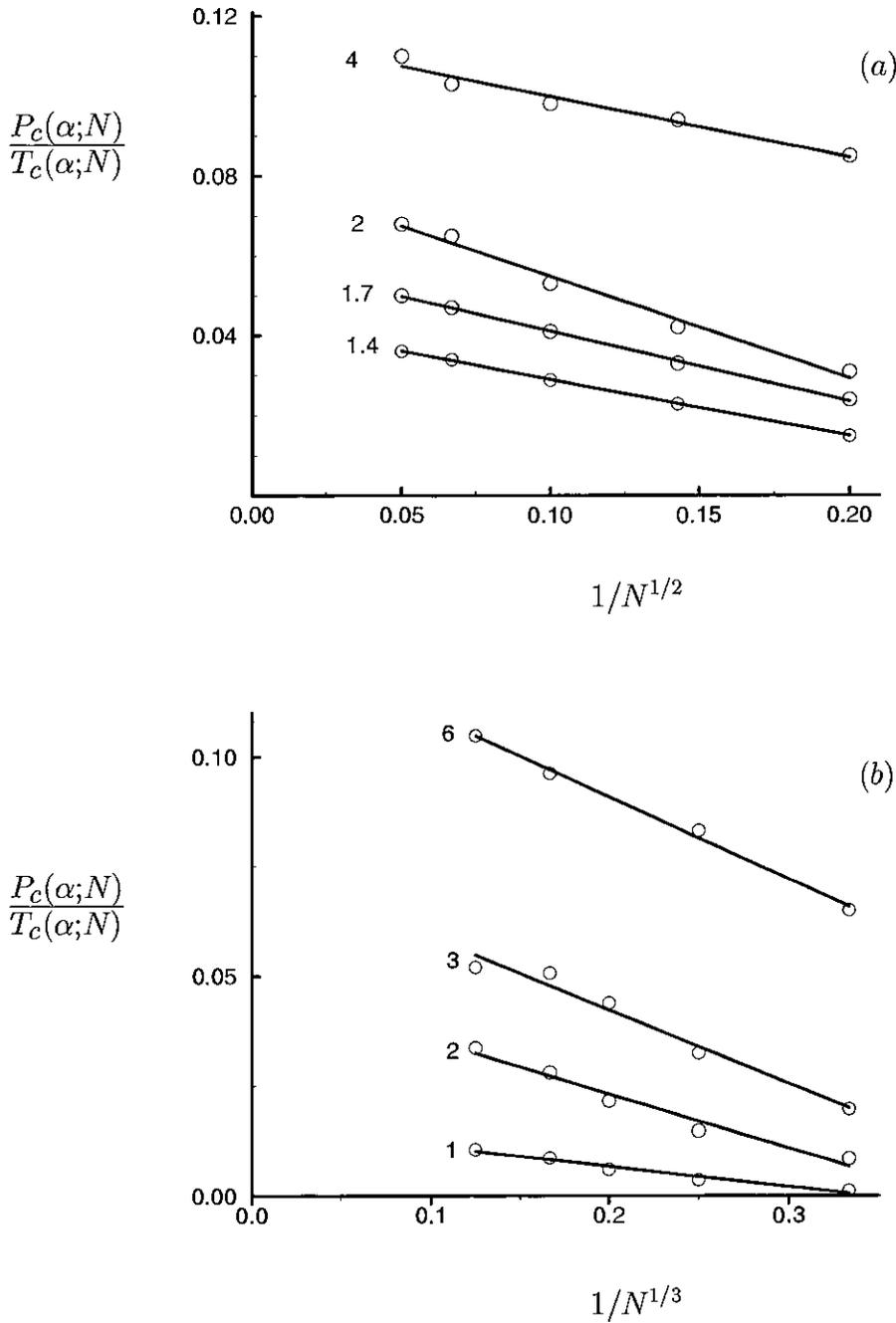


Figura 4.9: Quociente $P_c(\alpha; N)/T_c(\alpha; N)$ em função de $1/N^{1/D}$ para diversos valores de α na região não extensiva. Porém, uma curva na região extensiva é incluída em cada caso para comparar o comportamento geral deste quociente. Em (a) temos sistemas com $D=2$ tomando $\alpha = 1.4, 1.7, 2$ e 4 . Em (b) temos sistemas com $D=3$ tomando $\alpha = 1, 2, 3$ e 6 .

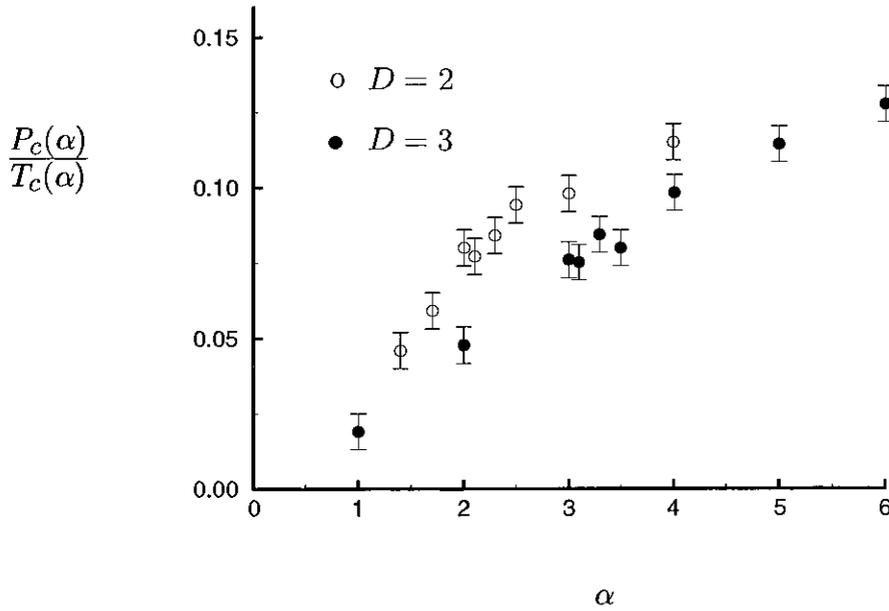


Figura 4.10: Mostramos para os sistemas estudados o limite termodinâmico dos dados de $P_c(\alpha)/T_c(\alpha)$ em função de α . Os pontos vazados e cheios representam os casos em duas e três dimensões, respectivamente.

possível ajustar uma curva segundo a Eq. (4.20) e extrapolar para $N \rightarrow \infty$. Notamos que este quociente é uma função que cresce com α e que nasce no origem. Os nossos resultados numéricos sugerem que $P_c(\alpha)/T_c(\alpha)$ é função contínua de α . Devido ao ruído numérico observado na Figura 4.9 é difícil concluir continuidade quanto a sua derivada em relação a α (i.e., $\frac{d(P_c(\alpha)/T_c(\alpha))}{d\alpha}$).

4.3.2 Equação de estado

Temos discutido algumas propriedades críticas dos fluidos tipo Lennard-Jones com interações de alcance arbitrário. Notamos que estes sistemas apresentam comportamento não extensivo na região de interações marginais e de longo alcance. Sabemos que, em geral, a equação de estado é um funcional da forma $f(P, \rho, T) = 0$ que relaciona as variáveis termodinâmicas, pressão, densidade e temperatura, no limite termodinâmico (*i.e.*, $N \rightarrow \infty$). Porém, o limite termodinâmico dos sistemas não poderá ser atingido em nenhum dos casos se as interações forem de longo alcance.

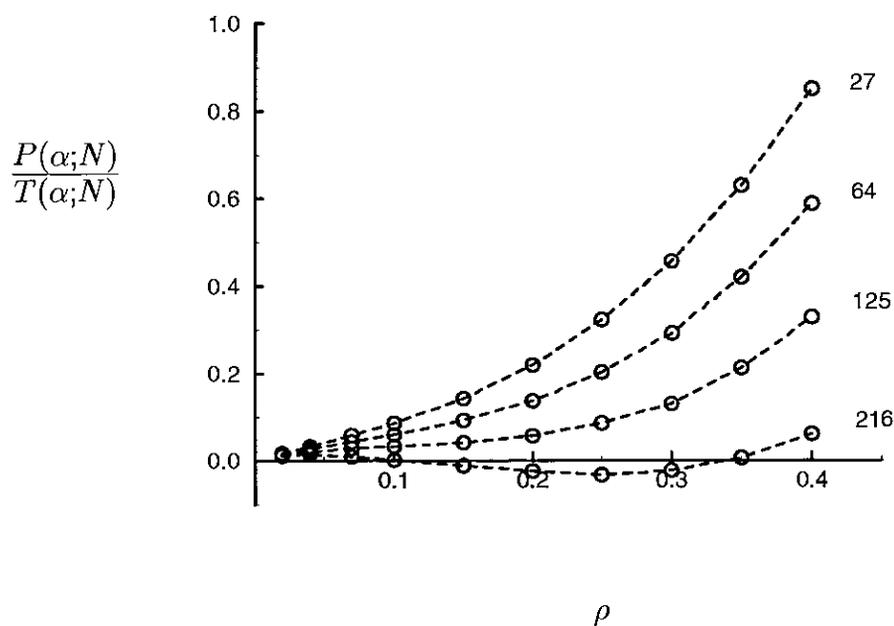


Figura 4.11: Mostramos para um sistema em três dimensões as curvas isotermas $P(\alpha;N)/T(\alpha;N)$ do diagrama de fases para diversos valores de N em função de ρ . Os valores considerados são $T = 3.40$ e $\alpha = 2$ para $N = 27, 64, 125, 216$.

Na Figura 4.11, ilustramos um caso onde fixamos a temperatura T do sistema, mas fazemos crescer o tamanho N das amostras. Observamos que as curvas de fase P/T no plano $P\rho$ começa a cair quando N cresce e o espaçamento entre as curvas é cada vez maior. P/T pode até tomar valores negativos, evidenciando a ausência de limite termodinâmico e conseqüentemente a falta de ponto crítico e de qualquer propriedade de interesse termodinâmico nesta classe de sistemas. Temos considerado o caso em três dimensões na região não extensiva com $\alpha = 2$, as isotermas são a $T = 3.4$ para amostras com $N = 27, 64, 125$ e 216 partículas.

Na Figura 4.12(a), representamos uma situação diferente. Fixamos não a temperatura, senão a temperatura normalizada $T^* \equiv T/N^* = 0.43$. Neste caso obtemos resultados muito interessantes. Vemos que as curvas de fase P/T no plano $P\rho$ também são modificadas se N crescer; porém, o limite termodinâmico é obtido e os valores das variáveis termodinâmicas podem ficar perfeitamente bem definidas. Na Figura 4.12(b), mostramos para um sistema em três dimensões, que o quociente $p(N)/T(N) \equiv p^*(N)/T^*(N)$ varia com $1/N^{1/3}$, assim podemos definir o limite termodinâmico desta quantidade. Devido à generalidade das representações anteriores podemos esperar que, como antes, a potência $1/3$ esteja relacionada com a dimensionalidade do sistema. Assim sendo, podemos escrever

$$\frac{p^*(N)}{T^*(N)} - \frac{p^*}{T^*} \propto \frac{1}{N^{1/D}} \quad (4.28)$$

onde $p^*/T^* = p^*(\infty)/T^*(\infty)$ representa o limite termodinâmico desta fração.

Em suma, inferimos que este comportamento seja comum aos sistemas com interações de longo alcance e que as variáveis normalizadas permitam definir o limite termodinâmico

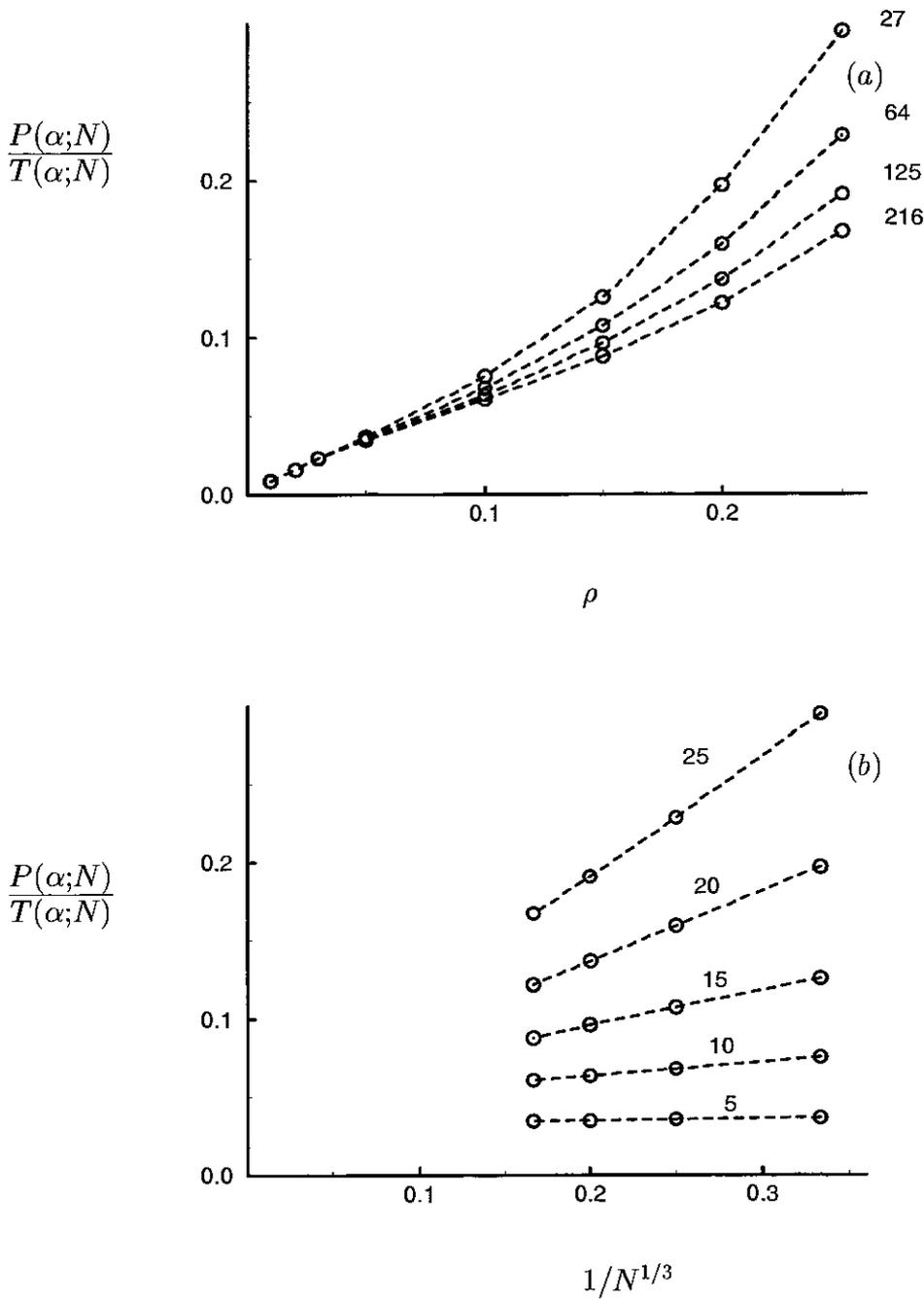


Figura 4.12: Mostramos, para $D = 3$, $T^* = 0.43$, (a) o quociente $P(\alpha; N)/T(\alpha; N)$ em função de ρ para diversos valores de N na região não extensiva, $\alpha = 2$. Em (b) mostramos $P(\alpha; N)/T(\alpha; N)$ como função de $1/N^{1/3}$, para diversos valores de ρ , afim de mostrar que estas curvas convergem a um valor finito no limite $N \rightarrow \infty$.

do diagrama de fases para qualquer sistema.

É costume fazer analogias entre transições de fase de sistemas magnéticos e fluidos. Por exemplo, se aplicarmos pressão a um fluido a densidade aumenta, enquanto que, se aplicarmos um campo magnético H a um sistema ferromagnético a magnetização M aumenta. Portanto, em certo sentido H é análogo a P e M a ρ e a superfície de equilíbrio $P\rho T$ de um sistema fluido corresponde a uma superfície HMT de um sistema magnético. As variáveis convenientemente escaladas (T^*, p^*) ajudam a recuperar o diagrama de fases que para interações de longo alcance $\alpha \leq D$ diverge segundo o formalismo usual. Sendo assim, se utilizarmos variáveis escaladas, a analogia feita entre sistemas magnéticos e fluidos continua sendo válida. As razões pedagógicas que motivam sua utilização podem novamente ser invocadas. Uma ampla análise desta interessante visão é feita por H. E. Stanley em [77].

É importante observar que a temperatura real do sistema é a temperatura T do banho térmico externo. Junto com a temperatura normalizada podem ser definidas todas as outras quantidades normalizadas, *e.g.*, a pressão normalizada como $p^* = p/N^*$, contudo a pressão real é o valor de p . Podemos fazer o mesmo com qualquer quantidade de interesse termodinâmico, segundo a classificação antes mostrada de variáveis tipo energia e de outras variáveis usualmente extensivas.

Grigera [93] discutiu algumas propriedades desta classe de sistemas tipo Lennard-Jones. Outros trabalhos discutem aspectos de sistemas magnéticos [94], ferromagnéticos [95] e modelo de Potts [109] com interações de longo alcance. Em cada caso estudado, as variáveis normalizadas permitiram recuperar propriedades e discutir resultados no limite

termodinâmico, que sem esta normalização não poderiam ser obtidos.

Conclusões

Normalmente, textos de Mecânica Quântica mostram o espectro exato de alguns sistemas simples; digamos, uma partícula em um poço quadrado, o oscilador harmônico, sistema de 2-níveis de spin $1/2$, o átomo de hidrogênio e o rotor rígido. Daí provem a motivação do estudo apresentado no Capítulo 1, visto que, em princípio tínhamos a mecânica estatística não extensiva básica $q \neq 1$ (*e.g.*, o calor específico) de todos eles, salvo o caso do rotor rígido. A partícula confinada num poço quadrado foi discutida em [37], o oscilador harmônico em [38], o sistema de 2-níveis em [31, 32, 38], o átomo de hidrogênio em [102] (notamos que sua estatística para $q = 1$ não pode ser calculada por causa das interações de longo alcance; *e.g.*, a função de partição de Boltzmann-Gibbs *diverge*), e o rotor rígido anisotrópico em [39] e que apresentamos aqui.

Em suma os resultados para o rotor rígido anisotrópico são:

1. Para os valores do índice $q > 1/2$, desde as razões extremas I_{xy}/I_z (prolato $I_{xy}/I_z = 1/2$, oblato $I_{xy}/I_z \rightarrow \infty$, passando através da simetria esférica $I_{xy}/I_z = 1$) e a constante aditiva ϵ_o , o calor específico quântico C_q coincide assintoticamente com os valores clássicos C_q^{class} , que é proporcional a $T^{\frac{3}{2}(1-q)}$.

2. Para $q \geq 5/3$, C_q (possivelmente) se anula para todas as temperaturas; quando $1 < q < 5/3$, temos que C_q é contínua e diferenciável (em *todas* as regiões ativas termicamente), anula-se em $T = 0$, e apresenta a região congelada ($C_q = 0$) quando $\epsilon_o < 0$ (em outros casos, *i.e.*, para $\epsilon_o \geq 0$, toda a região $T \neq 0$ é termicamente ativa); para $q \rightarrow 1 \pm 0$, recuperamos os resultados de Boltzmann-Gibbs [1], $\forall \epsilon_o$; para $2/3 < q < 1$, C_q é contínua e diferenciável em toda a região ativa, apresenta um número infinito de extremos, e apresenta (para $\epsilon_o \geq 0$) ambas regiões proibida e congelada; para $1/2 \leq q \leq 2/3$, C_q é contínua, mas dC_q/dT tem um número infinito de descontinuidades; para $0 < q < 1/2$, o próprio C_q apresenta um número infinito de divergências; $\lim_{q \rightarrow +0} C_q \neq \lim_{q \rightarrow -0} C_q$; para $q < 0$, C_q é não positiva, e apresenta um número infinito de divergências.

Em geral, o caso da base de estados quânticos de partículas independentes faz com que os observáveis \mathcal{H} (Hamiltoniano) e \mathcal{N} (operador de número de partículas) sejam diagonais. Em particular, esta base permite que as estatísticas quânticas (Fermi-Dirac, Bose-Einstein) fiquem bem definidas no quadro do formalismo não extensivo.

A mecânica estatística não extensiva apresenta graves dificuldades analíticas derivadas da não fatorização de suas quantidades. Porém Prato, precedido por Hilhorst, introduziu uma interessante fórmula que liga as quantidades usuais com as generalizadas por uma transformação de Mellin (Apêndice A). Como mostramos no Capítulo 2, aplicando esta fórmula, as funções de distribuição quântica ficam formalmente bem definidas. Da mesma forma, a função de grand-partição generalizada Ξ_q e a função usual Ξ_1 , podem ser rela-

cionadas por meio de uma transformação integral. Obtemos também expressões análogas para a média generalizada da energia interna e do número de partículas no ensemble grand-canônico.

A conexão entre a mecânica estatística quântica não extensiva e a termodinâmica foi estabelecida na relação dada na Eq.(2.10).

Mesmo que as quantidades relevantes envolvidas na estatística não extensiva apresentem dificuldades para serem tratadas exatamente, devido ao valor genérico de q , é possível achar algumas expressões simples na aproximação de altas e baixas temperaturas. No caso geral, o trabalho analítico é difícil e o numérico vagaroso, porém no caso Fermi-Dirac é fácil ver a forma da curva do potencial químico e extrapolar, por métodos usuais, o limite termodinâmico.

De acordo com as situações discutidas no Capítulo 3, podemos dizer do problema de Bose-Einstein e devido à possível estrutura fractal do universo [78] que, em geral, o formalismo poderia ter relevância para ser aplicado a problemas em cosmologia e gravitação quântica. Em particular, este resultado poderia ser usado para estudar o comportamento de partículas escalares que podem existir no universo como gás difuso ou objetos compactos. Este último caso corresponde a estrelas bosônicas, que têm despertado muito interesse recentemente [104].

É sabido que diversos problemas astrofísicos não podem ser descritos termodinamicamente a menos que q seja diferente de 1; por exemplo, sistemas estelares (como galáxias e aglomerados de galáxias) [45, 46] e o problema do neutrino solar [47]. Até hoje, somente sistemas clássicos têm sido estudados com este formalismo. Espera-se que a ter-

modinâmica de Tsallis seja útil na descrição de sistemas quânticos também. Consequentemente, a condensação de Bose-Einstein generalizada poderia ser útil no estudo da estrutura das estrelas bosônicas. Mais especificamente, espera-se achar uma relação destes resultados com estruturas fractais, onde o parâmetro q poderia estar relacionado com a dimensão D do espaço e a dimensão fractal do sistema, como sugerem alguns trabalhos recentes [52, 79]

Com referência ao problema do ${}^4\text{He}$ líquido, acrescentamos que todas as teorias disponíveis são da mesma ordem de exatidão. Para uma melhor aproximação teórica do calor específico do ${}^4\text{He}$ líquido, precisaríamos considerar interações fônon-fônon, róton-róton e fônon-róton no Hamiltoniano. Porém, frisamos que há uma região onde a presente solução apresentada nesta tese é a melhor ($0.5K < T < 0.86K$, veja Figura 3.3). Outro fato que faz a nossa aproximação mais plausível é que se trata de um leve desvio da estatística de Boltzmann-Gibbs, *i.e.*, $q \approx 1$ enquanto a aproximação de grupos quânticos é uma forte deformação da mecânica quântica dada por $q_{QG} \gg 1$.

No Capítulo 4 colocamos um modelo simples que apresenta uma clara violação da estatística de Boltzmann-Gibbs com a conduta não extensiva das variáveis termodinâmicas (*i.e.*, temperatura, pressão, etc.). A temperatura crítica dos sistemas tipo Lennard-Jones com interações de alcance arbitrário depende fortemente do número de partículas. Porém, é surpreendente observar que o comportamento destes sistemas (*e.g.*, a temperatura crítica) responde muito bem à conjectura sobre convergência das quantidades tipo energia e das quantidades ditas intensivas. As variáveis convenientemente escaladas (T^* , p^*) ajudam a recuperar o mesmo formalismo usado na estatística de Boltzmann-Gibbs, isto

sugere que, em geral, a equação de estado dos sistemas com interações de alcance arbitrário deveriam ser função de variáveis escaladas segundo o presente formalismo. Podemos esperar que a presente discussão venha a ajudar no estudo de sistemas com interações de longo alcance como por exemplo os fluidos com interações tipo Casimir [108], sistemas com interações elétricas sem efeitos de blindagem ou mesmo sistemas gravitacionais.

Finalmente, vamos listar algumas possíveis extensões dos problemas discutidos aqui e que mereceriam um estudo detalhado. Assim sendo, propomos;

- como consequência da motivação de aplicar a mecânica estatística generalizada básica a sistemas simples, poder-se-ia estudar o problema de dois elétrons em um campo magnético cujo espectro de energia é conhecido exatamente para valores discretos do campo magnético \vec{H} [89]. Além disso, porque o sistema apresenta interações de longo alcance;
- devido ao sucesso da estatística não extensiva em problemas de gravitação clássica, um amplo campo de estudo poderia ser explorado em problemas de gravitação quântica;
- com o objetivo de melhorar mais ainda os resultados estatísticos das teorias conhecidas para o Hélio líquido, poder-se-ia estudar a mecânica quântica deste sistema definindo um Hamiltoniano com interações tipo Lennard-Jones de alcance arbitrário, devido à natureza não elétrica das partículas (*i.e.*, fônons e rótons);
- pelos eventuais fatos novos que poderiam surgir no estudo dos problemas em sistemas de partículas com interações tipo Lennard-Jones de alcance arbitrário, seria

interessante estudá-los também com simulações de Monte-Carlo;

- para entender-se melhor outros aspectos críticos destes sistemas, seria interessante estudar também o comportamento deles perto do ponto crítico, por exemplo, estudar o problema dos expoentes críticos;
- por causa do grande tempo de CPU gasto nas simulações que devem ser executadas no estudo de sistemas com interações tipo Lennard-Jones, seria muito útil estudar como otimizar os algoritmos que resolvem as equações de movimento. Uma possibilidade seria calcular as derivadas (como no Apêndice B) de maior ordem na série de Taylor para as forças distantes (Eq. 4.15) e da mesma forma para a função do virial no método dos múltiplos intervalos de tempo.

Apêndice A

Fórmulas de Hilhorst-Prato

Este Apêndice é dedicado a discutir uma interessante fórmula integral estabelecida originalmente por Hilhorst [105] que liga a função de partição generalizada a sua respectiva forma padrão.

Usando a transformação de Mellin [106, pág.235] $M(y; f(x))$ de uma função $f(x)$

$$M(y; f(x)) = \int_0^{\infty} dx f(x) x^{y-1}, \quad (\text{A.1})$$

podemos representar formalmente a fórmula de Hilhorst como segue:

$$Z_q(\beta) = M\left(\frac{1}{q-1}; \frac{e^{-x} Z_1(\beta(q-1)x)}{\Gamma(\frac{1}{q-1})}\right). \quad (\text{A.2})$$

Inicialmente, era conhecida somente a representação de Hilhorst e usada para $q > 1$, Porém, Prato [107] discute uma transformação válida para $q < 1$. No que segue, mostra-se que ambas são representações da mesma fórmula; porém, a de Prato, como veremos aqui, é mais abrangente.

A.1 Representação de Hilhorst

A função de partição generalizada, no ensemble canônico, é dada por

$$Z_q(\beta) = \sum_{\{R\}} (1 - \beta(1 - q)E_R)^{\frac{1}{1-q}}, \quad (\text{A.3})$$

onde $\{R\}$ denota algum conjunto de números.

Temos, além disso, a definição para a função gamma

$$\eta^{-\nu} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty d\xi \xi^{\nu-1} e^{-\eta\xi}. \quad (\text{A.4})$$

Se identificarmos $\nu = 1/(q - 1)$ and $\eta = 1 + \beta(q - 1)E_R$, na função de partição, podemos escrever

$$Z_q(\beta) = \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} \sum_{\{R\}} \int_0^\infty d\xi \xi^{\frac{1}{q-1}-1} e^{-\xi(1+\beta(q-1)E_R)}. \quad (\text{A.5})$$

Logo, sempre que

$$\sum_{\{R\}} \int_0^\infty d\xi = \int_0^\infty d\xi \sum_{\{R\}}, \quad (\text{A.6})$$

obtemos para a função de partição generalizada

$$Z_q(\beta) = \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} \int_0^\infty d\xi \xi^{\frac{1}{q-1}-1} e^{-\xi} Z_1(\beta(q - 1)\xi). \quad (\text{A.7})$$

onde $Z_1(\alpha)$ é a função de partição usual, na estatística de Boltzmann-Gibbs.

Finalmente, o valor esperado q de um observável \mathcal{O} é definido, genericamente, por

$$\mathcal{O}_q(\beta) = \sum_{\{R\}} \mathcal{O}_R^q (1 - \beta(1 - q)E_R)^{\frac{1}{1-q}}. \quad (\text{A.8})$$

Seguindo o mesmo procedimento de Hilhorst, podemos escrever uma transformação integral para \mathcal{O} . Isto é

$$\mathcal{O}_q(\beta) = \frac{1}{Z_q(\beta)^q \Gamma(\frac{q}{q-1})} \int_0^\infty d\xi \xi^{\frac{q}{q-1}-1} e^{-\xi} Z_1(\beta(q - 1)\xi) \mathcal{O}_1(\beta(q - 1)\xi). \quad (\text{A.9})$$

onde $\mathcal{O}_1(\alpha)$ é a média usual, na estatística de Boltzmann-Gibbs, do observável \mathcal{O} .

A.2 Representação de Prato

Equivalentemente, Prato escreveu

$$Z_q(\beta) = \Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right) \frac{i}{2\pi} \oint_C dz (-z)^{\frac{-1}{1-q}-1} e^{-z} Z_1(-\beta(1-q)z), \quad (\text{A.10})$$

para $q < 1$. O caminho C de integração no plano complexo é mostrada na Figura A.1. Portanto, tomando $F(z) = e^{-z} Z_1(-\beta(1-q)z)$ e $\alpha = 1/(1-q)$; a integral (A.10) pode ser escrita como

$$\oint_C dz (-z)^{-\alpha-1} F(z) = \left(\int_{ab} + \int_{bcd} + \int_{de} \right) dz (-z)^{-\alpha-1} F(z), \quad (\text{A.11})$$

onde ab , bcd e de são linhas de C mostradas na Figura A.1 Se definirmos $z = \xi$ para a integral no caminho ab , $z = \epsilon e^{i\theta}$ para o caminho bcd e $z = \xi e^{2i\pi}$ para de , temos

$$\begin{aligned} \oint_C dz (-z)^{-\alpha-1} F(z) = & -e^{i\alpha\pi} \int_{\infty}^{\epsilon} d\xi \xi^{-\alpha-1} e^{-\xi} Z_1(-\beta(1-q)\xi) \\ & -\epsilon^{-\alpha} e^{i\alpha} \int_0^{2\pi} d(e^{i\theta}) (e^{i\theta})^{-\alpha-1} e^{-\epsilon e^{i\theta}} Z_1(-\beta(1-q)\epsilon e^{i\theta}) \\ & -e^{-i\alpha\pi} \int_{\epsilon}^{\infty} d\xi \xi^{-\alpha-1} e^{-\xi} Z_1(-\beta(1-q)\xi). \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Agora, colocando $q > 1$ e $\epsilon \rightarrow 0$ podemos ver que a segunda integral se anula. Assim,

$$\oint_C dz (-z)^{-\alpha-1} F(z) = -2i \sin\left(\frac{\pi}{q-1}\right) \int_0^{\infty} d\xi \xi^{\frac{1}{q-1}-1} e^{-\xi} Z_1(\beta(q-1)\xi). \quad (\text{A.13})$$

Utilizando a seguinte propriedade da função Γ

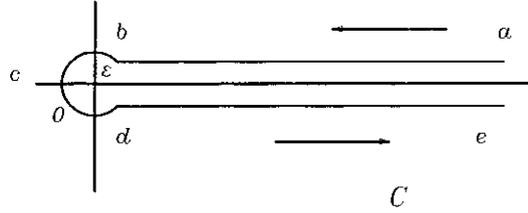


Figura A.1: *Caminho C de Integração.*

$$\Gamma(p)\Gamma(1-p) = \frac{\pi}{\sin \pi p} \tag{A.14}$$

e usando Eqs.(A.13) e (A.14) na Eq.(A.10), podemos escrever

$$Z_q(\beta) = \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} \int_0^\infty d\xi \xi^{\frac{1}{q-1}-1} e^{-\xi} Z_1(\beta(q-1)\xi), \tag{A.15}$$

e assim reobter a transformação de Hilhorst dada por (A.7).

A extensão da representação de Prato para o valor esperado q de um observável \mathcal{O} é direta, e fica dada por

$$\mathcal{O}_q = \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q})}{[Z(\beta)]^q} \frac{i}{2\pi} \oint_C dz (-z)^{\frac{1}{1-q}-1} e^{-z} \mathcal{O}_1(-\beta(1-q)z) Z_1(-\beta(1-q)z), \tag{A.16}$$

onde $\mathcal{O}_1(\alpha)$ é a média usual do observável \mathcal{O} na estatística de Boltzmann-Gibbs, C é o

caminho de integração mostrado na FiguraA.1. O mesmo procedimento anterior reduz Eq.(A.16) a Eq.(A.9).

Apêndice B

Expressões para derivadas com relação ao tempo

Todas as quantidades usadas neste Apêndice são expressas em unidades reduzidas, definidas no Capítulo 4.

B.1 Derivadas com relação ao tempo de forças distantes

A força distante sobre a molécula i no tempo t_o é dada pela segunda expressão da Eq.(4.14). Os termos na soma podem ser diferenciados separadamente, assim, precisamos considerar um deles somente, que escrevemos como

$$\vec{F} = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{dv(r)}{dr}. \quad (\text{B.1})$$

Como o potencial v é uma função só de r , definimos $A_\alpha = -r^{-1}(dv/dr)$ e reduzimos Eq.(B.1) a

$$\vec{F} = A_\alpha \vec{r}. \quad (\text{B.2})$$

A primeira derivada em relação ao tempo de \vec{F} é dada por

$$F' = A_\alpha \vec{r}' + B_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}') \vec{r}, \quad (\text{B.3})$$

a segunda derivada

$$\vec{F}'' = \left(B_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}'' + \vec{r}'' \cdot \vec{r}') + G_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}')^2 \right) \vec{r} + 2B_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}') \vec{r}' + A_\alpha \vec{r}''', \quad (\text{B.4})$$

e a terceira é dada por

$$\begin{aligned} \vec{F}''' = & \left(B_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}''' + 3\vec{r}'' \cdot \vec{r}''') + 3G_\alpha \left((\vec{r}' \cdot \vec{r}') (\vec{r}' \cdot \vec{r}''') + (\vec{r}' \cdot \vec{r}') (\vec{r}'' \cdot \vec{r}') \right) + H_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}')^3 \right) \vec{r} \\ & + 3 \left(B_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}'' + \vec{r}'' \cdot \vec{r}') + G_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}')^2 \right) \vec{r}' + 3B_\alpha (\vec{r}' \cdot \vec{r}') \vec{r}'' + A_\alpha \vec{r}''', \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

onde as funções A_α , B_α , G_α e H_α são dados por

$$\begin{aligned} A_\alpha &= -\frac{1}{r} \frac{dv}{dr} = 48r^{-14} - \alpha C_\alpha r^{-\alpha-2} \\ B_\alpha &= \frac{1}{r} \frac{dA_\alpha}{dr} = -672r^{-16} + \alpha(\alpha+2)C_\alpha r^{-\alpha-4} \\ G_\alpha &= \frac{1}{r} \frac{dB_\alpha}{dr} = 10752r^{-18} - \alpha(\alpha+2)(\alpha+4)C_\alpha r^{-\alpha-6} \\ H_\alpha &= \frac{1}{r} \frac{dG_\alpha}{dr} = -193536r^{-20} + \alpha(\alpha+2)(\alpha+4)(\alpha+6)C_\alpha r^{-\alpha-8}. \end{aligned}$$

As derivadas numéricas de \vec{r} ; \vec{r}' ; \vec{r}'' ; \vec{r}''' são dadas pelo algoritmo Gear usado nas simulações.

B.2 Derivadas com relação ao tempo de funções termodinâmicas

Em simulações de dinâmica molecular, a energia interna configuracional U de um sistema de N partículas é dada numericamente por

$$U_N = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} v(r_{ij}) \right\rangle_{r_{ij} \leq r_c} \quad (\text{B.6})$$

e as primeiras três derivadas de v com relação ao tempo são dadas por

$$\begin{aligned} v' &= - A_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^j) \\ v'' &= - B_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^j)^2 - A_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^{\ddot{j}} + \vec{r}^j \cdot \vec{r}^{\ddot{j}}) \\ v''' &= - G_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^j)^3 - 3B_\alpha((\vec{r} \cdot \vec{r}^j)(\vec{r} \cdot \vec{r}^{\ddot{j}} + \vec{r}^j \cdot \vec{r}^{\ddot{j}})) - A_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^{\ddot{\ddot{j}}} + 3\vec{r}^{\dot{j}} \cdot \vec{r}^{\ddot{j}}) \end{aligned}$$

Agora, fazendo o mesmo para a pressão

$$\frac{p_N}{\rho T} = 1 - \frac{1}{DNT} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} w(r_{ij}) \right\rangle_{r_{ij} \leq r_c}, \quad (\text{B.7})$$

onde D é a dimensão espacial do sistema e as três primeiras derivadas de w com relação ao tempo são dadas por

$$\begin{aligned} w' &= - X_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^j), \\ w'' &= - Y_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^j)^2 - X_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^{\ddot{j}} + \vec{r}^j \cdot \vec{r}^{\ddot{j}}), \\ w''' &= - Z_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^j)^3 - 3Y_\alpha((\vec{r} \cdot \vec{r}^j)(\vec{r} \cdot \vec{r}^{\ddot{j}} + \vec{r}^j \cdot \vec{r}^{\ddot{j}})) - X_\alpha(\vec{r} \cdot \vec{r}^{\ddot{\ddot{j}}} + 3\vec{r}^{\dot{j}} \cdot \vec{r}^{\ddot{j}}). \end{aligned}$$

e as funções X_α , Y_α e Z_α são

$$X_\alpha = - \frac{1}{r} \frac{dw}{dr} = 576r^{-14} - \alpha^2 C_\alpha r^{-\alpha-2},$$

$$\begin{aligned} Y_\alpha &= \frac{1}{r} \frac{dX}{dr} = -8067r^{-16} + \alpha^2(\alpha + 2)C_\alpha r^{-\alpha-4}, \\ Z_\alpha &= \frac{1}{r} \frac{dY_\alpha}{dr} = 139072r^{-18} - \alpha^2(\alpha + 2)(\alpha + 4)C_\alpha r^{-\alpha-6}. \end{aligned}$$

Outrossim, lembremos que U_N e p_N denotam resultados numéricos obtidos diretamente da simulação.

Bibliografia

- [1] L. E. Reichl, “*A Modern Course in Statistical Mechanics*”, Univ. Texas Press (1980).
- [2] K. Huang, “*Statistical Mechanics*”, 2nd. ed. Willey, New York (1987).
- [3] S. T. A. Salinas, “*Introdução à Física Estatística*” (Editora da Universidade de São Paulo, 1997).
- [4] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, (Ed. Doubleday, New York, 1960, Edição original em 1902).
- [5] R. Balian, “*From Microphysics to Macrophysics*”, Vol I (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [6] A. M. Salzberg, J. Math. Phys. **6** (1965) 158.
- [7] W. C. Saslaw, “*Gravitational Physics of Stellar and Galactic Systems*” (Cambridge University Press, Cambridge 1985) 217-218.
- [8] L. G. Taff, *Celestial Mechanics* (John Wiley and Sons, New York, 1985) 437.

- [9] J. Binney and Tremaine, *Galactic Dynamics* (Princeton University Press, Princeton, 1987) 267.
- [10] D. Pavon, *Gen. Relativ. Gravitation* **19** (1987) 375.
- [11] Laszlo Tisza, *Ann. Phys.* **13** (1961) 1
- [12] P. T. Landsberg, *J. Stat. Phys.* **35** (1984) 159.
- [13] A. Einstein, *“Investigations on the theory of Brownian Movement”*, Dover Publications, INC. (1956)
- [14] B. Larsen, J. Tischler and D. Mills, *J. Mater. Res* **1** (1986) 144.
- [15] J. Tischler, B. Larsen and D. Mills, *Appl. Phys. Lett* **52** (1988) 1785.
- [16] G. Mahan and F. Claro, *Phys. Rev.* **B 38** (1988) 1963.
- [17] S. Curilef and F. Claro, *J. Heat Transfer* **115** (1993) 513.
- [18] H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev* **B 12** (1975) 2455.
- [19] M. F. Shlesinger, J. Klafter and Y. M. Wong, *J. Stat. Phys.* **27** (1982) 499.
- [20] J. -P. Bouchaud and A. Georges, *Phys. Rep.* **195** (1990) 127.
- [21] A. Blumen, J. Klafter and G. Zumofen in *“Optical Spectroscopy of Glasses”*, edited by I. Zschokke (Reidel, Dordrecht, 1986) 199.
- [22] G. Zumofen, J. Klafter and A. Blumen, *J. Stat. Phys.* **65** (1991) 991.

- [23] M. Araujo, S. Havlin, G. H. Weiss and H. E. Stanley, *Phys. Rev. A* **43** (1991) 5207.
- [24] M. F. Shlesinger and J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2551.
- [25] R. C. Ball, S. Havlin and G. H. Weiss, *J. Phys A* **20** (1987) 4055.
- [26] G. Zumofen, J. Klafter and A. Blumen, *Chem. Phys.* **146** (1990) 433.
- [27] E. W. Montroll and M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* **32** (1983) 209.
- [28] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev. A* **1** (1970) 18.
- [29] D. Frenkel and M. van der Hoef, in *“Fundamental Problem in Statistical Mechanics VII*, Elsevier Science Publishers B. V. (1990) 381.
- [30] B. M. Boghosian, *Phys. Rev. E* **53** (1996) 4754.
- [31] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52** (1988) 479.
- [32] C. Tsallis, *Chaos, Solitons and Fractals* **6** (1995) 539.
- [33] A. M. Mariz, *Phys. Lett. A* **165** (1992) 409;
J.M. Ramshaw, *Phys. Lett. A* **175** (1993) 169 e 171.
- [34] E. M. F. Curado and C. Tsallis, *J. Phys. A:Math. Gen* **24**(1991) L69;
Corrigenda: *J. Phys. A:Math. Gen* **24** (1991) 3187; **25** (1992) 539.
- [35] R. J. V. dos Santos, *J. Math. Phys.* (1997) in press.
- [36] R. F. S. Andrade, *Physica A* **175** (1991) 185 and *Physica A* **203** (1994) 486.

- [37] E. da Silva, C. Tsallis and E. Curado, *Physica A* **199** (1993) 137;
Erratum: *Physica A* **203** (1994) 160.
- [38] N. Ito and C. Tsallis, *N. Cim. D* **11** (1989) 907;
R. Guenberoff, P. A. Pury and G. A. Raggio, *J. Math. Phys.* **37** (1995) 542.
- [39] S. Curilef and C. Tsallis, *Physica A* **215** (1995) 542.
- [40] X. -P. Huang and C. F. Driscoll, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 2187.
- [41] L. Onsager, *Nuovo Cimento Suppl.* **6** (1949) 279;
G. Joyce and D. Montgomery, *J. Plasma Phys.* **10** (1973) 107.
- [42] D. Lynden-Bell, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **136** (1967) 101;
J. Sommeria, C. Staquet and R. Robert, *J. Fluid. Mech.* **233** (1991) 661;
J. Miller, P. B Weichman and M. C. Cross, *Phys. Rev. A* **45** (1992) 3102.
- [43] C. E. Leith, *Phys. Fluids* **27** (19984) 1388.
- [44] G. K. Batchelor, *Phys. Fluid. Suppl. II* **12** (1969) 233;
R. H. Kraichnan and D. Montgomery, *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980) 547.
- [45] A. R. Plastino and A. Plastino, *Phys. Lett. A* **174** (1993) 384 and *A* **193** (1994) 251;
- [46] J. J. Aly in *"N-Body Problems and Gravitational Dynamics"*, Proceedings of the Meeting held at Aussois-France (21-25 March, 1993), eds. F. Combes and E. Athanassoula (Publications de l'Observatoire de Paris, 1993) 19.

- [47] G. Kaniadakis, L. Lavagno and Quarati, *Phys. Lett. B* **369** (1996) 308.
- [48] D. D. Clayton, *Nature* **249** (1974) 131.
D. D. Clayton *et al*, *Ap. J.* **199** (1975) 494.
- [49] P. A. Alemany and D. H. Zanette, *Phys. Rev E* **49** (1994) 956.
- [50] D. H. Zanette and P. A. Alemany, *Phys. Rev. Lett* **75** (1995) 366;
Comment: M. O. Cáceres and C. E. Budde, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2589;
Reply: D. H. Zanette and P. A. Alemany, *Phys. Rev. Lett* **77** (1996) 2590.
- [51] C. Tsallis, A. R. Plastino and W.-M. Zheng, *Chao, Solitons and Fractals* **8** (1997)
in press.
- [52] U. M. S. Costa, M. L. Lyra, A. R. Plastino and C. Tsallis, *Phys. Rev. E* (1997) in
press.
- [53] C. Tsallis and D. A. Stariolo, *Physica A* **233** (1996) 395.
- [54] S. Curilef and A. R. R. Papa, *Int. J. M. Phys. B* (1997) in press.
- [55] M.R-Monteiro, L.M.C.S.Rodrigues, S.Wulck, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1098.
- [56] D. S. Greywall, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 2127; Erratum: *Phys. Rev. E* **21** (1979)
1329.
- [57] A. R. Plastino and A. Plastino, *Phys. Lett. A* **177**, (1993) 177.
- [58] A. R. Plastino and A. Plastino, *Physica A* **202** (1993) 438.

- [59] D. A. Stariolo, Phys. Lett. **A 185** (1994) 262.
- [60] A. R. Plastino and A. Plastino, Physica **A 222** (1995) 262;
C. Tsallis and D. J. Bukman, Phys. Rev. **E 54** (1996) 2197.
- [61] E. F. Sarmiento Physica **A 218** (1995) 482.
- [62] A. Chame and E. V. L. de Mello, J. Phys. **A 27** (1994) 3663;
M. O. Cáceres, Physica **A 218** (1995) 471;
A. Chame and E. V. L. de Mello, Phys. Lett. **A 228** (1997) in press.
- [63] C. Tsallis, Phys. Lett. **A 195** (1994) 329;
S. Abe, Phys. Lett. **A 224** (1997) 326;
A. Erzan, Phys. Lett. **A 225** (1997) 235.
- [64] A. R. Plastino, A. Plastino and C. Tsallis, J. Phys. A: Math. Gen **27** (1994) 1.
- [65] F. Büyükkiliç and D. Demirhan, Phys. Lett. **A 181** (1993) 24;
F. Büyükkiliç, D. Demirhan and A. Güleç, Phys. Lett. **A 197** (1995) 209.
- [66] F. Pennini, A. Plastino and A. R. Plastino, Phys. Lett. **A 208** (1995) 309.
- [67] S. Curilef, Z. Phys. **B 100** (1996) 433.
- [68] A. O. Caride, C. Tsallis, J. Stat. Phys. **35** (1984) 187.
- [69] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, (Academic Press, New York, 1979).

- [70] C. Tsallis, F. C. Sá Barreto and E. D. Loh, Phys. Rev. **E 52** (1995) 1447.
- [71] S. Curilef, Phys. Lett. **A 218** (1996) 11.
- [72] J. C. Mather *et al.*, Astrophys. J. **420** (1994) 439.
- [73] A. R. Plastino, Ph. D. thesis, Univ. Nac. de la Plata, Argentina (1994).
- [74] A. R. Plastino, A. Plastino and H. Vucetich, Phys. Lett. **A 206** (1995) 42.
- [75] W. Petrich, M. H. Anderson, J. R. Ensher and E. A. Cornell, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3352.
- [76] H. S. Robertson, "*Statistical Thermophysics*", Englewood Cliffs (Prentice-Hall 1995)
Chapter 4;
M. C. de Souza Vieira and C. Tsallis, J. Stat. Phys. **48** (1987) 97;
C. Tsallis, "*Mecânica Estatística*", Edição CBPF (1978).
- [77] H. E. Stanley, "*Introduction to Phase transitions and Critical Phenomena*" Clarendon Press (Oxford, 1971) Capitulo 1 e Apêndice A.
- [78] P. H. Coleman and L. Pietronero, Phys. Rep. **213** (1992) 331.
- [79] C. Tsallis, Fractals **3** (1995) 541.
- [80] S. A. Cannas and C. Tsallis, Z. Phys. **B 100** (1996) 623.
- [81] E. F. Sarmiento, Physica **A 218** (1995) 482.
- [82] N. E. Phillips, C. G. Waterfield and J. K. Hoffer, Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 1260.

- [83] I. M. Khalatnikov, "The physics of Liquid and Solid Helium", Part.I Vol.XXIX, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976)
- [84] A. J. Macfarlane, J. Phys. **A 22** (1989) 4581;
L. C. Biedenharn, J. Phys. **A 22** (1989) L873.
- [85] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "*Física Estatística*", Vol. 5 del Curso de Física Teórica, Editorial Reverté, S. A (1969).
- [86] Keith R. Symon, "*Mechanics*", Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1965) 145.
- [87] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "*Quantum Mechanics, non-relativistic Theory*", Vol.3 of Course of Theoretical Physics, Pergamon press (1959) Chap. 16.
- [88] S. Curilef and F. Claro, Am. J. Phys. **64** (1997) 244.
- [89] M. Taut, J. Phys. A: Math. Gen.**27** (1994) 1045.
- [90] S. Curilef and F. Claro, Scientia USM **167** Vol. II (1992) 251.
- [91] B. J. Hiley and G. S. Joyce, Proc. Phys. Soc. (1965) 493.
- [92] P. Jund, S. G. Kim and C. Tsallis, Phys. Rev. **B 52** (1995) 50.
- [93] J. R. Grigera, Phys. Lett. **A 217** (1996) 47.
- [94] L. C. Sampaio, M. P. Albuquerque and F. S. de Menezes, Phys. Rev. **B 55** (1997) 1.
- [95] S. A. Cannas and F. A. Tamarit, Phys. Rev. **B 54** (1996) 12661.

- [96] S. A. Cannas and A. C. N. Magalhães, *J. Phys. A* **30** (1997) 3345.
- [97] S. Curilef and C. Tsallis, “*Critical Behavior in Lennard-Jones (12, α) Fluids: Nonextensivity and Long-range interactions*”, draft (1997).
- [98] M. P. Allen and D. J. Tildesley, “*Computer Simulations of Liquids*”, (Oxford Science Publications, 1994).
- [99] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunstern, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3684.
- [100] J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 587.
- [101] W. B. Streett, D. J. Tildesley and G. Saville, *Mol. Phys.* **35** (1978) 639.
- [102] L. S. Lucena, L. R. da Silva and C. Tsallis, *Phys. Rev. E* **51** (1995) 1447.
- [103] F. D. Nobre and C. Tsallis, *Physica A* **213** (1995) 337; Erratum: **216** (1995) 369.
- [104] P. Jetzer, *Phys. Rep.* **220** (1992) 163.
- [105] C. Tsallis, in “*Magnetism, Magnetic Materials and their Applications*”, Ed. J. L. Morán-Lopez and J. M. Sánchez (Plenum Press, New York, 1993) 451.
- [106] G. A. Korn and T. M. Korn, “*Mathematical Handbook*” 2nd edition (McGraw-Hill Co., New York, 1968).
- [107] D. Prato, *Phys. Lett. A* **203** (1995) 165.
- [108] T. W. Burkhardt and E. Eisenriegler, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3189.

- [109] S. A. Cannas, F. A. Tamarit and A. C. N. Magalhães, *Comunicação privada* (1997).

“ALGUNS ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MECÂNICA ESTATÍSTICA NÃO EXTENSIVA E APLICAÇÕES”

SÉRGIO ESTEBAN CURILEF HUICHALAF

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

Constantino Tsallis - Presidente

José Raul Grigera

Aglaé Cristina Navarro de Magalhães

Nami Fux Svaiter

Itzhak Roditi

Rio de Janeiro, 11 de julho de 1997