



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

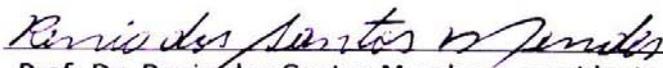
CARLOS ALBERTO LOPES

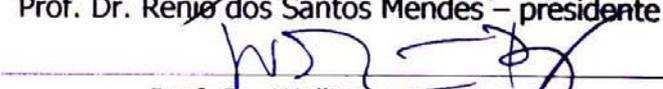
DESIGUALDADE DE BOGOLIUBOV NA MECÂNICA ESTATÍSTICA NÃO-EXTENSIVA: UM ESTUDO COMPARATIVO

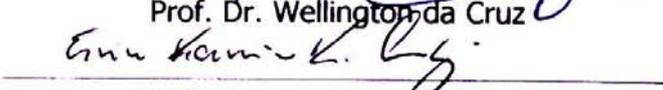
Este exemplar compreende a redação final da dissertação de mestrado defendida pelo Carlos Alberto Lopes.

Maringá, 15 de dezembro de 2003.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Renjo dos Santos Mendes – presidente


Prof. Dr. Wellington da Cruz


Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Maringá-PR., dezembro de 2003.

ABSTRACT

In this work we perform a comparative study between two generalizations of the Bogoliubov inequality in the context of nonextensive statistical mechanics which is characterized by the entropic parameter q . This study is based on a simple model: an one-dimensional anharmonic oscillator approximate by a particle in a square well. Such model is enough simple in order enable us to calculate the exact free energy and then compare it with the approximations. It is possible to verify that in one of the generalizations: that of Lenzi, Malacarne and Mendes; we can perform the concerning calculations easier than that one from Plastino and Tsallis. In particular, there are cases where to employ this last generalization is harder than (when it is possible) that to obtain the exact result. For an interval of parameters ($q < 1$), the first generalization leads to a better approximation than the second one. In the other region of the entropic parameter q ($2 > q > 1$) the situation is reversed. When $q = 1$, the results come from the generalizations coincide with the usual one.

RESUMO

Neste trabalho, realizamos um estudo comparativo entre duas generalizações das desigualdades de Bogoliubov, no contexto da mecânica estatística não-extensiva de Tsallis que é caracterizada pelo parâmetro entrópico q . Esse estudo está baseado em um modelo simples: um oscilador anarmônico unidimensional aproximado por uma partícula num poço quadrado. Tal modelo é simples o suficiente para que possamos calcular a energia livre exata e então compará-la com as aproximações. É possível observar, que em uma das generalizações: a de Lenzi, Malacarne e Mendes; conseguimos fazer os cálculos envolvidos mais facilmente que na outra, a de Plastino e Tsallis. Em particular, existem casos em que usar essa última generalização é mais difícil (quando possível) que obter o próprio resultado exato. Numa faixa de parâmetros ($q < 1$) a primeira generalização conduz a uma melhor aproximação que a segunda. Quando $q = 1$, os resultados advindos das duas generalizações coincidem com o do caso extensivo (o não generalizado). Por sua vez, para outra faixa de parâmetros entrópicos ($2 > q > 1$) a situação fica invertida.

Dedicatória,
À Guilherminda, Josefina e
Geralda.

Agradecimentos

- Ao Professor Dr. Renio do Santos Mendes pela sabedoria, o apoio e o seu contagiante humor.
- Ao Professor Dr. Mauro Luciano Baesso pelo estímulo e a atenção dispensada quando inicei este curso.
- Ao pessoal do Departamento de Física, em especial à Akiko, pela prestatividade.
- Aos colegas de curso, pela calorosidade e a grande disposição em colaborar.

Sumário

1	Introdução	8
2	Mecânica estatística: uma revisão	11
2.1	Mecânica estatística extensiva	11
2.1.1	Ensemble microcanônico	12
2.1.2	Ensemble canônico	12
2.1.3	Energia interna, energia livre e calor específico	14
2.2	Aplicações	15
2.2.1	Partícula num poço quadrado	16
2.2.2	Oscilador harmônico	16
2.2.3	Partícula sujeita a uma energia potencial $k_n x ^n$	17
3	Método variacional	21
3.1	Primeiro procedimento	21
3.2	Segundo procedimento	24
3.3	Um exemplo	26
4	Mecânica estatística não-extensiva	29
4.1	A entropia de Tsallis	29
4.2	A distribuição q - (I)	30
4.3	A distribuição q - (II)	36
5	Mecânica estatística não-extensiva: aplicações	39
5.1	Partícula num poço quadrado	39
5.2	Oscilador harmônico	41
5.3	Partícula sujeita a uma energia potencial $k_n x ^n$	43
6	Método variacional na mecânica estatística não-extensiva	49
6.1	Primeira generalização	49
6.2	Segunda generalização	53

7	Aplicações das desigualdes de Bogoliubov generalizadas	57
7.1	Aplicações da primeira desigualdade	57
7.1.1	Caso bidimensional	58
7.1.2	Caso unidimensional	63
7.2	Aplicações da segunda desigualdade	66
7.2.1	Caso bidimensional	67
7.2.2	Caso unidimensional	68
8	Conclusão	75

Capítulo 1

Introdução

Na descrição de sistemas de muitas partículas emprega-se em geral um ferramental estatístico. Um exemplo notório de tal situação é a mecânica estatística estudada nos cursos básicos de física, que muito de seu desenvolvimento se deve a Boltzmann e Gibbs. Nas referências [1, 2, 3, 4, 5, 6] temos uma amostragem da mecânica estatística usual e da termodinâmica. Supondo que o sistema estudado tenha N partículas, essa teoria trata de situações com N da ordem do número de Avogrado: $6,02 \times 10^{23}$. Um aspecto básico dessa teoria é a presença de grandezas extensivas e intensivas. As extensivas são proporcionais a N e as intensivas não variam com N .

Para compreendermos melhor o sentido dessas afirmações, as ilustraremos por meio de um exemplo. Consideremos uma sala que contenha apenas um determinado volume de ar a uma dada temperatura. A seguir, a dividiremos em duas outras partes iguais, sem interferir no sistema em questão (uma divisão fictícia). Em consequência, a energia total (energia interna) de cada parte é proporcional ao número de partículas de ar interno a subdivisão correspondente. Por outro lado, a energia interna para todo ar da sala é igual à soma das energias das duas subdivisões e, portanto, proporcional à quantidade total de partículas dentro do volume em questão, independentemente de fazermos subdivisões ou não. No entanto comportamento totalmente diferente ocorre com a temperatura: é a mesma qualquer seja uma das partes, isto é, se subdividirmos ou não a sala. Assim, a energia interna é um exemplo de grandeza extensiva e a temperatura de intensiva.

Do ponto vista da interação entre as partículas de um dado sistema, a característica básica que garante a extensividade da energia interna é justamente o fato dessa interação ser de curto alcance (por exemplo, veja o cap. 9 da ref. [4]), que naturalmente ocorre entre as partículas que compõem a porção de ar de nossa sala.

Quando empregamos o qualitativo “usual” para nos referirmos à mecânica estatística, descrita nas referências já citadas, é porque, naturalmente temos em mente pelo menos outra possibilidade. Isso ocorre, por exemplo, quando as interações entre as partículas que formam o sistema são de longo alcance. Nesse sentido, uma proposta de generali-

zação da mecânica estatística usual tem, nos últimos anos, sido investigada por Tsallis e colaboradores (revisões sobre o tema podem ser encontradas nas referências [7, 8], assim como uma ampla bibliografia atualizada está disponível num sítio da rede internacional de computadores[9]). Mais comumente, tal mecânica estatística vem sendo denominada por estatística de Tsallis, mecânica estatística não-extensiva de Tsallis e mecânica estatística não-extensiva. No decorrer deste trabalho, adotaremos em geral a última delas: *mecânica estatística não-extensiva*.

O marco fundamental da mecânica estatística não-extensiva é o trabalho de Tsallis[10] de 1988. Nesse trabalho, uma generalização da entropia usual foi proposta (em geral denominada de *entropia de Tsallis*), e maximizada sob certos vínculos. Um deles é a condição de normalização para o conjunto de probabilidades e o outro está relacionado a um valor médio para a energia. A partir disso, as várias investigações seguiram duas vertentes: aquelas visando aplicações e outras direcionadas para o estudo de aspectos formais da teoria. Com o intuito de não alongarmos, apresentaremos apenas um conjunto representativo das aplicações. São elas, difusão anômala do tipo Lévy[11, 12, 13, 14, 15]; difusão anômala do tipo correlacionada[16, 17, 18, 19]; turbulência em plasma de elétron puro em duas dimensões[20, 21]; velocidades peculiares em galáxias[22]; reassociação em proteínas dobradas[23]; difusão da Hydra Vulgaris[24]; turbulência completamente desenvolvida e mercados financeiros[25, 26, 27]. Em relação aos desenvolvimentos formais, temos como exemplos o estudo de sistemas dinâmicos[28, 29, 30, 31], métodos de otimização[32, 33, 34, 35], estudo de propriedades relacionadas com entropias[10, 36, 37] e métodos de cálculo[38, 39, 40, 41, 42]. No tocante aos métodos de cálculo vinculados à mecânica estatística não-extensiva destacamos três deles: o método das funções de Green[38, 39], a teoria de perturbação[41, 42] e o método variacional[40, 41, 42].

Este trabalho, portanto, enquadra-se justamente na vertente dos desenvolvimentos formais, pois realizamos um estudo vinculado a uma técnica de cálculo muito empregada na mecânica estatística usual: o método variacional, que em geral, está baseado na *desigualdade de Bogoliubov*. No contexto da mecânica estatística não-extensiva, a desigualdade de Bogoliubov foi estendida de duas maneiras distintas. Uma delas está presente na referência [40] e a outra nas [41] e [42]. Com base nessas duas generalizações, focalizamos um estudo comparativo entre ambas. Nessa investigação, consideramos uma família de sistemas suficientemente simples de forma, que pudéssemos determinar exatamente a energia livre e também calculá-la de maneira aproximada. E a partir disso obter uma comparação detalhada do grau de aproximação que eles fornecem, assim como da facilidade de aplicação de ambas. A família de sistemas utilizados neste trabalho é aquela de uma partícula num espaço unidimensional sujeita a uma energia potencial da forma $k_n|x|^n$. Tendo como fundamento essa família de sistemas, verificaremos no desenvolver desta monografia que a generalização da desigualdade de Bogoliubov apresentada nas referências [41] e [42] é mais fácil de ser tratada que aquela referida na [40]. Além disso, esses exemplos indicam, que a depender da região de parâmetros, uma das generalizações aproxima-se mais do resultado exato do que a outra. Na apresentação da presente dis-

sertação, no que diz respeito aos procedimentos de cálculo, esforçamo-nos para fazer uma introdução coerente e o suficientemente simplificada à mecânica estatística não-extensiva.

Nessa direção, esta monografia está distribuída em oito capítulos, sendo o primeiro deles o presente. O segundo, por sua vez, contém uma revisão suscinta versando sobre a mecânica estatística extensiva (Boltzmann-Gibbs), ou seja, a usual. Essa exposição resumida contém alguns aspectos básicos, que servem para fixar a notação empregada no decorrer deste trabalho e de modelo para os desenvolvimentos dos capítulos subseqüentes. Maximizando a entropia, sujeita a vínculos apropriados, obtém-se as distribuições microcanônica e canônica. Para os outros capítulos são feitas aplicações simples, no entanto, importantes.

No terceiro capítulo, a desigualdade de Bogoliubov é obtida por meio de duas vias distintas, que serão generalizadas posteriormente. Essa desigualdade fornece uma maneira aproximada de calcularmos, através do método variacional, grandezas de interesse na mecânica estatística extensiva, visto que os resultados exatos são poucos e em certos casos difíceis de serem obtidos. Fato esse ilustrado e comparado com os exemplos do segundo capítulo.

No capítulo seguinte, apresentaremos alguns aspectos estruturais da mecânica estatística não-extensiva. Começaremos pela entropia de Tsallis, abordando várias de suas propriedades, em particular, aquela relacionada à sua não extensividade. A seguir, maximizando essa entropia, sujeita a determinados vínculos, chegaremos às distribuições microcanônica e canônica da mecânica estatística não-extensiva. Já no próximo capítulo são feitas aplicações elucidativas do novo formalismo, que estão diretamente relacionadas àquelas discutidas em capítulos precedentes.

No sexto capítulo, abordaremos as duas generalizações, ora anunciadas, da desigualdade de Bogoliubov no contexto da mecânica estatística não-extensiva. É interessante ressaltar, que diferentemente do caso usual (extensivo), essas duas generalizações não coincidem.

Já no penúltimo capítulo, que corresponde a parte principal desta monografia, desenvolveremos um estudo comparativo entre as duas generalizações distintas da desigualdade de Bogoliubov, apresentadas no capítulo anterior. Seguindo o procedimento empregado no terceiro capítulo e usando a mesma classe dos exemplos contidos nos capítulos anteriores, fazemos um estudo comparativo entre as duas desigualdades e o caso exato. Nessa investigação, enfatizamos os domínios de aplicabilidade dos métodos aproximados.

Por fim, no oitavo capítulo, teceremos nossos comentários finais, que coloca em perspectiva o quão viável é a aplicação dessas duas desigualdades generalizadas de Bogoliubov à mecânica estatística não-extensiva.

Capítulo 2

Mecânica estatística: uma revisão

Neste capítulo, realizaremos uma breve revisão sobre a mecânica estatística usual (mecânica estatística extensiva de Boltzmann-Gibbs). Esta apresentação, baseada na teoria de informação[1, 2, 5], servirá para fixar a notação empregada no decorrer deste trabalho e de modelo para os desenvolvimentos dos capítulos subsequentes. Dessa forma, obteremos as distribuições microcanônica e canônica em relação à ao máximo da entropia, sujeita a vínculos apropriados. Além disso, forneceremos exemplos simples que ilustram a aplicação da mecânica estatística extensiva.

2.1 Mecânica estatística extensiva

Como ponto de partida para a nossa revisão sobre a mecânica estatística extensiva (Boltzmann-Gibbs), consideraremos a entropia:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i; \quad (2.1)$$

onde p_i , W e k_B são, respectivamente, a probabilidade de ocorrer o i -ésimo estado de um dado sistema, o número de estados do sistema em questão e a constante de Boltzmann, que por simplicidade de notação consideraremos igual a um.

Antes de avançarmos na discussão sobre a mecânica estatística extensiva, é importante ressaltar que o seu aspecto extensivo está intimamente relacionado ao fato da entropia de um sistema composto ($A \cup B$) ser igual a soma das entropias dos subsistemas A e B se eles forem independentes. De fato, usando $\{p_i^A\}$, $\{p_j^B\}$ e $\{p_i^A p_j^B\}$ para representar os conjuntos de probabilidades dos sistemas A , B e $A \cup B$, respectivamente, verificamos:

$$S^{(A \cup B)} = - \sum_{i=1}^{W_A} \sum_{j=1}^{W_B} (p_i^A p_j^B) \ln(p_i^A p_j^B)$$

$$\begin{aligned}
&= - \sum_{j=1}^{W_B} p_j^B \sum_{i=1}^{W_A} (p_i^A) \ln(p_i^A) - \sum_{i=1}^{W_A} p_i^A \sum_{j=1}^{W_B} (p_j^B) \ln(p_j^B) \\
&= S^{(A)} + S^{(B)},
\end{aligned} \tag{2.2}$$

em que W_A e W_B são, respectivamente, o número de estados dos sistemas A e B . Na última igualdade foi empregado o fato das probabilidades estarem normalizadas, isto é,

$$\sum_{i=1}^W p_i = 1. \tag{2.3}$$

2.1.1 Ensemble microcanônico

No nosso estudo, obteremos o máximo da entropia sujeita a vínculos. Em síntese, para obtermos o máximo de uma função sujeita a um ou mais vínculos, empregaremos o *método dos multiplicadores de Lagrange*[43]. Como primeiro exemplo, consideraremos o máximo da entropia (2.1) levando em conta o vínculo (2.3). Assim, construímos a função auxiliar

$$M = S + \lambda \left(1 - \sum_{i=1}^W p_i \right), \tag{2.4}$$

sendo λ uma constante a ser determinada (conhecida como multiplicador de Lagrange). A seguir, calculamos as derivadas de M em relação aos p_i 's e igualamos a zero, ou seja,

$$0 = \frac{\partial M}{\partial p_j} = -\ln p_j - 1 - \lambda. \tag{2.5}$$

A Eq. (2.5) nos informa que todos os p_i 's são iguais. Dessa forma, indicamos indistintamente, os p_i 's por p . Empregando esse resultado na condição de normalização (2.3), verificamos que

$$p = p_j = \frac{1}{W}. \tag{2.6}$$

Substituindo essa expressão na forma original da entropia (2.1), obtemos

$$S = \ln W. \tag{2.7}$$

Enfim, o caso que acabamos de apresentar brevemente é comumente conhecido como *ensemble* microcanônico.

2.1.2 Ensemble canônico

Passaremos, neste momento, ao estudo do caso mais relevante para as discussões futuras: o *ensemble* canônico. Para tal caso, empregamos dois vínculos: a normalização da distribuição de probabilidades (2.3) e o valor médio fixado da energia, U , isto é,

$$U = \sum_{i=1}^W p_i E_i, \quad (2.8)$$

sendo que E_i representa a energia do i -ésimo estado. Portanto, deveremos utilizar dois multiplicadores de Lagrange: um para o vínculo (2.3), λ , e o outro correspondente à Eq. (2.8), β . Dessa forma, a função auxiliar a ser empregada no processo de maximização da entropia no *ensemble* canônico é

$$R = S + \lambda \left(1 - \sum_{i=1}^W p_i \right) + \beta \left(U - \sum_{i=1}^W p_i E_i \right). \quad (2.9)$$

Derivando-se R em relação a p_j e igualando-se as funções resultantes a zero, obtém-se a condição de máximo (extremo):

$$0 = \frac{\partial R}{\partial p_j} = -\ln p_j - 1 - \lambda - \beta E_j, \quad (2.10)$$

cuja solução é $p_j = C \exp(-\beta E_j)$ com $C = \exp(-1 - \lambda)$. Podemos eliminar a dependência em λ relativa à probabilidade p_j usando a condição de normalização (2.3). De fato,

$$1 = \sum_{j=1}^W p_j = C \sum_{i=1}^W \exp(-\beta E_j) \quad (2.11)$$

e, portanto, temos $C = [\sum_{j=1}^W \exp(-\beta E_j)]^{-1}$. Por fim, a distribuição de probabilidade canônica pode ser escrita como

$$p_j = p(E_j) = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z}, \quad (2.12)$$

sendo que

$$Z = \sum_{j=1}^W \exp(-\beta E_j) \quad (2.13)$$

é conhecida como função de partição.

Devemos enfatizar que o número W de estados de um sistema pode ser infinito, possibilidade que ocorre freqüentemente quando usamos a mecânica quântica. Além disso,

podemos considerar uma distribuição contínua de estados, situação que ocorre quando estamos empregando a mecânica clássica. Em tal situação, na função de partição, devemos substituir o somatório por integrações nos momentos e nas coordenadas. Isso conduz a

$$Z = \int \prod_{i=1}^N \frac{dp_i dx_i}{h} \exp(-\beta H), \quad (2.14)$$

sendo N e $H = H(p_1, \dots, p_N, x_1, \dots, x_N)$ o número de graus de liberdade e a Hamiltoniana do sistema, respectivamente (h é a constante de Planck). Na função de partição acima deve ser incorporado um fator de correção, caso as partículas envolvidas sejam indistinguíveis. Nessa situação, devemos dividir o lado direito de (2.14) por $N!$ para levar em conta a permutação oriunda das N partículas idênticas.

2.1.3 Energia interna, energia livre e calor específico

Usando a distribuição de probabilidade canônica (2.12), escreveremos a energia média (energia interna) como:

$$U = \sum_{i=1}^W p_i E_i = \sum_{i=1}^W E_i \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}. \quad (2.15)$$

A partir de (2.15), podemos expressar a energia interna somente em termos da função de partição. Realmente, quando a identidade $E_i \exp(-\beta E_i) = -\partial \exp(-\beta E_i) / \partial \beta$ for usada, averiguaremos que

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^W \exp(-\beta E_i) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (2.16)$$

Por outro lado, segundo a termodinâmica, qualquer uma de suas grandezas podem ser obtidas por meio da energia interna. Portanto, se conhecermos a função de partição, é possível calcularmos qualquer grandeza termodinâmica.

Em particular, a entropia (2.1) também pode ser expressa em termos da função de partição, pois

$$S = -\sum_{i=1}^W p_i \ln \left(\frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \right) = -\sum_{i=1}^W p_i (-\beta E_i - \ln Z) = \beta U + \ln Z, \quad (2.17)$$

ou seja,

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z = U - \frac{1}{\beta} S. \quad (2.18)$$

Por sua vez, essa igualdade, quando comparada com a definição de energia livre de Helmholtz (oriunda da termodinâmica), $F = U - TS$, nos demonstra a possibilidade de identificar β com o inverso da temperatura T ($\beta = 1/T$) e de relacionar F com Z , isto é,

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -T \ln Z. \quad (2.19)$$

Se não estivéssemos usando $k_B = 1$, teríamos a relação usual entre β e T : $\beta = 1/(k_B T)$.

Do ponto de vista experimental, não conseguimos medir a energia interna, mas sim variações da mesma. Nesse contexto, uma posição de destaque ocupa a taxa de variação da energia com relação à temperatura, conhecida como calor específico (C). Para ele, temos

$$\begin{aligned} C &= \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{\sum_{i=1}^W E_i e^{-E_i/T}}{\sum_{j=1}^W e^{-E_j/T}} = \frac{1}{T^2} \left[\frac{\sum_{i=1}^W E_i^2 e^{-E_i/T}}{\sum_{j=1}^W e^{-E_j/T}} - \left(\frac{\sum_{i=1}^W E_i e^{-E_i/T}}{\sum_{j=1}^W e^{-E_j/T}} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Aqui, introduzimos a notação $\langle H^2 \rangle$ e $\langle H \rangle$ para representar, respectivamente, os valores médios da energia ao quadrado e da energia. Notando que

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= \sum_{i=1}^W (E_i - \langle H \rangle)^2 p_i = \sum_{i=1}^W (E_i^2 - 2\langle H \rangle E_i + \langle H \rangle^2) p_i \\ &= \sum_{i=1}^W E_i^2 p_i - 2\langle H \rangle \sum_{i=1}^W E_i p_i + \langle H \rangle^2 \sum_{i=1}^W p_i \\ &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2, \end{aligned} \quad (2.21)$$

verificamos que

$$C = \frac{1}{T^2} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \quad (2.22)$$

é positivo definido, pois $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$ e T o são. T ser positivo está relacionado a existência (convergência) de $Z = \sum_{i=1}^W \exp(-\beta E_i)$ ocorrer somente quando $\beta > 0$ para $W \rightarrow \infty$ e E_i poder assumir valores arbitrariamente grandes. Por fim, ressaltamos que o resultado (2.22) nos informa como a flutuação da energia (desvio quadrático médio) está relacionada com o calor específico (taxa de variação da energia com relação a temperatura).

2.2 Aplicações

Visando ilustrar o formalismo exposto e direcionar ainda mais a discussão para as questões que serão tratadas no decorrer deste trabalho, usaremos a distribuição de probabilidade canônica para obter a energia livre de Helmholtz em três exemplos que utilizam

a mecânica estatística clássica. Apesar dessa ser apropriada para sistemas com muitas partículas, os três exemplos, a seguir, são perfeitamente válidos do ponto de vista metodológico e suficientes para ilustrar os procedimentos de cálculo, que utilizaremos no decorrer deste trabalho.

2.2.1 Partícula num poço quadrado

Como primeiro exemplo, consideremos o caso de uma partícula de massa m num espaço unidimensional e confinada a um intervalo de comprimento L (poço quadrado (infinito)). Assim, a hamiltoniana desse sistema pode ser escrita como

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad \text{com} \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } |x| \leq L/2 \\ \infty & \text{se } |x| > L/2 \end{cases} . \quad (2.23)$$

Nesse caso, a função de partição é dada por:

$$Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta V(x)) . \quad (2.24)$$

A primeira integral pode ser calculada, ao recorrermos à integral Gaussiana (ref. [44], p. 307):

$$\int_{-\infty}^{\infty} dw \exp(-a w^2) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0) ; \quad (2.25)$$

em que identificamos a com $\beta/(2m)$ e w com p . Em relação à segunda integral, temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta V(x)) = \int_{-L/2}^{L/2} dx = L ; \quad (2.26)$$

sendo $\exp(-\beta V(x)) = 1$ quando $|x| \leq L/2$ e $\exp(-\beta V(x)) = 0$ quando $|x| > L/2$.

Portanto,

$$Z = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{L}{h} \sqrt{2\pi m T} . \quad (2.27)$$

A partir dessa função de partição, chegamos à energia livre

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right) . \quad (2.28)$$

2.2.2 Oscilador harmônico

Como segundo exemplo, consideremos outro sistema de larga aplicação em física: um oscilador harmônico unidimensional. A hamiltoniana desse sistema é

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}, \quad (2.29)$$

sendo m a massa da partícula e k a constante elástica. Por sua vez, a função de partição para esse oscilador é dada por

$$Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{\beta k x^2}{2}\right). \quad (2.30)$$

Essas duas integrais podem ser calculadas diretamente por meio da identidade (2.25), quando identificamos a com $\beta/(2m)$ e w com p na primeira integral e a com $\beta k/2$ e w com x na segunda integral.

Com esses resultados, concluímos que

$$Z = \frac{2\pi}{h\beta} \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2\pi T}{h\omega}, \quad (2.31)$$

em que introduzimos a frequência do oscilador harmônico, $\omega = \sqrt{k/m}$. E, a partir de (2.31), verificamos imediatamente, que a energia livre é

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right). \quad (2.32)$$

2.2.3 Partícula sujeita a uma energia potencial $k_n|x|^n$

Como último exemplo, obteremos a energia livre para uma partícula submetida a uma energia potencial $V(x) = k_n|x|^n$. Com isso, estaremos considerando uma ampla família de potenciais simétricos em relação à origem das coordenadas, que contém o oscilador harmônico como caso especial quando $n = 2$. A Hamiltoniana do sistema em questão é

$$H = \frac{p^2}{2m} + k_n|x|^n, \quad (2.33)$$

em que k_n é uma constante positiva. Uma ilustração da energia potencial referente a essa Hamiltoniana está apresentada na Fig. (2.1) para valores típicos de n .

A exemplo dos dois casos anteriores:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta k_n|x|^n) \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \left[2 \int_0^{\infty} dx \exp(-\beta k_n x^n) \right]; \end{aligned} \quad (2.34)$$

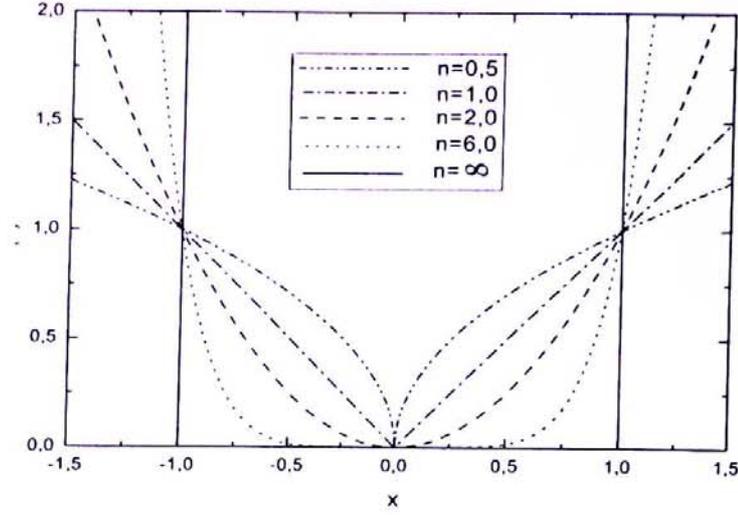


Figura 2.1: Gráficos da energia potencial $V(x) = k_n |x|^n$ com $k_n = 1$ e $n = 0,5, 1,0, 2,0, 6,0$ e ∞ . Aqui o caso $n = 2$ corresponde ao oscilador harmônico e $n = \infty$ ao poço quadrado com $L = 2$.

chegamos à segunda igualdade usando a identidade (2.25) para efetuar a integração em p e o fato de termos um integrando par integrado num intervalo simétrico.

A seguir, visando escrever a função de partição numa forma mais compacta, faremos uma mudança de variável: $y = \beta k_n x^n$. Portanto,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx \exp(-\beta k_n x^n) &= \frac{1}{n} (\beta k_n)^{-1/n} \int_0^{\infty} dy y^{1/n-1} e^{-y} \\ &= \frac{1}{n} (\beta k_n)^{-1/n} \Gamma\left(\frac{1}{n}\right), \end{aligned} \quad (2.35)$$

em que empregamos a representação integral de Euler para a função gama (ref. [44], p. 933):

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-x} dx \quad (Re \alpha > 0). \quad (2.36)$$

Em conformidade com (2.36), ressaltamos que a integral em (2.35) existe apenas quando $n > 0$.

Do exposto, constatamos, que

$$Z = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} (\beta k_n)^{-1/n} \Gamma\left(\frac{1}{n} + 1\right) \quad (n > 0), \quad (2.37)$$

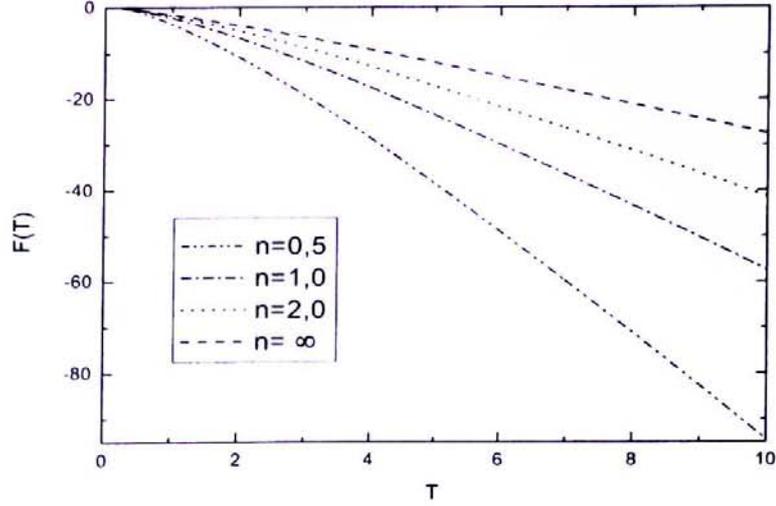


Figura 2.2: Uma representação gráfica da energia livre (2.38) versus a temperatura para $n = 0,5, 1,0, 2,0$, e ∞ .

após empregarmos a propriedade fundamental da função gama, $\Gamma(\alpha + 1) = \alpha \Gamma(\alpha)$, com $\alpha = 1/n$. Conseqüentemente, a energia livre é

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} (\beta k_n)^{-1/n} \Gamma\left(\frac{1}{n} + 1\right) \right]. \quad (2.38)$$

Como podemos perceber, essa energia livre tem como casos limites aquelas obtidas nos dois exemplos anteriores. De fato, quando $n = 2$ e $k_2 = k/2$, a expressão (2.38) recai na (2.32) ao usarmos $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, recuperando portanto, a energia livre do oscilador harmônico. Por outro lado, ao redefinirmos k_n como $\tilde{k}/(L/2)^n$, temos $V(x) = \tilde{k} |x/(L/2)|^n$. Assim, ao tomarmos o limite $n \rightarrow \infty$ com \tilde{k} e L fixos, verificamos que a energia potencial é nula para $-L/2 < x < L/2$ e infinita para $|x| > L/2$, caracterizando o caso estudado no primeiro exemplo. Além disso, no limite $n \rightarrow \infty$, a energia livre (2.38) reduz-se a (2.28), pois $(\beta \tilde{k})^{-1/n} = [\beta \tilde{k}/(L/2)]^{-1/n} \rightarrow L/2$ e $\Gamma(1/n + 1) \rightarrow 1$. Por fim, na Fig. (2.2) temos uma representação gráfica da energia livre (2.38) para alguns valores de n , em particular, incluindo os dois casos anteriores ($n \rightarrow \infty$ e $n = 2$).

Como observamos, o cálculo da função de partição no tocante a parte que envolve a energia cinética é direto quando usamos o resultado (2.25). Portanto, a possível dificuldade na obtenção da função de partição está em fazer a integração na parte espacial, isto é, no que se refere a energia potencial. Assim, do ponto de vista formal, é natural pensarmos em sistemas que contenham somente as variáveis espaciais. No exemplo anterior, ao eliminarmos a parte cinética, teríamos $H = k_n x^n$ como Hamiltoniana e a função de

partição:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta k_n x^n) = 2(\beta k_n)^{-1/n} \Gamma\left(\frac{1}{n} + 1\right) ; \quad (2.39)$$

e energia livre

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \left[2(\beta k_n)^{-1/n} \Gamma\left(\frac{1}{n} + 1\right) \right]. \quad (2.40)$$

Dessa forma, ao compararmos a energia livre (2.38) com a (2.40), verificamos, que esta resulta exatamente em eliminarmos a contribuição da parte cinética de (2.38), como, também, a dependência em h . Esse procedimento faz com que o correspondente h , que estaria presente no Z dado em (2.39), possa ser tomado igual a um.

Capítulo 3

Método variacional

Em geral, não é uma tarefa fácil, algumas impossível, calcular a função de partição para um sistema genérico. Isso porque, no caso clássico, de um modo geral, não sabemos calcular as integrais nas variáveis espaciais, apesar de conhecermos os resultados para as integrais gaussianas relacionadas aos momentos. Tal problema, obviamente, persiste no caso quântico, pois a vertente clássica é um caso limite do primeiro. Assim, expõe-se a questão de empregar métodos que forneçam um resultado aproximado.

Nesse sentido, uma primeira etapa num cálculo aproximado é a de identificar um bom modelo solúvel para usarmos como ponto de partida, contexto no qual os métodos variacionais ocupam um lugar de destaque. Para calcularmos a função de partição, através de um procedimento variacional, empregaremos a desigualdade de Bogoliubov. Em nossa discussão, visando comparações futuras, apresentaremos duas maneiras de obtê-la, assim como um exemplo ilustrativo.

3.1 Primeiro procedimento

O primeiro passo, num método variacional, é escolher um modelo, que se aproxime do original, que seja solúvel e, se possível, tenha um grau elevado de simplicidade (fácil resolução). Para esse modelo, vinculemos a Hamiltoniana aproximada H_0 . Portanto, quando considerarmos um sistema com uma Hamiltoniana H , ela estará relacionada com H_0 da seguinte forma:

$$H = H_0 + H_1 , \tag{3.1}$$

com isso, H_1 é complemento que adicionado a H_0 fornece H . Em geral, para ocorrer uma aproximação acurada, o termo H_1 deve fornecer uma “pequena” correção a H_0 .

Com o intuito de apresentar um método variacional, consideramos uma primeira maneira[2, 6] de obter a desigualdade de Bogoliubov e para isso introduziremos a Ha-

Capítulo 3

Método variacional

Em geral, não é uma tarefa fácil, algumas impossível, calcular a função de partição para um sistema genérico. Isso porque, no caso clássico, de um modo geral, não sabemos calcular as integrais nas variáveis espaciais, apesar de conhecermos os resultados para as integrais gaussianas relacionadas aos momentos. Tal problema, obviamente, persiste no caso quântico, pois a vertente clássica é um caso limite do primeiro. Assim, expõe-se a questão de empregar métodos que forneçam um resultado aproximado.

Nesse sentido, uma primeira etapa num cálculo aproximado é a de identificar um bom modelo solúvel para usarmos como ponto de partida, contexto no qual os métodos variacionais ocupam um lugar de destaque. Para calcularmos a função de partição, através de um procedimento variacional, empregaremos a desigualdade de Bogoliubov. Em nossa discussão, visando comparações futuras, apresentaremos duas maneiras de obtê-la, assim como um exemplo ilustrativo.

3.1 Primeiro procedimento

O primeiro passo, num método variacional, é escolher um modelo, que se aproxime do original, que seja solúvel e, se possível, tenha um grau elevado de simplicidade (fácil resolução). Para esse modelo, vinculemos a Hamiltoniana aproximada H_0 . Portanto, quando considerarmos um sistema com uma Hamiltoniana H , ela estará relacionada com H_0 da seguinte forma:

$$H = H_0 + H_1 , \tag{3.1}$$

com isso, H_1 é complemento que adicionado a H_0 fornece H . Em geral, para ocorrer uma aproximação acurada, o termo H_1 deve fornecer uma “pequena” correção a H_0 .

Com o intuito de apresentar um método variacional, consideramos uma primeira maneira[2, 6] de obter a desigualdade de Bogoliubov e para isso introduziremos a Ha-

mitoniana

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1, \quad (3.2)$$

em que $0 \leq \lambda \leq 1$ é um parâmetro inserido por conveniência analítica. Ele permite que interpolemos os modelos solúvel, $H(0) = H_0$, e o de interesse, $H(1) = H_0 + H_1$. Logo, a energia livre de Helmholtz correspondente à $H(\lambda)$ é

$$F(\lambda) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i(\lambda)} \right), \quad (3.3)$$

sendo $E_j(\lambda)$ o j -ésimo autovalor de $H(\lambda)$. Nessa expressão e no restante deste capítulo, empregaremos \sum_i para representar a soma sobre todos estados do sistema.

Nesse momento, estudaremos a dependência da energia livre de Helmholtz com λ . Para isso, usaremos a série de McLaurin para uma função com o resto de ordem N na forma diferencial (ref. [44], p. 15), ou seja,

$$f(x) = \sum_{n=0}^{N-1} \frac{x^n}{n!} \left(\frac{d^n f(x)}{dx^n} \Big|_{x=0} \right) + \frac{x^N}{N!} \left(\frac{d^N f(x)}{dx^N} \Big|_{x=\zeta} \right), \quad (3.4)$$

sendo que $0 < \zeta < x_{max}$, onde x_{max} é o maior valor que a variável x pode assumir. No que diz respeito a nossa aplicação, empregaremos $N = 2$ com $F(\lambda)$ ao invés de $f(x)$. Isso nos fornece

$$F(\lambda) = F(0) + \lambda \left(\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \right) + \frac{\lambda^2}{2} \left(\frac{d^2 F(\lambda)}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=\zeta} \right) \quad (3.5)$$

com $0 \leq \zeta \leq 1$. Em seguida, mostraremos que o último termo do lado direito de (3.5) não é positivo e, portanto,

$$F(\lambda) \leq F(0) + \lambda \left(\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \right) \quad (3.6)$$

que, por sua vez, conduzirá à desigualdade de Bogoliubov.

A partir do que abordamos, passemos para o cálculo de cada um dos três termos do lado direito de (3.5). Primeiramente, verificamos a partir das definições de $F(\lambda)$ e $H(\lambda)$ que $F(0)$ é exatamente a energia livre correspondente a H_0 (representada doravante por $F^{(0)}$), isto é,

$$F^{(0)} = F(0) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_{0i}} \right), \quad (3.7)$$

com E_{0i} sendo o i -ésimo autovalor de H_0 .

Para darmos continuidade ao nosso cálculo, usaremos uma hipótese simplificadora: H_0 comuta com H_1 , ou seja, esses operadores podem ser colocados na forma diagonal simultaneamente. Apesar de considerarmos esse caso simplificado, o resultado final independe

do fato de H_0 comutar ou não com H_1 . Ressaltamos ainda que na mecânica clássica as Hamiltonianas são comutativas. Desse modo, a demonstração a seguir aplica-se completamente ao caso clássico, que é justamente o domínio onde se encontram as situações por nós investigadas.

A comutatividade entre H_0 e H_1 permite, que na derivação de uma função de $H(\lambda)$ em relação a λ , possamos tratar H_0 e H_1 como se fossem números e, conseqüentemente, empregar as regras usuais de derivação. Por exemplo,

$$\left. \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} = \left. \frac{\sum_i E_{1i} e^{-\beta(E_{0i} + \lambda E_{1i})}}{\sum_j e^{-\beta(E_{0j} + \lambda E_{1j})}} \right|_{\lambda=0} = \frac{\sum_i E_{1i} e^{-\beta E_{0i}}}{\sum_j e^{-\beta E_{0j}}} = \langle H_1 \rangle^{(0)}. \quad (3.8)$$

Aqui, E_{1i} corresponde ao i -ésimo autovalor de H_1 e o índice "0" no valor médio indica que a média está sendo calculada com o peso estatístico relativo à Hamiltoniana H_0 . Um outro exemplo é

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F(\lambda)}{d\lambda^2} &= \frac{d}{d\lambda} \frac{\sum_i E_{1i} e^{-\beta(E_{0i} + \lambda E_{1i})}}{\sum_j e^{-\beta(E_{0j} + \lambda E_{1j})}} \\ &= -\beta \left[\frac{\sum_i E_{1i}^2 e^{-\beta(E_{0i} + \lambda E_{1i})}}{\sum_j e^{-\beta(E_{0j} + \lambda E_{1j})}} - \left(\frac{\sum_i E_{1i} e^{-\beta(E_{0i} + \lambda E_{1i})}}{\sum_j e^{-\beta(E_{0j} + \lambda E_{1j})}} \right)^2 \right] \\ &= -\beta(\langle H_1^2 \rangle - \langle H_1 \rangle^2) = -\beta(\langle (H_1 - \langle H_1 \rangle)^2 \rangle). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Nesse cálculo, as médias são feitas com relação ao *ensemble* canônico com o fator $e^{-\beta E(\lambda)}$. Além disso, para obtermos a última igualdade empregamos a identidade (2.21), que é válida para um operador A genérico, ou seja, $\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle$.

Visto que em (3.9) temos $\beta > 0$ e $\langle (H_1 - \langle H_1 \rangle)^2 \rangle \geq 0$ para $0 \leq \lambda \leq 1$, verificamos que o último termo do lado direito de (3.5) é não-positivo:

$$\frac{\lambda^2}{2} \left. \frac{d^2 F}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=\zeta} \leq 0 \quad \text{para} \quad 0 \leq \zeta \leq 1. \quad (3.10)$$

Dessa forma, fica evidente a desigualdade de (3.6) para $0 \leq \lambda \leq 1$. A partir disso, se tomarmos $\lambda = 1$ e empregarmos os resultados (3.7) e (3.8) em (3.6), chegaremos a desigualdade de Bogoliubov:

$$F \leq F^{(0)} + \langle H_1 \rangle^{(0)}, \quad (3.11)$$

ou seja, a energia livre de Helmholtz exata é menor ou igual à energia livre de Helmholtz referente a H_0 mais o valor médio de H_1 calculado usando-se o peso estatístico relativo a H_0 . A desigualdade de Bogoliubov pode ser escrita numa forma alternativa se empregarmos a identidade (2.18) aplicada à $F^{(0)}$ ($F^{(0)} = \langle H_0 \rangle^{(0)} - TS^{(0)}$). Realmente, usando $F^{(0)} + \langle H_1 \rangle^{(0)} = \langle H_0 \rangle^{(0)} + \langle H_1 \rangle^{(0)} - TS^{(0)}$ em (3.11), concluímos que

$$F \leq \langle H \rangle^{(0)} - TS^{(0)}. \quad (3.12)$$

Nessa desigualdade e de uma maneira geral, o índice “0” é usado para denotar grandezas calculadas empregando-se a Hamiltonia aproximada H_0 .

Antes de passarmos ao segundo procedimento para obter a desigualdade de Bogoliubov, vamos verificar que tal desigualdade conduz diretamente ao método variacional para o estado fundamental em mecânica quântica, quando tomamos o limite de temperatura nula. Essa conclusão está baseada no fato de que β grande conduz a

$$e^{-\beta E_0} \gg e^{-\beta E_1} \gg e^{-\beta E_2} \dots \quad (3.13)$$

quando $E_0 < E_1 < E_2 \dots$ é a forma pela qual ordenamos os níveis de energia. Segundo esse ordenamento e a nossa notação, E_0 e E_{00} representam, respectivamente, as energias dos estados fundamentais de H e H_0 . Portanto, no limite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$), temos:

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln \sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{\beta} \ln(e^{-\beta E_0}) = E_0 \\ F^{(0)} &= -\frac{1}{\beta} \ln \sum_n e^{-\beta E_{0n}} = -\frac{1}{\beta} \ln(e^{-\beta E_{00}}) = E_{00} \\ \langle H_1 \rangle^{(0)} &= \frac{\sum_n \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle e^{-\beta E_{0n}}}{\sum_m e^{-\beta E_{0m}}} = \frac{\langle \psi_0^{(0)} | H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle e^{-\beta E_{00}}}{e^{-\beta E_{00}}} = \langle \psi_0^{(0)} | H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Nessas expressões, estamos considerando o caso geral: H_0 pode não comutar com H_1 . Por isso, em $\langle H_1 \rangle^{(0)}$ usamos $\langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle$ em vez de E_{1n} . Além disso, $\psi_n^{(0)}$ corresponde a uma auto-função de H_0 e, em particular, $\psi_0^{(0)}$ representa o estado fundamental de H_0 .

De posse desses resultados, verificamos que a desigualdade de Bogoliubov, $F \leq F^{(0)} + \langle H \rangle^{(0)}$, conduz a $E_0 \leq E_{00} + \langle \psi_0^{(0)} | H | \psi_0^{(0)} \rangle$, ou seja,

$$E_0 \leq \langle \psi_0^{(0)} | H | \psi_0^{(0)} \rangle. \quad (3.15)$$

3.2 Segundo procedimento

É instrutivo obter a desigualdade de Bogoliubov usando um procedimento alternativo ao anterior, logo, o apresentaremos a seguir.

Esta outra maneira[5] de atingir tal desigualdade de Bogoliubov tem como ingrediente básico o fato de

$$G(x) = \ln x + 1 - x \leq 0, \quad (3.16)$$

para x positivo. Essa desigualdade, por sua vez, é ilustrada graficamente na Fig. (3.1). Uma demonstração de (3.16) pode ser alcançada ao observarmos, que a partir de $dG(x)/dx =$

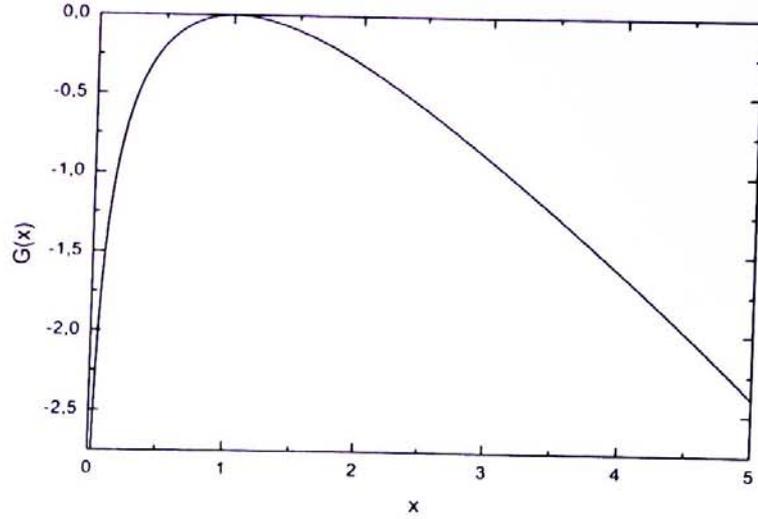


Figura 3.1: Gráfico da função $G(x) = \ln x + 1 - x$ que ilustra a desigualdade $G(x) \leq 0$ para $x > 0$.

0, tem-se $x = 1$ e $G(1) = 0$. Além disso, a derivada segunda de $G(x)$ em $x = 1$ é negativa e $G(x)$ tende a $-\infty$ quando x aproxima-se de 0 por valores positivos.

Do ponto de vista de uma descrição estatística, denominamos a probabilidade de encontrar o sistema, descrito pela Hamiltoniana H_0 , em seu i -ésimo autoestado por $p_i^{(0)}$. Analogamente, seja p_i a correspondente probabilidade do sistema, cuja Hamiltoniana é H , estar no i -ésimo autoestado de H_0 . Agora, se tomarmos x igual a $p_i/p_i^{(0)}$, verificamos que a desigualdade (3.16) assume a forma

$$-\ln \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right) \geq 1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right). \quad (3.17)$$

Portanto, ao multiplicarmos ambos os lados desta desigualdade pela probabilidade $p_i^{(0)}$ e somarmos sobre todos os autoestados de H_0 , obtemos

$$-\sum_i p_i^{(0)} \ln \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right) \geq \sum_i p_i^{(0)} \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right) \right] = \sum_i p_i^{(0)} - \sum_i p_i = 0, \quad (3.18)$$

que pode ser escrita como

$$-\sum_i p_i^{(0)} \ln p_i^{(0)} \leq -\sum_i p_i^{(0)} \ln p_i. \quad (3.19)$$

A exemplo da primeira maneira empregada para obtermos a desigualdade de Bogoliubov, tomemos a liberdade de usar uma hipótese simplificadora, que segue: H e H_0 tem

autoestados simultâneos, isto é, eles comutam. Desta forma, podemos agora lograr a desigualdade de Bogoliubov se empregarmos, respectivamente, as probabilidades canônicas relativas a H_0 e H :

$$p_i^{(0)} = \exp(-\beta E_{0i})/Z^{(0)} \quad \text{e} \quad p_i = \exp(-\beta E_i)/Z, \quad (3.20)$$

onde $Z^{(0)} = \sum_i \exp(-\beta E_{0i})$ e $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ são as correspondentes funções de partição. Assim, ao calcularmos os dois lados da desigualdade (3.19) usando essas probabilidades,

$$\begin{aligned} -\sum_i p_i^{(0)} \ln p_i &= \beta \sum_i p_i^{(0)} E_i + \sum_i p_i^{(0)} \ln Z = \beta \langle H \rangle^{(0)} + \ln Z = \beta(\langle H \rangle^{(0)} - F) \\ -\sum_i p_i^{(0)} \ln p_i^{(0)} &= \beta \sum_i p_i^{(0)} E_{0i} + \sum_i p_i^{(0)} \ln Z^{(0)} = \beta(\langle H_0 \rangle^{(0)} - F^{(0)}), \end{aligned} \quad (3.21)$$

verificamos que ela assume a forma

$$\beta(\langle H_0 \rangle^{(0)} - F^{(0)}) \leq \beta(\langle H \rangle^{(0)} - F). \quad (3.22)$$

Por sua vez, usando $\beta > 0$ e reordenando esta expressão, verificamos que

$$F \leq F^{(0)} + \langle H \rangle^{(0)} - \langle H_0 \rangle^{(0)} = F^{(0)} + \langle H_1 \rangle^{(0)}, \quad (3.23)$$

que é o resultado desejado: a desigualdade de Bogoliubov.

3.3 Um exemplo

Agora, aplicaremos a desigualdade de Bogoliubov numa situação em que poderemos fazer uma comparação detalhada entre o resultado exato e o aproximado. Isso, nos permitirá analisar de forma quantitativa o quão preciso é um resultado conseguido através do método variacional de Bogoliubov. Para tal empreitada, usaremos como H_0 a Hamiltoniana apresentada na subseção (2.2.1), isto é, $H_0 = p^2/(2m) + V(x)$ com $V(x)$ nula quando $L/2 \geq x \geq -L/2$ e infinita se $|x| > L/2$. Por outro lado, para a Hamiltoniana do sistema exato empregaremos aquela da subseção (2.2.3), $H = p^2/(2m) + k_n|x|^n$ com $k_n > 0$ e $n > 0$.

Assim, como ponto de partida da aplicação da desigualdade (3.11), necessitamos apenas calcular $\langle H_1 \rangle^{(0)}$ com $H_1 = k_n|x|^n - V(x)$, pois $F^{(0)}$ já o foi na seção (2.2). A partir disso, temos:

$$\langle H_1 \rangle^{(0)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta V(x)) (k_n|x|^n - V(x))}{\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta V(x))}. \quad (3.24)$$

Aqui, precisamos calcular apenas as integrais espaciais, pois há uma simplificação das integrais nos momentos. Além disso, os limites das integrais em x podem ser restritos a $L/2$ e $-L/2$, já que o fator $\exp(-\beta V(x))$ é nulo quando $|x| > L/2$ e igual a um se $L/2 \geq x \geq -L/2$, dado que $V(x) = \infty$ e $V(x) = 0$ nestas duas situações, respectivamente. Portanto,

$$\langle H_I \rangle^{(0)} = \frac{\int_{-L/2}^{L/2} dx k_n |x|^n}{\int_{-L/2}^{L/2} dx} = \frac{k_n L^n}{2^n (n+1)}. \quad (3.25)$$

O procedimento variacional ao empregarmos a desigualdade de Bogoliubov, $F \leq F^{(0)} + \langle H_I \rangle^{(0)}$, consiste basicamente de duas etapas: a primeira, considerar que $\mathcal{F} = F^{(0)} + \langle H_I \rangle^{(0)}$ depende de um conjunto de parâmetros e, a segunda, fixá-los de tal maneira que \mathcal{F} seja mínimo (visto que \mathcal{F} é um limite superior para F) e, dessa forma, fornecendo a melhor aproximação para F . No exemplo considerado aqui, contamos apenas com o parâmetro L . Nesse caso, usando-se $F^{(0)}$ dado pela Eq. (2.28) e a Eq. (3.25) para $\langle H_I \rangle^{(0)}$, a condição necessária de mínimo relativa a

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right) + \frac{k_n L^n}{2^n (n+1)} \quad (3.26)$$

é

$$0 = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{L} + \frac{n k_n}{2^n (n+1)} L^{n-1}, \quad (3.27)$$

cuja solução pode ser escrita como

$$L = 2 \left(\frac{n+1}{n\beta k_n} \right)^{1/n}. \quad (3.28)$$

Por conseguinte, H_0 , com esse valor ótimo de L , fornece a melhor aproximação para H (no sentido de possuir o valor mais próximo para F). Por exemplo, quando a temperatura tende a zero, $\beta \rightarrow \infty$, a energia do sistema vai para seu valor mínimo. Isso indica que a partícula deve se alocar na posição $x = 0$, fato que é totalmente compatível com $L \rightarrow 0$, pois a H_0 corresponderia uma partícula localizada na origem. Por outro lado, quando a temperatura aumenta os estados com maiores energias são mais prováveis, indicando uma região mais ampla para a partícula ser encontrada, que está qualitativamente contemplado pela expressão de L ótimo.

Por fim, a substituição do L , dado em (3.28) na expressão de \mathcal{F} , fornece seu valor mínimo:

$$\mathcal{F}_{min} = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{2}{h} \left(\frac{n+1}{n\beta k_n} \right)^{1/n} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right] + \frac{1}{n\beta}. \quad (3.29)$$

Uma comparação entre a energia livre exata (2.38) e a aproximada (3.29) está apresentada na Fig. (3.2). A partir dela fica claro que a medida que n aumenta a diferença entre F

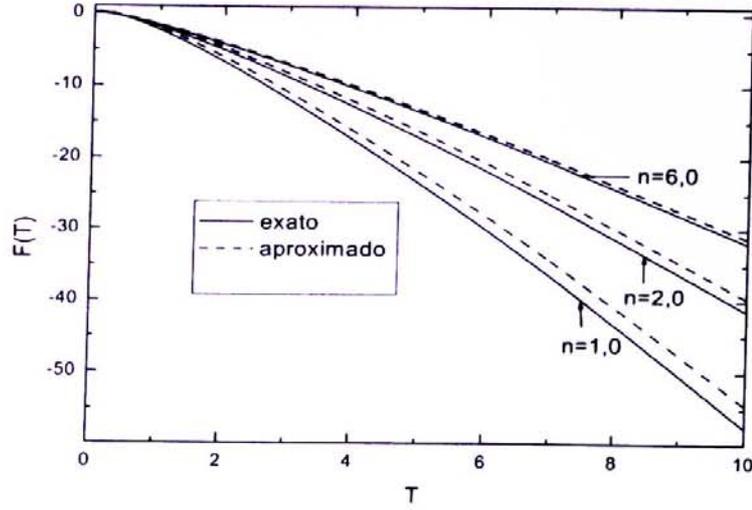


Figura 3.2: Uma comparação, em função da temperatura T , entre a energia livre exata (2.38) e a aproximada (3.29) para $n = 1, 0, 2, 0$, e $6, 0$ com $k_n = m = h = 1$.

e \mathcal{F}_{min} diminui. Isso é devido ao fato de que, como discutimos no último parágrafo do capítulo 2, no limite $n \rightarrow \infty$ a Hamiltoniana H tende para H_0 .

Assim, como havíamos ressaltado para a energia livre exata (2.38), a parte correspondente à contribuição oriunda da energia cinética surge de forma exata também na energia livre aproximada (3.29). Dessa forma, se em nossa análise partíssemos da Hamiltoniana $H = k_n x^n$ com $h = 1$, como fizemos no último parágrafo do capítulo anterior e refazendo os cálculos desta seção, obteríamos

$$\mathcal{F}_{min} = -\frac{1}{\beta} \ln \left[2 \left(\frac{n+1}{n\beta k_n} \right)^{1/n} \right] + \frac{1}{n\beta}. \quad (3.30)$$

De fato, em (3.24) os termos correspondentes a energia cinética e h não contribuem para o resultado final; após eliminarmos os fatores relacionados a energia cinética e h , a energia livre (2.28) é reduzida a $F^{(0)} = (-1/\beta) \ln(L)$ e o \mathcal{F} dado em (3.26) assume a forma

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{\beta} \ln(L) + \frac{k_n L^n}{2^n(n+1)}; \quad (3.31)$$

e, portanto, a condição de mínimo para \mathcal{F} conduz a (3.28).

Capítulo 4

Mecânica estatística não-extensiva

Neste capítulo, apresentaremos uma revisão sobre a entropia de Tsallis e alguns de seus desdobramentos no sentido de formular uma mecânica estatística não-extensiva[45] em contraste com a de Boltzmann-Gibbs (mecânica estatística extensiva). Esse novo cenário servirá de base para aplicações que discutiremos posteriormente, em particular, para generalizações da desigualdade de Bogoliubov.

4.1 A entropia de Tsallis

Em 1988, Tsallis[10] considerou uma forma entrópica que generaliza a usual (2.1). Diferentemente da usual a entropia examinada por Tsallis exibe um caráter não-extensivo, como verificaremos a partir de sua definição:

$$S_q = k \frac{1 - \sum_{i=1}^W (p_i)^q}{q - 1} \quad (q \in R), \quad (4.1)$$

em que k corresponde a uma nova constante de Boltzmann e sem perder a generalidade a consideraremos igual a um ($k = 1$) nas discussões subseqüentes. Antes de fazermos uma análise do aspecto não-extensivo da entropia de Tsallis, evidenciaremos algumas outras de suas propriedades.

Primeiramente, notemos que S_q se reduz a usual no limite $q \rightarrow 1$, pois

$$\begin{aligned} S_1 &= \lim_{q \rightarrow 1} \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i (p_i)^{q-1}}{q - 1} = \lim_{q \rightarrow 1} \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i \exp((q-1) \ln p_i)}{q - 1} \\ &= \lim_{q \rightarrow 1} \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i [1 + (q-1) \ln p_i + \dots]}{q - 1} = - \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i, \end{aligned} \quad (4.2)$$

sendo que para obter a penúltima igualdade a exponencial foi expandida em série de potências em $(q - 1)$. Assim, como a entropia usual, S_q é positiva definida. Realmente,

para $q > 1$, verificamos que $p_i^q \leq p_i$ e a desigualdade $\sum_{i=1}^W p_i^q \leq \sum_{i=1}^W p_i = 1$, conduzindo a $S_q \geq 0$. Por sua vez, quando $q < 1$, constatamos que $p_i^q \geq p_i$ e conseqüentemente $\sum_{i=1}^W p_i^q \geq \sum_{i=1}^W p_i = 1$ e, portanto, $S_q \geq 0$. A seguir e sem demonstração, listaremos duas outras propriedades relevantes da entropia de Tsallis[46]. S_q é côncava para $q > 0$ e convexa para $q < 0$. Além disso, ela é expansível para $q > 0$, pois $S_q(p_1, p_2, \dots, p_w) = S_q(p_1, p_2, \dots, p_w, 0)$, ou seja, em S_q é possível ampliar o conjunto de possibilidades e com isso a entropia não se altera, quando a nova probabilidade é nula e $q > 0$.

Passemos agora para a discussão da não extensividade da entropia (4.1). Para tal consideremos dois sistemas independentes A e B com $\{p_i^A\}$, $\{p_j^B\}$ e $\{p_i^A p_j^B\}$ representando os conjuntos de probabilidades dos sistemas A , B e $A \cup B$, respectivamente. Nesse contexto, para o sistema $A \cup B$ a entropia de Tsallis pode ser expressa em termos das entropias das partes. De fato,

$$\begin{aligned} S_q^{(A \cup B)} &= \frac{1 - \sum_{i=1}^{W_A} \sum_{j=1}^{W_B} (p_i^A)^q (p_j^B)^q}{q-1} = \frac{1 - \sum_{i=1}^{W_A} (p_i^A)^q}{q-1} + \frac{1 - \sum_{j=1}^{W_B} (p_j^B)^q}{q-1} \\ &\quad - \frac{[1 - \sum_{i=1}^{W_A} (p_i^A)^q] [1 - \sum_{j=1}^{W_B} (p_j^B)^q]}{q-1} \\ &= S_q^A + S_q^B + (1-q) S_q^A S_q^B. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Essa propriedade de não extensividade (pseudo-aditividade) é naturalmente perdida no limite $q \rightarrow 1$, refletindo a aditividade (extensividade) da entropia usual, Eq. (2.2). Além disso, verificamos que o índice entrópico q fornece uma medida do grau de não extensividade da entropia de Tsallis. É digno de nota que no caso $q > 1$ temos $S^{(A \cup B)} < S^{(A)} + S^{(B)}$ indicando, portanto, uma subextensividade. Da mesma forma, a superextensividade ocorre quando $q < 1$, visto que $S^{(A \cup B)} > S^{(A)} + S^{(B)}$. Para concluir esta breve introdução sobre a entropia de Tsallis, é essencial atentarmos ao aspecto relacionado às aplicações dessa entropia: Em sua grande maioria, as investigações que empregam a entropia de Tsallis estão fortemente ancoradas na sua pseudo-aditividade, pois é justamente esse aspecto, que a distingue mais pronunciadamente da entropia usual.

4.2 A distribuição q - (I)

Do ponto de vista formal, quando temos uma entropia podemos obter uma distribuição de probabilidades maximizando-a, porém empregando vínculos convenientes. Um exemplo de tal procedimento foi apresentado na primeira seção do capítulo 2 para a entropia usual. A partir disso, seguiremos esses passos para maximizar a entropia de Tsallis (4.1) supondo apenas um vínculo: a distribuição de probabilidades está normalizada[10], ou seja, empregaremos apenas (2.3) como vínculo. Sendo assim, estaremos tratando com o *ensemble* microcanônico. A semelhança com o caso extensivo é completa: basta substituímos S

por S_q na (2.4) e maximizarmos a função auxiliar M com relação as probabilidades. Esse procedimento, como no caso extensivo, conduz a $p_i = 1/W$ e, portanto

$$S_q = \frac{1 - \sum_{i=1}^W (1/W)^q}{q-1} = \frac{1 - W^{1-q}}{q-1} \quad (4.4)$$

é o valor máximo, que a entropia de Tsallis assume no *ensemble* microcanônico. A partir de (4.4), vemos que S_q é monotonicamente crescente com W para $q < 1$, e para W grande aproxima-se de $1/(q-1)$ quando $q > 1$.

Se além do vínculo (2.3) introduzirmos uma outra restrição, recairemos em algum tipo de *ensemble* canônico. Nesse sentido, consideraremos primeiramente a substituição do vínculo (2.8) por

$$U_q = \sum_{i=1}^W (p_i)^q E_i . \quad (4.5)$$

Essa vertente para gerar a distribuição de probabilidades canônica foi introduzida por Tsallis em 1988[10] e uma investigação mais detalhada foi executada pouco tempo depois[46].

Assim, como no caso da entropia usual, consideramos inicialmente a função auxiliar que incorpora à entropia de Tsallis, os dois vínculos e seus respectivos multiplicadores de Lagrange, isto é,

$$R_q = \frac{1 - \sum_{i=1}^W (p_i)^q}{q-1} + \lambda \left(1 - \sum_{i=1}^W p_i \right) + \beta \left(U_q - \sum_{i=1}^W (p_i)^q E_i \right) . \quad (4.6)$$

Contudo, deve ser ressaltado que os multiplicadores λ e β dependem do parâmetro q , entretanto, para simplificar a nomenclatura optamos por não explicitar esta dependência. Dessa forma, mantemos a mesma notação usada no caso da entropia usual ($q = 1$), supondo que isso não conduzirá a ambigüidades. Por fim, a distribuição de probabilidades desejada é encontrada em relação ao extremo de R_q , ou seja, resolvendo a equação

$$0 = \frac{\partial R_q}{\partial p_j} = -\frac{q(p_j)^{q-1}}{q-1} - \lambda - \beta q(p_j)^{q-1} E_j \quad (4.7)$$

para os p_j 's. A solução dessa é

$$p_i = C_q [1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(q-1)} , \quad (4.8)$$

com $C_q = [\lambda(1-q)/q]^{1/(q-1)}$.

A exemplo da mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs, o emprego da normalização das probabilidades (vínculo (2.3)), nos permite eliminar o multiplicador λ , fornecendo $C_q = 1/\sum_{i=1}^W [1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)}$. Conseqüentemente, a distribuição canônica de probabilidades procurada é

$$p_i = \frac{1}{Z_q} [1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)} , \quad (4.9)$$

sendo

$$Z_q = \sum_{i=1}^W [1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)} \quad (4.10)$$

a função de partição generalizada quando $q \neq 1$. Nesse mesmo sentido, a temperatura e energia interna generalizadas do sistema são $T = 1/(k\beta)$ (k deve ser considerada como uma generalização da constante de Boltzmann) e U_q , respectivamente. Assim como no caso da mecânica estatística extensiva, podemos escrever a função de partição relativa a uma Hamiltoniana clássica H quando temos N graus de liberdade, isto é, o análogo de (2.14) para a vertente em questão é

$$Z_q = \int \prod_{i=1}^N \frac{dp_i dx_i}{h} [1 - (1-q)\beta H]^{1/(1-q)} . \quad (4.11)$$

Se o sistema tratado for composto por um conjunto de partículas idênticas, deveremos dividir o lado direito de (4.11) por $N!$, consistentemente com o empregado na mecânica estatística extensiva ($q \rightarrow 1$).

A seguir, passemos à generalização da relação (2.16), que nos informa como obter a energia interna a partir da função de partição. Para tal notemos que

$$U_q = \sum_{i=1}^N (p_i)^q E_i = \sum_{i=1}^N E_i \frac{[1 - (1-q)\beta E_i]^{1-q}}{Z_q^q} \quad (4.12)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial \beta} [1 - (1-q)\beta E_i]^{1-q} = -E_i [1 - (1-q)\beta E_i]^{1-q} \quad (4.13)$$

conduzem a

$$\begin{aligned} U_q &= -\frac{1}{Z_q^q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^W [1 - (1-q)\beta E_i]^{1-q} = -\frac{1}{Z_q^q} \frac{\partial Z_q}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{Z_q^{1-q}}{1-q} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{Z_q^{1-q} - 1}{1-q} \right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Visando colocar de uma maneira mais evidente a diferença, que é introduzida pela mecânica estatística não-extensiva, quando comparada com a usual, vamos definir as funções exponencial q e o logaritmo q . São elas:

$$\exp_q(-x) = [1 - (1-q)x]^{1/(1-q)} \quad (4.15)$$

e

$$\ln_q(x) = \frac{x^{1-q} - 1}{1-q} . \quad (4.16)$$

Essas funções se reduzem a $\exp(-x)$ e $\ln(x)$, respectivamente, no limite $q \rightarrow 1$. Percebemos que o termo “-1” em (4.14) (irrelevante para $q \neq 1$) garante justamente a existência

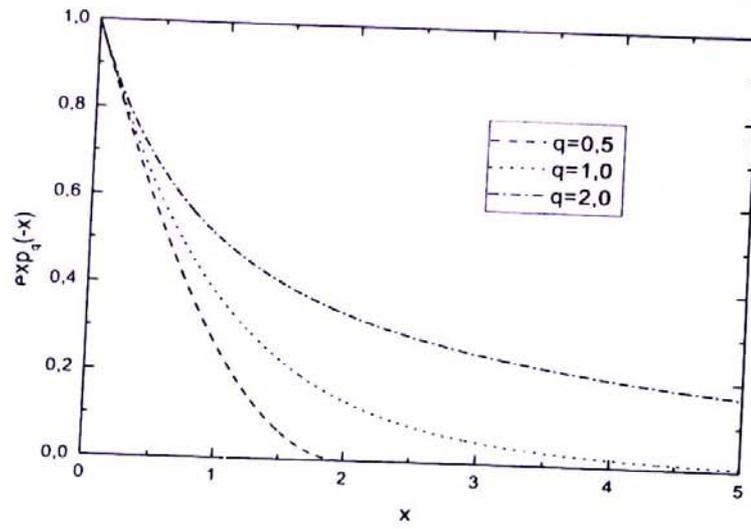


Figura 4.1: Gráfico da função exponencial q , $\exp_q(x)$, para $q = 0,5, 1,0$ e $2,0$.

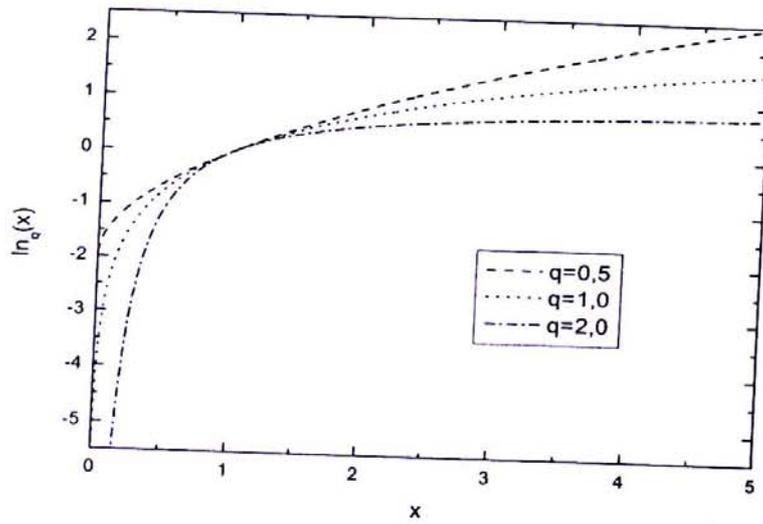


Figura 4.2: Gráfico da função logaritmo q , $\ln_q(x)$, para $q = 0,5, 1,0$ e $2,0$.

do limite $q \rightarrow 1$. Visando ressaltar a dependência das funções exponencial q e logaritmo q com q , apresentamos uma comparação gráfica das mesmas nas Figs. (4.1) e (4.2).

Segundo a notação que acabamos de introduzir, a distribuição de probabilidade canônica e a relação (4.14) assumem, respectivamente, a forma

$$p_i = p(E_i) = \frac{\exp_q(-\beta E_i)}{Z_q} \quad \left(Z_q = \sum_{i=1}^W \exp_q(-\beta E_i) \right) \quad (4.17)$$

e

$$E_q = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln_q Z_q. \quad (4.18)$$

A partir dessas expressões e suas correspondentes (Eqs. (2.12) e (2.16)), fica clara a maneira pela qual devemos modificar as expressões da mecânica estatística extensiva para obter as do caso não-extensivo. Nessa direção, uma generalização natural para (2.18) e, portanto, da energia livre de Helmholtz (2.19) é

$$F_q = U_q - TS_q = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{Z_q^{1-q} - 1}{1-q} \right) = -\frac{1}{\beta} \ln_q Z_q. \quad (4.19)$$

De fato, usando as definições de energia interna (4.12), entropia (4.1) e a distribuição de probabilidades (4.9), temos

$$\begin{aligned} F_q = U_q - TS_q &= \sum_{i=1}^W E_i \frac{[1 - (1-q)\beta E_i]^{q/(1-q)}}{Z_q^q} \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \frac{1}{q-1} \left\{ 1 - \sum_{i=1}^W \frac{[1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)}}{Z_q^q} \right\} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{Z_q^{1-q} - 1}{1-q} \right) = -\frac{1}{\beta} \ln_q Z_q. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Seguindo a mecânica estatística extensiva, podemos definir um calor específico generalizado, C_q , que é a taxa de variação da energia interna generalizada com relação a temperatura, também, generalizada: $T = 1/\beta$. Assim,

$$\begin{aligned} C_q &= \frac{dU_q}{dT} = \frac{d}{dT} \sum_{i=1}^W E_i \left\{ \frac{[1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)}}{Z_q} \right\}^q \\ &= \frac{q}{T^2} \left[\sum_{i=1}^W E_i^2 \frac{[1 - (1-q)\beta E_i]^{(2q-1)/(1-q)}}{Z_q^q} \right. \\ &\quad \left. - Z_q^{q-1} \left(\sum_{i=1}^W E_i \frac{[1 - (1-q)\beta E_i]^{q/(1-q)}}{Z_q^q} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Quando tomamos o limite $q \rightarrow 1$ no resultado final dessa expressão, verificamos que ele recai no usual, isto é, em $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$, que por sua vez é igual a $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$ (conforme

podemos verificar a partir das Eqs. (2.20) e (2.21)). Assim, é natural tentarmos encontrar um análogo dessa última igualdade quando $q \neq 1$. Isso é obtido se notarmos que

$$\begin{aligned} Z_q^{q-1} \sum_{j=1}^W p_j (p_j^{q-1} E_j - \langle H \rangle_q)^2 &= Z_q^{q-1} \sum_{j=1}^W p_j (E_j^2 p_j^{2q-2} - 2\langle H \rangle_q E_j p_j^{q-1} + \langle H \rangle_q^2) \\ &= \sum_{j=1}^W E_j^2 \frac{[1 - (1-q)\beta E_j]^{(2q-1)/(1-q)}}{Z_q^q} - Z_q^{q-1} \left(\sum_{j=1}^W E_j \frac{[1 - (1-q)\beta E_j]^{q/(1-q)}}{Z_q^q} \right)^2. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Para alcançarmos o resultado final de (4.22), usamos as definições de valor médio generalizado (4.5) e a do peso estatístico (4.9). Portanto, o calor específico generalizado pode ser escrito como

$$C_q = \frac{q}{T^2} Z_q^{q-1} \sum_{j=1}^W p_j (p_j^{q-1} E_j - \langle H \rangle_q)^2, \quad (4.23)$$

que é claramente positivo definido se $q > 0$ e negativo definido se $q < 0$. Dessa forma, o resultado acima nos informa como o calor específico (taxa de variação da energia com relação a temperatura) está relacionado com uma generalização da flutuação da energia (uma generalização do desvio quadrático médio).

Façamos alguns comentários relativos ao formalismo apresentado. Ao considerar uma nova entropia, (4.1), e o vínculo (4.5), Tsallis introduziu uma mecânica estatística não-extensiva, que se desvia gradualmente da usual, a medida que o parâmetro q dista de 1. Nesse cenário, várias propriedades do caso extensivo foram generalizadas [8, 9, 38, 41, 46], sendo que muitas delas mantêm a forma independentemente do valor de q . No que segue, gostaríamos de enfatizar alguns aspectos relacionados à distribuição canônica (4.9) e a valores médios. No que se refere aos aspectos da distribuição canônica, ressaltamos inicialmente que: ela coincide com a distribuição de Boltzmann-Gibbs no limite $q \rightarrow 1$, $p_i = \exp(-\beta E_i)$; para $\beta E_i \gg 1$ e $q > 1$, a dependência em relação a energia aproxima-se de uma lei de potência ($p_i \sim E_i^{1/(1-q)}$) em contraste com a exponencial usual; se $q < 1$, existe um corte na distribuição de probabilidades para energias suficientemente altas (estamos supondo em nossas discussões que $\beta > 0$), isto é, $p_i = 0$ quando $1 - (1-q)\beta E_i < 0$. Esse corte é introduzido justamente para garantir que o objeto apresentado na Eq. (4.9) (ou (4.17)) possa ser interpretado como uma probabilidade. Caso contrário, teríamos $[1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)}$ contendo uma parte imaginária quando $1 - (1-q)\beta E_i < 0$ e q genérico, porém menor que um. Portanto, p_i seria imaginário, fato inadmissível para uma probabilidade. Com o objetivo de evitar erros de cálculo, chamamos a atenção para o fato de que essa condição de corte deve ser devidamente empregada, por exemplo, quando da obtenção da função de partição generalizada (4.10) para um dado sistema.

Para colocar de uma forma mais incisiva a importância do valor de q , ressaltamos que as probabilidades $\{p_i\}$ estão compreendidas entre zero e um. Assim, $p_i^q \geq p_i$ para $q < 1$ e $p_i^q \leq p_i$ para $q > 1$. Tal fato pode ser interpretado como um indicativo que eventos raros

são privilegiados no cálculo dos valores médios (veja (4.24)) quando $q < 1$. Por outro lado, se $q > 1$ há uma valorização de eventos mais freqüentes. Numericamente, esses aspectos estão ilustrados na tabela (4.1) para um conjunto representativo de valores de p e q .

	$q = 1$	$q = \frac{1}{2}$	$q = 2$
p_1^q	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{4}$
p_2^q	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{64}$
$(\frac{p_1}{p_2})^q$	4	2	16

Tabela 4.1: Considerando valores típicos para probabilidades p_1 e p_2 , obtém-se valores típicos para p_1^q , p_2^q quando $q=1/2$, 1 e 2.

Além disso, o segundo vínculo que empregamos para maximizar a entropia sugere que um observável genérico, no contexto desta seção, deveria ter seu valor médio (generalizado) dado por

$$O_q \equiv \langle O \rangle_q \equiv \sum_{i=1}^w (p_i)^q O_i . \quad (4.24)$$

Em outras palavras, com tal regra, teríamos um procedimento universal para a obtenção de qualquer valor médio.

4.3 A distribuição q - (II)

A distribuição de probabilidades que acabamos de discutir é aquela a ser empregada no decorrer deste trabalho. Como deve ter ficado claro, a mecânica estatística baseada nela apresenta uma grande harmonia do ponto de vista formal. Entretanto, ela traz consigo uma característica desagradável: o valor médio da unidade é, em geral, diferente de um, pois segundo (4.24) temos $\langle 1 \rangle_q = \sum_i p_i^q \neq 1$. Devido a esse aspecto desagradável, mesmo não sendo essencial em nossa discussão, apresentaremos uma modificação da definição de valor médio que contorna tal dificuldade e que vem sendo bastante empregada mais recentemente[47]. Essa nova definição e, portanto, da escolha do segundo vínculo é obtida por meio de uma normalização de (4.24). Mais precisamente, ao invés do vínculo não-normalizado (4.5) emprega-se o normalizado

$$\bar{U}_q = \sum_{i=1}^w P_i E_i \quad (4.25)$$

com

$$P_i = \frac{(p_i)^q}{\sum_{j=1}^w (p_j)^q} . \quad (4.26)$$

Portanto, obtém-se diretamente que $\sum_{i=1}^W P_i = 1$. Dito de outra forma, verificamos que o valor médio da unidade será sempre igual a um, independentemente da distribuição de probabilidades empregada.

A exemplo do que acabamos de fazer para a entropia de Tsallis sujeita a normalização da probabilidade (2.3) e do vínculo para a energia não normalizado, vamos maximizar a entropia de Tsallis usando os vínculos (2.3) e (4.25), assim como analisar alguns de seus desdobramentos. Destarte, tendo em vista a semelhança dos cálculos a serem efetuados, quando comparados com os da seção anterior, omitiremos certas passagens intermediárias a seguir.

No processo de maximização de S_q , empregamos a função auxiliar

$$\bar{R}_q = \frac{1 - \sum_{i=1}^W (p_i)^q}{q-1} + \lambda \left(1 - \sum_{i=1}^W p_i \right) + \beta \left(\bar{U}_q - \sum_{i=1}^W P_i E_i \right) \quad (4.27)$$

para obtermos a equação $\partial \bar{R}_q / \partial p_j = 0$. A solução dessa equação pode ser escrita na seguinte forma:

$$\bar{p}_i = \frac{1}{\bar{Z}_q} \left[\frac{1 - (1-q)\beta(E_i - \bar{U}_q)}{\sum_{j=1}^W (\bar{p}_j)^q} \right]^{1/(1-q)} \quad (4.28)$$

com

$$\bar{Z}_q = \sum_{i=1}^W \left[\frac{1 - (1-q)\beta(E_i - \bar{E}_q)}{\sum_{j=1}^W (\bar{p}_j)^q} \right]^{1/(1-q)} \quad (4.29)$$

Do ponto de vista matemático, os \bar{p}_i 's apresentam uma dificuldade computacional, pois eles num cálculo concreto devem ser obtidos de maneira auto-consistente. Além disso, ressaltamos que λ e β , empregados em (4.27) são distintos daqueles usados em (4.6). Optamos por manter essa nomenclatura para frisar que estamos considerando o *ensemble* canônico.

A distribuição canônica de probabilidades (4.28) mostra um aspecto almejado: ela independe da origem da energia. Para verificar essa afirmação, consideremos que o espectro energético $\{E_i\}$ seja trasladado por uma quantidade constante δE , isto é, teremos $\{\tilde{E}_i\}$ ao invés de $\{E_i\}$, sendo $\tilde{E}_i = E_i + \delta E$. Assim, quando empregarmos as energias trasladadas, resulta em $\bar{U}_q + \delta E$ em contraste com simplesmente \bar{U}_q . Tais propriedades, fazem com que $E_i - \bar{U}_q$ seja um objeto invariante perante a translação do espectro energético e, assim, a própria distribuição de probabilidades (4.28). Esse resultado permite-nos concluir, que quaisquer grandezas nessa termoestatística são invariantes perante a origem da energia, ressalva seja feita a própria energia média \bar{U}_q .

Quando se deseja fazer algum cálculo específico empregando \bar{p}_i dado em (4.28), muitas vezes é conveniente reduzi-lo àquele que usa p_i , apresentado em (4.9). Essa vertente, pode ser executada, se fatorarmos o termo:

$$\left[\frac{1 + (1-q)\beta\bar{U}_q}{\sum_{j=1}^W (\bar{p}_j)^q} \right]^{1/(1-q)} ; \quad (4.30)$$

no numerador e denominador \bar{p}_i e introduzirmos $\bar{\beta}$ (que redefine β) de modo a incorporar o fator (4.30). Isso feito, verificamos que

$$\bar{p}_i = \frac{[1 - (1 - q)\bar{\beta}E_i]^{1/(1-q)}}{\sum_{j=1}^W [1 - (1 - q)\bar{\beta}E_j]^{1/(1-q)}} \quad (4.31)$$

com

$$\bar{\beta} = \frac{\beta}{\sum_{j=1}^W (\bar{p}_j)^q + (1 - q)\beta\bar{U}_q}. \quad (4.32)$$

Enfim, podemos afirmar, que $\bar{p}_i(\beta) = p_i(\bar{\beta})$, ou seja, podemos executar todas as operações necessárias, num cálculo envolvendo \bar{p}_i , empregando pura e simplesmente p_i , porém usando $\bar{\beta}$ no lugar de β .

Além disso, salientamos que muitos outros aspectos relacionados ao novo vínculo (4.25) trazem uma estreita semelhança com aqueles oriundos do velho (4.5). Por exemplo, a energia livre (4.19) torna-se

$$\bar{F}_q = \bar{E}_q - TS_q = \sum_{i=1}^W P_i^q E_i - \frac{1}{\beta} \sum_i \frac{1 - (\bar{p}_i)^q}{q - 1} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\bar{Z}_q^{1-q} - 1}{1 - q} \right), \quad (4.33)$$

quando o novo vínculo é empregado.

Capítulo 5

Mecânica estatística não-extensiva: aplicações

Assim como fizemos no capítulo 2, vamos ilustrar o formalismo relativo a mecânica estatística generalizada. Dispondo fazer uma comparação detalhada com a mecânica estatística extensiva, tomaremos como exemplos, justamente, aqueles sistemas discutidos no final do capítulo 2. Tal apresentação, também, será importante para o método variacional no contexto generalizado, que será analisado nas etapas seguintes deste trabalho. Dessa forma, obteremos a energia livre de Helmholtz para os três casos, empregando a mecânica estatística clássica, na versão generalizada relacionada a distribuição canônica do tipo I (energia média não-normalizada). Além disso, acreditamos que esses três exemplos servirão de guia para os procedimentos de cálculo empregados na mecânica estatística não-extensiva.

5.1 Partícula num poço quadrado

Seguindo a ordem de apresentação do capítulo 2, o primeiro exemplo é o de uma partícula de massa m num espaço unidimensional e confinada a um intervalo de comprimento L . Ou seja, a hamiltoniana desse sistema é dada por

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad \text{com} \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } |x| \leq L/2 \\ \infty & \text{se } |x| > L/2 \end{cases} . \quad (5.1)$$

Assim, a função de partição generalizada, (4.10), correspondente a esse sistema, em sua vertente clássica, (4.11), é

$$Z_q = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) \right]^{1/(1-q)} . \quad (5.2)$$

Iniciemos o cálculo de Z_q pela integração em x , considerando um valor arbitrário de q . Utilizando do fato que no intervalo ditado por $L/2 \geq x \geq -L/2$ temos $V(x) = 0$ e fora dele $V(x) = \infty$, observamos, como no caso extensivo, que a integração em x fica restrita apenas aos valores de x , que obedecem a $L/2 \geq |x|$, pois

$$\begin{aligned} & \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) \right]^{1/(1-q)} = \\ & = \begin{cases} \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} \right) \right]^{1/(1-q)} & \text{se } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{se } |x| > L/2 \end{cases}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde consideramos $\beta > 0$ e empregamos o fato de que o peso estatístico é nulo quando $1 - (1-q)\beta[p^2/(2m) + V(x)] < 0$. A partir daí, a integração em x é imediata e a função de partição (5.2) toma a forma

$$Z_q = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} \right) \right]^{1/(1-q)}. \quad (5.4)$$

No cálculo da integral em p duas situações devem ser tratadas separadamente: os casos $q > 1$ e $q < 1$. Para tal, devemos empregar a integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-q) \frac{\beta p^2}{2m} \right]^{1/(1-q)} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{se } 3 > q > 1 \\ \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} & \text{se } q = 1 \\ \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{2-q}{1-q})}{\Gamma(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2})} & \text{se } q < 1 \end{cases}. \quad (5.5)$$

Nesse resultado, visando enfatizar que estamos trabalhando com uma generalização do caso Gaussiano (2.25), tomamos a liberdade de incluir esse caso ($q = 1$) para efeito de comparação. Para obtermos (5.5) usamos (ref. [44], p. 285)

$$\int_0^{\infty} dw w^a (1+w)^b = \frac{\Gamma(1+a)\Gamma(-1-a-b)}{\Gamma(-b)}, \quad (5.6)$$

se $\text{Re}(a) > -1$ e $\text{Re}(a+b) < -1$, e (ref. [44], p. 284)

$$\int_0^1 dw w^a (1-w)^b = \frac{\Gamma(1+a)\Gamma(1+b)}{\Gamma(2+a+b)}, \quad (5.7)$$

se $\text{Re}(a) > -1$ e $\text{Re}(b) > -1$. De fato, se considerarmos a integral (5.5) com $q > 1$ e introduzirmos a variável $w = [(q-1)\beta/(2m)]p^2$, verificamos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-q) \frac{\beta p^2}{2m} \right]^{1/(1-q)} = \sqrt{\frac{2m}{(q-1)\beta}} \int_0^{\infty} dw w^{-1/2} (1+w)^{1/(1-q)}$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}, \quad (5.8)$$

em que usamos $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$. Além disso, deve ser notado que a integral acima existe (converge) somente quando $q < 3$. Por sua vez, a verificação do resultado para $q < 1$ em (5.5) é análoga, quando $w = [(1-q)\beta/(2m)]p^2$ for usada como nova variável de integração. Portanto, enfatizamos que o limite de integração não nulo advém da condição $1-w = 1 - (1-q)\beta p^2/(2m) = 0$.

Portanto, concluímos que

$$Z_q = \begin{cases} \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} & \text{se } 3 > q > 1 \\ \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} & \text{se } q = 1 \\ \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)} & \text{se } q < 1 \end{cases}. \quad (5.9)$$

Conseqüentemente, usando essa função de partição, obtemos a energia livre generalizada:

$$F_q = \begin{cases} -\frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \right)^{1-q} - 1 \right] & \text{se } 3 > q > 1 \\ -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right) & \text{se } q = 1 \\ -\frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)} \right)^{1-q} - 1 \right] & \text{se } q < 1 \end{cases}. \quad (5.10)$$

5.2 Oscilador harmônico

Passemos para outro exemplo: um oscilador harmônico unidimensional, cuja Hamiltoniana é

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}, \quad (5.11)$$

com m e k sendo a massa e a constante elástica, respectivamente. Dessa maneira, a função de partição generalizada torna-se

$$Z_q = \frac{1}{h} \int dp dx \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \right) \right]^{1/(1-q)}. \quad (5.12)$$

Chamamos a atenção de que a região de integração é tal que garanta uma distribuição de probabilidades positiva definida. Isso, por sua vez, implica em $1 - (1 - q)\beta H \geq 0$, que no presente caso faz com que as raízes da equação

$$1 - (1 - q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \right) = 0 \quad (5.13)$$

forneçam os limites da região de integração quando $q < 1$ (para $q > 1$ a região de integração é todo o plano $p \times x$).

Basicamente, existem duas maneiras alternativas de calcular a integral (5.12). Uma delas, que será enfocada no próximo exemplo, é implementada por meio de integrações sucessivas das variáveis p e x . A outra, que ora aproveitaremos para ilustrar no cálculo de (5.12), baseia-se no uso de coordenadas polares. Nesse sentido, introduzamos as variáveis $u = [|1 - q|\beta/(2m)]^{1/2}p$ e $v = [|1 - q|\beta k/2]^{1/2}x$, que conduz a

$$Z_q = \frac{2}{h|1 - q|\beta\omega} \int dudv [1 - \text{sign}(1 - q)(u^2 + v^2)]^{1/(1-q)}, \quad (5.14)$$

onde $\omega = \sqrt{k/m}$ e $\text{sign}(y)$ é a função sinal, isto é, $\text{sign}(y) = 1$ (-1) se $y > 0$ ($y < 0$). Em contraste com o cálculo apresentado no exemplo anterior, optamos pelo uso da função sinal que permite fazer um tratamento unificado dos casos $q > 1$ e $q < 1$. A seguir, usaremos as coordenadas polares $r = (u^2 + v^2)^{1/2}$ e $\theta = \arctan(u/v)$. Assim,

$$Z_q = \frac{2}{h|1 - q|\beta\omega} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{r_m} dr r [1 - \text{sign}(1 - q)r^2]^{1/(1-q)}, \quad (5.15)$$

com $r_m \rightarrow \infty$ se $q > 1$ e $r_m = 1$ se $q < 1$, pois para $q < 1$ a solução da Eq. (5.13) em termos das novas variáveis fornece esse último limite.

Por fim, recaímos nas integrais (5.6) e (5.7) se utilizarmos a variável $w = r^2$ em Z_q com $w_m \rightarrow \infty$ para $q > 1$ e $w_m = 1$ para $q < 1$, ou seja,

$$\begin{aligned} Z_q &= \frac{2\pi}{h|1 - q|\beta\omega} \int_0^{w_m} dw [1 - \text{sign}(1 - q)w]^{1/(1-q)} \\ &= \frac{2\pi}{h|1 - q|\beta\omega} \begin{cases} \frac{\Gamma(1)\Gamma(-1 - \frac{1}{1-q})}{\Gamma(-\frac{1}{1-q})} & \text{se } 2 > q > 1 \\ \frac{\Gamma(1)\Gamma(1 + \frac{1}{1-q})}{\Gamma(2 + \frac{1}{1-q})} & \text{se } q < 1 \end{cases} \\ &= \frac{2\pi}{h\beta\omega} \frac{1}{2 - q} \quad \text{se } q < 2. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Para obtermos a última igualdade empregamos a relação $\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z)$ com $z = -1 - 1/(1 - q)$ no caso $q > 1$ e $z = 1 + 1/(1 - q)$ quando $q < 1$. Além disso, devemos ter

$q < 2$ para garantir a convergência da integral (5.16). Logo, a energia livre generalizada para o oscilador harmônico unidimensional é

$$F_q = -\frac{1}{(q-1)\beta} \left[\left(\frac{2\pi}{h\beta\omega} \frac{1}{2-q} \right)^{1-q} - 1 \right]. \quad (5.17)$$

5.3 Partícula sujeita a uma energia potencial $k_n|x|^n$

No nosso último exemplo, obteremos a energia livre de uma partícula sujeita a energia potencial $V(x) = k_n|x|^n$, ou seja, cuja Hamiltoniana é

$$H = \frac{p^2}{2m} + k_n|x|^n \quad (5.18)$$

com $k_n > 0$ e $n > 0$.

A exemplo dos dois casos anteriores, temos

$$Z_q = \frac{1}{h} \int dp dx \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + k_n|x|^n \right) \right]^{1/(1-q)}, \quad (5.19)$$

que pode ser calculada em duas etapas: primeiro a integração em p e depois em x . Para isso evidenciamos o termo $1 - (1-q)\beta k_n|x|^n$ no integrando de (5.19), isto é,

$$Z_q = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[1 - (1-q)\beta k_n|x|^n \right]^{1/(1-q)} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-q)\tilde{\beta} \frac{p^2}{2m} \right]^{1/(1-q)} \quad (5.20)$$

com

$$\tilde{\beta} = \frac{\beta}{1 - (1-q)\beta k_n|x|^n}. \quad (5.21)$$

É de se notar, que os limites de integração em (5.19) e (5.20) são inteiramente compatíveis. Isso ocorre porque supor $1 - (1-q)\beta H < 0$ com p e x arbitrários é equivalente a empregar $1 - (1-q)\beta k_n|x|^n < 0$ e $1 - (1-q)\tilde{\beta}p^2/(2m) < 0$. De fato, a antepenúltima e a última desigualdades são as mesmas quando x for nulo. Por sua vez, ao considerarmos a segunda desigualdade, detectamos, que a partir da definição de $\tilde{\beta}$, a última desigualdade leva a antepenúltima. Analogamente, quando não há restrições a região de integração em (5.19) ($1 - (1-q)\beta H > 0$), isso equivale a não ter restrições à variável x em $1 - (1-q)\beta k_n|x|^n > 0$ e a variável p em $1 - (1-q)\tilde{\beta}p^2/(2m) > 0$ em (5.20).

Visto a equivalência de (5.19) e (5.20), a integração em p é imediata se usarmos o resultado de (5.5) com β substituído por $\tilde{\beta}$. Esse procedimento conduz a

$$Z_q = N_q \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[1 - (1-q)\beta k_n|x|^n \right]^{1/(1-q)+1/2}, \quad (5.22)$$

sendo

$$N_q = \begin{cases} \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} & \text{se } 3 > q > 1 \\ \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} & \text{se } q = 1 \\ \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)} & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (5.23)$$

Antes de efetuarmos a integração na variável x em (5.22), é importante estarmos atentos, pois

$$Z_q = N_q \int_{-\infty}^{\infty} dx [1 - (1 - q')\beta' k_n |x|^n]^{1/(1-q')} \quad (5.24)$$

se definirmos q' e β' através das relações

$$\frac{1}{1-q'} = \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \quad \text{e} \quad (1-q')\beta' = (1-q)\beta. \quad (5.25)$$

Isso, contudo, mostra que o efeito da integração em p é basicamente o de redefinir os valores de q e β na integral em termos de x , quando $q \neq 1$. Resolvendo as duas relações precedentes, obtemos

$$q' = \frac{1+q}{3-q} \quad \text{e} \quad \beta' = \left(\frac{2}{3-q}\right)\beta. \quad (5.26)$$

Ressaltemos, ainda, que $q' > 1$ ($q' < 1$) ocorre somente se $q > 1$ ($q < 1$), quando $q < 3$. Além disso, β' tem o mesmo sinal de β , pois $q < 3$.

A seguir, objetivando escrever a função de partição numa forma que permita ser calculada mais facilmente, quando empregamos as identidades (5.6) e (5.7), façamos a mudança de variável $w = |1 - q'|\beta' k_n x^n$ com $w_m \rightarrow \infty$ se $q' > 1$ e $w_m = 1$ se $q' < 1$. Portanto,

$$\begin{aligned} Z_q &= 2N_q \int_0^{\infty} [1 - (1 - q')\beta' k_n x^n]^{1/(1-q')} \\ &= \frac{2N_q}{n (|1 - q'|\beta' k_n)^{1/n}} \int_0^{w_m} dw w^{-1+1/n} [1 - \text{sign}(1 - q')w]^{1/(1-q')} \\ &= \frac{2N_q}{n (|1 - q'|\beta' k_n)^{1/n}} \begin{cases} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)\Gamma\left(-\frac{1}{n} - \frac{1}{1-q'}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{1-q'}\right)} & \text{se } n + 1 > q' > 1 \\ \frac{\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)\Gamma\left(1 + \frac{1}{1-q'}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{1}{1-q'}\right)} & \text{se } q' < 1 \end{cases} \quad (5.27) \end{aligned}$$

Nessa última expressão, devemos considerar apenas os valores de N_q dados em (5.23) que correspondem a $q \neq 1$. Atentando à Eq. (5.25), podemos expressar a função de partição em termos de q e β :

$$Z_q = \begin{cases} \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{n}+1)\Gamma(\frac{1}{q-1}-\frac{1}{2}-\frac{1}{n})}{[(q-1)\beta k_n]^{1/n}\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{se } \frac{3n+2}{n+2} > q > 1 \\ \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} (\beta k_n)^{-1/n} \Gamma\left(\frac{1}{n}+1\right) & \text{se } q = 1 \\ \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{n}+1)\Gamma(\frac{2-q}{1-q})}{[(1-q)\beta k_n]^{1/n}\Gamma(\frac{2-q}{1-q}+\frac{1}{2}+\frac{1}{n})} & \text{se } q < 1 \end{cases}, \quad (5.28)$$

assim como no caso extensivo, usamos $(1/n)\Gamma(1/n)=\Gamma(1/n+n)$. Nesse resultado, para efeito de comparação, incorporamos o caso $q = 1$, conforme expresso na Eq. (2.37).

Por sua vez, a energia livre é

$$F_q = \begin{cases} -\frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{n}+1)\Gamma(\frac{1}{q-1}-\frac{1}{2}-\frac{1}{n})}{[(q-1)\beta k_n]^{1/n}\Gamma(\frac{1}{q-1})} \right)^{1-q} - 1 \right] & \text{se } \frac{3n+2}{n+2} > q > 1 \\ -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{n}+1)}{(\beta k_n)^{1/n}} \right) & \text{se } q = 1. \\ -\frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{n}+1)\Gamma(\frac{2-q}{1-q})}{[(1-q)\beta k_n]^{1/n}\Gamma(\frac{2-q}{1-q}+\frac{1}{2}+\frac{1}{n})} \right)^{1-q} - 1 \right] & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (5.29)$$

Essa energia livre tem como casos limites aqueles obtidos por uma partícula sujeita a um poço de potencial infinito (nosso primeiro exemplo) e por um oscilador harmônico (o segundo exemplo). Realmente, quando $n = 2$ e $k_2 = k/2$ a expressão (5.29) recai na (5.17) ao simplificarmos as funções gama empregando a propriedade $\Gamma(\alpha+1) = \alpha\Gamma(\alpha)$ e usarmos $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, portanto, recuperando a energia livre do oscilador harmônico. Por outro lado, ao redefinirmos k_n como $\tilde{k}/(L/2)^n$, temos $V(x) = \tilde{k} |x/(L/2)|^n$. Assim, ao tomarmos o limite $n \rightarrow \infty$, verificamos que a energia potencial é nula para $-L/2 < x < L/2$ e infinita para $|x| > L/2$. Além disso, no limite $n \rightarrow \infty$, a energia livre (5.29) reduz-se a (5.10), pois quando $1/n \rightarrow 0$, $[(1-q)\beta\tilde{k}/(L/2)^n]^{1/n} \rightarrow 2/L$ e $\Gamma(1/n+1) \rightarrow 1$. Do ponto de vista gráfico, a forma da energia livre (5.29) em função da temperatura, para diversos valores de q e n , pode ser apreciada a partir das Figs. (6.1) e (6.2).

Diferentemente do caso extensivo ($q = 1$), quando consideramos uma Hamiltoniana que não contém a parte cinética, a função de partição não é obtida simplesmente eliminando um fator multiplicativo relativo a parte cinética. Para ilustrar tal situação, empreguemos somente a energia potencial de $H = p^2/(2m) + k_n|x|^n$ como uma nova Hamiltoniana, ou seja, passemos a usar a Hamiltoniana $H = k_n|x|^n$ com $h = 1$. Assim, a

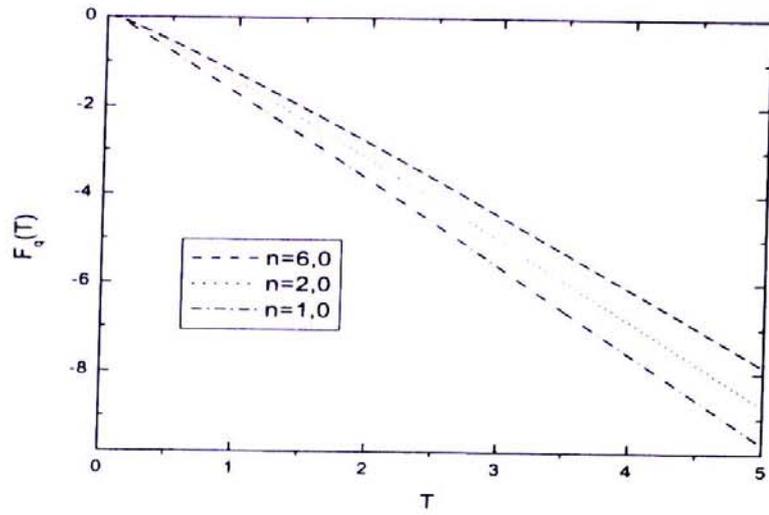


Figura 5.1: A energia livre generalizada (5.29), $F_q(T)$, com $q = 1,5$, $n = 1,0$, $2,0$ e $6,0$ e $k_n = m = h = 1$.

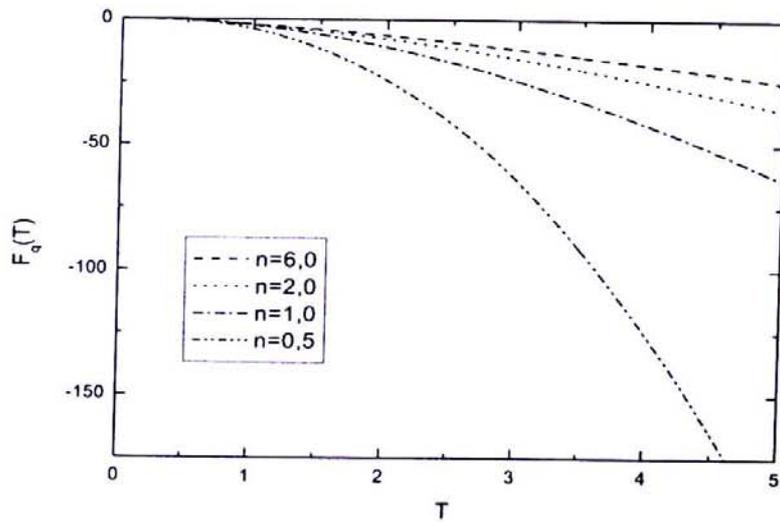


Figura 5.2: A energia livre generalizada (5.29), $F_q(T)$, com $q = 0,5$, $n = 0,5$, $1,0$, $2,0$ e $6,0$ e $k_n = m = h = 1$.

função de partição é

$$\begin{aligned}
 Z_q &= \int_{-\infty}^{\infty} dx [1 - (1-q)\beta k_n |x|^n]^{1/(1-q)} \\
 &= \frac{2}{n (|1-q|\beta k_n)^{1/n}} \begin{cases} \frac{\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(-\frac{1}{n}-\frac{1}{1-q})}{\Gamma(-\frac{1}{1-q})} & \text{se } n+1 > q > 1 \\ \frac{\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(1+\frac{1}{1-q})}{\Gamma(1+\frac{1}{n}+\frac{1}{1-q})} & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (5.30)
 \end{aligned}$$

No cálculo dessa integral, simplesmente copiamos o resultado de (5.27) com q' e β' substituídos por q e β , respectivamente. Sem o N_q e usando a identidade $\Gamma(1+1/n) = (1/n)\Gamma(1/n)$ e a expressão (2.39), que corresponde a função de partição para $q = 1$, podemos escrever a função de partição como

$$Z_q = \begin{cases} \frac{2 \Gamma(1+\frac{1}{n}) \Gamma(-\frac{1}{n}-\frac{1}{1-q})}{[(q-1)\beta k_n]^{1/n} \Gamma(-\frac{1}{1-q})} & \text{se } n+1 > q > 1 \\ \frac{2 \Gamma(1+\frac{1}{n})}{(\beta k_n)^{1/n}} & \text{se } q = 1 \\ \frac{2 \Gamma(1+\frac{1}{n}) \Gamma(1+\frac{1}{1-q})}{[(1-q)\beta k_n]^{1/n} \Gamma(1+\frac{1}{n}+\frac{1}{1-q})} & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (5.31)$$

A partir de (5.31), sabemos que a energia livre correspondente a $H = k_n |x|^n$ assume a forma

$$F_q = \begin{cases} -\frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{2 \Gamma(1+\frac{1}{n}) \Gamma(-\frac{1}{n}-\frac{1}{1-q})}{[(q-1)\beta k_n]^{1/n} \Gamma(-\frac{1}{1-q})} \right)^{1-q} - 1 \right] & \text{se } n+1 > q > 1 \\ -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{2 \Gamma(1+\frac{1}{n})}{(\beta k_n)^{1/n}} \right) & \text{se } q = 1 \\ -\frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{2 \Gamma(1+\frac{1}{n}) \Gamma(1+\frac{1}{1-q})}{[(1-q)\beta k_n]^{1/n} \Gamma(1+\frac{1}{n}+\frac{1}{1-q})} \right)^{1-q} - 1 \right] & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (5.32)$$

No entanto, quando comparamos essa expressão com aquela que advém da Hamiltoniana com energia cinética, (5.29), reparamos que elas diferem basicamente pela presença do termo cinético $\sqrt{2\pi m/\beta}$, que já ocorria no caso $q = 1$, de fator $1/2$ no argumento de algumas funções gama e outro fator $|1-q|$.

Para o caso de uma partícula confinada num poço quadrado, sem o termo de energia cinética, teríamos a Hamiltoniana $H = V(x)$ com $V(x) = 0$, se $|x| \leq L/2$ e $V(x) = \infty$ se $|x| > L/2$. Usando $\hbar = 1$, a correspondente função de partição é

$$Z_q = \int_{-\infty}^{\infty} [1 - (1-q)\beta V(x)]^{1/(1-q)} = L, \quad (5.33)$$

pois,

$$[1 - (1 - q)\beta V(x)]^{1/(1-q)} = \begin{cases} 1 & \text{se } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{se } |x| > L/2 \end{cases} \quad (5.34)$$

para $\beta > 0$. Em (5.34), levamos em consideração o fato do peso estatístico ser nulo, quando $1 - (1 - q)\beta V(x) < 0$. Assim, o resultado de (5.33) nos possibilita escrever a energia livre correspondente à $H = V(x)$, como

$$F_q = -\frac{1}{(1 - q)\beta} (L^{1-q} - 1). \quad (5.35)$$

Como iremos, ainda, realizar vários cálculos em estatística não-extensiva é conveniente, antes de concluirmos este capítulo, enfatizarmos que podemos efetuar um teste de consistência dos mesmos, ou seja, apresentarmos um procedimento de controle informando se os resultados obtidos são ou não razoáveis. Esse teste está baseado no fato de que a estatística não-extensiva recai na extensiva quando o limite $q \rightarrow 1$, pois a entropia de Tsallis e o vínculo para o valor médio da energia reincidentem diretamente em seus correspondentes usuais no limite $q \rightarrow 1$ (veja as Eqs. (4.2) e (4.5)). Para exemplificar tal procedimento, consideremos três situações entre as várias possíveis. Primeiramente, notemos que a partir da Eq. (4.3) a regra de aditividade para a entropia é imediatamente verificada no limite $q \rightarrow 1$. Nesse limite, a distribuição de Boltzmann-Gibbs é também obtida quando empregamos as Eqs. (4.9) e (4.10). Um terceiro exemplo, porém mais elaborado tecnicamente, surge quando queremos constatar que a integral Gaussiana, Eq. (5.5), é resgatada no limite $q \rightarrow 1$. Nessa situação, é conveniente empregarmos uma expressão para a função gama quando seus argumentos forem grandes, pois temos presente o fator $1/|1 - q|$, que diverge no limite $q \rightarrow 1$. Essa expressão é justamente a fórmula assintótica de Stirling (ref. [44], p. 937) para função gama.

Capítulo 6

Método variacional na mecânica estatística não-extensiva

Em comparação com a mecânica estatística extensiva (Boltzmann-Gibbs), são poucas as situações nas quais conseguimos calcular a função de partição (ou energia livre) generalizada para um dado sistema. No caso clássico, podemos calcular as integrais para os momentos, para isso devemos empregar o procedimento usado no último exemplo do capítulo anterior. Entretanto, é comum não conseguirmos calcular as integrais nas variáveis espaciais remanescentes. Essa dificuldade de obter resultados exatos mantém-se na versão quântica, já que a situação clássica pode ser vista como um caso particular da primeira. Portanto, urge a necessidade de se utilizar métodos aproximados. Neste capítulo, enfocaremos dois métodos variacionais que pressupõem um modelo solúvel razoável como componente básico. Como veremos, os dois métodos deixam de ser equivalentes no caso da mecânica estatística não-extensiva. Esses dois métodos são generalizações dos dois procedimentos alternativos, apresentados no capítulo 3, para se atingir a desigualdade de Bogoliubov.

6.1 Primeira generalização

Para iniciarmos nossa discussão sobre métodos variacionais no contexto da mecânica estatística não-extensiva, apresentamos a Hamiltoniana do sistema a ser investigado, H , como

$$H = H_0 + H_1 . \quad (6.1)$$

Aqui H_0 e H_1 representam, respectivamente, as Hamiltonianas do modelo solúvel e sua correção, de tal forma a comporem a Hamiltoniana de interesse. Ressalte-se o fato de

que teremos uma boa aproximação quando H_1 conduzir a uma correção suficientemente pequena a H_0 .

Com o propósito de apresentar a primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov, que estende a primeira maneira discutida no capítulo 3, seguiremos os passos análogos aos anteriormente empregados. Por conseguinte [41, 42], a partir de (6.1) consideremos a Hamiltoniana

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1 \quad (6.2)$$

com $0 \leq \lambda \leq 1$, que interpola o modelo solúvel, $H(0) = H_0$, e o de interesse, $H(1) = H_0 + H_1$. Assim, vinculada a $H(\lambda)$, a energia livre de Helmholtz generalizada (4.19) é

$$F_q(\lambda) = -\frac{1}{\beta} \ln_q Z_q(\lambda) = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{Z_q(\lambda)^{1-q} - 1}{1-q} \right), \quad (6.3)$$

sendo

$$Z_q(\lambda) = \sum_j [1 - (1-q)\beta E_j(\lambda)]^{1/(1-q)} \quad (6.4)$$

a função de partição generalizada e $E_j(\lambda) = E_{0j} + \lambda E_{1j}$ o j -ésimo autovalor de $H(\lambda)$ (E_{0j} e E_{1j} correspondem aos autovalores de H_0 e H_1 , respectivamente.). Para simplificação de cálculos posteriores, estamos usando a hipótese de que os operadores H_0 e H_1 comutam ($H_0 H_1 = H_1 H_0$), isto é, esses operadores podem ser colocados na forma diagonal simultaneamente. Cabe salientar que se tal suposição não fosse empregada, o resultado final seria o mesmo.

Para investigarmos como a energia livre de Helmholtz depende de λ , $F_q(\lambda)$, usaremos a série de McLaurin (3.4) com $N = 2$, que nos direciona à

$$F_q(\lambda) = F_q(0) + \lambda \left(\frac{dF_q(\lambda)}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \right) + \frac{\lambda^2}{2} \left(\frac{d^2 F_q(\lambda)}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=\zeta} \right) \quad (6.5)$$

com $0 \leq \zeta \leq 1$. A seguir, trataremos convenientemente cada um dos três termos do lado direito de (6.5), em particular, mostrando que o último deles é não-positivo. Isso, por sua vez, nos leva a

$$F(\lambda) \leq F(0) + \lambda \left(\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \right), \quad (6.6)$$

que nos permitirá chegar à primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov.

Das definições de $F_q(\lambda)$ e $H(\lambda)$, vemos que $F_q(0)$ é exatamente a energia livre generalizada vinculada a H_0 . Assim, denotaremos essa energia livre por $F_q^{(0)}$, ou seja,

$$F_q^{(0)} = F_q(0) = -\frac{1}{\beta} \ln_q Z_q(0), \quad (6.7)$$

sendo $Z_q(0)$ a função de partição correspondente a H_0 , cujo i -ésimo autovalor testamos, representando-o por E_{0i} .

Usando a hipótese que H_0 e H_1 têm autovalores simultâneos, podemos tratar H_0 e H_1 como se fossem números e, conseqüentemente, empregar as regras usuais de derivação, na derivação de uma função de $H(\lambda)$ em relação a λ . Por exemplo,

$$\begin{aligned} \left. \frac{dF_q(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_q(\lambda)^q} \frac{d}{d\lambda} \sum_j [1 - (1-q)\beta E_j(\lambda)]^{1/(1-q)} \Big|_{\lambda=0} \\ &= \sum_j E_{1j} \left\{ \frac{[1 - (1-q)\beta E_j(\lambda)]^{1/(1-q)}}{Z_q(\lambda)} \right\}^q \Big|_{\lambda=0} = \langle H_1 \rangle_q^{(0)}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Na obtenção da última igualdade, usamos a distribuição de probabilidades (4.9) e a definição de valor médio generalizado (4.24). Dessa forma, o índice "(0)" no valor médio indica que a média está sendo calculada com o peso estatístico relativo a Hamiltoniana H_0 . Apesar do resultado acima parecer válido para qualquer valor de q , isso não se confirma para valores negativos de q e $1 - (1-q)\beta E_j(\lambda) < 0$ (caso que ocorre quando temos $E_j(\lambda)$ suficientemente grande). De fato, incorreríamos no absurdo de dividirmos por zero, pois teríamos a probabilidade $p(E_j(\lambda)) = [1 - (1-q)\beta E_j(\lambda)]^{1/(1-q)} / Z_q(\lambda)$ nula (fato devidamente discutido no final do penúltimo parágrafo da seção (4.2)) e elevada a q .

O outro exemplo importante de derivação em relação λ é

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F_q(\lambda)}{d\lambda^2} &= \frac{d}{d\lambda} \sum_j E_{1j} \left\{ \frac{[1 - (1-q)\beta E_j(\lambda)]^{1/(1-q)}}{Z_q(\lambda)} \right\}^q \\ &= -\beta q \left\{ \sum_j E_{1j}^2 \frac{[1 - (1-q)\beta E_j(\lambda)]^{(2q-1)/(1-q)}}{Z_q(\lambda)^q} \right. \\ &\quad \left. - Z_q(\lambda)^{q-1} \left\{ \sum_j E_{1j} \frac{[1 - (1-q)\beta E_j(\lambda)]^{q/(1-q)}}{Z_q(\lambda)^q} \right\}^2 \right\} \\ &= -\beta q Z_q(\lambda)^{q-1} \sum_j p(E_j(\lambda)) [p(E_j(\lambda))^{q-1} E_{1j} - \langle H_1 \rangle_q]^2, \end{aligned} \quad (6.9)$$

com $\langle H_1 \rangle_q = \sum_j E_{1j} [p(E_j(\lambda))]^q$. A última igualdade, por sua vez, foi obtida empregando a identidade (4.22), porém tomando o cuidado ao substituir E_j por E_{1j} , quando E_j não compõe $[1 - (1-q)\beta E_j]$, e E_j por $E_j(\lambda)$, quando E_j estiver dentro da expressão $[1 - (1-q)\beta E_j]$.

Dado que $\beta > 0$ e usando $q > 0$, concluímos que $d^2 F_q(\lambda)/d\lambda^2 \leq 0$ para $1 \geq \lambda \geq 0$ e, portanto, o último termo do lado direito de (6.5) é não-positivo, isto é,

$$\left. \frac{\lambda^2}{2} \frac{d^2 F}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=\zeta} \leq 0 \quad \text{para} \quad 0 \leq \zeta \leq 1. \quad (6.10)$$

Conseqüentemente, a desigualdade (6.6) fica estabelecida para $0 \leq \lambda \leq 1$. Em particular, se escolhermos $\lambda = 1$ e usarmos os resultados (6.7) e (6.8) em (6.6), adquirimos uma desigualdade de Bogoliubov generalizada:

$$F_q \leq F_q^{(0)} + \langle H_1 \rangle_q^{(0)}. \quad (6.11)$$

Em outras palavras, a energia livre Helmholtz generalizada exata é menor ou igual a energia livre de Helmholtz generalizada referente à H_0 mais o valor médio generalizado de H_1 , calculado usando-se o peso estatístico relativo a H_0 .

A desigualdade de Bogoliubov generalizada (6.11) pode ser apresentada sob um enfoque diferente ao usarmos a identidade (4.19) empregada para $F_q^{(0)}$ ($F_q^{(0)} = \langle H_0 \rangle_q^{(0)} - TS_q^{(0)}$), ou seja,

$$F_q \leq \langle H \rangle_q^{(0)} - TS_q^{(0)}. \quad (6.12)$$

Aqui, como de costume, o subíndice "0" denota as grandezas calculadas usando a Hamiltoniana aproximada H_0 .

Antes de apresentarmos o outro procedimento para lograr a segunda versão da desigualdade de Bogoliubov generalizada, examinemos que a primeira delas conduz ao método variacional para o estado fundamental em mecânica quântica, quando o limite de temperatura nula é considerado. Isso estende o resultado que tínhamos obtido para o caso usual ($q = 1$) no capítulo 3. Realmente, tal conclusão está fundamentada no fato de que β grande implica

$$[1 - (1 - q)\beta E_0]^{1/(1-q)} \geq [1 - (1 - q)\beta E_1]^{1/(1-q)} \dots \quad (6.13)$$

quando $E_0 < E_1 < E_2 \dots$ é a maneira pela qual ordenamos os níveis de energia (logo, E_0 representa a energia do estado fundamental). Portanto, no limite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) somente a primeira parcela da função de partição generalizada deve ser mantida, isto é,

$$Z_q = [1 - (1 - q)\beta E_0]^{1/(1-q)} \quad \text{quando } \beta E_0 \gg 1. \quad (6.14)$$

Além disso, para as probabilidades, temos $p(E_0) \gg p(E_1) \gg p(E_2) \dots$, ou seja, $p(E_0) = 1$ no limite de β grande. Esses resultados nos fornecem

$$\begin{aligned} F_q &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{Z_q^{1-q} - 1}{1 - q} \right) = E_0 \\ F_q^{(0)} &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{Z_q^{(0)1-q} - 1}{1 - q} \right) = E_0^{(0)} \\ \langle H_1 \rangle_q^{(0)} &= \sum_n E_n^{(1)} p(E_n^{(0)})^q = \frac{E_1^{(0)} e^{-\beta E_0^{(0)}}}{e^{-\beta E_0^{(0)}}} = E_0^{(1)}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Estes índices: "(0)" e "(1)" condizem com os autovalores das Hamiltonianas H_0 e H_1 , respectivamente.

Por fim, quando substituimos os resultados de (6.15) na desigualdade de Bogoliubov, $F_q \leq F_q^{(0)} + \langle H \rangle_q^{(0)}$, deparamos com $E_0 \leq E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$, ou seja, obtemos, a exemplo do ocorrido na mecânica estatística usual, a expressão correspondente ao método variacional em mecânica quântica:

$$E_0 \leq \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle, \quad (6.16)$$

sendo ψ_0 a função teste que corresponde ao estado fundamental da Hamiltoniana H_0 .

6.2 Segunda generalização

A seguir, observaremos que além de ser instrutivo obter a desigualdade de Bogoliubov generalizada utilizando um procedimento alternativo ao anterior, é possível outra desigualdade. Sendo assim, apresentá-lo-emos a seguir. Isso faz com que novos horizontes possam ser vislumbrados ao empregarmos desigualdades distintas em um mesmo contexto. Nesse sentido, passaremos a focar a desigualdade de Bogoliubov generalizada que surge como extensão natural do procedimento visto na seção (3.2) Esse outro procedimento para chegar a uma nova desigualdade de Bogoliubov baseia-se na generalização da desigualdade (3.16), isto é[40],

$$G_q(x) = \frac{1 - x^{q-1}}{1 - q} + 1 - x \quad \begin{cases} \leq 0 & \text{se } q < 2 \\ = 0 & \text{se } q = 2 \\ \geq 0 & \text{se } q > 2 \end{cases} \quad (6.17)$$

para x positivo. A exemplo da generalização da função logarítmica (4.16), chamamos também a atenção que $(1 - x^{q-1})/(1 - q)$ pode ser visto como uma generalização, no contexto da mecânica estatística de Tsallis, do logaritmo, pois $\lim_{q \rightarrow 1} (1 - x^{q-1})/(1 - q) = \ln x$. Portanto, a desigualdade (3.16) é um caso particular de (6.17) quando $q \rightarrow 1$. A desigualdade (6.17) fica natural se olharmos para gráficos de $G_q(x)$ para alguns valores de q , que podem ser vistos na Fig. (6.1). Para verificarmos analiticamente (6.17), notemos primeiramente que no caso $q = 2$ a identidade é direta. Para $q \neq 2$, verificamos que $dG_q(x)/dx = x^{q-2} - 1 = 0$ conduz a $x = 1$. Por outro lado, em $x = 1$, temos $d^2G_q(x)/dx^2 = q - 2$. Além disso, para $q > 1$ constatamos que $G_q(0) = (q - 2)/(q - 1)$ e para $q < 1$ vemos que $G(x)$ tende a $-\infty$ quando x aproximar-se de 0 por valores positivos. Assim, $G_q(x)$ apresenta um máximo absoluto quando $q < 2$. Em contraste, quando $q > 2$, $G(x)$ tem um mínimo absoluto. Por fim, essas duas últimas observações implicam nas desigualdades em (6.17).

Agora, supondo um sistema descrito pela Hamiltoniana H_0 , denominaremos a probabilidade de encontrá-lo em seu i -ésimo autoestado por $p_i^{(0)}$. Além disso, p_i é a probabilidade do sistema referente a Hamiltoniana H estar no i -ésimo autoestado de H_0 . Usando essa

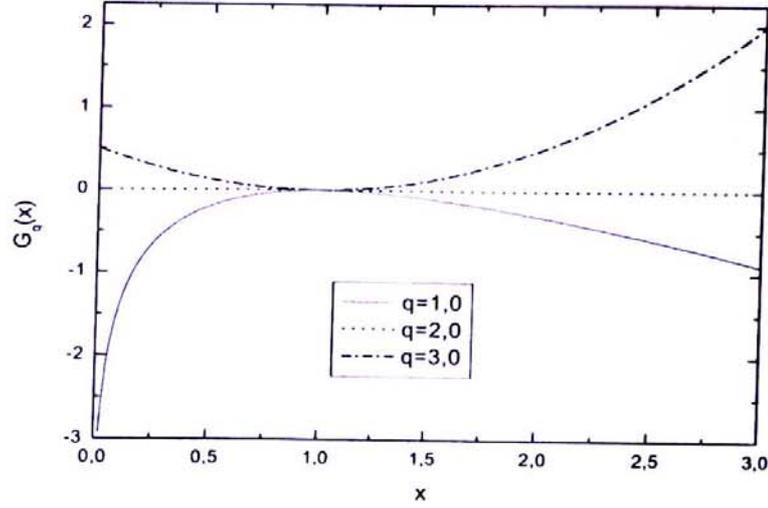


Figura 6.1: Gráfico de $G_q(x) = (1 - x^{q-1})/(1 - q) + 1 - x$ ilustrando as desigualdades $G_q(x) \leq 0$ para $q < 2$, $G_q(x) = 0$ para $q = 2$ e $G_q(x) \geq 0$ para $q > 2$.

notação e substituindo x por $p_i/p_i^{(0)}$ na desigualdade (3.16), constatamos que

$$\frac{1}{1-q} \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right)^{q-1} \right] + 1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right) \begin{cases} \leq 0 & \text{se } q < 2 \\ = 0 & \text{se } q = 2 \\ \geq 0 & \text{se } q > 2 \end{cases} . \quad (6.18)$$

Por sua vez, quando o lado esquerdo de (6.18) for multiplicado pela probabilidade $p_i^{(0)}$ e somarmos sobre todos os estados i , verificamos que

$$\begin{aligned} & \sum_i p_i^{(0)} \frac{1}{1-q} \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right)^{q-1} \right] + \sum_i p_i^{(0)} \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right) \right] \\ &= \sum_i p_i^{(0)} \frac{1}{1-q} \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right)^{q-1} \right] \begin{cases} \leq 0 & \text{se } q < 2 \\ = 0 & \text{se } q = 2 \\ \geq 0 & \text{se } q > 2 \end{cases} , \end{aligned} \quad (6.19)$$

onde usamos o fato de que $\sum_i p_i^{(0)} (1 - p_i/p_i^{(0)}) = \sum_i p_i^{(0)} - \sum_i p_i = 0$. Portanto, a desigualdade (6.17), por meios de (6.18), conduz à

$$\sum_i p_i^{(0)} \frac{1}{1-q} \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right)^{q-1} \right] \begin{cases} \leq 0 & \text{se } q < 2 \\ = 0 & \text{se } q = 2 \\ \geq 0 & \text{se } q > 2 \end{cases} . \quad (6.20)$$

Assim, como procedemos nos casos anteriores da obtenção da desigualdade de Bogoliubov, assumiremos a partir dessa etapa de nossos desenvolvimentos que H e H_0 comutam. Portanto, de (6.20), podemos chegar a uma generalização da desigualdade de Bogoliubov se tomarmos

$$p_i^{(0)} = \frac{1}{Z_q^{(0)}} [1 - (1-q)\beta E_{0i}]^{1/(1-q)} \quad \text{e} \quad p_i = \frac{1}{Z_q} [1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)}, \quad (6.21)$$

como probabilidades canônicas generalizadas relativas a H_0 e H , respectivamente. Aqui, $Z_q^{(0)} = \sum_i [1 - (1-q)\beta E_{0i}]^{1/(1-q)}$ e $Z_q = \sum_i [1 - (1-q)\beta E_i]^{1/(1-q)}$ são as correspondentes funções de partição. Com isso, ao substituirmos (6.21) em (6.20) verificamos que

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{p_i^{(0)}}{1-q} \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_i^{(0)}} \right)^{q-1} \right] &= \sum_i \frac{p_i^{(0)}}{1-q} \left[1 - \frac{1 - (1-q)\beta E_{0i}}{1 - (1-q)\beta E_i} \left(\frac{Z_q}{Z_q^{(0)}} \right)^{1-q} \right] \\ &= \frac{1}{1-q} \left[1 - \left(\frac{Z_q}{Z_q^{(0)}} \right)^{1-q} J_q \right], \end{aligned} \quad (6.22)$$

com

$$J_q = \sum_i p_i^{(0)} \frac{1 - (1-q)\beta E_{0i}}{1 - (1-q)\beta E_i}. \quad (6.23)$$

Visto que $p_i^{(0)} \geq 0$ e $p_i \geq 0$, devemos sempre ter em mente que as expressões $1 - (1-q)\beta E_{0i}$ e $1 - (1-q)\beta E_i$ em J_q são não-negativas. Por outro lado, ao empregarmos a relação entre energia livre e função de partição, $F_q = -(1/\beta)(Z_q^{1-q} - 1)/(1-q)$, temos

$$\left(Z_q^{(0)} \right)^{1-q} = 1 - (1-q)\beta F_q^{(0)} \quad \text{e} \quad Z_q^{1-q} = 1 - (1-q)\beta F_q, \quad (6.24)$$

que são grandezas positivas.

A substituição desses resultados em (6.22), e levados à Eq. (6.20), conduz a

$$\frac{1}{1-q} \left[1 - \frac{1 - (1-q)\beta F_q}{1 - (1-q)\beta F_q^{(0)}} J_q \right] \begin{cases} \leq 0 & \text{se } q < 2 \\ = 0 & \text{se } q = 2 \\ \geq 0 & \text{se } q > 2 \end{cases}, \quad (6.25)$$

que é equivalente a

$$F_q \leq \frac{F_q^{(0)}}{J_q} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{1-q} \left(1 - \frac{1}{J_q} \right) \quad \text{se } q < 2, \quad (6.26)$$

$$F_q = \frac{F_q^{(0)}}{J_q} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{1-q} \left(1 - \frac{1}{J_q} \right) \quad \text{se } q = 2, \quad (6.27)$$

$$F_q \geq \frac{F_q^{(0)}}{J_q} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{1-q} \left(1 - \frac{1}{J_q} \right) \quad \text{se } q > 2. \quad (6.28)$$

Essas três últimas fórmulas, juntamente com as definições de energia livre, F_q e $F_q^{(0)}$, assim como de J_q (Eq. (6.23)), compõem a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov. Ressaltamos que no lado direito da igualdade (6.27) há uma eliminação da aparente dependência em $F_q^{(0)}$, pois no lado esquerdo não existe tal dependência. Fato que pode ser diretamente verificado a partir da definição de J_q quando tomamos $q = 2$. Assim, deve estar claro que a igualdade (6.27) não será útil num processo de cálculo variacional similar aos empregados neste trabalho.

Capítulo 7

Aplicações das desigualdades de Bogoliubov generalizadas

O estudo desenvolvido neste capítulo corresponde a parte principal deste trabalho. Fundamentalmente, a nossa empreitada é, de posse do que acabamos de rever nos capítulos anteriores, fazer um estudo comparativo entre as desigualdades de Bogoliubov generalizadas. Tal estudo seguirá os moldes daquele feito no contexto da mecânica estatística extensiva (seção (3.3)), onde comparamos expressões exatas com aquelas obtidas via a desigualdade de Bogoliubov. Aqui, por sua vez, usaremos os resultados exatos oriundos da mecânica estatística não-extensiva para confrontar com aqueles que serão obtidos neste capítulo, por meio das duas formas de generalizar a desigualdade de Bogoliubov apresentadas no capítulo anterior. Nos exemplos específicos, empregaremos inicialmente a desigualdade (6.11) e a seguir a desigualdade (6.26). Por fim, baseando-se nesses resultados, discutiremos de uma maneira comparativa a viabilidade (aplicabilidade) de cada método.

7.1 Aplicações da primeira desigualdade

Agora, começaremos por aplicar a primeira desigualdade de Bogoliubov generalizada, pretendendo fazer uma comparação detalhada entre o resultado exato e o aproximado. Assim, promoveremos uma análise quantitativa do quão preciso é o resultado conseguido variacionalmente usando-se essa primeira desigualdade.

7.1.1 Caso bidimensional

Para iniciarmos, reutilizaremos a Hamiltoniana aproximada, H_0 , apresentada na subseção (2.2.1), isto é, $H_0 = p^2/(2m) + V(x)$ com $V(x)$ nula quando $L/2 \geq x \geq -L/2$ e infinita se $|x| > L/2$. Para a Hamiltoniana exata do sistema, empregaremos aquela da subseção (2.2.3), $H = p^2/(2m) + k_n|x|^n$ com $k_n > 0$ e $n > 0$. Assim, estaremos tratando com um caso bidimensional, cujas coordenadas são p e x .

Na aplicação da primeira desigualdade de Bogoliubov generalizada (6.11) precisamos somente calcular $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$, pois $F_q^{(0)}$ e F_q foram devidamente obtidos nas seções (5.1) e (5.3), respectivamente. Assim, em $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$, conforme (6.8), usaremos $H_1 = H - H_0 = k_n|x|^n - V(x)$, isto é,

$$\langle H_1 \rangle_q^{(0)} = \frac{\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx (k_n|x|^n - V(x)) \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) \right]^{q/(1-q)}}{\left(\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) \right]^{1/(1-q)} \right)^q}. \quad (7.1)$$

Nessa expressão, em princípio, não conhecemos ainda somente o numerador, pois o denominador é exatamente a função de partição (5.2) elevada a potência q , cujo o resultado final está em (5.9). Por sua vez, o cálculo das duas integrações do numerador de (7.1) pode ser feito seguindo o mesmo procedimento empregado para a função de partição (5.2). Nesse caso, quando $\beta > 0$, o intervalo de integração para x é ditado por

$$\begin{aligned} & \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) \right]^{q/(1-q)} = \\ & = \begin{cases} \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} \right) \right]^{q/(1-q)} & \text{se } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{se } |x| > L/2 \end{cases}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

De fato, se $|x| \leq L/2$ a contribuição devida a $V(x)$ é nula. Por outro lado, se $|x| > L/2$ tem-se $V(x) \rightarrow \infty$, o peso estatístico é nulo se a expressão entre colchetes for negativa para $q < 1$, e para $q > 1$ temos um expoente negativo. Além disso, para garantir a existência de $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$ não podemos ter $q < 0$. Caso contrário, ocorreria valores infinitos em (7.2) quando $1 - (1-q)\beta [p^2/(2m) + V(x)] \leq 0$, fazendo com que a integral no numerador de $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$ diverja. Assim, empregando $\beta > 0$ e $q > 0$, temos

$$\langle H_1 \rangle_q^{(0)} = \frac{1}{h (Z_q^{(0)})^q} \int_{-L/2}^{L/2} dx k_n|x|^n \int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} \right) \right]^{q/(1-q)}, \quad (7.3)$$

sendo $Z_q^{(0)}$ a função de partição (5.9).

A integral na variável p em (7.3) pode ser obtida a partir de (5.5) se introduzirmos \tilde{q} e $\tilde{\beta}$ tal que

$$\frac{1}{1-\tilde{q}} = \frac{q}{1-q} \quad \text{e} \quad (1-\tilde{q})\tilde{\beta} = (1-q)\beta, \quad (7.4)$$

ou seja, $\tilde{q} = 2 - 1/q$ e $\tilde{\beta} = q\beta$. De fato, essa redefinição de parâmetros juntamente, com (5.5), conduzem a

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} \right) \right]^{q/(1-q)} = \int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-\tilde{q})\tilde{\beta} \left(\frac{p^2}{2m} \right) \right]^{1/(1-\tilde{q})}$$

$$= \begin{cases} \sqrt{\frac{2\pi m}{(\tilde{q}-1)\tilde{\beta}}} \frac{\Gamma(\frac{1}{\tilde{q}-1}-\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{\tilde{q}-1})} & \text{se } 3 > \tilde{q} > 1 \\ \sqrt{\frac{2\pi m}{\tilde{\beta}}} & \text{se } \tilde{q} = 1 \\ \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-\tilde{q})\tilde{\beta}}} \frac{\Gamma(\frac{2-\tilde{q}}{1-\tilde{q}})}{\Gamma(\frac{2-\tilde{q}}{1-\tilde{q}}+\frac{1}{2})} & \text{se } \tilde{q} < 1 \end{cases} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{q}{q-1}-\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{q}{q-1})} & \text{se } q > 1 \\ \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} & \text{se } q = 1 \\ \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q})}{\Gamma(\frac{1}{1-q}+\frac{1}{2})} & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (7.5)$$

De posse desse último resultado e da expressão (5.9) para $Z_q^{(0)}$, podemos escrever a forma final para $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$, isto é,

$$\langle H_1 \rangle_q^{(0)} = \frac{\frac{2k_n}{(n+1)h} \left(\frac{L}{2} \right)^{n+1} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{q}{q-1}-\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{q}{q-1})}}{\left[\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1}-\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} \right]^q} \quad \text{se } 3 > q > 1 \quad (7.6)$$

$$\langle H_1 \rangle_q^{(0)} = \frac{k_n L^n}{2^n(n+1)} \quad \text{se } q = 1 \quad (7.7)$$

$$\langle H_1 \rangle_q^{(0)} = \frac{\frac{2k_n}{(n+1)h} \left(\frac{L}{2} \right)^{n+1} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q})}{\Gamma(\frac{1}{1-q}+\frac{1}{2})}}{\left[\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{2-q}{1-q})}{\Gamma(\frac{2-q}{1-q}+\frac{1}{2})} \right]^q} \quad \text{se } q < 1 \quad (7.8)$$

A semelhança do empregado na seção (3.3), a aplicação do método variacional que usa a desigualdade de Bogoliubov generalizada $F_q \leq F_q^{(0)} + \langle H_1 \rangle_q^{(0)}$ consistem basicamente em duas etapas: supor que $\mathcal{F}_q = F_q^{(0)} + \langle H_1 \rangle_q^{(0)}$ depende de um conjunto de parâmetros e fixá-los de tal maneira que \mathcal{F}_q seja mínima; e a partir disso tomar esse \mathcal{F}_q mínimo como o valor aproximado para F_q . No presente exemplo, tratamos apenas com o parâmetro L , porém deparamos com três situações no tocante a q : $3 > q > 1$, $q = 1$ e $1 > q > 0$. Aqui consideraremos somente os casos $3 > q > 1$ e $1 > q > 0$, pois a vertente $q = 1$ já foi devidamente analisada na seção (3.3).

Quando $3 > q > 1$, usaremos $F_q^{(0)}$ dado em (5.10) e com (7.6) para $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$. Nesse caso, a condição necessária de mínimo para

$$\mathcal{F}_q = - \frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1}-\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} \right)^{1-q} - 1 \right]$$

$$+ \frac{\frac{2k_n}{(n+1)h} \left(\frac{L}{2}\right)^{n+1} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{q}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{q}{q-1}\right)} \quad (7.9)$$

$$\left[\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \right]^q$$

é

$$0 = \frac{\partial \mathcal{F}_q}{\partial L} = - \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \right)^{1-q} L^{-q}$$

$$+ \frac{\frac{(n+1-q)k_n}{2^n(n+1)h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{q}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{q}{q-1}\right)} L^{n-q}}{\left[\frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \right]^q} L^{n-q}, \quad (7.10)$$

que nos direciona a

$$L = \left[\frac{2^n(n+1)}{(n+1-q)\beta k_n} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{q}{q-1} - \frac{1}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{q}{q-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \right]^{1/n}$$

$$= 2 \left[\frac{2(n+1)}{(n+1-q)(3-q)\beta k_n} \right]^{1/n}. \quad (7.11)$$

Para atingirmos a última igualdade usamos o fato de que $q/(q-1) = 1/(q-1) + 1$ e $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ para simplificarmos as funções gamas, ora com $x = 1/(q-1) - 1/2$ ora com $x = 1/(q-1)$. Portanto, empregar H_0 com o valor ótimo (7.11) nos fornece a melhor aproximação para H (no sentido de se ter o mais próximo valor para F_q). Destacamos que o valor agora obtido para L reduz-se, como deveria ser, aquele para o caso $q = 1$, como podemos verificar ao compararmos as expressões (3.28) e (7.11).

A substituição do L dado em (7.11) na expressão de \mathcal{F}_q conduz ao valor mínimo para \mathcal{F}_q quando $3 > q > 1$ e, portanto, à aproximação procurada para F_q :

$$\mathcal{F}_q^{(q>1)}_{\min} = \quad (7.12)$$

$$- \frac{1}{(1-q)\beta} \left\{ \left[\frac{2}{h} \left[\frac{2(n+1)}{(n+1-q)(3-q)\beta k_n} \right]^{1/n} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \right]^{1-q} - 1 \right\}$$

$$+ \frac{k_n}{n+1} \left[\frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(q-1)\beta}} \right]^{1-q} \frac{\Gamma\left(\frac{q}{q-1} - \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{q}{q-1}\right)}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right) \right]^q} \left[\frac{2(n+1)}{(n+1-q)(3-q)\beta k_n} \right]^{\frac{n+1-q}{n}}.$$

Passemos agora ao caso $1 > q > 0$. Para tal empregaremos $F_q^{(0)}$ dado em (5.10) e (7.8) para $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$. Aqui, a condição necessária de mínimo para

$$\mathcal{F}_q = - \frac{1}{(1-q)\beta} \left[\left(\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)} \right)^{1-q} - 1 \right]$$

$$+ \frac{\frac{2k_n}{(n+1)h} \left(\frac{L}{2}\right)^{n+1} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{1}{2}\right)}}{\left[\frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)}\right]^q} \quad (7.13)$$

é

$$0 = \frac{\partial \mathcal{F}_q}{\partial L} = - \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)} \right)^{1-q} L^{-q} \\ + \frac{\frac{(n+1-q)k_n}{2^n(n+1)h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{1}{2}\right)}}{\left[\frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)}\right]^q} L^{n-q}, \quad (7.14)$$

que nos encaminha a

$$L = \left[\frac{2^n(n+1)}{(n+1-q)\beta k_n} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q}\right)} \right]^{1/n} \\ = 2 \left[\frac{2(n+1)}{(n+1-q)(3-q)\beta k_n} \right]^{1/n}. \quad (7.15)$$

Para obtermos essa última expressão, foi usado o fato de que $(2-q)/(q-1) = 1/(1-q) + 1$ e $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$, empregando-se na primeira fração que envolve funções gama $x = 1/(1-q) + 1/2$ e na segunda $x = 1/(q-1)$. Novamente, ao servirmo-nos de H_0 com o valor ótimo (7.15), temos a melhor aproximação para a mecânica estatística relativa a H (no sentido de se ter o mais próximo valor para F_q). Notemos ainda que as expressões para L , (7.11) e (7.15), compõem uma única se permitirmos que $3 > q > 0$.

A substituição do L dado na expressão (7.15) em (7.13) conduz ao valor mínimo para \mathcal{F}_q quando $1 > q > 0$ e, portanto, à aproximação procurada para F_q :

$$\mathcal{F}_q^{(q<1)} = \quad (7.16) \\ - \frac{1}{(1-q)\beta} \left\{ \left[\frac{2}{h} \left[\frac{2(n+1)}{(n+1-q)(3-q)\beta k_n} \right]^{1/n} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \frac{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)} \right]^{1-q} - 1 \right\} \\ + \frac{k_n}{n+1} \left[\frac{2}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{(1-q)\beta}} \right]^{1-q} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q}\right)/\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{1}{2}\right)}{\left[\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)/\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q} + \frac{1}{2}\right)\right]^q} \left[\frac{2(n+1)}{(n+1-q)(3-q)\beta k_n} \right]^{\frac{n+1-q}{n}}.$$

Antes de compararmos a energia livre exata com a aproximada, merece ser salientado que os intervalos de valores para q , que podem ser empregados nos cálculos exato e aproximado não são os mesmos. De fato, para o caso exato, segundo (5.29), temos $(3n +$

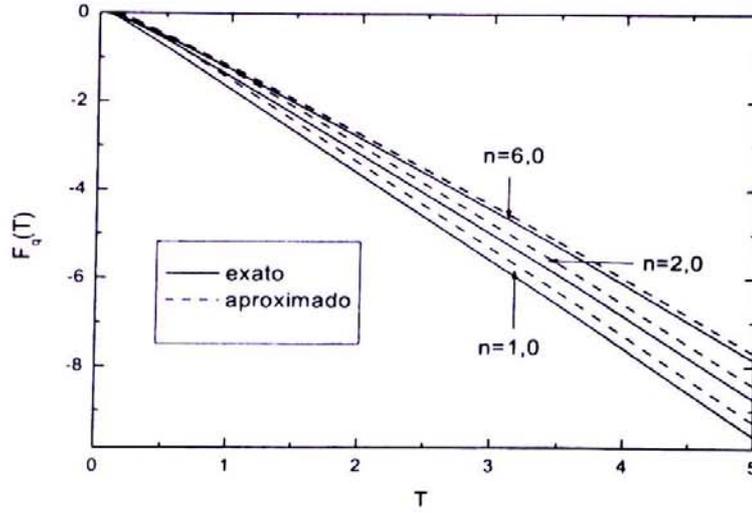


Figura 7.1: Uma comparação entre a energia livre generalizada exata (5.29) e a aproximada (7.12) com $q = 1,5$, $n = 1,0$, $2,0$ e $6,0$ e $k_n = m = h = 1$.

$2)/(n + 2) > q$. Assim, o valor máximo permitido para q é igual a um para $n = 0$, crescendo continuamente e chegando a três no limite de n arbitrariamente grande. Por outro lado, para o caso aproximado, deparamos com $3 > q > 0$, pois $q > 0$ é uma condição necessária para a existência de $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$ (conforme discutido imediatamente após (6.8)) e $3 > q$ garante que $F_q^{(0)}$ exista (fato ressaltado em (5.10)). Assim, só faz sentido compararmos o resultado exato com o aproximado quando os valores de q são possíveis nesses dois casos.

Para $q = 1$, uma comparação de diversos valores de n , entre a energia livre exata (2.38) e a aproximada (3.29), está apresentada na Fig. (3.2). Gráficos do mesmo tipo para $3 > q > 1$ e $1 > q > 0$, e com vários valores de n , estão respectivamente apresentados nas Figs.(7.1) e (7.2). Essas comparações ampliam o que já foi feito em trabalhos anteriores, pois existem duas publicações que discutem as vertentes clássica[41] e quântica[42] para $n = 2$. A partir das Figs. (7.1) e (7.2), fica claro que a medida que n aumenta a diferença entre F_q e \mathcal{F}_{min} diminui. Isso está relacionado ao fato de que, como discutimos após a Eq., no limite $n \rightarrow \infty$ a Hamiltoniana H tende para H_0 . Quando temos $q \neq 1$ esse tipo de comportamento está presente. Fato que pode ser verificado a partir dos gráficos da Fig. (7.1).

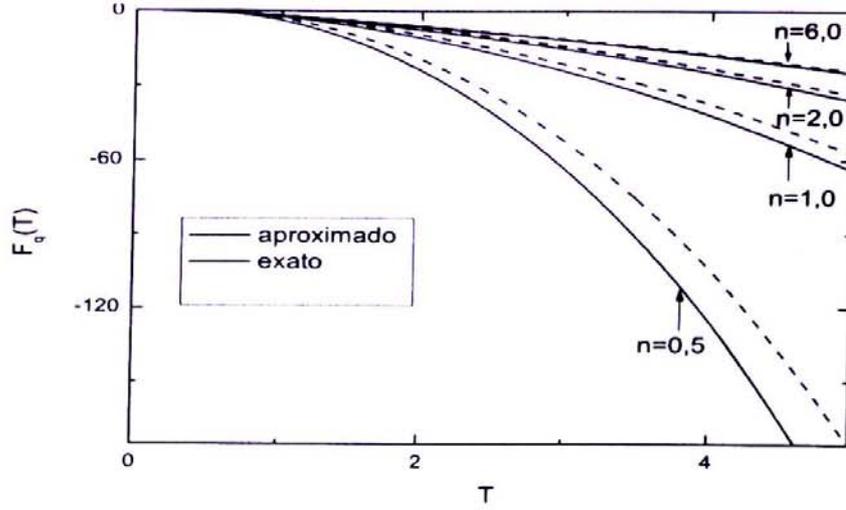


Figura 7.2: Uma comparação entre a energia livre generalizada exata (5.29) e a aproximada (7.16) com $q = 0,5$, $n = 0,5, 1,0, 2,0$ e $6,0$ e $k_n = m = h = 1$.

7.1.2 Caso unidimensional

Nesse subtópico consideraremos uma Hamiltoniana que não contém a parte cinética. Nesse caso, como verificamos no final do capítulo 5, a função de partição generalizada não é obtida, simplesmente, eliminando um fator multiplicativo relativo à parte cinética. Portanto, diferentemente do caso usual ($q = 1$), o problema aqui tratado para $q \neq 1$ não é equivalente a situação que envolve energia cinética. Entretanto, quando visamos comparar aplicações das duas generalizações da desigualdade de Bogoliubov, tal vertente de estudo mostra-se relevante, como teremos oportunidade de verificar no decorrer deste capítulo. Nessa direção, empreguemos somente a energia potencial de $H = p^2/(2m) + k_n|x|^n$ como uma nova Hamiltoniana, ou seja, passemos a usar a Hamiltoniana $H = k_n|x|^n$ com $k_n > 0$, $n > 0$ e $h = 1$. Consistentemente com essa última Hamiltoniana, usaremos $H_0 = V(x)$ com $V(x)$ nula quando $L/2 \geq x \geq -L/2$ e infinita se $|x| > L/2$.

Para aplicar a desigualdade de Bogoliubov generalizada (6.11) necessitamos calcular apenas $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$, pois $F_q^{(0)}$ e F_q correspondem às Eqs. (5.35) e (5.32), respectivamente. Portanto, teremos $H_1 = H - H_0 = k_n|x|^n - V(x)$ e daí

$$\langle H_1 \rangle_q^{(0)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx (k_n|x|^n - V(x)) [1 - (1-q)\beta V(x)]^{q/(1-q)}}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} dx [1 - (1-q)\beta V(x)]^{1/(1-q)} \right)^q} \quad (7.17)$$

$$= \frac{\int_{-L/2}^{L/2} dx k_n |x|^n}{\left(\int_{-L/2}^{L/2} dx\right)^q} = \frac{k_n L^{n+1-q}}{2^n (n+1)},$$

pois

$$[1 - (1-q)\beta V(x)]^{\alpha/(1-q)} = \begin{cases} 1 & \text{se } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{se } |x| > L/2 \end{cases} \quad (7.18)$$

com $\alpha = q$ ou $\alpha = 1$ quando $n > 0$, $q > 0$ e $\beta > 0$.

Analogamente ao caso anterior, a aplicação do método variacional, baseado na desigualdade de Bogoliubov generalizada $F_q \leq \mathcal{F}_q$, consiste em obter o mínimo de \mathcal{F}_q , onde

$$\mathcal{F}_q = F_q^{(0)} + \langle H_1 \rangle_q^{(0)} = -\frac{1}{(1-q)\beta} (L^{1-q} - 1) + \frac{k_n L^{n+1-q}}{2^n (n+1)}. \quad (7.19)$$

Para este \mathcal{F}_q , a condição necessária de mínimo é

$$0 = \frac{\partial \mathcal{F}_q}{\partial L} = -\frac{1}{\beta} L^{-q} + \frac{k_n (n+1-q)}{2^n (n+1)} L^{n-q}, \quad (7.20)$$

que fornece

$$L = \left[\frac{2^n (n+1)}{k_n (n+1-q)\beta} \right]^{1/n}. \quad (7.21)$$

Por sua vez, a substituição desse L em (7.19) conduz à

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_q \min = & -\frac{1}{(1-q)\beta} \left\{ \left[\frac{2^n (n+1)}{k_n (n+1-q)\beta} \right]^{(1-q)/n} - 1 \right\} \\ & + \frac{1}{(n+1-q)\beta} \left[\frac{2^n (n+1)}{k_n (n+1-q)\beta} \right]^{(1-q)/n}, \end{aligned} \quad (7.22)$$

que é o valor mínimo para \mathcal{F}_q . Naturalmente, as Eqs. (7.21) e (7.22) recaem respectivamente nas suas correspondentes (3.28) e (3.30) no limite $q \rightarrow 1$.

Salientamos que as energias livres exata (5.32) e aproximada (7.22) não estão definidas para o mesmo intervalo de valores para q . De fato, a existência de F_q implica $n+1 > q$ no caso exato. No caso aproximado, a Eq. (7.22) é real somente se $n+1 > q$ e a existência de $\langle H_1 \rangle_q^{(0)}$ impõe que $q > 0$, então $n+1 > q > 0$, apesar de (7.22) comportar qualquer $q \leq 0$. Assim, podemos comparar o resultado exato com o aproximado somente quando os valores de q são cabíveis nos dois casos. Com isso em mente, uma comparação, empregando alguns valores representativos de q e n , entre a energia livre exata (5.32) e a aproximada (7.22) está apresentada nas Figs. (7.3) e (7.4).

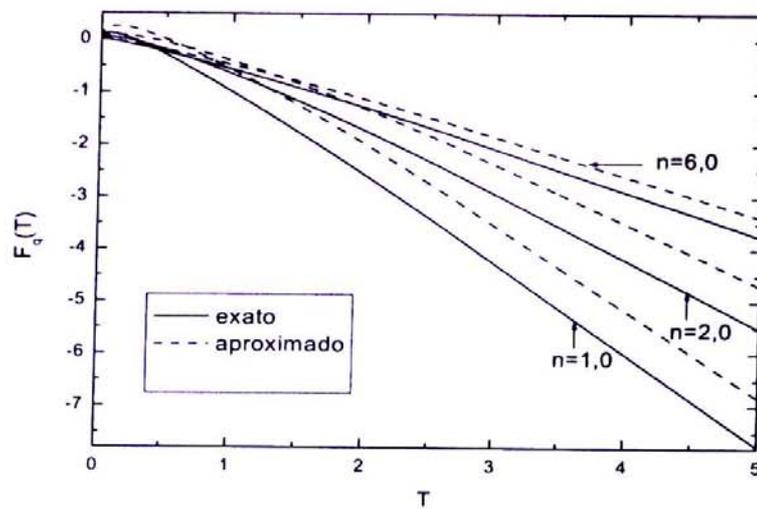


Figura 7.3: A energia livre generalizada ($F_q(T)$) exata (5.32) e a aproximada (7.22) quando $q = 1,5$, $n = 1,0$, $2,0$ e $6,0$ e $k_n = 1$.

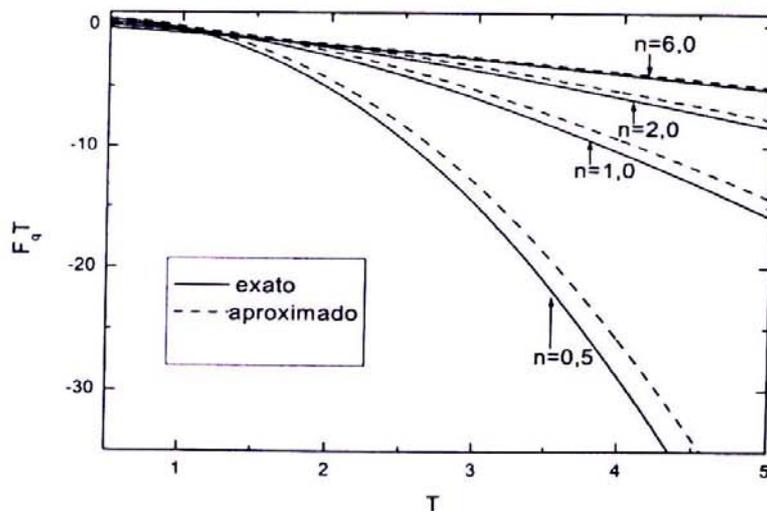


Figura 7.4: A energia livre generalizada ($F_q(T)$) exata (5.32) e a aproximada (7.22) quando $q = 0,5$, $n = 0,5$, $1,0$, $2,0$ e $6,0$ e $k_n = 1$.

7.2 Aplicações da segunda desigualdade

Passemos agora para a discussão de aplicações da segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov. Nesse caso, o objeto de comparação com a energia livre exata F_q é a grandeza

$$\mathcal{G}_q = \frac{F_q^{(0)}}{J_q} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{1-q} \left(1 - \frac{1}{J_q}\right) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{1-q} \left(1 - \frac{(Z_q^{(0)})^{1-q}}{J_q}\right) \quad (7.23)$$

com $F_q^{(0)} = - \left[(Z_q^{(0)})^{1-q} - 1 \right] / [\beta(1-q)]$ e

$$J_q = \sum_i p_i^{(0)} \frac{1 - (1-q)\beta E_{0i}}{1 - (1-q)\beta E_i} = \frac{1}{Z_q^{(0)}} \sum_i \frac{[1 - (1-q)\beta E_{0i}]^{(2-q)/(1-q)}}{1 - (1-q)\beta E_i}, \quad (7.24)$$

em que empregamos a definição de $p_i^{(0)}$ (supondo que H_0 e H comutam), Eq. (6.21). Caso a dinâmica subjacente a um sistema físico com N graus de liberdade for a clássica, deveremos utilizar

$$J_q = \frac{1}{Z_q^{(0)}} \int \prod_{i=1}^N \frac{dp_i dx_i}{h} \frac{[1 - (1-q)\beta H_0]^{(2-q)/(1-q)}}{1 - (1-q)\beta H} \quad (7.25)$$

e expressão análoga para $Z_q^{(0)}$. Segundo essa notação, essa generalização da desigualdade de Bogoliubov, Eqs. (6.26), (6.27) e (6.28), pode ser escrita como

$$F_q \leq \mathcal{G}_q \quad \text{se} \quad q < 2 \quad (7.26)$$

$$F_q = \mathcal{G}_q \quad \text{se} \quad q = 2 \quad (7.27)$$

$$F_q \geq \mathcal{G}_q \quad \text{se} \quad q > 2 \quad (7.28)$$

Enfim atentamos para o fato de que J_q envolve essencialmente o produto de duas q -exponenciais, uma que envolve H e cujo expoente é $1/(1-q)$ e a outra contendo H_0 e com expoente $(2-q)/(1-q)$. Portanto, na primeira delas temos um q efetivo igual a -2 e na outra, usando um q efetivo, q_{ef} , definido pela relação

$$\frac{1}{1 - q_{ef}} = \frac{2 - q}{1 - q}, \quad (7.29)$$

constamos que seu valor é igual a $1/(2-q)$. Como veremos a partir de exemplos, essa combinação de q 's pode favorecer um comportamento divergente para J_q .

7.2.1 Caso bidimensional

Assim, como na seção anterior, começaremos com uma situação bidimensional (um momento linear, p , e uma variável espacial, x). Para tal, usaremos $H_0 = p^2/(2m) + V(x)$ com $V(x)$ nula quando $L/2 \geq x \geq -L/2$ e infinita se $|x| > L/2$, e $H = p^2/(2m) + k_n|x|^n$ com $k_n > 0$ e $n > 0$. Com isso, teremos $F_q^{(0)}$ dado em (5.10),

$$J_q = \frac{1}{hZ_q^{(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right)\right]^{(2-q)/(1-q)}}{1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + k_n|x|^n\right)} \quad (7.30)$$

e $Z_q^{(0)}$ exposto em (5.9). Para calcularmos J_q , utilizaremos:

$$\begin{aligned} & \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right)\right]^{(2-q)/(1-q)} = \\ & = \begin{cases} \left[1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m}\right)\right]^{(2-q)/(1-q)} & \text{se } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{se } |x| > L/2 \end{cases} \end{aligned} \quad (7.31)$$

No cálculo de J_q , devemos ter $q < 2$, caso contrário incorreríamos em divergências indesejadas. De fato, (7.31) seria divergente quando $|x| > L/2$. Do exposto, verificamos que

$$J_q = \frac{1}{hZ_q^{(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-L/2}^{L/2} dx \frac{\left[1 - (1-q)\beta \frac{p^2}{2m}\right]^{(2-q)/(1-q)}}{1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + k_n|x|^n\right)}. \quad (7.32)$$

Ao escrevermos o denominador do integrando anterior como

$$1 - (1-q)\beta \left(\frac{p^2}{2m} + k_n|x|^n\right) = \left[1 - (1-q)\beta \frac{p^2}{2m}\right] \left[1 - (1-q)\bar{\beta}k_n|x|^n\right] \quad (7.33)$$

com

$$\bar{\beta} = \frac{\beta}{1 - (1-q)\beta \frac{p^2}{2m}}, \quad (7.34)$$

constamos que

$$J_q = \frac{2}{hZ_q^{(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left[1 - (1-q)\beta \frac{p^2}{2m}\right]^{1/(1-q)} \int_0^{L/2} \frac{dx}{1 - (1-q)\bar{\beta}k_n x^n}. \quad (7.35)$$

A última integral em J pode ser escrita em termos da função hipergeométrica ${}_2F_1$ utilizando-se uma de suas representações integrais (ref.[44], p. 1040):

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \frac{\Gamma[c]}{\Gamma[b]\Gamma[c-b]} \int_0^1 dt t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-tz)^{-a} \quad (7.36)$$

com $Re(c) > 0$ e $Re(b) > 0$. Realmente, ao empregarmos $t = (2/L)^n x^n$ na integral em x , comprovamos que

$$\int_0^{L/2} \frac{dx}{1 - (1-q)\beta k_n x^n} = \frac{L}{2n} \int_0^1 dt t^{1/n-1} \left\{ 1 - \left[(1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n t \right] \right\}^{-1}. \quad (7.37)$$

Assim, quando comparamos a representação integral (7.36) com a última integral em (7.37), constatamos que $a = 1$, $b = 1/n$ e $c = 1 + 1/n$ e, portanto,

$$\int_0^{L/2} \frac{dx}{1 - (1-q)\beta k_n x^n} = \frac{L}{2} {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n \right). \quad (7.38)$$

Isso posto,

$$J_q = \frac{L}{hZ_q^{(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left\{ \left[1 - (1-q)\beta \frac{p^2}{2m} \right]^{1/(1-q)} \times {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n \left[1 - (1-q)\beta \frac{p^2}{2m} \right]^{-1} \right\}. \quad (7.39)$$

Neste momento, interrompemos a nossa tarefa de obter um valor exato para J_q , pois não conseguimos calcular de maneira analítica essa última integral e nem localizamos seu valor em tabelas de integrais. Dessa forma, o trabalho desenvolvido nesta subseção fornece um indicativo do grau de dificuldade que está presente na aplicação da segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov, que na presente situação, mostrou-se maior do que o próprio cálculo do caso exato.

7.2.2 Caso unidimensional

Como acabamos de perceber, a aplicação da segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov conduz, em geral, a integrais difíceis de serem calculadas. Com o intuito de considerarmos uma situação na qual é possível calcularmos todas as integrais, vamos analisar uma situação unidimensional. Isso será feito desconsiderando-se a parte relativa aos momentos no exemplo que acabamos de discutir. Assim, a exemplo do que já fizemos no término da seção anterior, usaremos $H = k_n|x|^n$ e $H_0 = V(x)$ com $V(x) = 0$ se $|x| \leq L/2$ e $V(x) \rightarrow \infty$ se $|x| > L/2$.

Ao empregarmos essas Hamiltonianas, temos

$$J_q = \frac{1}{Z_q^{(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{[1 - (1-q)\beta V(x)]^{(2-q)/(1-q)}}{1 - (1-q)\beta k_n |x|^n}, \quad (7.40)$$

com

$$Z_q^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx [1 - (1-q)\beta V(x)]^{1/(1-q)} = \int_{-L/2}^{L/2} dx = L, \quad (7.41)$$

pois

$$[1 - (1 - q)\beta V(x)]^{1/(1-q)} = \begin{cases} 1 & \text{se } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{se } |x| > L/2 \end{cases} \quad (7.42)$$

Além disso, notando que

$$[1 - (1 - q)\beta V(x)]^{(2-q)/(1-q)} = \begin{cases} 1 & \text{se } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{se } |x| > L/2 \end{cases}, \quad (7.43)$$

obtemos

$$J_q = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{dx}{1 - (1 - q)\beta k_n |x|^n} = \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \frac{dx}{1 - (1 - q)\beta k_n x^n} \quad (7.44)$$

se $q < 2$, caso contrário, esta expressão divergirá, conseqüentemente J_q . Nesses cálculos e nos subsequentes, estaremos empregando $h = 1$.

Para efetuarmos a integração em (7.44), consideraremos duas situações: *i*) $1 < q < 2$ e *ii*) $q < 1$. Começemos pela primeira delas, na qual usaremos uma nova variável de integração y , ditada pela relação $t = (2/L)^n x^n$. Isso posto,

$$J_q = \frac{1}{n} \int_0^1 dt t^{1/n-1} \left[1 - (1 - q) \left(\frac{L}{2}\right)^n \beta k_n t \right]^{-1}. \quad (7.45)$$

Ao compararmos esse resultado intermediário com a representação integral (7.36) da função hipergeométrica ${}_2F_1(a, b; c; z)$, verificamos que $a = 1$, $b = 1/n$, $c = 1 + 1/n$ e $z = (1 - q)\beta k_n (L/2)^n$ e daí

$$J_q = {}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1 - q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right) \quad (7.46)$$

quando $1 < q < 2$.

Atentemos agora para o outro caso: $q < 1$. Nessa situação, o denominador presente na integral (7.44) pode ser nulo se x_0 , ditado pela condição $1 - (1 - q)\beta k_n x_0^n = 0$, for menor ou igual a $L/2$, isto é, $x_0 = \sqrt[n]{(1 - q)k_n} \leq L/2$. Se isso ocorrer, J_q divergirá, pois a condição de corte sobre o integrando fará com que $[1 - (1 - q)\beta k_n x^n]^{-1}$ divirja entre x_0 e $L/2$. Se fizermos, por exemplo, uma mudança de variável de integração ditada por $z = 1 - x^n$, podemos verificar que J_q também divergirá mesmo quando $x_0 = L/2$. Por outro lado, se $x_0 > L/2$ o integrando em J_q sempre será finito e positivo e, portanto, teremos J_q finito e positivo. Assim, podemos empregar a mesma mudança de variável que utilizamos no parágrafo anterior. Daí, o resultado coincide com o dado em (7.46). Resumindo,

$$J_q = \begin{cases} {}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1 - q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right) & \text{se } \begin{cases} 1 < q < 2 & \text{ou} \\ q < 1 \text{ e } \sqrt[n]{(1 - q)k_n} > L/2 \end{cases} \\ \infty & \text{se } \begin{cases} q > 2 & \text{ou} \\ q < 1 \text{ e } \sqrt[n]{(1 - q)k_n} \leq L/2 \end{cases} \end{cases} \quad (7.47)$$

Por outro lado, a função de partição exata para o problema em estudo é

$$Z_q = \int_{-\infty}^{\infty} dx [1 - (1-q)\beta k_n |x|^n]^{1/(1-q)} . \quad (7.48)$$

Essa expressão é justamente aquela apresentada em (5.30), isto é,

$$Z_q = \frac{2}{n (|1-q|\beta k_n)^{1/n}} \begin{cases} \frac{\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(-\frac{1}{n}-\frac{1}{1-q})}{\Gamma(-\frac{1}{1-q})} & \text{se } n+1 > q > 1 \\ \frac{\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(1+\frac{1}{1-q})}{\Gamma(1+\frac{1}{n}+\frac{1}{1-q})} & \text{se } q < 1 \end{cases} . \quad (7.49)$$

Utilizando a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov, podemos fazer a comparação entre a energia livre de Helmholtz exata, Eq.(5.32),

$$F_q = \begin{cases} -\frac{1}{(1-q)\beta} \left\{ \left[\frac{2\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(-\frac{1}{n}-\frac{1}{1-q})}{n (|1-q|\beta k_n)^{1/n} \Gamma(-\frac{1}{1-q})} \right]^{1-q} - 1 \right\} & \text{se } n+1 > q > 1 \\ -\frac{1}{(1-q)\beta} \left\{ \left[\frac{2\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(1+\frac{1}{1-q})}{n (|1-q|\beta k_n)^{1/n} \Gamma(1+\frac{1}{n}+\frac{1}{1-q})} \right]^{1-q} - 1 \right\} & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (7.50)$$

e

$$\mathcal{G}_q = \begin{cases} \frac{1}{(1-q)\beta} & \text{se } \begin{cases} q > 2 \\ q < 1 \text{ e } \sqrt[n]{(1-q)k_n} \leq L/2 \end{cases} \text{ ou} \\ \frac{1}{(1-q)\beta} \left(1 - \frac{L^{1-q}}{{}_2F_1(1, \frac{1}{n}; 1+\frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n (\frac{L}{2})^n)} \right) & \text{se } \begin{cases} 1 < q < 2 \\ q < 1 \text{ e } \sqrt[n]{(1-q)k_n} > L/2 \end{cases} \text{ ou} \end{cases} . \quad (7.51)$$

De posse desse resultado, consideremos primeiramente o caso $q > 2$, que está relacionado a desigualdade $F_q \geq \mathcal{G}_q$, conforme (7.28). Assim, se $n > q > 2$, o uso de (7.50) e (7.51) nessa desigualdade conduz diretamente a

$$\frac{1}{(q-1)\beta} \left[\frac{2\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(-\frac{1}{n}-\frac{1}{1-q})}{n (|1-q|\beta k_n)^{1/n} \Gamma(-\frac{1}{1-q})} \right]^{1-q} \geq 0 , \quad (7.52)$$

que é uma desigualdade óbvia. Portanto, nessa situação a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov não leva a alguma informação que seja útil para obter o valor aproximado de F_q via um procedimento variacional, que era o nosso objetivo inicial. Esse

tipo de situação também ocorre quando $q < 1$ com $\sqrt[n]{(1-q)k_n} \leq L/2$. De fato, se $q < 1$, a desigualdade (7.26), $F_q \leq \mathcal{G}_q$, juntamente com (7.50) e (7.51) reduz-se a

$$-\frac{1}{(1-q)\beta} \left[\frac{2\Gamma(\frac{1}{n})\Gamma(1+\frac{1}{1-q})}{n(1-q|\beta k_n)^{1/n}\Gamma(1+\frac{1}{n}+\frac{1}{1-q})} \right]^{1-q} \leq 0. \quad (7.53)$$

Do exposto, verificamos que a única desigualdade não trivial para nossos propósitos (o uso de um procedimento variacional para estimar a melhor aproximação para F_q) pode vir apenas da segunda parte de (7.51). Considerando-a em (7.26), temos

$$F_q \leq \frac{1}{(1-q)\beta} \left(1 - \frac{L^{1-q}}{{}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)} \right) \quad (7.54)$$

se $1 < q < 2$ ou $q < 1$ com $\sqrt[n]{(1-q)k_n} > L/2$. Dessa expressão, a melhor estimativa para F_q ocorre quando o lado direito da desigualdade for o menor possível. Com esse objetivo em e supondo que n , β e q são parâmetros pré-estabelecidos, devemos escolher o melhor valor L para que o lado direito de (7.54) seja mínimo. Para que isso ocorra é necessário que

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dL} \left[\frac{1}{(1-q)\beta} \left(1 - \frac{L^{1-q}}{{}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)} \right) \right] \\ &= \frac{L^{-q}}{\beta} \left\{ \frac{{}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)}{\left[{}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)\right]^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{n\beta k_n L^n}{{}_2F_1\left(2, 1 + \frac{1}{n}; 2 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)} \frac{{}_2F_1\left(2, 1 + \frac{1}{n}; 2 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)}{\left[{}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)\right]^2} \right\}, \quad (7.55) \end{aligned}$$

ou seja,

$$\frac{n\beta k_n L^n}{{}_2F_1\left(2, 1 + \frac{1}{n}; 2 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)} = \frac{{}_2F_1\left(1, \frac{1}{n}; 1 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)}{{}_2F_1\left(2, 1 + \frac{1}{n}; 2 + \frac{1}{n}; (1-q)\beta k_n \left(\frac{L}{2}\right)^n\right)}. \quad (7.56)$$

Para calcularmos a derivada de ${}_2F_1$ empregamos a sua representação integral (7.36), que conduz a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} {}_2F_1(a, b; c; z) &= \frac{\Gamma[c]}{\Gamma[b]\Gamma[c-b]} \int_0^1 dt t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} \frac{\partial}{\partial z} (1-tz)^{-a} \\ &= \frac{ab}{c} \frac{\Gamma[c+1]}{\Gamma[b+1]\Gamma[(c+1)-(b+1)]} \int_0^1 dt t^{(b+1)-1} (1-t)^{(c+1)-(b+1)-1} (1-tz)^{-(a+1)} \\ &= \frac{ab}{c} {}_2F_1(a+1, b+1; c+1; z). \quad (7.57) \end{aligned}$$

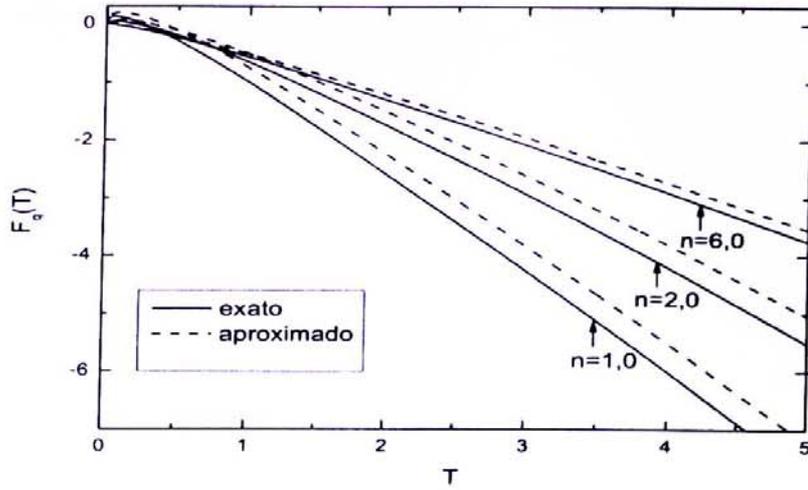


Figura 7.5: A energia livre generalizada, $F_q(T)$, exata (7.50) e aproximada por meio das Eqs. (7.54) e (7.56) com $q = 1,5$ e $n = 1,0, 2,0$ e $6,0$ e $k_n = 1$.

Desafortunadamente, a Eq. (7.56) não tem solução analítica. Isso posto, resta-nos resolvê-la numericamente para encontrarmos o valor de L em termos dos demais parâmetros. Após a realização dessa operação, substituímos este $L(n, k_n, q, \beta)$ no lado direito de (7.54), que fornece o valor mínimo para \mathcal{G}_q , $\mathcal{G}_q \min$. Assim, este $\mathcal{G}_q \min$ é a melhor aproximação para F_q , em relação à segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov. Uma ilustração de tal trabalho numérico, para valores típicos de n , k_n , q e β pode ser apreciado a partir das Figs. (7.5) e (7.6). Além disso, nas Figs. (7.7) e (7.8) apresentamos uma comparação dos resultados obtidos para o caso unidimensional, quando empregamos as duas generalizações da desigualdade de Bogoliubov. Nesse exemplo, vemos que a energia livre aproximada obtida via a primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov conduz a uma melhor aproximação do resultado exato em relação à segunda generalização quando $q < 1$. Esse cenário fica invertido quando temos $2 > q > 1$.

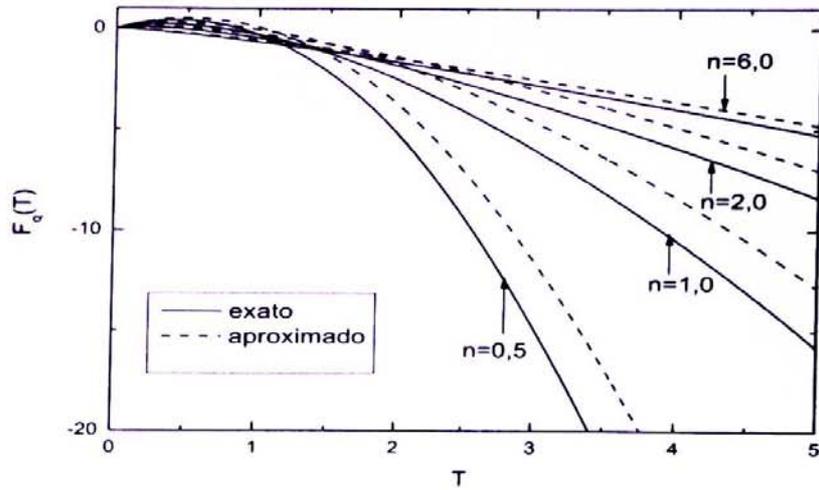


Figura 7.6: A energia livre generalizada, $F_q(T)$, exata (7.50) e a aproximada por meio das Eqs. (7.54) e (7.56) quando $q = 0,5$, $n = 0,5, 1,0, 2,0$ e $6,0$ e $k_n = 1$.

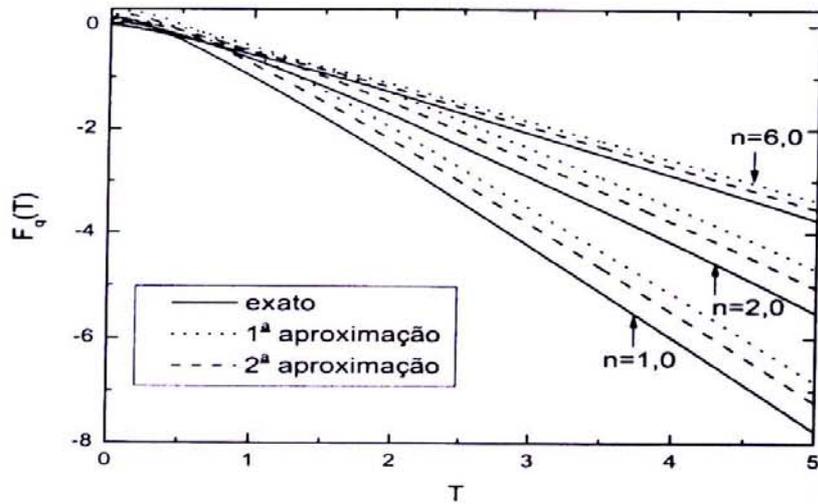


Figura 7.7: A energia livre generalizada, $F_q(T)$, exata (7.50), a aproximada (7.22) e a aproximada por meio das Eqs. (7.54) e (7.56) com $q = 1,5$ e $n = 1,0, 2,0$ e $6,0$ e $k_n = 1$.

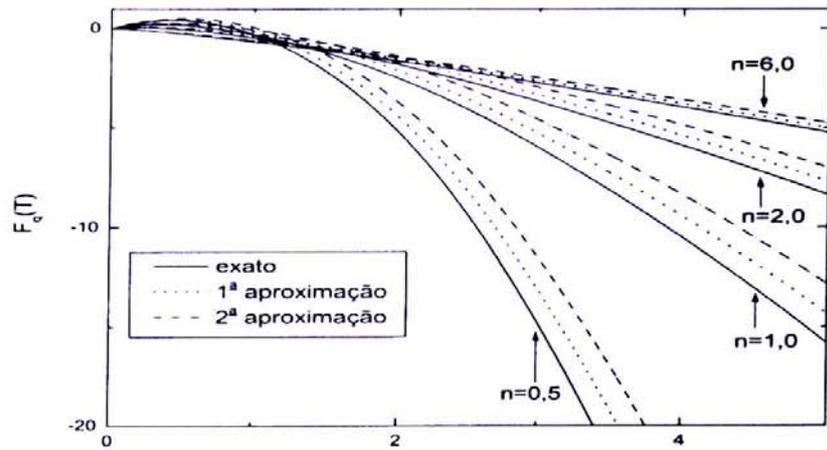


Figura 7.8: A energia livre generalizada, $F_q(T)$, a exata (7.50), a aproximada (7.22) e a aproximada por meio das Eqs. (7.54) e (7.56) com $q = 0,5$ e $n = 0,5, 1,0, 2,0$ e $6,0$ e $k_n = 1$.

Capítulo 8

Conclusão

Com essa monografia, no contexto da mecânica estatística não-extensiva de Tsallis, objetivamos fazer um estudo comparativo entre as duas desigualdades generalizadas de Bogoliubov. A maneira pela qual fizemos a exposição do material foi, na medida do possível, a mais detalhada. Isso porque são escassos os manuscritos com esse perfil e, assim, favorecendo que esse trabalho possa ser usado por alguém que não tenha muita familiaridade com o tema, tanto na parte conceitual bem como no aparato matemático empregados. Nessa ótica e voltado ao tema central desse trabalho, apresentamos breves revisões sobre os principais aspectos da mecânica estatística extensiva (Boltzmann-Gibbs), da desigualdade de Bogoliubov, da mecânica estatística não-extensiva de Tsallis e das duas generalizações da desigualdade de Bogoliubov. Isso feito, passamos para o objeto central deste trabalho que o de fazer um estudo comparativo entre as desigualdades de Bogoliubov generalizadas.

Nesse estudo comparativo empregamos sistemas, suficientemente simples, de maneira a obtermos expressões analíticas exatas para a energia livre generalizada. Isso nos permitiu compará-las com os casos aproximados, obtidos via as duas generalizações da desigualdade de Bogoliubov. Dito de outra forma, para cada situação tínhamos três resultados: o exato, o aproximado empregando uma das generalizações da desigualdade de Bogoliubov e o aproximado usando a outra generalização da desigualdade de Bogoliubov (quando possível). Assim, as conclusões tiradas aqui, referem-se a esses sistemas, que por sua vez fornece um indicativo do que é esperado numa situação geral. Os sistemas estudados neste trabalho são osciladores anarmônicos obedecendo uma dinâmica clássica, cuja energia potencial é proporcional a $|x|^n$. Como casos particulares desta família de osciladores temos o oscilador harmônico e aquele vinculado a um poço quadrado infinito cuja energia potencial é infinita fora de uma dada região. Sendo assim, as coordenadas pertinentes são o momento linear e a posição. Formalmente também investigamos esse mesmo tipo de sistema, porém sem o termo de energia cinética. Por sua vez, o sistema a partir do qual fizemos o estudo aproximado foi o do poço quadrado infinito. Enfatizamos

ainda que, diferentemente da mecânica estatística usual, as condições para promover integrações relativas às Hamiltonianas exata e aproximada geralmente não são as mesmas no caso mecânica estatística não-extensiva de Tsallis, elas dependem do valor do parâmetro q . Portanto, as conclusões que se seguem devem ser consideradas somente quando todas as integrações envolvidas no estudo em questão forem factíveis. Apresentaremos agora as conclusões que obtidas a partir de nossos estudos.

Quando consideramos o oscilador anarmônico, a energia livre exata foi calculada em três situações distintas: $q < 1$, $q = 1$ e $q > 1$. Em geral, no caso $q < 1$ as integrais envolvidas no cálculo da função de partição são finitas, não havendo, portanto, restrições para valores. O mesmo ocorre com $q = 1$. Por outro lado, quando $q > 1$, o integrando tem um comportamento tipo lei de potência para x suficientemente grande. Assim, a depender desse expoente, as integrais podem ou não existirem. É justamente esse fato que fixa o valor máximo q a partir do qual a função de partição deixa de bem definida (existir). Quanto ao cálculo das aproximações, ele está baseado em duas Hamiltonianas: a aproximada e a exata. Isso faz com que a existência das integrais pertinentes esteja condicionada à natureza das duas Hamiltonianas. Quando $q < 0$ não podemos usar a primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov. Para $0 < q < 1$, as integrais, em geral, existem. Por sua vez, quando $q > 1$ o comportamento assintótico dos integrandos depende conjuntamente do valor de q , a desigualdade generalizada empregada e das duas Hamiltonianas. Com isso, as aproximações para a energia livre fazem sentido (existem) somente até certos valores máximos q , que dependem ainda se estamos empregando a primeira ou a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov.

Ressaltamos, em nossos exemplos, que na aplicação da primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov em nossos exemplos, temos em geral, integrais que envolvem uma q -exponencial de $|x|^m$ multiplicada por alguma outra potência de x . Isso conduz diretamente a produto de funções gama, tanto no que se refere a integração no momento quanto na coordenada espacial. Em contraponto a isso, o objeto básico presente na aplicação da segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov envolve essencialmente o produto de duas q -exponenciais, uma cujo expoente é $(2 - q)/(1 - q)$ e a outra com o expoente $1/(1 - q)$. Na primeira delas temos um q efetivo igual a $1/(2 - q)$ e na outra ele corresponde a -2 . Isso faz com que as integrais envolvidas venham a apresentar um comportamento divergente para q menor que o máximo permitido em comparação com a primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov. Além disso, ao efetuarmos uma integração recaímos numa função hipergeométrica, que nos impossibilitou de efetuarmos a integração na variável remanescente e, portanto, poderemos fazer uma comparação com a energia livre exata. Tal dificuldade foi contornada quando consideramos uma Hamiltoniana dependente apenas de uma variável (aquela que leva em conta somente a energia potencial). Nessa situação, o trabalho algébrico envolveu apenas uma função hipergeométrica. Do exposto deve estar claro que empregar a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov foi operacionalmente mais difícil que do que a primeira e o caso exato. Por fim, ressaltamos que nessa vertente unidimensional foi possível fazer uma

comparação detalhada entre o resultados exato e aproximado.

Apesar da dificuldade operacional que acabamos de salientar, verificamos a partir do nosso exemplo unidimensional que a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov quando aplicada para $1 < q < 2$ fornece uma aproximação para a energia livre melhor que quando empregarmos a primeira. Por outro lado, essa situação inverte para $0 < q < 1$. Fato que está em completo acordo com o argumento geral dado em *ii*.

Finalizamos esta dissertação assinalando que nossos exemplos sugerem um cenário geral, que pode ser apresentado como se segue.

i) Do ponto de vista dos cálculo envolvidos, a primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov tratada neste trabalho (aquela proposta na ref. [41]), em geral, é mais fácil de ser aplicada que a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov (a da ref. [40]). Isso porque o objeto fundamental a ser calculado, J_q (Eq. (7.24)), tem uma estrutura que relembra o produto de q -exponenciais. E ainda devido a isso, o cálculo aproximado é, em geral, mais trabalhoso (difícil) que o exato. Sob esse enfoque, o mais recomendado é empregar, quando necessário for, apenas a primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov.

ii) Quando o parâmetro q for menor que um, a aplicação da primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov fornece uma aproximação melhor que aquela advinda da segunda generalização. Por sua vez, para q igual a um as duas generalizações fornecem a mesma aproximação, pois elas se reduzem à desigualdade de Bogoliubov usual. Em contraste, quando q encontra-se entre um e dois, a segunda generalização da desigualdade de Bogoliubov conduz a uma aproximação melhor que aquela obtida via a primeira generalização da desigualdade de Bogoliubov. A questão da segunda generalização fornecer uma aproximação melhor que a primeira, é explicado pelo fato de que a segunda deixa de ser uma desigualdade para ser uma igualdade quando q for igual a dois.

Referências Bibliográficas

- [1] S. R. Salinas, *Introdução a Física Estatística*, EDUSP, São Paulo (1997).
- [2] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, Toronto (1985).
- [3] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill Book Company, São Paulo (1985).
- [4] S. K. Ma, *Statistical Mechanics*, World Scientific, River Edge (1993).
- [5] R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics*, Springer-Verlag, Berlim (1982).
- [6] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics - A Set of Lectures*, W. A. Benjamin Inc., Reading, MA (1972).
- [7] *Nonextensive Statistical Mechanics and Thermodynamics*, eds. S. R. Salinas e C. Tsallis, Braz. J. Phys. **29** (1999).
- [8] *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*, eds. S. Abe e Y. Okamoto, Springer-Verlag, Berlim (2001).
- [9] <http://tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm>
- [10] C. Tsallis, *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics*, J. Stat. Phys. **52**, 479 (1988).
- [11] P. A. Alemany e D. H. Zanette, *Fractal random-walks from a variational formalism for Tsallis entropies*, Phys. Rev. E **49**, R956 (1994).
- [12] D. H. Zanette e P. A. Alemany, *Thermodynamics of anomalous diffusion*, Phys. Rev. Lett. **75**, 366 (1995); **77**, 2590 (1996).
- [13] M. O. Caceres e C. E. Budde, *Thermodynamics of anomalous diffusion - Comment*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2589 (1996).

- [14] C. Tsallis, S. V. F. Levy, A. M. C. de Souza e R. Maynard, *Statistical-mechanical foundation of the ubiquity of the Levy distributions in nature*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3589 (1995); Errata **77**, 5442 (1996).
- [15] D. Prato e C. Tsallis, *Nonextensive foundation of Levy distributions*, Phys. Rev. E **60**, 2398 (1999).
- [16] A. R. Plastino e A. Plastino, *Non-extensive statistical mechanics and generalized Fokker-Planck equation*, Physica A **222**, 347 (1995).
- [17] C. Tsallis e D. J. Bukman, *Anomalous diffusion in the presence of external forces: Exact time-dependent solutions and their thermostistical basis*, Phys. Rev. E **54**, R2197 (1996).
- [18] L. Borland, *Microscopic dynamics of the nonlinear Fokker-Planck equation: A phenomenological model*, Phys. Rev. E **57**, 6634 (1998).
- [19] I. T. Pedron, R. S. Mendes, L. C. Malacarne e E. K. Lenzi, *Nonlinear anomalous diffusion equation and fractal dimension: Exact generalized Gaussian solution*, Phys. Rev. E. **65**, art. 041108 (2002).
- [20] B. M. Boghosian, *Thermodynamic description of the relaxation of two-dimensional turbulence using Tsallis statistics*, Phys. Rev. E **53**, 4754 (1996).
- [21] C. Anteneodo e C. Tsallis, *Two-dimensional turbulence in pure-electron plasma: A nonextensive thermostistical description*, J. Mol. Liq. **71**, 255 (1997).
- [22] A. Lavagno, G. Kaniadakis, M. Rego-Monteiro, P. Quarati e C. Tsallis, *Non-extensive thermostistical approach of the peculiar velocity function of galaxy clusters*, Astrophys. Lett. and Comm. **35**, 449 (1998).
- [23] C. Tsallis, G. Bemski e R. S. Mendes, *Is re-association in folded proteins a case of nonextensivity?*, Phys. Lett. A **257**, 93 (1999).
- [24] A. Upadhyaya, J. P. Rieu, J. A. Glazier e Y. Sawada, *Anomalous diffusion and non-Gaussian velocity distribution of Hydra cells in cellular aggregates*, Physica A **293**, 549 (2001).
- [25] F. M. Ramos, R. R. Rosa, C. Rodrigues Neto, M. J. A. Bolzan, L. D. A. Sa e H. F. C. Velho, *Non-extensive statistics and three-dimensional fully developed turbulence*, Physica A **295**, 250 (2001).
- [26] T. Arimitsu e N. Arimitsu, *Analysis of fully developed turbulence in terms of Tsallis statistics*, Phys. Rev. E **61**, 3237 (2000).

- [27] C. Beck, *Application of generalized thermostatistics to fully developed turbulence*, Physica A **277**, 115 (2000).
- [28] U. M. S. Costa, M. L. Lyra, A. R. Plastino e C. Tsallis, *Power-law sensitivity to initial conditions within a logisticlike family of maps: Fractality and nonextensivity*, Phys. Rev. E **56**, 245 (1997).
- [29] M. L. Lyra e C. Tsallis, *Nonextensivity and multifractality in low-dimensional dissipative systems*, Phys. Rev. Lett. **80**, 53 (1998).
- [30] C. Tsallis, A. R. Plastino, e W. -M. Zhang, *Power-law sensitivity to initial conditions - New entropic representation*, Chaos, Solitons, and Fractals **8**, 885 (1997).
- [31] U. Tirnakli, C. Tsallis, e M. L. Lyra, *Circular-like maps: sensitivity to the initial conditions, multifractality and nonextensivity*, Eur. Phys. J. B **11**, 309 (1999).
- [32] C. Tsallis e D. A. Stariolo, *Generalized simulated annealing*, Physica A **223**, 395 (1996).
- [33] T. J. P. Penna, *Traveling salesman problem and Tsallis statistics*, Phys. Rev. E **51**, R1 (1995).
- [34] J. Schulte, *Nonpolynomial fitting of multiparameter functions*, Phys. Rev. E **53**, R1348 (1996).
- [35] M. A. Moret, P. M. Bish e F. M. C. Vieira, *Algorithm for multiple minima search*, Phys. Rev. E **57**, R2535 (1998).
- [36] S. Abe, *A note on the q -deformation-theoretic aspect of the generalized entropies in nonextensive physics*, Phys. Lett. A **224**, 326 (1997).
- [37] S. Abe, *Axioms and uniqueness theorem for Tsallis entropy*, Phys. Lett. A **271**, 74 (2000).
- [38] A. K. Rajagopal, R. S. Mendes e E. K. Lenzi, *Quantum statistical mechanics for nonextensive systems: Prediction for possible experimental tests*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3907 (1998).
- [39] E. K. Lenzi, R. S. Mendes e A. K. Rajagopal, *Quantum statistical mechanics for nonextensive systems*, Phys. Rev. E **59**, 1398 (1999).
- [40] A. Plastino e C. Tsallis, *Variational method in generalized statistical-mechanics*, J. Phys. A **26**, L893 (1993).
- [41] E. K. Lenzi, L. C. Malacarne e R. S. Mendes, *Perturbation and Variational Methods in Nonextensive Tsallis Statistics*, Phys. Rev. Lett. **80**, 218 (1998).

- [42] R.S. Mendes, S. F. Kwok, E. K. Lenzi e J. N. Maki, *Perturbation expansion, Bogoliubov inequality and integral representations in nonextensive Tsallis Statistics*, Eur. Phys. J. B **10**, 353 (1999).
- [43] W. Kaplan, *Cálculo Avançado*, vol. 1, Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1979).
- [44] I. S. Gradshteyn e I. M. Ryzhik, *Table of integrals, series, and products*, Academic Press, Inc., Londres (1980).
- [45] I. T. Pedron, *Estudos em difusão anômala*, Tese de doutorado, Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2003).
- [46] E. M. F. Curado e C. Tsallis, *Generalized statistical-mechanics - Connection with thermodynamics*, J. Phys. A **24**, L69 (1991); Errata, **24**, 3187(E) (1991); **25**, 1019(E) (1992).
- [47] C. Tsallis, R. S. Mendes e A. R. Plastino, *The role of constraints within generalized nonextensive statistics*, Physica A **261**, 534-554 (1998).