

Tese de Doutorado

Abordagem de Sistemas Compostos na Mecânica
Estatística Não-Extensiva, com uma Aplicação para o
Caso dos Óxidos de Manganês

Felipe Américo Reyes Navarro

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

CBPF

Rio de Janeiro, 2006

A toda minha familia.

Agradecimentos

- A minha família por seu apoio e confiança.
- Ao professor Ivan dos Santos Oliveira Jr., pela orientação da tese.
- Aos professores e/ou pesquisadores de universidades e/ou centros de pesquisa, em ordem alfabética: E. M. F. Curado, E. K. Lenzi, R. Mathieu, J. Naudts, G. Raggio, A. K. Rajagopal, J. F. Rivadulla Fernández, R. Salazar, F. Sattin, H. Suyari e H. Yoshizawa; pela gentileza ao fornecer dicas, comentários e críticas que enriqueceram o conteúdo deste trabalho.
- Ao pessoal do CBPF, pela sua colaboração no decorrer do trabalho e em especial a Luzia, Almério e Regina.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.
- A Mário de Souza Reis Jr. pelo fornecimento das amostras de manganitas.
- A todos os amigos e amigas que fiz aqui no Rio de Janeiro, os quais fizeram a minha estada muito agradável.

Resumo

Ao longo dos últimos cinco anos, a Mecânica Estatística Não-Extensiva tem sido aplicada aos sistemas magnéticos conhecidos como *manganitas*. Tratam-se de óxidos de manganês, que apresentam uma série de peculiaridades, tais como a magnetoresistência colossal, misturas de fases magnéticas, valência mista, ordenamento de cargas e orbitais etc. Normalmente, os modelos tradicionais de Matéria Condensada não dão conta de explicar toda a gama de fenômenos presentes nesses materiais. Por outro lado, as manganitas apresentam uma série de características que as tornam candidatas naturais a uma abordagem pela estatística não-extensiva de Tsallis: apresentam fractalidade, interações de longo alcance e inhomogeneidades magnéticas. Trabalhos recentes demonstraram que o parâmetro entrópico, q , é uma medida do grau de inhomogeneidade magnética do sistema [M. S. Reis, V. S. Amaral, R. S. Sarthour e I.S. Oliveira, *Phys. Rev. B* **73**, 092401 (2006)]. A presença de duas espécies magnéticas nas manganitas, Mn^{3+} e Mn^{4+} , leva naturalmente à pergunta de como abordar sistemas compostos no contexto da mecânica estatística não-extensiva. Nenhum dos trabalhos anteriores em sistemas magnéticos não-extensivos considerou um tratamento formal de tais sistemas. Esta é a proposta desta tese. Estudamos sistemas compostos não-extensivos de duas componentes, $A + B$, e comparamos os valores médios das magnetizações calculados nos subespaços de Hilbert dos subsistemas A e B , com aqueles obtidos no espaço de Hilbert completo. Verificamos que o formalismo que seria natural leva a uma inconsistência nos resultados, a qual pode ser corrigida se adotarmos novas matrizes densidade parciais para os subsistemas. Concluímos que as distribuições escort devem ser somente utilizadas no espaço de Hilbert completo. Consideramos também um sistema composto de três componentes, $A + B + C$, e comparamos resultados de simulações numéricas com medidas experimentais realizadas na série de manganitas $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, obtidas num magnetômetro do tipo SQUID. Na análise dos resultados, fizemos uma abordagem de campo médio, utilizando o modelo de Oguchi, identificando $A = Mn^{3+}$, $B = Mn^{4+}$ e $C = Pr^{3+}$. Neste caso, os efeitos do campo cristalino sobre o íon Pr^{3+} foram considerados. Verificamos que os resultados podem ser reproduzidos qualitativamente se relaxarmos o chamado *cut-off* de Tsallis (o que leva a distribuições de quase-probabilidades). Aqui também são introduzidas novas matrizes densidade parciais, que tornam igual o cálculo das magnetizações nos respectivos subespaços de Hilbert com aquele feito no espaço de Hilbert completo.

Abstract

Along the five years, the Nonextensive Statistical Mechanics has been applied to the study of magnetic systems known as *manganites*. These are manganese oxides which present various interesting properties, such as colossal magnetoresistance, coexistence of different magnetic phases, mixed valence, charge and orbital ordering etc. Current models of Condensed Matter have not been capable of explaining such a broad range of physical properties of these materials. On another hand, manganites present just the correct aspects which entitle them to be approached from the nonextensive Tsallis formalism: they present fractality, long-range interactions and magnetic inhomogeneities. Recent publications have shown that the entropic parameter, q , can be interpreted as a measure of the degree of inhomogeneity in the system [M. S. Reis, V. S. Amaral, R. S. Sarthour e I.S. Oliveira, *Phys. Rev. B* **73**, 092401 (2006)]. The presence of two magnetic species in a manganite sample Mn^{3+} and Mn^{4+} rise the question of how composites must be approached in the context of nonextensive statistical mechanics. None of the past works on nonextensive magnetic systems attempted to put this question in a formal framework. This is the proposal of this thesis. We studied nonextensive composites $A + B$, and compared the temperature and field dependence of the magnetization of each subsystem calculated in the respective Hilbert subspaces, with that obtained from the complete Hilbert space. We found that the apparently natural formalism lead to inconsistencies between the two ways of calculation, which can be removed if we introduce new partial density matrices for the subsystems. We conclude that the escort distributions can only be considered in the full Hilbert space. We also considered a nonextensive composite with three components $A + B + C$. We compared the results of numerical simulations with experimental results obtained in the manganite series $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, made in a SQUID magnetometer. We approach the problem using the Oguchi mean-field model, identifying $A = Mn^{3+}$, $B = Mn^{4+}$ and $C = Pr^{3+}$. In this case, the effects of the crystal-field over the Pr^{3+} ion is taken into account. we found that the experimental results are qualitatively reproduced if we relax the so-called Tsallis *cut-off* (which leads to quasi-probability distributions). Here, we also introduce new partial density matrices for the calculation in the Hilbert subspaces.

Epígrafe

All truths are easy to understand once they are discovered; the point is to discover them.

Galileo Galilei

I believe there is no source of deception in the investigation of nature which can compare with a fixed belief that certain kinds of phenomena are impossible.

William James

Physics is not difficult, it is just weird.

Vincent Icke

The scientist is not a person who gives the right answers, he's one who asks the right questions.

Claude Lévi-Strauss

Conteúdo

Dedicatória	i
Agradecimentos	iii
Resumo	iii
Abstract	iv
Epígrafe	v
1 Introdução	4
2 Manganitas	8
2.1 Introdução à Física das Manganitas	8
2.2 Cenário de Separação de Fases	18
2.3 Ordenamento de Cargas	22
2.4 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	25
2.5 Algumas Abordagens para as Manganitas a Partir de Primeiros Princípios	27
2.6 Perspectivas para as Aplicações das Manganitas	30
3 Mecânica Estatística Não-Extensiva	33
3.1 Conceitos Básicos da 3 ^a . versão da Mecânica Estatística Não-Extensiva	33
3.1.1 Pseudo-Aditividade	36

3.1.2	Definição de Temperatura	38
3.1.3	Valores Médios Quânticos Não-Extensivos	40
3.1.4	Conexão entre a Entropia de Rényi e a Entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis. Aditividade para Sistemas Compostos Não-Extensivos	43
3.2	Distribuições Escort	44
3.2.1	Entropia Escort	45
4	Resultados	47
4.1	Cálculo dos Valores Médios de um Sistema Composto Não-Extensivo $A + B$. .	48
4.1.1	Valores Médios de um Sistem de Dois Spins $1/2$ na 3 ^a Versão da Mecânica Estatística Não-Extensiva	50
4.1.2	Método Alternativo para Calcular Valores Médios de Sistemas Compostos	54
4.1.3	Cálculo Adicional para um Sistema Composto $A + B$ com Interação . .	56
4.1.4	Cálculos Analíticos para $q = 2$	58
4.1.5	Análise da Passagem Formal	60
4.1.6	Nota sobre o Uso das Distribuições Escort na Mecânica Estatística Não- Extensiva	64
5	Um Modelo para a Série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,30 - 0,50$ na Presença de Cam- pos Magnéticos Fracos	68
5.1	Evidências do Magnetismo Não-Extensivo nas Manganitas	68
5.2	Curvas Experimentais	70
5.3	Distribuições de Quase-Probabilidade Negativas	75
5.3.1	Distribuições de Quase-Probabilidade Não-Extensiva	76
6	Conclusões e Perspectivas	85
	Apêndices	87

A	Magnetoresistência e Pirocloros	87
A.1	Magnetoresistência Normal	87
A.2	Magnetoresistência Gigante	89
A.3	Magnetoresistência Colossal	91
A.4	Manganitas Pirocloros	92
B	Algumas Entropias Usuais na Literatura Científica	94
B.1	Entropias Aplicadas com Sucesso em Diferentes Áreas da Ciência	98
B.1.1	Entropia Termodinâmica	98
B.1.2	Entropia Boltzmann-Gibbs	99
B.1.3	Entropia de Shannon	100
B.1.4	Entropia de Grupo Quântico	100
B.1.5	κ -Entropia	101
B.1.6	Otimização da Entropia: Maximização e Minimização	102
B.2	Superestatística	103
C	Questões Abertas na Mecânica Estatística Não-extensiva	106
C.1	Matemática na Mecânica Estatística Não-extensiva	106
C.2	A Mecânica Estatística Não-Extensiva sem Distribuições Escort, MENESDE	108
D	Artigos Referentes a Esta Tese	119
	Bibliografia	119
	Índice	135

Lista de Figuras

2.1	Estrutura Perovskita Cúbica	10
2.2	Ligação $Mn - O - Mn$	11
2.3	Níveis Energéticos dos Orbitais do Mn^{3+}	13
2.4	Diagrama da Dupla Troca	14
2.5	Separação de Fases num Processo Percolativo.	20
2.6	Ordenamento de Cargas e Tamanho dos Octaedros MnO_6	23
2.7	Ordenamento Orbital e de Cargas para a Série $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0, 1/2$ e $2/3$	24
2.8	Diagrama de Fases da Série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	26
2.9	Baixa Largura de Banda da Série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	27
4.1	$M_{A(B)}$ vs. T para um sistema de dois spins $1/2$, na 3^a Versão da Mecânica Estatística Não-Extensiva	50
4.2	Independência Estatística na 3^a Versão da Mecânica Estatística Não-Extensiva	62
4.3	$M_{A(B)}$ vs. T . 3^a Versão e as Matrizes \mathcal{E} 's	63
4.4	Aditividade de M_{tot} vs. T e U_{tot} vs. T	63
4.5	Uso das Distribuições Escort.	66
5.1	Curvas Experimentais M vs. T Medidas no SQUID para o $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$. .	71
5.2	Curvas Experimentais M vs. B_0 Medidas no SQUID para o $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$. .	73
5.3	Curva da Entropia Magnética para o $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$	74

5.4	Curvas Experimentais de M vs. T , na Presença de Campos Magnéticos Fracos, para o $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$	81
5.5	Aplicação Experimental das Matrizes \mathcal{E}^R 's no $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$	82
5.6	M vs. T para o $Pr_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$, usando ZFC.	84
5.7	M vs. T para o $Pr_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$, usando as matrizes \mathcal{E}^R 's.	84
A.1	Efeito Hall Ordinário.	88
A.2	Esquema da Magnetoresistência Gigante, MRG.	90
A.3	Esquema da Magnetoresistência Colossal, MRC.	91
A.4	Manganita com Estrutura Cristalina Tipo Pirocloro.	93

Lista de Tabelas

5.1	Dados Usados na Medição do $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com $x = 0,35$, no SQUID. . . .	70
5.2	Spins do $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com $x = 0,35$	81
5.3	Operadores de Stevens para uma Simetria Cúbica.	83

Capítulo 1

Introdução

O objetivo deste trabalho é o estudo sobre a aplicabilidade da 3^a. versão da mecânica estatística não-extensiva em sistemas compostos. Em especial, estamos interessados no magnetismo [1]¹ e nas manganitas, porquanto estes materiais possuem várias características importantes que possibilitam a aplicação da mencionada teoria. Na literatura científica [2, 3, 4, 5], existem fortes evidências de que com a mecânica estatística não-extensiva se pode tratar o complexo problema das manganitas de forma fenomenológica. Nesta tese se empregam sistemas magnéticos compostos $A + B$, sendo a motivação para isto o fato de que, nas manganitas, o Mn magnético se apresenta com duas valências: Mn^{3+} e Mn^{4+} , ou seja, formando duas sub-redes magnéticas. São mostradas, também, distribuições de quase-probabilidade não-extensiva que surgem da relaxação do *cut-off* de Tsallis. Estas distribuições descrevem bem a queda da magnetização da série de manganitas $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com $x = 0,30 - 0,50$ a baixas temperaturas, na fase ferromagnética. Do mesmo modo se apresenta um problema, e a sua solução, no referente ao cálculo de valores médios de sistemas compostos, em espaços de Hilbert diferentes.

Atualmente, existem fortes evidências experimentais, assim como excelentes aproximações,

¹A referência [1] fornece trabalhos pioneiros, no magnetismo, usando a mecânica estatística não-extensiva.

[6, 7, 8, 9], em vários ramos da ciência (como Cosmologia e Gravitação, Processamento Digital de Imagens, Magnetismo, Ciências da Complexidade etc.) de que uma teoria estatística não-extensiva, com uma distribuição do tipo lei de potência, fornece a solução de vários problemas anômalos em que a mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs falha [10]. O número de publicações referente à mecânica estatística não-extensiva é enorme [6]. Até agora, a formulação mais sólida daquela teoria é a chamada 3^a. versão [11].

No Cap. 2 se elabora uma introdução geral à física das manganitas, e em especial à série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Igualmente se resumem as principais teorias que tentam explicar o exótico comportamento destes óxidos de manganês, como o modelo de dupla troca, e o cenário de separação de fases num processo percolativo.

No Cap. 3 se apresentam as noções básicas da mecânica estatística não-extensiva. Mostram-se as fórmulas de pseudo-aditividade, entropia escort, valores médios generalizados, assim como três definições para a temperatura na dita teoria estatística. No Cap. 4 – no contexto do modelo teórico apresentado no Cap. 3, assim como numa teoria de campo médio no modelo de Heisenberg – se introduz um novo método para calcular os valores médios quânticos para um sistema composto $A + B$. Os trabalhos de M. S. Reis *et al.* [2, 3, 4] mostram que o uso da teoria de campo médio produz ótimos resultados para a abordagem das manganitas. Neste capítulo se estuda um sistema de dois spins $1/2$ (só por razões didáticas; igual estudo pode ser feito para spins 2 e $3/2$, spins do Mn^{3+} e Mn^{4+}). Dois métodos são usados para o cálculo dos valores médios do sistema de dois spins $1/2$: o método das matrizes parciais ρ_A^q e ρ_B^q , e um novo método, em concordância com o conceito de traço parcial, que usa as novas matrizes \mathcal{E}_A e \mathcal{E}_B . Do mesmo modo, encontramos que as distribuições escort só se aplicariam no espaço de

Hilbert completo. Nos subespaços de Hilbert, estas fórmulas devem ser melhor estudadas.

No Cap. 5 se usa um *ansatz* – a relaxação do chamado *cut-off* de Tsallis – na formulação de um modelo, fenomenológico e específico, na aproximação de campo médio, para a série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com as concentrações $x = 0,30 - 0,50$. Como produto desse *ansatz* aparecem as distribuições de quase-probabilidade não-extensiva (na literatura científica existem precedentes do uso de quase-probabilidades, como se verá na Seção 5.3, e, inclusive, há artigos de divulgação científica aceitando este tema como uma questão em aberto na estatística). O dito modelo foi contrastado com curvas experimentais da magnetização, obtidas num magnetômetro SQUID², que disponibiliza o CBPF. Igualmente, surgem evidências de que estas distribuições causam a queda anômala da magnetização a baixas temperaturas. Esse modelo constitui uma aproximação adequada para as curvas experimentais da magnetização. No Hamiltoniano se consideram os termos de Oguchi, assim como a contribuição do campo cristalino com simetria cúbica.

No Cap. 6 se têm as conclusões e perspectivas referentes a esta tese. Adicionalmente se apresentam quatro apêndices. No Apêndice A, fazemos um resumo do fenômeno de magnetoresistência, assim como das manganitas com estrutura cristalina tipo pirocloro. No Apêndice B, realiza-se um resumo histórico de alguns avanços de conceitos-chave na Estatística, como entropia e otimização da entropia. Algumas das principais entropias, usadas e/ou aceitas na literatura científica, são mostradas; bem como resumos de destacadas teorias, como a superestatística de C. Beck e E. G. D. Cohen [12]. No Apêndice C, discutem-se alguns tópicos matemáticos da mecânica estatística não-extensiva, por exemplo, o q -produto. Também se vêem algumas fórmulas de funções deformadas, no contexto de a teoria desenvolvida por G.

²Superconducting Quantum Interference Device, ou seja, Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica.

Kaniadakis [13]. Do mesmo modo se discutem possíveis conseqüências das matrizes \mathcal{E} 's. Finalmente, no apêndice D encontram-se cópias dos trabalhos (1 publicado e outro submetido) derivados desta tese.

Capítulo 2

Manganitas

2.1 Introdução à Física das Manganitas

Os óxidos de manganês, mais conhecidos como manganitas, são materiais que, atualmente, estão sendo intensamente pesquisados por uma grande parte da comunidade de Matéria Condensada. O interesse especial são as manganitas perovskitas com fórmula geral $R_{1-x}M_xMnO_3$, na qual R representa um metal terra rara, trivalente, e M constitui um metal alcalino-terroso, bivalente, podendo ser Ca , Sr , Ba ou Pb (a fórmula geral anterior se usa quando tivermos dopagem de buracos eletrônicos. Como exemplo, temos o $LaMnO_3$, composto pai das manganitas, o qual tem dopagem nula $x = 0$ e 100% de Mn^{3+} . A dopagem de cálcio, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, produz o aparecimento de íons Mn^{4+} . Ou seja, x está associado aos cátions bivalentes. No entanto, se fizermos uma dopagem eletrônica¹ se usará $R_xM_{1-x}MnO_3$. Como exemplo, temos $CaMnO_3$, que tem dopagem nula $x = 0$ e 100% de Mn^{4+} . A dopagem de lantânio, $La_xCa_{1-x}MnO_3$, produz o aparecimento de íons Mn^{3+} . Ou seja, x agora está associado aos cátions trivalentes. Uma notação alternativa, para a fórmula geral, com dopagem

¹B. Vengalis *et al.* argumentam que se pode realizar uma dopagem eletrônica sobre o $LaMnO_3$, usando cátions tetravalentes como Ce , Sn e outros [14]. Com isto quer se viabilizar a construção de estruturas tipo diodos $p - La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3 / n - La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3$, os quais são promissores na spintrônica.

de buracos, é $R_{1-x}M_xMn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$). A física das manganitas é muito rica, do mesmo modo que complexa, devido às interações elétron-rede e elétron-elétron, assim como à valência mista dos íons de Mn : Mn^{3+} e Mn^{4+} . Estas características permitem que as propriedades estruturais, magnéticas e de transporte estejam intrinsecamente relacionadas umas com as outras. Uma outra característica, importante e não usual, destes materiais é que eles apresentam valores negativos muito grandes de magnetoresistência, chamada de Magnetoresistência Colossal, MRC² [16], na vizinhança de uma transição metal-isolante para certas composições. Além da MRC, as manganitas possuem fases metálicas com uma banda de condução com spin polarizado, comportamento semimetálico. Este último fato é promissor para potenciais aplicações tecnológicas.

Historicamente, as manganitas perovskitas $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) foram estudadas pela primeira vez nos anos 50. Por seus trabalhos experimentais, usando amostras policristalinas, destacam-se G. H. Jonker e J. H. Van Santen, E. O. Wollan e W. C. Koehler [17, 18]. No campo teórico relevantes foram as pesquisas de C. Zener, P. W. Anderson e H. Hasegawa, assim como de P. G. de Gennes [19, 20, 21]. Estes últimos pesquisadores desenvolveram o modelo de dupla troca, para explicar os estados Isolante Antiferromagnético e Metálico Ferromagnético, em certas concentrações de x . No entanto, somente a partir de meados da década dos 70 as pesquisas nas manganitas começaram a proliferar, com a descoberta da MRC. Em 1994, S. Jin *et al.*, usando o parâmetro $MR = \left(R_{(0)} - R_{(H)} \right) / R_{(H)}$, reportaram valores de magnetoresistência de 127 000%, a 77 K (esse trabalho, assim como outros, relacionados às primeiras

²E. Dagotto, no seu último livro [15], argumenta que as nanoestruturas estão no coração da MRC. Esta referência, também, estuda compostos nos quais nanoestruturas similares não têm sido completamente entendidas, por exemplo, supercondutores de alta temperatura e semicondutores baseados em Eu .

publicações dando a conhecer a MRC, podem ser encontrados na referência [16]). No entanto, expressado com o parâmetro alternativo $mr = \left(R_{(0)} - R_{(H)} \right) / R_{(0)}$, a magnetoresistência é aproximadamente 99%. Em 1995, Xiong *et al.*, estudando filmes finos de $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{\delta}$, notificaram valores de 10⁶% [22]. A seguir, elaboramos um resumo de algumas propriedades relevantes das manganitas [23]: a estrutura cristalina das manganitas se assemelha à perovskita cúbica. Estas perovskitas são óxidos mistos com estequiometria ABO_3 . A perovskita cúbica ideal possui uma fórmula por célula³ unitária (5 átomos). Uma característica destes materiais consiste na grande variedade de substituições que aceita sua estrutura cristalina. O sítio *A* pode ser ocupado por quase 25 elementos químicos, e o sítio *B*, por quase 50 (ainda, nem todas as perovskitas são óxidos. O *F*, *Cl*, ou *Br* também podem ocupar o sítio do *O* na estrutura [24]). A Fig. 2.1 mostra a estrutura perovskita cúbica ideal. Com respeito ao *O*, o cátion *A* apresenta

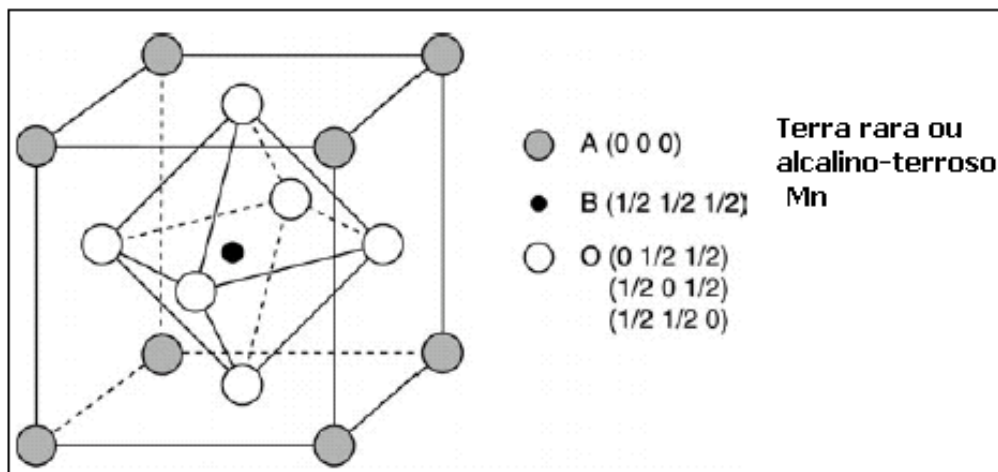


Figura 2.1: Estrutura Perovskita Cúbica.

uma coordenação dodecaédrica, enquanto o cátion *B* uma coordenação octaédrica. Nessa estrutura, os cátions *B* se encontram rodeados de 6 ânions de *O*, formando octaedros regulares BO_6 ,

³Ou cela unitária, segundo a recomendação da Sociedade Brasileira de Cristalografia.

de tal maneira que o ângulo de ligação $B - O - B$ é 180° . A Fig. 2.2 mostra que o desvio do ângulo de ligação $B - O - B$, para o caso do Mn , resulta numa inclinação dos octaedros, assim como numa menor superposição entre os orbitais. Este fato provoca que o sistema perca suas características metálicas. Os compostos ABO_3 , abaixo de uma dada temperatura, têm transições

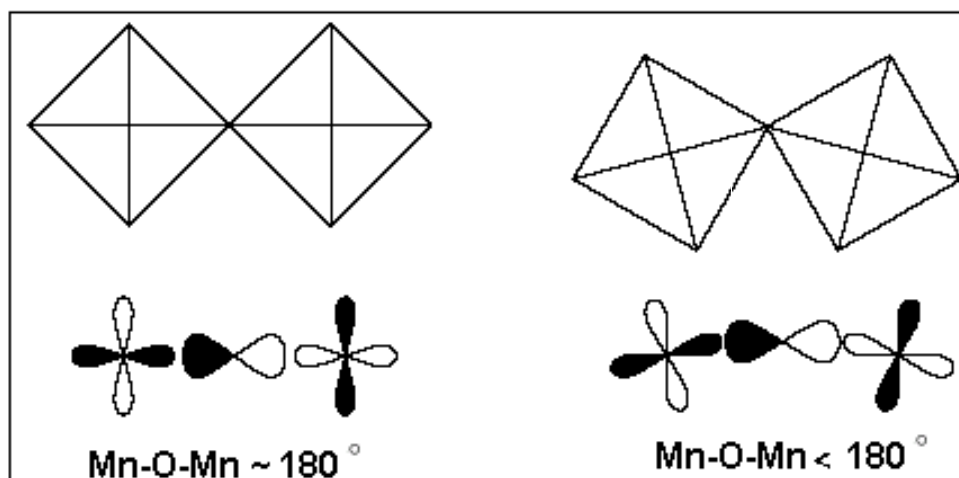


Figura 2.2: A mudança do ângulo de ligação $Mn - O - Mn$ produz a inclinação dos octaedros MnO_6 , e conseqüentemente uma menor superposição entre os orbitais.

estruturais que reduzem sua simetria. Em geral, as perovskitas ABO_3 apresentam três tipos de distorções fundamentais [24, 25]:

1. Deslocamentos dos cátions das suas posições de equilíbrio;
2. Distorção dos octaedros BO_6 devido, por exemplo, à presença de um íon Jahn-Teller, como o Mn^{+3} . Isto se deve ao efeito Jahn-Teller⁴, o qual pode ser estático ou dinâmico.

O efeito Jahn-Teller estático acontece quando a distorção for grande, e afeta permanentemente a geometria molecular. No efeito Jahn-Teller dinâmico as distorções, geralmente,

⁴Em homenagem a Emil Jahn e Edward Teller pelo teorema de 1937 [26]: “Qualquer sistema molecular não-linear num estado eletrônico degenerado será instável, e distorcerá para um sistema de menor simetria e menor energia, com a conseqüente remoção da degenerescência”.

são pequenas. Duas possíveis distorções são associadas ao efeito Jahn-Teller: Q_2 é uma distorção ortorrômbica e Q_3 , tetragonal. A mudança das distâncias das ligações $Mn - O$ consta como o principal resultado das ditas distorções;

3. Giro cooperativo dos octaedros BO_6 , por consequência de um tamanho reduzido do cátion A . A rotação dos octaedros BO_6 se conhece como rotação $GdFeO_3$, e produz o grupo espacial $Pnma$.

Na formação da perovskita, um requisito indispensável é que tanto o cátion A como B apresentem as coordenações já mencionadas. Nos óxidos, isto estabelece limites inferiores para os raios dos cátions A (0,90 Å) e B (0,51 Å). Assim se pode definir um parâmetro, o qual governe a cristalografia das manganitas. Em 1926, o grupo de V. M. Goldschmidt expressou as suas observações experimentais na famosa fórmula do fator de tolerância t [23]:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O}, \quad (2.1)$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos respectivos elementos. $t = 1$ corresponde a uma perfeita estrutura cúbica de empacotamento máximo. Com $t \neq 1$, a baixa temperatura, as manganitas apresentam uma simetria romboédrica (com grupo espacial D_{3d}^6), ou talvez ortorrômbica (com grupo espacial D_{2h}^6).

No que diz respeito à estrutura eletrônica, temos que para um metal de transição $3d$ isolado, cinco estados orbitais degenerados estão disponíveis para os elétrons $3d$ com $l = 2$. A presença de um octaedro de O remove esta degenerescência. Os cinco orbitais d são desdobrados em dois grupos degenerados: os orbitais t_{2g} , triplamente degenerados (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}) e os orbitais e_g , duplamente degenerados ($d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$). Mas na realidade temos que o íon de Mn se

encontra num campo cristalino, o qual remove a degenerescência dos orbitais t_{2g} e e_g . Os elétrons t_{2g} possuem um caráter localizado e os elétrons e_g , caráter itinerante. Após a explicação do fenômeno de dupla troca, isto ficará claro. Os níveis energéticos dos orbitais do Mn^{3+} são mostrados na Fig. 2.3. Para os íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} , as correlações atômicas garantem um alinhamento paralelo dos spins, 1^a regra de Hund. O Mn^{3+} apresenta a configuração eletrônica $3d^4$, $t_{2g}^{3\uparrow} e_g^{\uparrow}$ com $S = 2$. De acordo à regra de Hund, este cátion poderia ter o quarto elétron antiparalelo, aos outros três elétrons $t_{2g}^{3\uparrow}$. Mas pelo fato de a energia de troca ser ao redor de 2,5 eV, sendo este valor maior que o desdobramento de campo cristalino $\Delta \sim 1,5$ eV, o quarto elétron se alinha paralelamente aos elétrons $t_{2g}^{3\uparrow}$, no orbital e_g ⁵. O Mn^{4+} apresenta $3d^3$, $t_{2g}^{3\uparrow}$ tendo $S = 3/2$.

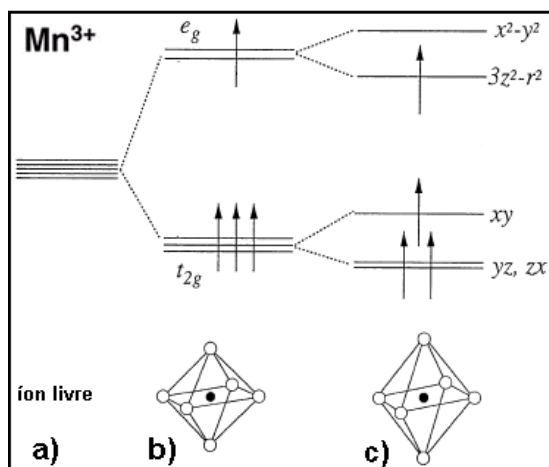


Figura 2.3: Níveis energéticos para o íon Mn^{3+} : a) o caso do íon livre; b) na presença de um octaedro de O; e c) na presença de um campo cristalino tetragonal.

Existe uma série de teorias procurando explicar as propriedades físicas das manganitas.

Em seguida, faremos um resumo das mais conhecidas: o modelo original de dupla troca, o

⁵Na cobaltita de lantânio $LaCoO_3$, o Co^{3+} tem seus seis elétrons 3d no orbital $t_{2g}^{3\uparrow,3\downarrow}$.

modelo atual de dupla troca, o modelo de pólaron, e o modelo de localização de Anderson (na próxima seção, apresentaremos o modelo dominante na literatura, ou seja, o cenário de separação de fases). Começaremos com uma introdução ao modelo original de dupla troca.

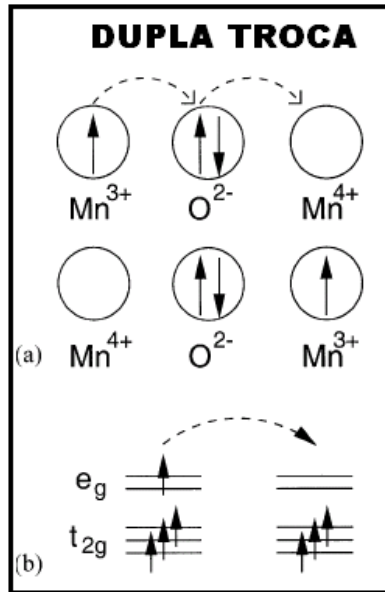


Figura 2.4: Diagrama da dupla troca. (a) mostra a troca de estados iônicos Mn^{4+} por Mn^{3+} e viceversa. (b) exhibe o salto do elétron no orbital e_g , do Mn^{3+} , para o orbital e_g , vazio, do Mn^{4+} .

Neste modelo temos que as propriedades magnéticas são dominadas pelas interações de troca (curto alcance) entre os spins do Mn^6 . Tais propriedades são relevantes entre dois spins de Mn separados por um átomo de O , e são controladas pela superposição entre orbitais d do Mn , e orbitais p do O . Um caso interessante constitui o de $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, no qual os íons de Mn podem trocar sua valência, através de um salto do elétron e_g do Mn^{3+} sobre o orbital p do O e, simultaneamente, um outro salto de um elétron do O para o orbital e_g , vazio, do Mn^{4+} .

A Fig. 2.4 exhibe estes dois saltos simultâneos. Este mecanismo, chamado de dupla troca, foi

⁶A teoria de E. L. Nagaev é completamente diferente. Segundo este cientista os portadores de carga são os buracos na banda p do oxigênio [27].

proposto pela primeira vez em 1951 por C. Zener [19], e garante uma forte interação tipo ferromagnética. Posteriormente, em 1955, P. W. Anderson e H. Hasegawa melhoraram as idéias de C. Zener, introduzindo a probabilidade de o elétron e_g ser transferido do Mn^{3+} para o vizinho Mn^{4+} [20]. Assim, temos a fórmula da mobilidade eletrônica: $T = T_0 \cos(\theta/2)$, onde T_0 simboliza a integral de transferência, e θ representa o ângulo entre os spins dos elétrons localizados t_{2g} . Nota-se que $\theta = 0$ corresponde a um arranjo ferromagnético, sendo neste caso a mobilidade eletrônica máxima. Em outras palavras, a probabilidade dos saltos é máxima em $\theta = 0$. Obtém-se, portanto, um comportamento metálico ferromagnético. Por outro lado, $\theta = \pi$ corresponde a um arranjo antiferromagnético, neste caso a mobilidade dos elétrons de condução e_g se anula. Ou seja, temos um comportamento isolante antiferromagnético. O modelo quântico análogo a essa visão semiclássica foi apresentado em 1972, por K. Kubo e N. Ohata [28]. A competição entre o ferromagnetismo dupla troca e o antiferromagnetismo supertroca – interação de troca indireta, na qual a separação entre os íons é maior que, por exemplo, a dupla troca – origina os complexos diagramas de fases magnéticos. Um diagrama de fases do $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ será mostrado na Fig. 2.8. Este modelo de dupla troca tem sido empregado para tentar explicar o fenômeno de magnetoresistência colossal (porém, A. S. Alexandrov e A. M. Bratkovsky afirmam que alguns materiais – como manganitas pirocloro e espinélios de cromo – apresentam a MRC, mas não a dupla troca [29]). Por exemplo, J. Furukawa, usando a dupla troca, tem mostrado que existe uma relação entre resistividade, ρ e magnetização, M , com pequenos valores de M/M_{sat} . [30]:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 - C \left(\frac{M}{M_{sat}} \right)^2, \quad (2.2)$$

ρ_0 é a resistividade sem a aplicação do campo magnético, C é uma constante e M_{sat} é a

magnetização de saturação.

Na literatura científica, existem os chamados modelos modernos de dupla troca. O significado original do termo ‘dupla troca’ tem sido, de certa maneira, desvirtuado, porquanto muitos trabalhos científicos não consideram os graus de liberdade do O , o qual exerce a ligação entre os íons de Mn ; e somente consideram Hamiltonianos do Mn , os quais podem produzir fases ferromagnéticas. Modelos similares que também desconsideram o O igualmente são chamados de dupla troca. Na literatura das manganitas, geralmente se menciona este modelo como um *único salto* do elétron e_g do Mn^{+3} para o Mn^{+4} com o extraordinário fato de que o elétron “memoriza” qual é seu valor de spin. A transferência do elétron e_g , desde o Mn^{3+} para o Mn^{4+} por dupla troca, é o mecanismo básico da condutividade elétrica. Naquelas manganitas com forte dupla troca, os elétrons e_g se encontram na fase ferromagnética, sendo $x \sim 1/3$. No entanto, sabe-se que o modelo de dupla troca se revela incompleto, para explicar o complexo comportamento que apresentam os óxidos de manganês. Não obstante este fato, A. Satou e M. Yamanaka conseguiram mostrar que o estado fundamental de manganitas, usando o modelo de dupla troca em simulações computacionais, exhibe espontaneamente uma auto-semelhança, ou seja, uma forma fractal. Especificamente eles encontraram o conjunto de Cantor [31].

O modelo de pólarons constitui um outro modelo muito estudado. O grupo de C. S. Fadley e N. Mannella argumenta ter encontrado evidências da existência de pólarons, na série $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ com $x = 0,3$ e $x = 0,4$ [32]. Este grupo de pesquisadores manifesta que observaram uma mudança, forte e reversível, da estrutura eletrônica ao ultrapassar a temperatura de Curie, T_C . A localização da carga e um acréscimo do momento magnético do Mn , bem como distorções Jahn-Teller, seriam evidências da formação dos chamados pólarons Jahn-Teller. Este

fenômeno *somente* aparece quando a amostra for aquecida acima da T_C . Ainda mais, asseveram que seus resultados estão em concordância com um cenário de separação de fases. Contudo, seguindo a linha de pensamento de outros pesquisadores, o fato dos modelos teóricos com pólarons serem válidos para altas temperaturas, fora do intervalo de temperaturas em que acontece o fenômeno de magnetoresistência colossal [33], limita grandemente os ditos modelos. Inclusive, os complexos e pequenos cluster com fases CE (fases com ordenamento de cargas, e misturas dos tipos antiferromagnéticos C e E no estado isolante), não poderiam ser interpretados como um gás de pólarons.

E por fim, temos o modelo de localização de Anderson [34], o qual foi usado para explicar o estado isolante acima de T_C . No entanto, a enorme desordem, necessária para obter a localização nas densidades importantes, é um obstáculo para o sucesso da teoria. Inclusive, este modelo não considera competição de fases, mecanismo aparentemente necessário para explicar a MRC. Ainda assim, com fins ilustrativos, podemos mencionar que o modelo de Anderson surgiu em 1961 para estudar uma impureza magnética imersa num hospedeiro metálico [34]. Cinco anos depois, J. R. Schrieffer e P. A. Wolff mostraram que o Hamiltoniano de Kondo podia ser derivado do modelo de Anderson dentro de um limite apropriado [35] (o chamado efeito Kondo, que pode ser considerado como a blindagem do momento magnético da impureza pelos elétrons de condução, surge da competição entre a hibridização impureza-metal e a repulsão colombiana). Uma ótima referência, a respeito do modelo criado por P. W. Anderson, constitui a tese de doutorado de A. M. J. Chaves Neto [36].

2.2 Cenário de Separação de Fases

Na conjuntura atual das pesquisas, o cenário de separação de fases para explicar o complexo comportamento dos óxidos de manganês⁷ predomina na literatura científica. Existem dúzias de experimentos apoiando este cenário (usando técnicas de microscopia eletrônica, transporte, ressonância magnética nuclear, difração de nêutrons, difração de raios X com luz síncrotron etc. [15]). Têm-se observado algumas misturas das seguintes fases: metálica e isolante (eletrônicas); ferromagnética, antiferromagnética e paramagnética (magnéticas). Adicionalmente se têm reportado os respectivos ordenamentos de cargas e orbital. Entretanto, alguns pesquisadores, como E. Dagotto, são cautelosos enquanto ao sucesso definitivo deste cenário, e sugerem mais investigações a respeito [33]. Essa prudência se deve ao fato de que atualmente não se conhecem todas as características básicas da separação de fase, por exemplo, o comportamento dinâmico. Neste sentido, existem várias versões a respeito de qual seja a origem desta separação de fases. Assim, por exemplo, temos: a) separação de fases induzida por desordem [39], quer dizer, num processo percolativo concomitante; b) induzida por deformação [40]; e c) devido à coexistência de novas fases termodinâmicas. Esta última versão emprega o modelo fenomenológico de Ginzburg-Landau [41].

O $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$ é considerado um material protótipo para o estudo da separação de fases. Para $y = 0$, temos $La_{5/8}Ca_{3/8}MnO_3$, o qual tem um estado metálico ferromagnético a baixa temperatura. Para $y = 5/8$, temos o $Pr_{5/8}Ca_{3/8}MnO_3$, o qual apresenta um estado isolante com ordenamento de cargas. Uma característica, muito pesquisada, que apresentam

⁷A competição e coexistência de fases se apresenta, também, nos cupratos supercondutores [37]. J. M. Tranquada *et al.* mostraram evidências da competição entre uma fase supercondutora e um mistura de ordenamento de cargas-tiras, *charge-stripe*, em $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ [38].

os óxidos de manganês é a natureza tipo vidro de spin [42]. Características típicas destes sistemas têm sido encontrados nas manganitas com separação de fases [43] (porém, R. Mathieu *et al.* reportaram, no monocristal $Eu_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ [44], um estado vidro de spin com ordenamento orbital, mas sem separação de fases). F. Rivadulla, M. A. López-Quintela e J. Rivas estudaram a cerâmica $(La_{0.25}Nd_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [45]. De acordo com esses pesquisadores, a origem da frustração magnética, bem como o comportamento vidro de spin na separação de fases, é mais complexo do que uma simples competição entre a dupla troca ferromagnética e a supertroca antiferromagnética. Acreditam que o acoplamento de um conjunto de clusters magnéticos interagentes seja suficiente para explicar o comportamento vidro de spin. R. Sá de Freitas *et al.* também atribuem este comportamento à interação dos cluster dentro do estado de fase separada [46]. Ainda, D. N. H. Nam *et al.* – a partir de medidas de suscetibilidade ac, dependentes da frequência – têm encontrado que desordem e frustração magnética podem acontecer na fase ferromagnética do $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [47]. A magnetoresistência colossal se interpreta como o resultado da competição entre fases cristalinas com diferentes ordenamentos eletrônico, magnético e estrutural. Essa competição pode ser o suficientemente forte para causar a *separação* de fases entre os estados ferromagnético-metálico e isolante com ordenamento de cargas (porém, existem diagramas de fases nos quais se observam fases complexas com uma coexistência de clusters nos mencionados estados).

No referente ao cenário de separação de fases, existem dois modelos: 1) cenário de separação de fases eletrônica, e 2) cenário de separação de fases devida à influência da desordem na transição metal-isolante. A respeito do primeiro modelo, existem trabalhos teóricos mostrando a existência de uma separação de fases, entre regiões ricas e pobres no conteúdo de

portadores de carga, ou seja, com diferentes densidades eletrônicas. Por exemplo, neste contexto, A. Moreo, S. Yunoki e E. Dagotto estudaram o modelo de um orbital, assim como no modelo de dois orbitais [48]. O cálculo da densidade eletrônica e_g , em função do potencial químico, resulta em descontinuidades na densidade eletrônica para alguns valores do potencial

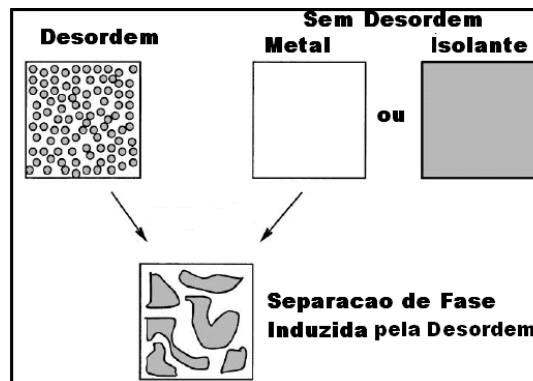


Figura 2.5: Esquema da separação de fases num processo percolativo. Gráfico modificado de [49], p. 138. Ler texto abaixo.

químico. Este fato se interpreta como a existência de estados fundamentais não homogêneos, separados em regiões com diferentes densidades de carga (no entanto, também existe um outro cenário de separação de fases, no qual as densidades eletrônicas são iguais [50]). No que diz respeito ao segundo modelo, a Fig. 2.5 é ilustrativa. Vemos que, numa transição de primeira ordem, na ausência de desordem, segundo E. Dagotto [49], p. 137, o sistema está *confuso* (*sic*) e não sabe se ser metálico ou isolante. Porém, quando a desordem for dominante, formam-se finos clusters das duas fases. Na parte inferior da Fig. 2.5, notamos que a competição das duas fases, na presença de desordem, resulta em clusters maiores com igual densidade. Uehara e S. W. Cheong verificaram experimentalmente a coexistência de cluster metálicos e clusters com ordenamento de cargas [51]. O valor do campo magnético aplicado determina o tamanho e a

estrutura dos mencionados clusters. Neste cenário, a transição metal-isolante e MRC associada acontecem num processo percolativo, concomitante, dos domínios ferromagnéticos metálicos. A explicação do efeito de MRC se baseia sobre transições de primeira ordem, as quais separam fases metálicas e isolantes na ausência de desordem. Este caráter de primeira ordem da transição é causada pelos diferentes ordenamentos magnéticos, assim como de cargas das fases em competição.

Na situação atual das manganitas, existem evidências de que a separação de fases constitui um processo intrínseco à física destes óxidos. Defeitos inerentes ao processo de fabricação das amostras, tais como variações no conteúdo de O , assim como maclado (twinning), poderiam estar por trás deste fenómeno de separação de fases microscópicas. E neste cenário, talvez seja conveniente descrever o modelo que considera a MRC como uma singularidade Griffiths. S. Salamon *et al.* argumentam que uma transição magnética dá origem à MRC. Esta transição pode ser considerada algum tipo de percolação, mas estas idéias têm que ser vistas no contexto da fase de Griffiths [52]. Esta fase é um fenómeno peculiar dos sistemas desordenados, nos quais acontecem interações aleatórias. Na mecânica estatística clássica, as singularidades Griffiths são consideradas singularidades essenciais, e assim não têm efeito sobre as propriedades estáticas do sistema. S. Salamon usou-as na explicação de aspectos anômalos de susceptibilidade e calor específico no monocristal $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$.

Finalmente, de acordo a E. Dagotto [33], há trabalhos científicos que fornecem indícios de que existem dois tipos de MRC, em diferentes intervalos de temperaturas. A respeito deste tema, muito interessante é a publicação de H. Aliaga *et al.*, em que teoricamente, usando simulações Monte Carlo, estudaram manganitas com $x = 1/2$. O grupo manifesta

que são fortes as evidências de que existe, além da MRC standard próxima a T_C , uma outra MRC a baixas temperaturas. Também se destacam os trabalhos de Y. Tokura *et al.* com $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [53], e de J. A. Fernandez-Baca *et al.* com $Pr_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$. Este último grupo de pesquisadores usou a técnica de difração de nêutrons, com espalhamento inelástico, para mostrar o caráter descontínuo da transição metal-isolante induzida por um campo externo [54]. Argumentam que o processo de percolação é insuficiente para explicar a transição metal-isolante e deveria se considerar uma transformação de primeira ordem.

2.3 Ordenamento de Cargas

O ordenamento de cargas é conhecido desde 1939, quando E. J. W. Verwey descreveu, na ferrita Fe_3O_4 (estrutura espinélio), a transição do estado com ordenamento de cargas para o estado desordenado [55]. O investigador assumiu que os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} estão ordenados alternadamente. Na literatura, a dita transição se conhece como a transição Verwey.

Em alguns óxidos de metais de transição, este ordenamento também tem sido reportado, mas nas manganitas é que tem chamado a atenção dos pesquisadores. O ordenamento de cargas nas manganitas foi observado pela primeira vez em 1955, por E. O. Wollan e W. C. Koehler, quem usaram difração de nêutrons no $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $0 < x < 1$ [18]. Há poucos anos, em 1989, o dito ordenamento de cargas também foi estudado por Z. Jirak *et al.* Usaram difração de nêutrons no $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $0 < x < 1$ [56].

Segundo Y. Tomioka *et al.* [57], o ordenamento de cargas nas manganitas se deve à interação colombiana, a qual prevalece sobre a energia cinética. No entanto, também existem evidências da influência da interação elétron-fônon. A explicação do ordenamento de cargas

ainda é um problema em aberto. De acordo a S. Mori, C. H. Chen e S. W. Cheong, o estado isolante antiferromagnético apresenta tiras (*stripes*) de cargas estáticas [58]. Pesquisando o sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, $x = 1/2, 2/3, 3/4$ e $4/5$, descobriram pares de tiras de octaedros $Mn^{3+}O_6$ separados por tiras de octaedros $Mn^{4+}O_6$.

Daremos um exemplo didático com o $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ em que é possível obter um ordenamento de cargas do Mn^{3+} e do Mn^{4+} , abaixo da temperatura de ordenamento, T_{OC} (em

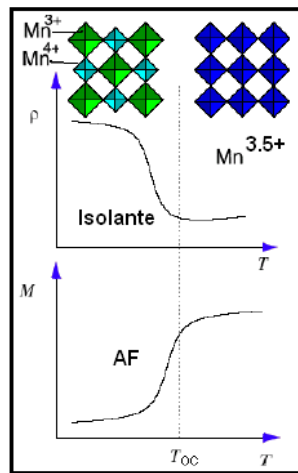


Figura 2.6: Esquema exibindo como o ordenamento de cargas afeta o tamanho dos octaedros MnO_6 no composto $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

conseqüência se tem um ordenamento cristalino com duas classes de octaedros MnO_6). Existe uma transição de fase acima de T_{OC} . Essa transição de fase se conhece como Cristalização de Wigner ou a Transição Verweij. O diagrama didático da Fig. 2.6 mostra que acima de T_{OC} os tamanhos dos octaedros MnO_6 são iguais, tendo o manganês uma valência promédio de $Mn^{3.5+}$. Abaixo de T_{OC} , o elétron extra do Mn^{3+} se ordena sobre íons de Mn alternadamente (formando um arranjo tipo sal-gema). Os octaedros maiores correspondem ao Mn^{3+} e os pequenos ao Mn^{4+} . De acordo a C. N. R. Rao *et al.* [59], o $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ e o $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$, também,

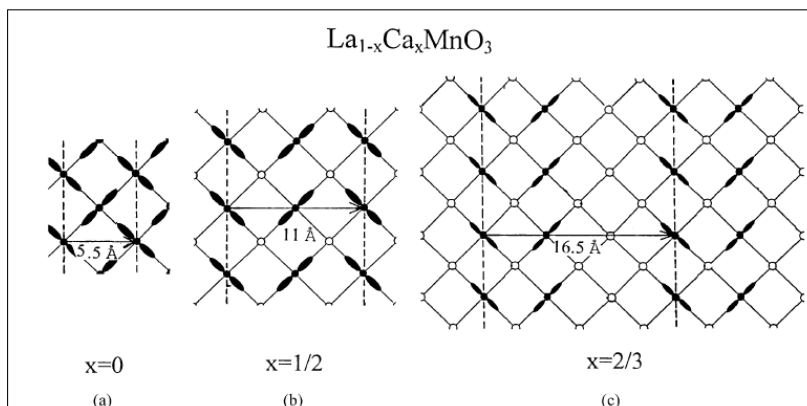


Figura 2.7: Ordenamentos orbital e de cargas para $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, com diferentes concentrações. Círculos brancos representam o Mn^{4+} e círculos pretos, o Mn^{3+} . Os lóbulos representam os elétrons e_g do Mn^{3+} .

podem ser considerados materiais representativos das manganitas no estudo do ordenamento de cargas. Este ordenamento causa nas manganitas uma extraordinária gama de propriedades como sensibilidade: ao raio médio iônico⁸ dos cátions A, à pressão, aos campos elétrico e magnético, assim como às substituições químicas e isotópicas.

Por outro lado, algumas manganitas exibem um ordenamento dos orbitais e_g . Conhece-se como ordenamento orbital. Atribui-se este ordenamento ao fortíssimo acoplamento do elétron com o fônon Jahn-Teller. Deve-se mencionar que o dito ordenamento pode favorecer, ou desfavorecer, a dupla troca assim como a interação de super troca de uma maneira dependente da direção do orbital. A Fig. 2.7 mostra o ordenamento de cargas, do mesmo modo que o ordenamento orbital, para a série $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0, 1/2$ e $2/3$. O trabalho de J. van den Brink, G. Khaliullin e D. Khomskii [60] constitui um excelente artigo de revisão dedicado,

⁸Usando este parâmetro, $\langle r_A \rangle$, pode-se elaborar uma outra variável: o grau de desordem do sítio A: $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$.

exclusivamente, ao ordenamento orbital nas manganitas.

2.4 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$

Na Fig. 2.8 vemos que este composto para $x = 0,3 - 0,5$ apresenta uma transição de uma fase Isolante Paramagnética (**PI**) para uma fase Isolante com Ordenamento de Cargas (**COI**), a T da ordem de 220 K. A proporção 1 : 1 de Mn^{+3} e Mn^{+4} acontece na $T_{OC} \approx 230$ K. A mudança para o estado com ordenamento de cargas é acompanhada por uma alteração nos parâmetros de rede ($\sim 0,6 - 2,4\%$). Abaixo de T_{OC} encontramos as fases isolante antiferromagnética (**AFI**), e isolante antiferromagnética canted (**CAFI**). Para $0,2 < x < 0,3$ a baixas temperaturas encontramos a *exótica* fase isolante ferromagnética (**FI**).

Na presença de um campo magnético externo, a baixas temperaturas, observa-se uma repentina transição da fase **AFI**, com alta resistividade, para uma fase ferromagnética metálica (**FMM**), a qual mostra uma forte mudança da resistividade [61]. Tal mudança pode atingir 10^{11} de acordo às dopagens que sejam feitas [62]. Segundo A. M. Haghiri-Gosnet e J. P. Renard [23], esta transição metal-isolante se considera como um abrupto salto da resistividade sem singularidade na magnetização, dependendo da temperatura, o qual seria uma prova (*sic*) da natureza percolativa da dita transição. Segundo Y. Tokura e Y. Tomioka, junto com esta transição de primeira ordem acontecem fortes mudanças nos parâmetros de rede, bem como notórios efeitos de histerese [63]. Uma característica notável destes compostos é a *irreversibilidade* que apresenta a fase **FMM**, ou seja, esta fase ainda se observa após eliminar o campo magnético externo. Não é possível recuperar a fase **AFI**. Como exemplo, temos o $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$. Tal sistema é interessante, pois o estado isolante metaestável se pode converter em estado metálico

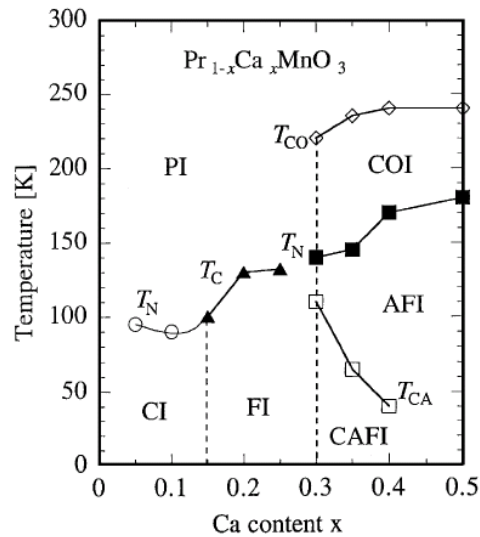


Figura 2.8: Diagrama de fases da série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Temperatura vs. Dopagem de Ca. Interessantes são as fases entre 0,3 – 0,5. Neste intervalo, no Cap. 5, será aplicado um modelo fenomenológico, a partir da relaxação do *cut-off* de Tsallis, p. 34.

devido a vários agentes externos (além do campo magnético): campos elétricos, altas pressões, exposição à luz visível, ou raios X. Ver as referências contidas em M. Roy *et al.* [65]. A série (Pr, Ca) apresenta baixa largura de banda. A Fig. 2.9, tomada de R. Kajimoto *et al.* [66], exhibe este fato. Existe uma diferença importante nas curvas de magnetização, dependendo de se a amostra for resfriada a campo zero ou com a aplicação de um campo magnético externo. Este característica depende de vários fatores, entre eles o valor do campo magnético aplicado. Por exemplo, segundo M. Roy *et al.* [65], no $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ as duas curvas de magnetização são quase idênticas com campos magnéticos aplicados acima de 0,5 T.

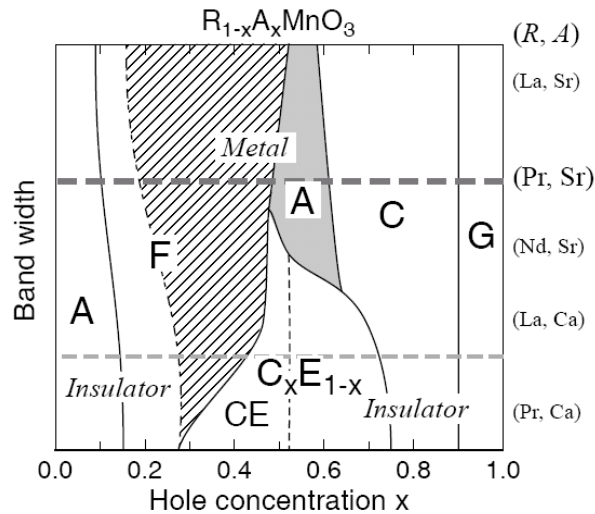


Figura 2.9: Diagrama de fases da manganita $R_{1-x}A_xMnO_3$. A parte inferior do gráfico mostra a baixa largura de banda da série (Pr, Ca) . F significa estado ferromagnético. A, C e G denotam os respectivos estados antiferromagnéticos tipos A, C e G. CE representa um estado antiferromagnético com ordenamento de cargas, ver p. 17. C_xE_{1-x} representa ordenamentos carga/orbital incomensuráveis. Acerca de sistemas incomensuráveis ver [64].

2.5 Algumas Abordagens para as Manganitas a Partir de Primeiros Princípios

A diferença dos modelos a serem apresentados em seguida, com relação aos já apresentados, consiste em que são abordagens a partir de um Hamiltoniano de primeiros princípios, o qual contém todos os termos relevantes de interação:

$$H = K_{\text{kin}} + H_{\text{Hund}} + H_{\text{AFM}} + H_{\text{el-fo}} + H_{\text{el-el}}, \quad (2.3)$$

onde:

1. K_{kin} é o termo cinético;
2. H_{Hund} representa a interação de Hund;
3. H_{AFM} constitui a contribuição antiferromagnética;

4. $H_{\text{el-fo}}$ manifesta a interação elétron-fônon; e

5. $H_{\text{el-el}}$ é a interação elétron-elétron.

Detalhes dos Hamiltonianos aparecem, explicitamente, num artigo de revisão publicado por E.Dagotto e A. Moreo [49]. As abordagens para os óxidos de manganês surgem ao se considerar algumas aproximações:

Gás de elétrons Retém só o termo cinético. É um modelo útil na região ferromagnética, na qual a distorção Jahn-Teller estática não acontece. À maneira de ilustração, mostraremos o dito termo cinético. Como é sabido os elétrons t_{2g} têm caráter localizado, porém os elétrons e_g podem se deslocar através do orbital $2p$ do O . Este deslocamento eletrônico pode ser expresso na equação:

$$H_{\text{cin}} = - \sum_{i\vec{a}\gamma\gamma'\sigma} t_{\gamma\gamma'}^{\vec{a}} d_{i+\vec{a},\gamma\sigma}^\dagger d_{i\gamma'\sigma}. \quad (2.4)$$

\vec{a} é vetor que conecta os spins t_{2g} primeiros vizinhos, $t_{\gamma\gamma'}^{\vec{a}}$ é a amplitude de salto entre os orbitais γ e γ' . Os d 's são os operadores da segunda quantização: o operador de aniquilação, $d_{i\gamma'\sigma}$, destrói um elétron e_g no sítio i . O operador de criação, $d_{i+\vec{a},\gamma\sigma}^\dagger$, provoca o surgimento de um elétron e_g no sítio $i + \vec{a}$.

Modelo de um Orbital Este modelo ilustra a MRC. Abandona os termos $H_{\text{el-fo}}$ e $H_{\text{el-el}}$. Se adicionalmente desconsiderarmos os graus de liberdade orbitais, ter-se-á um modelo de Kondo FM (ou modelo de dupla troca de um orbital [67, 68]). Este modelo tem o Hamiltoniano:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} - J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_i + J_{AF} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.5)$$

onde J_H é a constante do acoplamento de Hund entre os elétrons e_g e t_{2g} ; J_{AF} é o acoplamento entre os spins primeiros vizinhos t_{2g} . t é a amplitude de salto, $d_{i\sigma}$ ($d_{i\sigma}^\dagger$) é o operador de aniquilação (criação) para os elétrons e_g no sítio i com spin σ . \vec{S}_i é o spin total dos elétrons localizados t_{2g} . $s_i = \sum_{\alpha\beta\gamma} d_{i\gamma\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} d_{i\gamma\beta}$ é o spin do elétron e_g , σ representa as matrizes de Pauli. O último termo na Eq. (2.5) se deve a que no $CaMnO_3$ não existem elétrons e_g , se apresentando um ordenamento antiferromagnético tipo G . Para explicar isto se leva em conta o termo de Heisenberg entre os elétrons localizados t_{2g} . Evidentemente o ordenamento orbital (dos elétrons e_g) das manganitas não pode ser explicado com este modelo.

Modelo $J_H = \infty$ Este limite do acoplamento de Hund, J_H é possível sem perda da interpretação física. Neste cenário, o spin do elétron e_g se alinha, perfeitamente, com a direção do spin t_{2g} , reduzindo o número de graus de liberdade. Ver a publicação de S. Yunoki *et al.* [69].

Modelo Jahn-Teller Fotônico Esta aproximação despreza o termo H_{el-el} . Entretanto, mantém H_{Hund} finito. Obtém-se um modelo com ativos graus de liberdade de spins. O Hamiltoniano é dado por:

$$H_{JT} = K_{kin} + H_{Hund} + H_{AFM} + H_{el-fo}. \quad (2.6)$$

Para encontrar a solução do H_{JT} têm sido empregados métodos numéricos, como o método de Monte Carlo e o método de Relaxação.

O surgimento de modelos aproximados, para o Hamiltoniano de primeiros princípios, deve-se à complexidade e dificuldade de considerar todos os termos. As complicações são

tantas que o usual é abordar às manganitas somente a partir de modelos aproximados.

2.6 Perspectivas para as Aplicações das Manganitas

As multicamadas magnéticas com manganitas têm potenciais aplicações na indústria de spintrônica, devido a sua capacidade para injetar corrente de spin polarizado [70, 71]. A bicamada de Fe_3O_4 e $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ é interessante devido às fascinantes propriedades elétricas e magnéticas do espinélio e da perovskita. O efeito magnetocalórico das manganitas, também, pode ser usado na construção de refrigeradores magnéticos [72].

Em se tratando do crescimento das amostras de manganitas, segundo A. M. Haghiri-Gosnet e J. P. Renard [23], não existem muitas dificuldades a respeito de, por exemplo, cristalinidade, efeitos de deformação sobre a anisotropia magnética, magnetoresistência etc. Assim, alguns objetivos que os cientistas estão priorizando são:

1. Construir instrumentos para a indústria, tais como elementos de Sensores de Memórias de Acesso Aleatório Magnetoresistivos não Voláteis⁹, Sensores de Posicionamento, Potenciômetros de Contacto Mínimo e Bolômetros (estes últimos são detectores térmicos não-coerentes, nos quais a luz incidente origina mudanças na temperatura num material absorvedor);
2. Estender o conhecimento da física destes materiais em geometrias como heteroestruturas artificiais, para as quais novas funcionalidades podem ser alcançadas. Trabalhos como o

⁹Neste sentido, o *dry etching* – em tecnologia de semicondutores, um processo que emprega corrosão química, através de um gás ionizado, na remoção de porções desprotegidas na camada de um dado material – é um procedimento técnico muito importante para a nanofabricação, pois permite a transferência do *nanopattern* com alta anisotropia, seletividade e uniformidade. Assim, o *nanopattern* é pouco danificado.

de H. Yamada *et al.* indicam um avanço nessa direção [73].

Finalmente, as pesquisas têm sido ampliadas a outros óxidos com MRC, como a manganita multicamada $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ [74] – que consiste de bicamadas de *Mn* separadas por camadas não magnéticas – e, também, Sr_2MoFeO_6 [75]. Esta última dupla perovskita é instável na presença de umidade, precisa de uma temperatura de deposição alta, $T \sim 900^\circ C$. Esta perovskita seria candidata no uso de instrumentos de tunelamento, ou seja, o tunelamento de elétrons entre eletrodos ferromagnéticos. Também se podem citar os pirocloros frustrados geometricamente, tal como $Nd_2Mo_2O_7$ [76]. No entanto, o otimismo com respeito aos pirocloros e duplas perovskitas tem diminuído. De acordo com A. M. Haghiri-Gosnet e J. P. Renard, a série $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ é importante quando o processo de crescimento seja fácil de controlar, graças a sua estabilidade, e também porque esse material pode ser facilmente nanopadronizado (nanopatterned). Filtros de spins usando filmes finos com essa série poderiam acrescentar sua polarização de spin. No entanto, na conjuntura atual, as superestruturas artificiais são considerados os mais promissores materiais [73].

Este capítulo mostrou que as manganitas possuem uma série de características, as quais são interessantes desde o ponto de vista da física básica, assim como da física aplicada. Não existe um único modelo teórico capaz de explicar o complexíssimo comportamento destes óxidos. Os diversos graus de liberdade (spin, orbital, carga e rede) interagem de forma sinérgica, conduzindo para uma complexidade intrínseca aos óxidos de manganês. Assim sendo, a mecânica estatística não-extensiva pode ser uma guia para o estudo destes materiais. No cap. 5 se estudará a série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,35 - 0,50$. Usaremos um modelo fenomenológico, no qual surgem as distribuições de quase-probabilidade não-extensivas. Mas antes disso, no Cap.

3, apresentaremos o marco teórico da Mecânica Estatística Não-Extensiva, junto com alguns resultados para sistemas magnéticos compostos $A + B$, no Cap. 4.

Capítulo 3

Mecânica Estatística Não-Extensiva

A mecânica estatística não-extensiva é uma teoria que tem sido amplamente aprimorada desde sua proposta inicial em 1988 [77], como resultado de sua aplicação a diversos sistemas. No momento, existem mais de 1500 trabalhos científicos a respeito desta teoria [6]. Essa quantidade de publicações sugere que esta teoria estatística, baseada numa distribuição do tipo lei de potência, seja capaz de ajudar a entender alguns dos fenômenos anômalos da física estatística.

3.1 Conceitos Básicos da 3^a. versão da Mecânica Estatística Não-Extensiva

Em 1988, C. Tsallis, independentemente¹, repostulou a entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis [77] com uma constante diferente, e num contexto diferente do apresentado pelos primeiros cientistas que usaram este tipo de entropia. Assim, para um sistema discreto, temos a entropia não-extensiva² S_q [78]:

$$S_q = k \frac{1 - \text{Tr}(\rho^q)}{q - 1}, \quad (3.1)$$

¹C. Tsallis em [10] referencia os trabalhos pioneiros que usaram esta entropia.

² q em S_q denota um subíndice, porém, q em ρ^q simboliza o expoente de uma potência.

onde ρ é o operador matriz densidade não-extensiva, q o índice entrópico e k uma constante. $\text{Tr}(\rho^q)$ simboliza o traço de ρ^q . Maximizando-se S_q com a consideração dos respectivos vínculos de norma unitária e energia interna não-extensiva (H é o operador Hamiltoniano):

$$\text{Tr}(\rho) = 1 \quad \text{e} \quad U_q = \frac{\text{Tr}(H\rho^q)}{\text{Tr}(\rho^q)}, \quad (3.2)$$

obtém-se a conhecida distribuição:

$$\rho = \frac{[\hat{1} - (1-q)\beta'H]_+^{\frac{1}{1-q}}}{Z_q}. \quad (3.3)$$

Aqui deve ser salientado que o símbolo $[\dots]_+$ representa o chamado *cut-off* de Tsallis, ou seja, a imposição de que:

$$[\hat{1} - (1-q)\beta'H]_+ = \begin{cases} \hat{1} - (1-q)\beta'H, & \text{se } \hat{1} - (1-q)\beta'H \geq 0 \\ 0, & \text{se } \hat{1} - (1-q)\beta'H < 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

evidentemente, com esta condição se garante que as populações serão positivas. Na Eq. (3.3), $\hat{1}$ é o operador identidade, e Z_q , a função de partição generalizada:

$$Z_q = \text{Tr} \left\{ [\hat{1} - (1-q)\beta'H]_+^{\frac{1}{1-q}} \right\}, \quad (3.5)$$

onde β' é o parâmetro energético (que embute o multiplicador de Lagrange β):

$$\beta' = \frac{\beta}{\text{Tr}(\rho^q) + (1-q)\beta U_q}. \quad (3.6)$$

Com $q = 1$, caso extensivo, recupera-se a entropia de Boltzmann-Gibbs³. Para um sistema composto de duas partes A e B , temos que a entropia total do sistema $A + B$ é:

$$S_{A+B} = k \frac{1 - \text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q)}{q - 1}. \quad (3.7)$$

³Chamada, também, de entropia Boltzmann-Gibbs-Shannon, ou entropia de von Neumann. Ver o Apêndice B.

Similarmente, as entropias dos subsistemas são postuladas como:

$$S_A = k \frac{1 - \text{Tr}_A(\rho_A^q)}{q-1} \quad \text{e} \quad S_B = k \frac{1 - \text{Tr}_B(\rho_B^q)}{q-1}, \quad (3.8)$$

onde as matrizes parciais são definidas como:

$$\rho_A = \text{Tr}_B(\rho) \quad \text{e} \quad \rho_B = \text{Tr}_A(\rho). \quad (3.9)$$

Portanto, também, temos:

$$\rho_A^q = \left\{ \text{Tr}_B(\rho) \right\}^q \quad \text{e} \quad \rho_B^q = \left\{ \text{Tr}_A(\rho) \right\}^q. \quad (3.10)$$

Por outro lado, visto que alguns especialistas objetam o uso da Eq. (3.1), deve ser salientado que no processo de maximização da entropia se usa a fórmula:

$$S_q = k \frac{1 - \sum_{i=1}^N (p_i^q)}{q-1}, \quad (3.11)$$

sendo N o número de estados discretos do sistema. Como resultado da maximização da entropia se obtém uma expressão para p_i (elemento da matriz densidade). Mas isto está implícito no modelo de matriz densidade apresentado por A. R. Plastino e A. Plastino [79]. Na literatura, geralmente se usa a Eq. (3.11), deixando de lado o formalismo de matriz densidade. Igualmente se deve mencionar, também, que no máximo da entropia, S_q satisfaz as propriedades usuais de positividade, equiprobabilidade, concavidade e irreversibilidade. No entanto, não satisfaz a propriedade de aditividade para um sistema composto [80].

A respeito da matriz densidade ρ , P. H. Chavanis e C. Sire argumentam em [81] que distribuições do tipo da Eq. (3.3), mas com variáveis contínuas, são um tipo especial de polítrópos estelares. Em astronomia, os polítrópos representam uma classe de soluções às

equações de estrutura estelar. Especificamente, as mencionadas distribuições são soluções estacionárias da equação de Vlasov. As ditas distribuições foram introduzidas por H. C. Plummer em 1911 [82] e A. S. Eddington em 1916 [83]. A. R. Plastino e A. Plastino, também, estudaram os polítopos estelares no contexto da mecânica estatística não-extensiva [84]. Adicionalmente, na referência [8] se podem encontrar vários escopos para a matriz densidade do tipo da Eq. (3.3).

3.1.1 Pseudo-Aditividade

Dado um sistema composto $A + B$, supondo a existência de independência estatística para os subsistemas A e B , ou seja:

$$\rho^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q \quad \text{ou} \quad \text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q) = \text{Tr}_A \left[\rho_A^q \right] \text{Tr}_B \left[\rho_B^q \right], \quad (3.12)$$

onde \otimes é o produto tensorial, temos a fórmula entrópica de pseudo-aditividade :

$$S_q^{A+B} = S_q^A + S_q^B + \frac{1}{k}(1-q)S_q^A S_q^B, \quad (3.13)$$

onde S_q^{A+B} é a entropia do sistema completo $A + B$, S_q^A e S_q^B são as respectivas entropias dos subsistemas A e B . Mostraremos, rapidamente, como se obtém a dita pseudo-aditividade. Da Eq. (3.7) temos:

$$\frac{q-1}{k} S_q^{A+B} = 1 - \text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q) = 1 - xy = 1 - (x+1-1)(y+1-1), \quad (3.14)$$

onde introduzimos os parâmetros:

$$x = \text{Tr}_A \left[\rho_A^q \right] \quad \text{e} \quad y = \text{Tr}_B \left[\rho_B^q \right]. \quad (3.15)$$

Realizando as operações algébricas da Eq. (3.14), obtemos a Eq. (3.13). Também existe uma pseudo-aditividade para a seguinte entropia:

$$S_q^N = S_N^{A+B} = k \frac{1 - \text{Tr}(\rho^q)}{(q-1)\text{Tr}(\rho^q)}, \quad (3.16)$$

S_q^N é a S_q normalizada [85], proposta por A. K. Rajagopal e S. Abe. Esta entropia foi usada no artigo publicado relativo a esta tese [91]. Assim sendo, a dita pseudo-aditividade se expressa como:

$$S_N^{A+B} = S_N^A + S_N^B + \frac{1}{k}(q-1)S_N^A S_N^B. \quad (3.17)$$

De maneira análoga, apresentamos a fórmula de pseudo-aditividade de S_q para sistemas A , B e C estatisticamente independentes:

$$S_q^{A+B+C} = S_q^A + S_q^B + S_q^C + \frac{1}{k}(1-q)(S_q^A S_q^B + S_q^A S_q^C + S_q^B S_q^C) + \frac{1}{k^2}(1-q)^2(S_q^A S_q^B S_q^C). \quad (3.18)$$

Para a entropia S_N , esta fórmula é:

$$S_N^{A+B+C} = S_N^A + S_N^B + S_N^C + \frac{1}{k}(q-1)(S_N^A S_N^B + S_N^A S_N^C + S_N^B S_N^C) + \frac{1}{k^2}(q-1)^2(S_N^A S_N^B S_N^C). \quad (3.19)$$

Neste contexto, o índice entrópico q se interpreta como uma medida do grau de extensividade do sistema. Uma série de trabalhos científicos, referentes à obtenção de q a partir de primeiros princípios – como a determinação deste parâmetro a partir das dinâmicas microscópica e mesoscópica – pode ser encontrada no artigo de revisão [8] de C. Tsallis (C. Beck e E. G. D. Cohen mostraram que o índice entrópico q fornece uma medida das flutuações de temperatura num dado sistema [12]: $q = \langle \beta^2 \rangle / \langle \beta \rangle^2$, $\langle \beta \rangle$ é o valor médio de β . A respeito deste parâmetro, que pode ser diferente da temperatura, ver a seção B.2, no Apêndice B. Contudo, os autores alegam que

isto é válido para muitas estatísticas, além da mecânica estatística não-extensiva. Se não acontecem flutuações, recupera-se a mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs). A entropia total S_q do sistema pode ser subextensiva, extensiva ou superextensiva, dependendo se $q > 1$, $q = 1$ ou $q < 1$, respectivamente.

O aparecimento do fator k na pseudo-aditividade é tema de debate. Alguns pesquisadores consideram-no relevante para as interpretações físicas. No entanto, outros, como S. Abe, observam que sendo a pseudo-aditividade uma relação de grandezas termodinâmicas, k não deve figurar na dita pseudo-aditividade [86]. De maneira análoga à constante de Boltzmann, a qual nunca aparece em relações termodinâmicas, sendo uma característica intrínseca da mecânica estatística.

3.1.2 Definição de Temperatura

Na mecânica estatística não-extensiva, temos várias definições possíveis de temperatura. Vamos analisar aqui três destas definições:

1. A primeira definição se origina do multiplicador de Lagrange β . S. Abe, em 2005, considera este parâmetro como a temperatura do sistema [86]. A proposta de S. Abe é que em sistemas fora do equilíbrio, a entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis seja a entropia termodinâmica de Clausius, se o multiplicador de Lagrange β for o inverso da temperatura (argumentos diferentes aos dados em 2001). Assim, temos:

$$T = \frac{1}{k\beta}. \quad (3.20)$$

No entanto, em 2001, R. Salazar e R. Toral já consideravam este parâmetro como o de interesse físico [87];

2. Uma segunda definição de temperatura, devida a S. Abe *et al.*, em 2001, introduz a temperatura T^* , usualmente chamada de temperatura “física” [88]. Eles consideraram que este parâmetro seja de fato a temperatura do sistema:

$$T^* = \frac{1}{k\beta^*} = T_{\text{fis.}} = \left[1 + \frac{1-q}{k} S_q \right] \left\{ \frac{\partial S_q}{\partial U_q} \right\}^{-1}. \quad (3.21)$$

R. Toral mostrou que, para $q = 1$, T^* se converte na temperatura T da estatística de Boltzmann-Gibbs [89]. Esse resultado se aplica a todas as definições de temperatura desta subseção;

3. Finalmente, temos a definição:

$$T' = \frac{1}{k\beta'}, \quad (3.22)$$

onde β' foi definido na Eq. (3.6). β' é um parâmetro auxiliar, normalmente usado na literatura. Nesse sentido, nas simulações computacionais desta tese, usamos esta definição de temperatura com $k = k_B$, sendo k_B a constante de Boltzmann. O uso desta definição não afeta em nada os resultados obtidos nesta tese. Na Subseção 4.1.5 isto se mostrará evidente. Por outro lado, uma relação matemática alternativa à Eq. (3.6), supondo que o parâmetro de Lagrange seja a temperatura T , é:

$$T' = T \left[1 + (1-q)S_q \right] + (1-q)U_q, \quad (3.23)$$

onde U_q , a energia interna não-extensiva, já foi definida na Eq. (3.2).

3.1.3 Valores Médios Quânticos Não-Extensivos

Para um sistema físico, no formalismo da 3^a. versão, o valor médio térmico de um observável, representado pelo operador \hat{O} , é [3]:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\text{Tr}(\rho^q \hat{O})}{\text{Tr}(\rho^q)}, \quad (3.24)$$

onde ρ já foi definida na Eq. (3.3). Da mesma maneira, seria natural definir os valores médios para sistema composto $A + B$. Assim para um observável de um sistema A , o valor médio, associado a uma medida no subsistema A , no espaço de Hilbert completo $A + B$, é:

$$\langle \hat{O}_A \rangle = \frac{\text{Tr}(\rho^q \hat{O}_A)}{\text{Tr}(\rho^q)}, \quad (3.25)$$

de maneira análoga, temos para um observável de um sistema físico B :

$$\langle \hat{O}_B \rangle = \frac{\text{Tr}(\rho^q \hat{O}_B)}{\text{Tr}(\rho^q)}. \quad (3.26)$$

onde \hat{O}_A e \hat{O}_B são operadores que representam, respectivamente, observáveis dos subsistemas A e B , ou seja:

$$\hat{O}_A = \mathcal{O}_A \otimes \hat{1}_B \quad \text{e} \quad \hat{O}_B = \hat{1}_A \otimes \mathcal{O}_B, \quad (3.27)$$

onde \mathcal{O}_A e \mathcal{O}_B são os operadores de cada observável nos subespaços de Hilbert, $\hat{1}_A$ e $\hat{1}_B$ são operadores identidade em cada subespaço de Hilbert. Igualmente, temos o método alternativo, a partir do conceito de traço parcial, nos subespaços de Hilbert dos subsistemas [91, 90]:

$$\langle \mathcal{O}_A \rangle = \frac{\text{Tr}_A(\rho_A^q \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_A(\rho_A^q)} \quad (3.28)$$

e

$$\langle \mathcal{O}_B \rangle = \frac{\text{Tr}_B(\rho_B^q \mathcal{O}_B)}{\text{Tr}_B(\rho_B^q)}, \quad (3.29)$$

ρ_A^q e ρ_B^q foram definidas na Eq. (3.10). \mathcal{O}_B e \mathcal{O}_A são operadores que representam os observáveis, nos respectivos subespaços de Hilbert. A Eq. (3.25) deve equivaler à Eq. (3.28), visto que se um operador representa a propriedade de um subsistema, a sua média no sistema composto deve ser igual a sua média no subsistema⁴ [92]:

$$\langle \hat{O}_A \rangle_{\text{EHC}} \equiv \langle \mathcal{O}_A \rangle_{\text{SEH}} \quad \text{e} \quad \langle \hat{O}_B \rangle_{\text{EHC}} \equiv \langle \mathcal{O}_B \rangle_{\text{SEH}}, \quad (3.30)$$

onde EHC e SEH significam, respectivamente, espaço de Hilbert completo e subespaço de Hilbert.

A seguir, temos, como exemplo, as fórmulas da magnetização e da energia interna não-extensivas. Estes parâmetros são escolhidos pelo fato de serem grandezas termodinâmicas que podem ser verificadas experimentalmente. A magnetização pode ser medida, por exemplo, num magnetômetro SQUID comercial como o que disponibiliza o CBPF (ver nota de rodapé na p. 6). A respeito da energia interna, ainda que, usualmente, valores absolutos do dito parâmetro não possam ser determinados, usando técnicas de calorimetria é possível medir variações de energia interna num processo a volume constante.

Então, a magnetização não-extensiva se define como:

$$M_z = \frac{\langle \mu_z \rangle}{m} = \frac{\text{Tr}(\rho^q \mu_z)}{\text{Tr}(\rho^q m)}, \quad (3.31)$$

onde μ_z representa o operador momento dipolar magnético e m a massa do sistema, enquanto ρ^q é o operador densidade da Eq. (3.3). O dito momento dipolar se define como: $\mu_z = g J_z \mu_B$, onde g é o fator giromagnético, também chamado de fator de Landé, J_z é o operador de momento angular, arbitrário e adimensional, e μ_B é o magneton de Bohr ($\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{JT}^{-1}$, no

⁴O conceito de traço parcial garante isto. A desconsideração dessa noção causaria a indefinição das entropias dos subsistemas.

sistema internacional e $\mu_B = 9,274 \times 10^{-21}$ emu em unidades eletromagnéticas, $\text{emu} \equiv 10^{-3} \text{JT}^{-1}$.

No caso de um sistema composto $A + B$, no espaço de Hilbert completo, temos as fórmulas das magnetizações para cada subsistema:

$$M_A = \frac{\text{Tr}(g_A \rho^q J_A^z)}{\text{Tr}(\rho^q)} \frac{\mu_B}{m_A} \quad (3.32)$$

e

$$M_B = \frac{\text{Tr}(g_B \rho^q)}{\text{Tr}(\rho^q)} \frac{\mu_B}{m_B}, \quad (3.33)$$

onde J_A^z e J_B^z são os operadores de momento angular no espaço de Hilbert completo, ou seja, $J_A^z = \mathcal{J}_A^z \otimes \hat{1}_B$ e $J_B^z = \hat{1}_A \otimes \mathcal{J}_B^z$, sendo \mathcal{J}_A^z e \mathcal{J}_B^z os operadores de momento angular nos respectivos subespaços de Hilbert. Todos estes operadores são adimensionais. Nos ditos subespaços, temos:

$$M_A = \frac{\text{Tr}_A(g_A \rho_A^q \mathcal{J}_A^z)}{\text{Tr}_A(\rho_A^q)} \frac{\mu_B}{m_A} \quad (3.34)$$

e

$$M_B = \frac{\text{Tr}_B(g_B \rho_B^q \mathcal{J}_B^z)}{\text{Tr}_B(\rho_B^q)} \frac{\mu_B}{m_B}, \quad (3.35)$$

g_A e g_B são os ditos fatores de Landé para cada subsistema, ρ_A^q e ρ_B^q são as matrizes definidas na Eq. (3.10).

De igual maneira, definimos as energias internas não-extensivas. No espaço de Hilbert completo, temos:

$$U_A = \frac{\text{Tr}(\rho^q H_A)}{\text{Tr}(\rho^q)} \quad (3.36)$$

e

$$U_B = \frac{\text{Tr}(\rho^q H_B)}{\text{Tr}(\rho^q)}. \quad (3.37)$$

H_A e H_B são os operadores hamiltonianos no espaço de Hilbert completo, mas só atuando nos subespaços A ou B . E, finalmente, nos subespaços de Hilbert, deveríamos ter:

$$U_A = \frac{\text{Tr}_A(\rho_A^q \mathcal{H}_A)}{\text{Tr}_A(\rho_A^q)} \quad (3.38)$$

e

$$U_B = \frac{\text{Tr}_B(\rho_B^q \mathcal{H}_B)}{\text{Tr}_B(\rho_B^q)}, \quad (3.39)$$

sendo \mathcal{H}_A e \mathcal{H}_B os operadores hamiltonianos nos respectivos subespaços de Hilbert.

3.1.4 Conexão entre a Entropia de Rényi e a Entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis. Aditividade para Sistemas Compostos Não-Extensivos

A entropia de Rényi possui igual distribuição de probabilidade da entropia S_q . A sua definição é:

$$S^R = k \frac{\text{Ln}(\sum_{i=1}^N p_i^q)}{1-q}; \quad (3.40)$$

para um sistema $A + B$, com A e B estatisticamente independentes, temos:

$$S_{A+B}^R = S_A^R + S_B^R. \quad (3.41)$$

A entropia de Rényi apresenta a seguinte relação com a entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis, S_q :

$$S^R = k \frac{\text{Ln}[1 + \frac{(1-q)}{k} S_q]}{q-1} \quad \text{ou} \quad (q-1)S_q + \exp[-(q-1)S^R] = 1, \quad (3.42)$$

“exp” representa a função exponencial. A partir da entropia de Rényi, E. K. Lenzi, R. S. Mendes e L. R. da Silva construíram um formalismo termodinâmico [93].

3.2 Distribuições Escort

Um formalismo alternativo, na 3^a versão, para os valores médios, Eq. (3.24), constitui o uso das distribuições escort [94, 87]. Assim, o valor médio de um observável O , representado pelo operador \hat{O} , é:

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\hat{O}P), \quad (3.43)$$

onde P é a distribuição escort⁵ de ρ [95], com ordem q :

$$P = \frac{\rho^q}{\text{Tr}(\rho^q)}, \quad (3.44)$$

do mesmo modo, ρ é a distribuição escort de P , com ordem $\frac{1}{q}$:

$$\rho = \frac{P^{\frac{1}{q}}}{\text{Tr}(P^{\frac{1}{q}})}. \quad (3.45)$$

Para os valores médios num sistema composto $A + B$, temos:

$$\langle \mathcal{O}_A \rangle = \text{Tr}_A(P_A \mathcal{O}_A) \quad \text{e} \quad \langle \mathcal{O}_B \rangle = \text{Tr}_B(P_B \mathcal{O}_B), \quad (3.46)$$

onde \mathcal{O}_A e \mathcal{O}_B são os operadores que representam observáveis em cada subsistema de Hilbert.

P_A e P_B são as matrizes parciais:

$$P_A = \text{Tr}_B(P) \quad \text{e} \quad P_B = \text{Tr}_A(P). \quad (3.47)$$

⁵Estas distribuições foram criadas fora do contexto da mecânica estatística não-extensiva.

3.2.1 Entropia Escort

Em 1998, C. Tsallis, R. S. Mendes e A. R. Plastino sugeriram, como uma proposta secundária [11], que, na construção de um formalismo termodinâmico, pode-se partir da chamada entropia escort:

$$S_q^E \equiv S^E = k \frac{1 - \left[\text{Tr}(P^{\frac{1}{q}}) \right]^{-q}}{q-1}, \quad (3.48)$$

a qual se obtém de S_q por uma mudança de variáveis empregando as distribuições escort. Seguindo esta idéia, para um sistema composto $A + B$, podemos postular as entropias dos sub-sistemas como:

$$S_A^E = k \frac{1 - \left[\text{Tr}_A(P_A^{\frac{1}{q}}) \right]^{-q}}{q-1} \quad \text{e} \quad S_B^E = k \frac{1 - \left[\text{Tr}_B(P_B^{\frac{1}{q}}) \right]^{-q}}{q-1}, \quad (3.49)$$

as matrizes parciais P_A e P_B já foram definidas na Eq. (3.47). Maximiza-se a Eq. (3.48), com a consideração dos vínculos de norma unitária, $\text{Tr}(P) = 1$, e energia interna não-extensiva, $U_q = \text{Tr}(PH)$. A distribuição de probabilidade obtida se representa pelo operador matriz densidade:

$$P = \frac{[\hat{1} - (1-q)\bar{\beta}'H]_+^{\frac{q}{1-q}}}{\bar{Z}_q}, \quad (3.50)$$

sendo \bar{Z}_q a função de partição:

$$\bar{Z}_q = \text{Tr} \left\{ [\hat{1} - (1-q)\bar{\beta}'H]_+^{\frac{q}{1-q}} \right\}, \quad (3.51)$$

com o parâmetro energético $\bar{\beta}'$:

$$\bar{\beta}' = \frac{\bar{\beta}}{\left\{ \text{Tr}(P^{\frac{1}{q}}) \right\}^{-q} + (1-q)\bar{\beta}U_q}, \quad (3.52)$$

sendo $\bar{\beta}$ o usual parâmetro de Lagrange.

Nos subespaços de Hilbert, as magnetizações não-extensivas são definidas como:

$$M_A = \text{Tr}_A(g_A P_A \mathcal{J}_A^z) \frac{\mu_B}{m_A} \quad \text{e} \quad M_B = \text{Tr}_B(g_B P_B \mathcal{J}_B^z) \frac{\mu_B}{m_B}, \quad (3.53)$$

De igual maneira, definimos as energias internas:

$$U_A = \text{Tr}_A(P_A \mathcal{H}_A) \quad \text{e} \quad U_B = \text{Tr}_B(P_B \mathcal{H}_B). \quad (3.54)$$

\mathcal{J}_A , \mathcal{J}_B , μ_B , m_A , m_B , \mathcal{H}_A e \mathcal{H}_B já foram identificados na subseção 3.1.3.

Neste capítulo, delineamos os conceitos básicos da mecânica estatística não-extensiva. No contexto desta teoria, no Cap. 4 forneceremos um novo procedimento, consistente com o conceito de traço parcial, para calcular os valores médios de sistemas compostos $A + B$.

Capítulo 4

Resultados

O cálculo das magnetizações em manganitas exige o cálculo da magnetização para sistemas compostos correlacionados $A + B$, pois o Mn , nesses materiais, apresenta valência mista, ou seja, Mn^{3+} e Mn^{4+} . Assim temos duas subredes magnéticas interagentes, com spins $S_A = 2$ e $S_B = 3/2$, spins do Mn^{3+} e Mn^{4+} , respectivamente. Encontramos um problema inesperado nesses cálculos: como calcular os valores médios dos subsistemas? Contudo, ainda que, inicialmente, possam ser considerados os ditos valores de spins, apresentaremos cálculos analíticos para um sistema correlacionado de dois spins $1/2$, pelo fato de os cálculos serem muito didáticos e ilustrativos, ou seja, os estados quânticos deste último sistema podem ser representados num espaço de Hilbert de dimensão 4×4 , enquanto aqueles do Mn^{3+} e do Mn^{4+} requerem um espaço de Hilbert 20×20 . Assim sendo, na Seção 4.1 se mostrarão análises para o dito sistema correlacionado de dois spins $1/2$, no que diz respeito ao cálculo de valores médios térmicos, no espaço de Hilbert completo, EHC, e os mesmos cálculos nos subespaços de Hilbert, SEH. Igualmente se apresenta uma nota sobre o uso das distribuições escort na mecânica estatística não-extensiva.

4.1 Cálculo dos Valores Médios de um Sistema Composto Não-Extensivo $A + B$

Por motivos já mencionados, estudaremos o sistema composto correlacionado mais simples: um sistema de dois spins $1/2$. Todos os cálculos desta seção se derivam de um artigo publicado no *Physica A* [91], no qual se usou a entropia normalizada S_N , definida na Eq. (3.16). No entanto, aqui usamos médias térmicas com densidades de probabilidade originadas de S_q , Eq. (3.1). Nesse artigo as matrizes \mathcal{E}_A e \mathcal{E}_B , que serão definidas na Eq. (4.22), foram chamadas de $\rho_{A,q}$ e $\rho_{B,q}$. Por motivos didáticos, nesta tese modificamos essa notação. O modelo teórico que empregaremos é o modelo de Heisenberg na aproximação de campo médio (historicamente, em 1907, na sua tese de doutorado, P. Weiss propôs a aproximação de campo molecular para o ferromagnetismo; mas foi W. Heisenberg quem explicou, usando a mecânica quântica, o ferromagnetismo e a origem do campo de Weiss, com a famosa interação de troca $J_{tr}S_iS_j$, onde J_{tr} é a integral de troca, este fator está embutido nas constantes de acoplamento λ). Nesta aproximação, substituímos todas as interações de troca das subredes cristalinas por dois campos efetivos. Evidentemente que isto provoca a perda de algumas propriedades do Hamiltoniano de Heisenberg¹ como a ordem de curto-alcance, em temperaturas acima da temperatura de Curie, T_C . Na literatura é conhecido que a aproximação de campo médio prediz temperaturas críticas mais altas do que os valores reais, porém uma justificativa para o uso de uma teoria de campo se deve a que num sólido temos átomos da ordem do número de Avogadro, podendo, assim, se considerar infinitos graus de liberdade. Embora o uso da aproximação de campo médio signifique a desconsideração de flutuações magnéticas, usamos a dita teoria como uma *guia* para a

¹Neste modelo os spins são quânticos, a diferença, por exemplo, do modelo de Ising onde os spins são clássicos.

abordagem a manganitas. E. Dagotto salienta que teorias de campo médio são úteis na pesquisa das manganitas [49]. Ainda que ditos compostos pertençam a sistemas fortemente correlacionados, como salientado no Cap. 2, os trabalhos pioneiros, e recentes, de M. S. Reis *et al.* têm – adicionalmente – mostrado que o uso do modelo de campo médio produz bons resultados na pesquisa dos óxidos de manganês [2, 3, 4, 5]. O mencionado autor contrasta sempre seus modelos com curvas experimentais².

Assim sendo, temos o Hamiltoniano magnético ($g = 2$ para dois spins $1/2$):

$$H = -2\mu_B S_A^z B_A - 2\mu_B S_B^z B_B. \quad (4.1)$$

sendo B_A e B_B os campos magnéticos efetivos que agem sobre os respectivos sistemas A e B , isto é, as subredes magnéticas A e B . S_A^z e S_B^z são os operadores de spin dos respectivos subsistemas. Na aproximação de campo médio, os ditos campos magnéticos são dados por:

$$B_{A(B)} = B_0 + \lambda_{A(B)} M_{A(B)} + \lambda_{AB} M_{B(A)}. \quad (4.2)$$

$\lambda_{A(B)}$ representa o respectivo acoplamento intra-rede, enquanto λ_{AB} simboliza o acoplamento inter-rede ($\lambda_{AB} > 0$ significa um acoplamento ferromagnético e $\lambda_{AB} < 0$, um acoplamento antiferromagnético). Os operadores de spin S_A^z e S_B^z são adimensionais, pois \hbar está embutida no magneton de Bohr μ_B . A Fig. 4.1 mostra as médias quânticas para um sistema antiferromagnético de dois spins $1/2$. K simboliza a escala Kelvin de temperatura e u.a., unidades arbitrárias. Nota-se que as médias calculadas no espaço de Hilbert 4×4 são diferentes às médias calculadas no espaço de Hilbert 2×2 . Esperava-se que fossem iguais, de acordo à Eq. (3.30). Adicionalmente, vemos que, para $q = 0, 1; 0, 3; 0, 5$ e $0, 7$, as curvas apresentam saltos (*kinks*), em determi-

²Para maiores detalhes acerca do trabalho de M. S. Reis ver a Seção 5.1.

nadas temperaturas críticas. M. S. Reis *et al.* interpretaram esse tipo de saltos como indicativos da formação de clusters magnéticos, os quais mudam a magnetização total dos íons de Mn (no contexto estudado pelo citado autor). A respeito disto, ver o segundo artigo em [2]. Nas

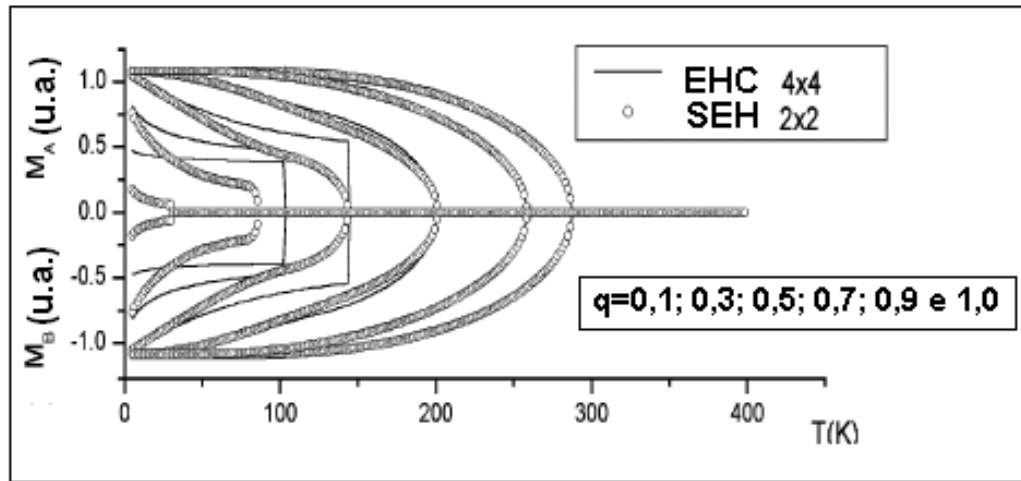


Figura 4.1: $M_{A(B)}$ vs. T para um sistema de dois spins $1/2$, antiferromagnético, na 3^a versão da mecânica estatística não-extensiva. Linha Sólida: espaço de Hilbert 4×4 . Linha com círculos: espaço de Hilbert 2×2 . EHC significa espaço de Hilbert completo e SEH, subespaço de Hilbert. Cada valor de q corresponde a uma curva em cada espaço de Hilbert, e os ditos valores aumentam conforme a magnetização de saturação. Observa-se que não acontece a esperada superposição das médias em diferentes espaços de Hilbert.

seguintes subseções, faremos duas análises que explicam por que as curvas de magnetização não-extensiva não se superpõem.

4.1.1 Valores Médios de um Sistem de Dois Spins $1/2$ na 3^a. Versão da Mecânica Estatística Não-Extensiva

Para um observável de um sistema composto $A + B$, mostraremos que a 3^a versão dá valores médios diferentes, em distintos espaços de Hilbert. Usando o formalismo de matriz densidade, realizaremos os cálculos para o Hamiltoniano magnético da Eq. (4.1). Assim, o

operador matriz densidade desse sistema é:

$$\rho = \left\{ \hat{1} + (1-q) \frac{2\mu_B}{K_B T} (S_A^z B_A + S_B^z B_B) \right\}^{\frac{1}{1-q}} / Z_q, \quad (4.3)$$

onde $\hat{1}$ é o operador identidade no espaço de Hilbert 4×4 assim como Z_q é a função partição:

$$Z_q = \text{Tr} \left\{ \left[\hat{1} + (1-q) \frac{2\mu_B}{K_B T} (S_A^z B_A + S_B^z B_B) \right]^{\frac{1}{1-q}} \right\}. \quad (4.4)$$

Para encontrar os operadores de spin no espaço de Hilbert completo 4×4 , $S_{A(B)}^z$, precisamos dos operadores de spin nos subespaços de Hilbert 2×2 , $\mathcal{S}_{A(B)}^z$, pois para um sistema de dois spins $1/2$ temos:

$$S_A^z = \frac{1}{\text{Tr}_B(\hat{1}_B)} \mathcal{S}_A^z \otimes \hat{1}_B \quad \text{e} \quad S_B^z = \frac{1}{\text{Tr}_A(\hat{1}_A)} \hat{1}_A \otimes \mathcal{S}_B^z, \quad (4.5)$$

onde $\hat{1}_A$ e $\hat{1}_B$ são os operadores identidade nos subespaços de Hilbert 2×2 . $\text{Tr}_A(\hat{1}_A)$ e $\text{Tr}_B(\hat{1}_B)$ são fatores de normalização, de modo que: $\text{Tr}_A(S_B^z) = \mathcal{S}_B^z$ e $\text{Tr}_B(S_A^z) = \mathcal{S}_A^z$. Aqui devemos mencionar que, em mecânica quântica, o estado de um sistema físico é identificado por um vetor num espaço de Hilbert complexo: $|u\rangle$. Cada vetor é chamado de ket, e associado a ele um vetor dual ou bra: $\langle v|$; define-se também o chamado produto externo do $|u\rangle$ e o $\langle v|$: $|u\rangle\langle v|$. Para cada subsistema $|u\rangle = |\pm\rangle$ e $\langle v| = \langle \pm|$, onde $|+\rangle$ representa um estado com spin up, e $|-\rangle$ um estado com spin down. Assim, os operadores identidade, e seus respectivos traços, no subespaço de Hilbert 2×2 são:

$$\hat{1}_{A(B)} = |+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -| \quad \text{e} \quad \text{Tr}_{A(B)}(\hat{1}_{A(B)}) = 2. \quad (4.6)$$

Considerando que os operadores de spin, nos subespaços de Hilbert 2×2 , são:

$$\mathcal{S}_{A(B)}^z = \frac{1}{2} \left\{ (|+\rangle\langle +| - |-\rangle\langle -|) \right\}, \quad (4.7)$$

assim como a Eq. (4.5), obtemos os operadores de spin no espaço de Hilbert completo 4x4:

$$S_A^z = \frac{1}{4} \left\{ \begin{array}{l} |++\rangle\langle ++| + |+-\rangle\langle +-| - | -+\rangle\langle -+| - \\ | --\rangle\langle --| \end{array} \right\} \quad (4.8)$$

e

$$S_B^z = \frac{1}{4} \left\{ \begin{array}{l} |++\rangle\langle ++| - |+-\rangle\langle +-| + | -+\rangle\langle -+| - \\ | --\rangle\langle --| \end{array} \right\}, \quad (4.9)$$

onde $|\pm\pm\rangle$ representam estados do sistema completo, por exemplo, $|+-\rangle$ representa o subsistema A com spin up e o subsistema B com spin down. Num arranjo matricial, temos para os spins nos subespaços de Hilbert 2x2:

$$\mathcal{S}_{A(B)}^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

e no espaço de Hilbert completo 4x4:

$$S_A^z = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad S_B^z = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Portanto, usando a Eq. (4.3), os elementos matriciais de ρ são:

$$\begin{aligned} \rho_{++} &= \alpha_1/Z_q, & \rho_{+-} &= \alpha_2/Z_q, \\ \rho_{-+} &= \alpha_3/Z_q & \text{e} & \rho_{--} = \alpha_4/Z_q, \end{aligned} \quad (4.12)$$

onde introduzimos os seguintes parâmetros (ou seja, q -exponenciais. A respeito destas funções matemáticas, ver [9].):

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \left[1 + (1-q) \frac{\mu_B(B_A + B_B)}{2K_B T} \right]^{\frac{1}{1-q}}, & \alpha_2 &= \left[1 + (1-q) \frac{\mu_B(B_A - B_B)}{2K_B T} \right]^{\frac{1}{1-q}} \\ \alpha_3 &= \left[1 + (1-q) \frac{\mu_B(-B_A + B_B)}{2K_B T} \right]^{\frac{1}{1-q}} & \text{e } \alpha_4 &= \left[1 - (1-q) \frac{2\mu_B(B_A + B_B)}{K_B T} \right]^{\frac{1}{1-q}}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

como consequência, a matriz ρ torna-se:

$$\rho = \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 |++\rangle\langle ++| + \alpha_2 |+-\rangle\langle +-| + \\ \alpha_3 |-+\rangle\langle -+| + \alpha_4 |--\rangle\langle --| \end{array} \right\} / Z_q. \quad (4.14)$$

De igual maneira, elevando à potência q , temos:

$$\rho^q = \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1^q |++\rangle\langle ++| + \alpha_2^q |+-\rangle\langle +-| + \\ \alpha_3^q |-+\rangle\langle -+| + \alpha_4^q |--\rangle\langle --| \end{array} \right\} / Z_q^q. \quad (4.15)$$

Num arranjo matricial, temos:

$$\rho^q = \frac{1}{Z_q^q} \begin{pmatrix} \alpha_1^q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2^q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3^q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_4^q \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Então, usando as Eqs. (3.32), (4.8) e (4.15), o valor médio da magnetização não-extensiva do subsistema A , no espaço de Hilbert 4×4 , é:

$$M_A^z = \frac{\alpha_1^q + \alpha_2^q - \alpha_3^q - \alpha_4^q}{\alpha_1^q + \alpha_2^q + \alpha_3^q + \alpha_4^q} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.17)$$

Os cálculos para o sistema B são similares.

Agora, calcularemos a magnetização não-extensiva nos subespaços de Hilbert 2×2 . Para usar as fórmulas da 3^a versão, tomamos, a partir da Eq. (4.14), o traço parcial sobre os estados do sistema B , calculamos a matriz parcial ρ_A :

$$\rho_A = \left\{ \left(\alpha_1 + \alpha_2 \right) |+\rangle\langle +| + \left(\alpha_3 + \alpha_4 \right) |-\rangle\langle -| \right\} / Z_q. \quad (4.18)$$

e depois elevamos à potência q :

$$\rho_A^q = \left\{ \left(\alpha_1 + \alpha_2 \right)^q |+\rangle\langle +| + \left(\alpha_3 + \alpha_4 \right)^q |-\rangle\langle -| \right\} / Z_q^q. \quad (4.19)$$

Na forma matricial ρ_A^q é:

$$\rho_A^q = \frac{1}{Z_q^q} \begin{pmatrix} (\alpha_1 + \alpha_2)^q & 0 \\ 0 & (\alpha_3 + \alpha_4)^q \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Portanto, usando as Eqs. (3.34), (4.7) e (4.19), o valor médio da magnetização não-extensiva do subsistema A , no subespaço de Hilbert 2×2 , segundo este método é:

$$M_A^z = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)^q - (\alpha_3 + \alpha_4)^q \mu_B}{(\alpha_1 + \alpha_2)^q + (\alpha_3 + \alpha_4)^q m_A}. \quad (4.21)$$

Esta equação é diferente da Eq. (4.17).

4.1.2 Método Alternativo para Calcular Valores Médios de Sistemas Compostos

Por outro lado, usamos um método alternativo para calcular os valores médios. Este método surge ao considerar a equivalência (3.30). Aparecem novas matrizes, as quais se obtém ao tomar os traços parciais de ρ^q . Ou seja, tomamos o *traço parcial de uma potência* (o método usual consiste em usar a *potência de um traço*). Na próxima subseção, mostraremos um exemplo geral a respeito desta passagem. As novas matrizes parciais serão chamadas de matrizes \mathcal{E} 's.

As matrizes \mathcal{E}_A e \mathcal{E}_B , respectivamente, são:

$$\mathcal{E}_A = \text{Tr}_B(\rho^q) \quad \text{e} \quad \mathcal{E}_B = \text{Tr}_A(\rho^q). \quad (4.22)$$

Por conseguinte, nos respectivos subespaços de Hilbert, os valores médios de observáveis para os subsistemas são definidos como:

$$\langle \mathcal{O}_A \rangle = \frac{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A)} \quad (4.23)$$

e

$$\langle \mathcal{O}_B \rangle = \frac{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B \mathcal{O}_B)}{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B)}, \quad (4.24)$$

onde \mathcal{O}_A e \mathcal{O}_B são operadores que atuam nos subespaços A e B , respectivamente. Aplicando este novo método ao sistema representado pela Eq. (4.3), obtém-se \mathcal{E}_A . Assim, tomando o traço parcial sobre os estados do sistema B , na Eq. (4.15):

$$\mathcal{E}_A = \left\{ (\alpha_1^q + \alpha_2^q) |+\rangle\langle +| + (\alpha_3^q + \alpha_4^q) |-\rangle\langle -| \right\} / Z_q^q. \quad (4.25)$$

Na forma matricial, temos:

$$\mathcal{E}_A = \frac{1}{Z_q^q} \begin{pmatrix} \alpha_1^q + \alpha_2^q & 0 \\ 0 & \alpha_3^q + \alpha_4^q \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Usando as Eqs. (4.7), (4.23) e (4.25), obtemos o valor médio da magnetização não-extensiva do subsistema A , no subespaço de Hilbert 2×2 :

$$M_A^z = \frac{\alpha_1^q + \alpha_2^q - \alpha_3^q - \alpha_4^q}{\alpha_1^q + \alpha_2^q + \alpha_3^q + \alpha_4^q} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.27)$$

Este resultado está conforme com a Eq. (4.17).

4.1.3 Cálculo Adicional para um Sistema Composto $A + B$ com Interação

Adicionalmente, consideremos dois sistemas interagentes, A e B , de spin $1/2$, com o seguinte Hamiltoniano:

$$H = -2\mu_B(S_A^z + S_B^z)B_0 - \xi S_A^z S_B^z, \quad (4.28)$$

onde ξ representa um parâmetro de acoplamento dos sistemas interagentes, sendo B_0 o campo magnético externo. Usando a mecânica estatística não-extensiva, o operador matriz densidade ρ é:

$$\rho = \left\{ \hat{1} + (1-q) \frac{2\mu_B(S_A^z + S_B^z)B_0 + \xi S_A^z S_B^z}{K_B T} \right\}^{\frac{1}{1-q}} / Z_q. \quad (4.29)$$

Logo, usando S_A^z e S_B^z das Eqs. (4.8) e (4.9), ρ é dado por:

$$\rho = \left\{ \alpha_1 |++\rangle\langle ++| + \beta_1 |+-\rangle\langle +-| + \beta_1 |-+\rangle\langle -+| + \gamma_1 |--\rangle\langle --| \right\} / Z_q, \quad (4.30)$$

com os seguintes parâmetros:

$$\alpha_1 = \left[1 + (1-q) \frac{\mu_B B_0 + \xi/8}{K_B T} \right]^{\frac{1}{1-q}}, \quad \beta_1 = \left[1 + (1-q) \frac{-\xi/8}{K_B T} \right]^{\frac{1}{1-q}} \text{ e} \\ \gamma_1 = \left[1 + (1-q) \frac{-\mu_B B_0 + \xi/8}{K_B T} \right]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (4.31)$$

Assim, a matriz ρ^q é:

$$\rho^q = \left\{ \alpha_1^q |++\rangle\langle ++| + \beta_1^q |+-\rangle\langle +-| + \beta_1^q |-+\rangle\langle -+| + \gamma_1^q |--\rangle\langle --| \right\} / Z_q^q. \quad (4.32)$$

Em forma matricial, os elementos da matriz ρ^q são:

$$\rho^q = \frac{1}{Z_q^q} \begin{pmatrix} \alpha_1^q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1^q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1^q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1^q \end{pmatrix}. \quad (4.33)$$

Usando as Eqs. (3.32), (4.8) e (4.32), o valor médio da magnetização não-extensiva do subsistema A, no espaço de Hilbert 4x4, torna-se:

$$M_A^z = \frac{\alpha_1^q - \gamma_1^q}{\alpha_1^q + 2\beta_1^q + \gamma_1^q} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.34)$$

Entretanto, com o objetivo de usar as fórmulas no espaço de Hilbert 2x2, na 3^a. versão da mecânica estatística não-extensiva, a partir da Eq. (4.30), obtemos ρ_A :

$$\rho_A = \left\{ \left(\alpha_1 + \beta_1 \right) |+\rangle\langle +| + \left(\beta_1 + \gamma_1 \right) |-\rangle\langle -| \right\} / Z_q, \quad (4.35)$$

e depois elevamos à potência q :

$$\rho_A^q = \left\{ \left(\alpha_1 + \beta_1 \right)^q |+\rangle\langle +| + \left(\beta_1 + \gamma_1 \right)^q |-\rangle\langle -| \right\} / Z_q. \quad (4.36)$$

Na forma matricial ρ_A^q é:

$$\rho_A^q = \frac{1}{Z_q^q} \begin{pmatrix} (\alpha_1 + \beta_1)^q & 0 \\ 0 & (\beta_1 + \gamma_1)^q \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

Portanto, usando as Eqs. (3.34), (4.7), e (4.36), o valor médio da magnetização não-extensiva do subsistema A, no subespaço de Hilbert 2x2, segundo este método é:

$$M_A^z = \frac{(\alpha_1 + \beta_1)^q - (\beta_1 + \gamma_1)^q}{(\alpha_1 + \beta_1)^q + (\beta_1 + \gamma_1)^q} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.38)$$

Encontramos que esta equação é diferente da Eq. (4.34).

Por outro lado, usamos o método das matrizes \mathcal{E} . Aplicando, este procedimento ao sistema representado pela Eq. (4.29), tomamos o traço parcial sobre os estados do sistema B , na Eq. (4.32):

$$\mathcal{E}_A = \left\{ (\alpha_1^q + \beta_1^q) | + \rangle \langle + | + (\beta_1^q + \gamma_1^q) | - \rangle \langle - | \right\} / Z_q^q, \quad (4.39)$$

ou, num arranjo matricial:

$$\mathcal{E}_A = \frac{1}{Z_q^q} \begin{pmatrix} \alpha_1^q + \beta_1^q & 0 \\ 0 & \beta_1^q + \gamma_1^q \end{pmatrix}. \quad (4.40)$$

Assim, usando as Eqs. (4.7), (4.23) e (4.39), a magnetização não-extensiva do subsistema A , no subespaço de Hilbert 2×2 , expressa-se como:

$$M_A^z = \frac{\alpha_1^q - \beta_1^q}{\alpha_1^q + 2\beta_1^q + \gamma_1^q} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.41)$$

Este resultado está conforme com a Eq. (4.34).

4.1.4 Cálculos Analíticos para $q = 2$

Finalmente, com fins didáticos, mostraremos os cálculos específicos para o sistema da Eq. (4.29), no caso subextensivo com $q = 2$. A matriz ρ é:

$$\rho = \left\{ \hat{1} - \frac{2\mu_B(S_A^z + S_B^z)B_0 + \xi S_A^z S_B^z}{K_B T} \right\}^{-1} / Z_2. \quad (4.42)$$

Z_2 é a função partição avaliada em $q = 2$:

$$Z_2 = \text{Tr} \left[\left\{ \hat{1} - \frac{2\mu_B(S_A^z + S_B^z)B_0 + \xi S_A^z S_B^z}{K_B T} \right\}^{-1} \right]. \quad (4.43)$$

Logo, usando as Eqs. (4.8) e (4.9), a matriz ρ é dada por:

$$\rho = \left\{ \alpha_1 | ++ \rangle \langle ++ | + \beta_1 | +- \rangle \langle +- | + \beta_1 | -+ \rangle \langle -+ | + \gamma_1 | -- \rangle \langle -- | \right\} / Z_2, \quad (4.44)$$

onde temos os parâmetros:

$$\alpha_1 = \left[1 - \frac{\mu_B B_o + \xi/8}{K_B T} \right]^{-1}, \quad \beta_1 = \left[1 + \frac{\xi/8}{K_B T} \right]^{-1} \quad e$$

$$\gamma_1 = \left[1 - \frac{-\mu_B B_o + \xi/8}{K_B T} \right]^{-1}. \quad (4.45)$$

Assim, a matriz ρ^2 é:

$$\rho^2 = \left\{ \alpha_1^2 |++\rangle\langle ++| + \beta_1^2 |+-\rangle\langle +-| + \beta_1^2 |-+\rangle\langle -+| + \right.$$

$$\left. \gamma_1^2 |--\rangle\langle --| \right\} / Z_2^2. \quad (4.46)$$

em forma matricial, os elementos da matriz ρ^2 são:

$$\rho^2 = \frac{1}{Z_2^2} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1^2 \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

Usando as Eqs. (3.32), (4.8) e (4.46), o valor médio da magnetização não-extensiva do subsistema A, no espaço de Hilbert 4x4, pode ser escrita como:

$$M_A^z = \frac{\alpha_1^2 - \gamma_1^2}{\alpha_1^2 + 2\beta_1^2 + \gamma_1^2} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.48)$$

Entretanto, para usar as fórmulas da 3^a versão, a partir da Eq. (4.44), obtemos ρ_A :

$$\rho_A = \left\{ (\alpha_1 + \beta_1) |+\rangle\langle +| + (\beta_1 + \gamma_1) |-\rangle\langle -| \right\} / Z_q, \quad (4.49)$$

e depois elevamos ao quadrado:

$$\rho_A^2 = \left\{ (\alpha_1 + \beta_1)^2 |+\rangle\langle +| + (\beta_1 + \gamma_1)^2 |-\rangle\langle -| \right\} / Z_2. \quad (4.50)$$

Na forma matricial ρ_A^2 é:

$$\rho_A^2 = \frac{1}{Z_2^2} \begin{pmatrix} (\alpha_1 + \beta_1)^2 & 0 \\ 0 & (\beta_1 + \gamma_1)^2 \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

Portanto, usando as Eqs. (3.34), (4.7) e (4.50), o valor médio da magnetização não-extensiva do subsistema A , no subespaço de Hilbert 2×2 , segundo este método é:

$$M_A^z = \frac{(\alpha_1 + \beta_1)^2 - (\beta_1 + \gamma_1)^2}{(\alpha_1 + \beta_1)^2 + (\beta_1 + \gamma_1)^2} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.52)$$

Encontramos que esta equação é diferente da Eq. (4.48).

Por outro lado, usamos o método das matrizes \mathcal{E} . Aplicamos este procedimento ao sistema representado pela Eq. (4.29). Assim, tomamos o traço parcial sobre os estados B na Eq. (4.46):

$$\mathcal{E}_A = \left\{ (\alpha_1^2 + \beta_1^2) |+\rangle\langle +| + (\beta_1^2 + \gamma_1^2) |-\rangle\langle -| \right\} / Z_2^2, \quad (4.53)$$

ou, num arranjo matricial:

$$\mathcal{E}_A = \frac{1}{Z_2^2} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 + \beta_1^2 & 0 \\ 0 & \beta_1^2 + \gamma_1^2 \end{pmatrix}. \quad (4.54)$$

Assim, usando as Eqs. (4.7), (4.23) e (4.53), a magnetização não-extensiva do subsistema A , no subespaço de Hilbert 2×2 , expressa-se como:

$$M_A^z = \frac{\alpha_1^2 - \beta_1^2}{\alpha_1^2 + 2\beta_1^2 + \gamma_1^2} \frac{\mu_B}{m_A}. \quad (4.55)$$

Este resultado está conforme com a Eq. (4.48).

4.1.5 Análise da Passagem Formal

Usa-se o traço parcial para passar das fórmulas de valores médios no espaço de Hilbert completo às fórmulas dos valores médios nos subespaços de Hilbert. A passagem a ser mostrada constitui uma simplificação da passagem rigorosa encontrada no livro de C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F.Laloë [92]. O procedimento que será mostrado independe do sistema físico, da

definição de temperatura [86, 87, 88] e dos valores de q^3 . Ainda, a fórmula explícita que tiver a matriz densidade não é de relevância. Esse critério se pode aplicar, portanto, a qualquer matriz densidade de qualquer mecânica estatística, a qual defina os valores médios de forma similar à 3ª versão. Em seguida, mostramos quatro passos para ir das fórmulas do espaço de Hilbert completo (EHC) para as fórmulas nos subespaços de Hilbert (SEH):

$$\begin{array}{cccc}
 \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{3} & & \mathbf{4} & & \\
 & & & & \rho^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q & & & & \\
 & & & & \downarrow & & & & \\
 \frac{\text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q \hat{O}_A)}{\text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q)} \implies & \frac{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A)} \implies & \frac{\text{Tr}_B(\rho_B^q) \text{Tr}_A(\rho_A^q \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_B(\rho_B^q) \text{Tr}_A(\rho_A^q)} \implies & \frac{\text{Tr}_A(\rho_A^q \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_A(\rho_A^q)} & \text{e} & (4.56) \\
 \frac{\text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q \hat{O}_B)}{\text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q)} \implies & \frac{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B \mathcal{O}_B)}{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B)} \implies & \frac{\text{Tr}_A(\rho_A^q) \text{Tr}_B(\rho_B^q \mathcal{O}_B)}{\text{Tr}_A(\rho_A^q) \text{Tr}_B(\rho_B^q)} \implies & \frac{\text{Tr}_B(\rho_B^q \mathcal{O}_B)}{\text{Tr}_B(\rho_B^q)}, & &
 \end{array}$$

com as matrizes \mathcal{E}_A e \mathcal{E}_B definidas na Eq. (4.22). \hat{O}_A e \hat{O}_B são os operadores que representam os observáveis no EHC. Do mesmo modo, \mathcal{O}_A e \mathcal{O}_B são os operadores que representam os observáveis nos SEH. De fato, $\hat{O}_A \equiv \mathcal{O}_A \otimes \hat{1}_B$ e $\hat{O}_B \equiv \hat{1}_A \otimes \mathcal{O}_B$, onde $\hat{1}_A$ e $\hat{1}_B$ são os operadores identidade dos subespaços A e B . O passo **1** representa o valor médio de um observável para o subsistema A (ou B) no EHC. O passo **2** se obtém ao tomar o respectivo traço parcial. O passo **3** se consegue do passo **2**, se assumirmos a q -independência estatística, $\rho^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q$. A respeito desta propriedade, para um sistema ferromagnético composto $A + B$, a Fig. 4.2 é ilustrativa. Os valores de spin são: $S_A = 2$ e $S_B = 3/2$, spins do Mn^{3+} e Mn^{4+} respectivamente.

O modelo usado foi o de campo médio dado pelas Eqs. (4.1) e (4.2). Na figura, caso o sistema

³Em [91], usando a entropia S_q^N , p. 37, mostra-se que médias térmicas com $q \geq 0,7$, calculadas em diferentes espaços de Hilbert, não apresentam grandes diferenças. Esse resultado também se observa com a entropia S_q não normalizada, usada nesta tese.

satisfaça a fórmula $\rho^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q$, deveria se observar uma superposição das curvas. Mas isto não acontece. Adicionalmente, temos os habituais saltos com baixos valores de q , neste caso $q = 0,1$ e $q = 0,4$. O passo 4 contém as fórmulas simplificadas nos SEH. A Fig. 4.3 mostra

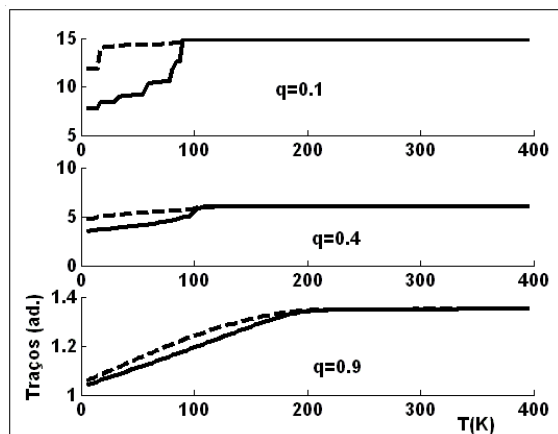
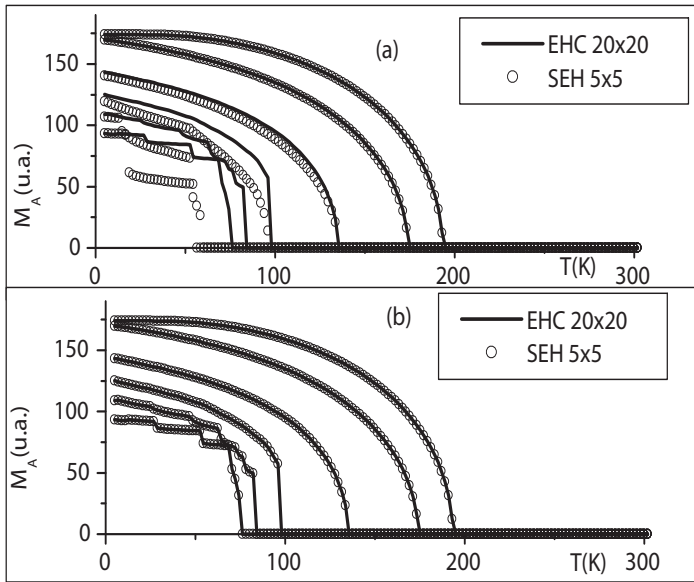
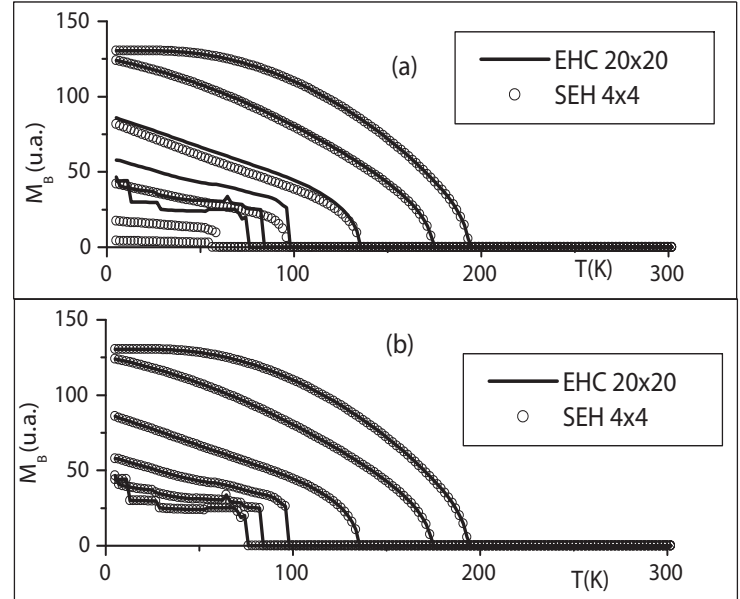


Figura 4.2: Gráficos para esclarecer a fórmula: $\rho^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q$. Linha sólida: $\text{Tr}\{\rho^q\}$ vs. T . Linha tracejada: $\text{Tr}\{\rho_A^q \otimes \rho_B^q\}$ vs. T . Observa-se que para q próximo de 1, a fórmula é uma boa aproximação.

gráficos de magnetização para sistemas ferromagnéticos $A + B$, com spins: $S_A = 2$ e $S_B = 3/2$. Na dita Fig. 4.3, o gráfico do quadro (A) mostra M_A vs. T , e o gráfico do quadro (B) M_B vs. T . No modelo das matrizes \mathcal{E} 's, o cálculo dos valores médios não apresenta problemas. No entanto, com as fórmulas da 3^a versão não acontece a superposição das médias calculadas em diferentes espaços de Hilbert. Adicionalmente, para $q = 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$, observamos as formações de clusters magnéticos, como já indicado na p. 50. A Fig. 4.4 – para igual sistema físico da Fig. 4.3 – mostra que magnetizações (e energias internas) não-extensivas chegam a ser aditivas somente com o modelo das referidas matrizes. As simulações computacionais foram feitas para $q = 0,3$ e $q = 0,7$. Para $q = 0,3$ observamos os saltos indicando a formação de

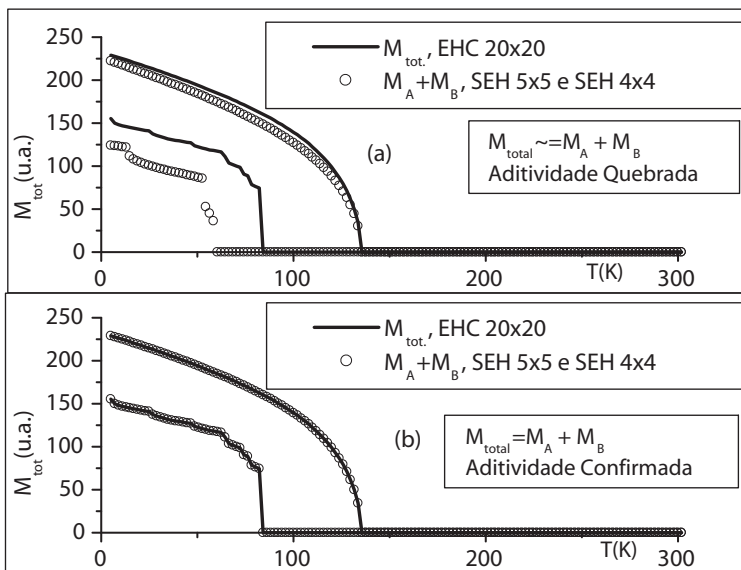


(A)

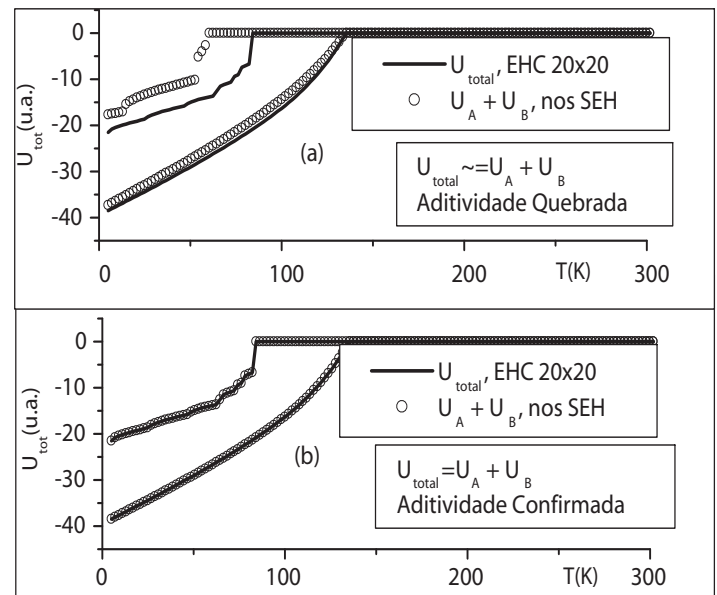


(B)

Figura 4.3: Os painéis (A) e (B) mostram, respectivamente, M_A vs. T e M_B vs. T . (a) Usando a 3ª versão. (b) Usando o método das matrizes \mathcal{E} 's. EHC significa espaço de Hilbert completo e SEH, subespaço de Hilbert. $S_A = 2$ e $S_B = 3/2$, assim como $q=0, 1; 0, 3; 0, 5; 0, 7; 0, 9$ e $1, 0$.



(A)



(B)

Figura 4.4: Os painéis (A) e (B) mostram, respectivamente, M_{tot} vs. T e U_{tot} vs. T . (a) Usando a 3ª versão. (b) Usando o método das matrizes \mathcal{E} 's. Os valores de q são: $0, 3$ e $0, 7$. A aditividade destas duas grandezas termodinâmicas somente é confirmada pelas matrizes \mathcal{E} 's.

clusters ferromagnéticos, de acordo às interpretações de M. S. Reis, segundo artigo de [2]. Por outro lado, analisemos se \mathcal{E}_A e \mathcal{E}_B são as matrizes parciais. As entropias dos subsistemas seriam definidas como:

$$S_A = k \frac{1 - \text{Tr}_A(\mathcal{E}_A)}{q-1} \quad \text{e} \quad S_B = k \frac{1 - \text{Tr}_B(\mathcal{E}_B)}{q-1}. \quad (4.57)$$

Porém, sabemos que:

$$\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A) = \text{Tr}_A \left\{ \text{Tr}_B(\rho^q) \right\} = \text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q) \quad \text{e} \quad \text{Tr}_B(\mathcal{E}_B) = \text{Tr}_B \left\{ \text{Tr}_A(\rho^q) \right\} = \text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q). \quad (4.58)$$

Assim encontramos que as duas expressões são iguais, e podem ser escritas como:

$$S_{A+B} = k \frac{1 - \text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q)}{q-1}, \quad (4.59)$$

ou seja,

$$S_A \equiv S_B \equiv S_{A+B}. \quad (4.60)$$

Assim, as matrizes \mathcal{E} 's são matrizes parciais somente no contexto dos valores médios não-extensivos.

4.1.6 Nota sobre o Uso das Distribuições Escort na Mecânica Estatística Não-Extensiva

Quando as distribuições escort, apresentadas na Seção 3.2, são usadas em sistemas simples não aparecem problemas no cálculo dos valores médios quânticos. Mas quando se estudam sistemas compostos, o panorama muda. Em seguida, elaboramos a passagem formal dos valores médios no EHC para os valores médios nos SEH. Porém, nesta oportunidade, usando as mencionadas distribuições. Para o subsistema B , os cálculos são análogos.

I	II	III	IV	
$\text{Tr}_{(A,B)}\{P\hat{O}_A\} \implies \text{Tr}_A(P_A \mathcal{O}_A) \implies \implies \text{Tr}_A(P_A \mathcal{O}_A)$				(4.61)
$\frac{\text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q \hat{O}_A)}{\text{Tr}_{(A,B)}(\rho^q)} \implies \frac{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A)} \xRightarrow{\rho^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q} \frac{\text{Tr}_B(\rho_B^q) \text{Tr}_A(\rho_A^q \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_B(\rho_B^q) \text{Tr}_A(\rho_A^q)} \implies \frac{\text{Tr}_A(\rho_A^q \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_A(\rho_A^q)},$				

onde as distribuições escort P e P_A foram definidas na seção 3.2. \hat{O}_A é o operador no espaço completo que age no subsistema A , assim como \mathcal{O}_A é o operador no subespaço de Hilbert. O passo **I** representa as médias térmicas quânticas, no espaço de Hilbert completo do sistema físico $A + B$, do observável \hat{O}_A . Na primeira linha, temos a definição da média térmica segundo a formulação das distribuições escort. Na segunda linha, temos a definição da média térmica de acordo à 3^a. versão. As distribuições escort garantem que ambas as fórmulas deste passo são *equivalentes*. Os passos **II**, **III** e **IV** – na definição da 3^a. versão, segunda linha – são iguais aos passos **2**, **3** e **4**, no quadro da Eq. (4.56). Deve se notar que para ir do passo **II** ao passo **III** deve se considerar a independência estatística dos sistemas A e B . Portanto, as duas fórmulas finais do passo **IV** deveriam ser iguais, ou seja:

$P_A = \frac{\rho_A^q}{\text{Tr}_A(\rho_A^q)} \quad e$	(4.62)
$P_B = \frac{\rho_B^q}{\text{Tr}_B(\rho_B^q)}.$	

A Fig. 4.5 mostra que essa fórmula tem que ser melhor entendida. A simulação foi feita

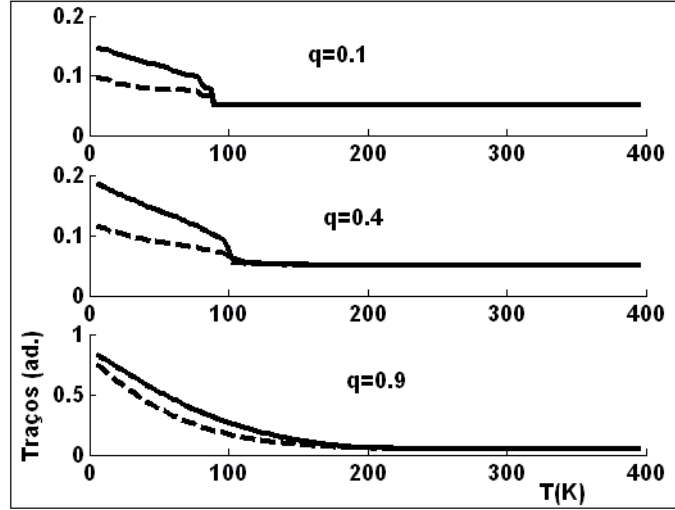


Figura 4.5: Linha sólida: $\text{Tr}[P_A^2]$. Linha Tracejada: $\text{Tr} \left\{ \left[\frac{\rho_A^q}{\text{Tr}(\rho_A^q)} \right]^2 \right\}$. Os elementos matriciais estão elevados ao quadrado. As distribuições escort não se aplicariam a sistemas compostos. Para q próximo de 1, a diferença entre as duas curvas é menor.

para um sistema ferromagnético $A + B$, de spins $S_A = 1/2$ e $S_B = 1/2$. Usou-se o modelo de Heisenberg, na aproximação de campo médio. Finalmente, temos as relações que são uma consequência do método das matrizes \mathcal{E} 's:

$$\begin{aligned}
 P_A &= \frac{\mathcal{E}_A}{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A)} \quad e \\
 P_B &= \frac{\mathcal{E}_B}{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B)}.
 \end{aligned}
 \tag{4.63}$$

As análises apresentadas esclarecem um tema importante na mecânica estatística não-extensiva, visando as aplicações experimentais.

Neste capítulo, analisamos o cálculo dos valores médios quânticos para um sistema de dois spins $1/2$. O procedimento pode ser generalizado para sistemas compostos arbitrários. Evidentemente, o interesse são os spins do Mn^{3+} e do Mn^{4+} , $S_A = 2$ e $S_B = 3/2$, respectivamente. Mostramos um novo método, em conformidade com o traço parcial, o das matrizes \mathcal{E} 's, o qual permite que os cálculos desses parâmetros, tanto no espaço de Hilbert completo como nos subespaços de Hilbert, sejam equivalentes.

Capítulo 5

Um Modelo para a Série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,30 - 0,50$ na Presença de Campos Magnéticos Fracos

Na literatura das manganitas, existe uma ampla diversidade de modelos fenomenológicos, os quais procuram explicar as variadas características exóticas destes compostos. Ainda que, até agora, não exista um modelo que possa englobar todas as propriedades destes materiais, muitas teorias têm surgido. Como exemplo, temos os seguintes modelos, já mostrados no Cap. 2: dupla troca, efeito polarônico, separação de fases num processo percolativo e singularidade de Griffiths. Contudo, vários aspectos das manganitas são um problema em aberto. Neste sentido, a mecânica estatística não-extensiva surge como alternativa para tratá-las. Esta teoria tem-se mostrado uma guia no estudo destes óxidos de manganês.

5.1 Evidências do Magnetismo Não-Extensivo nas Manganitas

Existem alguns ingredientes essenciais que um sistema deve satisfazer para usar a mecânica estatística não-extensiva. Estes requisitos indicativos são: a) Geometria fractal;

b) Memória ou interação de longo alcance; c) Inomogeneidades; e d) Dissipação. Existem evidências que as manganitas possuem estes requisitos. Apenas para citar um exemplo, A. Satou e M. Yamanaka mostraram que as manganitas possuem clusters magnéticos de forma fractal [31], especificamente os ditos pesquisadores encontraram um conjunto de Cantor. Por outro lado, os trabalhos de M. S. Reis fornecem evidências de que as manganitas são objetos não-extensivos [2, 3, 4, 5]. Na Tese de Doutorado do citado autor, usa-se um modelo mecânico quântico – um sistema simples com spin $1/2$ submetido a um campo magnético uniforme – e se obtém funções de Brillouin generalizadas. Assim, M. S. Reis conseguiu mostrar que o comportamento experimental do $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ e do $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.95}Ga_{0.05}O_3$ pode ser entendido por meio da mecânica estatística não-extensiva. No primeiro composto, mostrou que a anomalia apresentada na curva $1/M$ vs. T corresponde a efeitos não-extensivos para $q = 0, 1$ e spin $5/2$. No que diz respeito ao segundo composto, mostrou que a curva M vs. H pode ser explicada qualitativamente com as funções de Brillouin generalizadas $B_{Sat.}^q$, estando o valor de q entre $0, 1 - 0, 3$. Na referida tese também se estuda o $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_3$ através de um modelo clássico com funções de Langevin generalizadas. Como informação adicional, cabe mencionar que, no seu Cap. 4, M. S. Reis mostra resultados experimentais, e modelos teóricos, com respeito à série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0, 20 - 0, 45$, porém, fora do contexto não-extensivo (por exemplo, estudam-se a influência do ordenamento de cargas no efeito magnetocalórico; o efeito túnel em interfaces metal-manganita, como $Au_{0.9}Pd_{0.1}/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, $Al/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ e tinta prata/ $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$).

Finalmente, numa publicação em 2 de março de 2006 [4], M. S. Reis *et al.* determinaram o índice entrópico q , a partir de dados coletados com microscopia de tunelamento, usando como

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	Massa (g)	Temperatura (K)	Campo Externo (T)
$x = 0,35$	0,0046	4 – 300	0 – 5

Tabela 5.1: Dados usados nas medições no magnetômetro SQUID. Aqui T simboliza o tesla, e não a temperatura.

amostra $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. A conclusão deste importante trabalho é que este parâmetro representa o grau de não-homogeneidade magnética. Esse resultado, no contexto das manganitas, é análogo aos resultados de E. G. D. Cohen e C. Beck [12, 96].

5.2 Curvas Experimentais

Realizamos medições com o composto $Pr_{0,65}Ca_{0,35}MnO_3$ num magnetômetro SQUID¹ comercial (modelo MPMS²), disponível no CBPF. A tabela 5.1 mostra os valores de massa, temperatura e campo externo usados na medição. Na obtenção dos dados experimentais, o SQUID, devidamente programado, utilizou o processo de resfriamento sem campo aplicado, ZFC (*Zero Field Cooling*), ou seja, o magnetômetro SQUID, de forma automatizada, resfriou a amostra sem a presença de campo magnético externo. Subseqüentemente, para a obtenção de dados experimentais, o dito magnetômetro, esquentou a amostra, bem como aplicou um campo magnético externo³. O comportamento experimental da mencionada série apresenta anomalias na magnetização. Uma queda não usual se observa a baixas temperaturas *nas concentrações* $x = 0,30 - 0,50$ [5, 97, 98, 99]. Na Fig. 5.1, temos a curva da magnetização vs. temperatura, M vs. T , para o $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,35$; emu é a unidade magnética que utiliza o SQUID,

¹ver a nota de rodapé na p. 6.

²Magnetic Property Measurement System.

³O SQUID aplica e coleta dados da intensidade de campo magnético, h (Oe, oersteds). h é gerado por uma corrente produzida por bobinas supercondutoras. Porém, seguindo o procedimento padrão da literatura [57], utilizamos a indução magnética, ou densidade do fluxo magnético, $B = \mu_0 h$ (T, teslas).

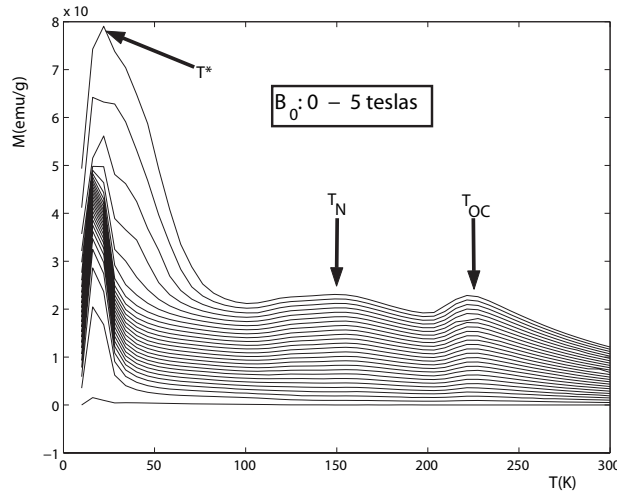


Figura 5.1: Curvas experimentais M vs. T medidas no SQUID para o $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com $x = 0,35$, sob a aplicação de campos magnéticos entre 0 teslas, curva inferior, e 5 teslas, curva superior. Três picos indicam as temperaturas críticas das transições de fases. Ver texto para maiores detalhes, p. 71.

após dividir pela massa temos emu/g. Visto que $\text{emu} \equiv 10^{-3} \text{ JT}^{-1}$ e o magneton de Bohr, $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$, obtemos $\mu_B = 9,274 \times 10^{-21} \text{ emu}$, ou seja, $1 \text{ emu} = 1,0783 \times 10^{20} \mu_B$.

Antes de apresentar o modelo baseado na mecânica estatística não-extensiva, veremos como este tipo de gráfico é analisado na literatura. Por exemplo, V. Hardy *et al.* – que fizeram medições similares para $x = 0,37$ [98]– interpretam que esses compostos apresentam uma transição metamagnética, sob a aplicação de campos magnéticos não muito intensos (ver as referências contidas em [98]). Para a dopagem $x = 0,35$, na presença de campos magnéticos entre 0 – 5 T, existem três picos. O primeiro pico, máximo, está ao redor de $T^* = 22 \text{ K}$. Abaixo desta temperatura temos uma fase metaestável, a qual é ferromagnética metálica. Tal fase foi produto de uma transição de fase de primeira ordem a partir de uma fase inomogênea (clusters ferromagnéticos isolantes embutidos numa matriz antiferromagnética isolante), após

a aplicação do campo magnético externo. Medições com o procedimento de resfriamento com campo, FC (*Field Cooling*), mostram que, neste caso, a queda é muito menos pronunciada (esta diferença com os dois procedimentos usualmente se encontra nos vidros de spin; em curvas de magnetização, bem como de suscetibilidade magnética). Segundo V. Hardy *et al.* este fato sugere a existência de frustração magnética, nesse intervalo de baixas temperaturas. O segundo pico se encontra em $T_N = 149$ K (temperatura de Neel). Abaixo deste valor de temperatura, encontramos um ordenamento de spins, especificamente uma estrutura antiferromagnética (os trabalhos de H. Yoshizawa *et al.* e D. E. Cox *et al.* mostram que este arranjo cooperativo antiferromagnético é um pseudotipo *CE* [100], a fase *CE* já foi descrita na p. 17). O terceiro pico está aproximadamente em $T_{OC} = 221$ K, abaixo desta temperatura, e acima de T_N existe um ordenamento de cargas. Acima de T_{OC} temos a fase isolante paramagnética. ***Quando o campo magnético aplicado é baixo, da ordem de 0,2 – 0,5 T, observamos o desaparecimento da fase antiferromagnética, assim como a eliminação da fase com ordenamento de cargas.***

Do mesmo modo, temos que na Fig. 5.2 se vê a curva da magnetização vs. indução magnética, M vs. B . Observamos que abaixo de $T^* = 22$ K o coeficiente angular inicial é constante, e determinado pelo fator demagnetizante. Acima desta temperatura vemos uma mudança no coeficiente angular. Isto é sinal de uma transição de fase, ou seja, passamos da fase ferromagnética à antiferromagnética. Acima de $T_N = 149$ K passamos ao estado com ordenamento de cargas. E ultrapassando $T_{OC} = 221$ K observamos o estado paramagnético. Da mesma maneira, na Fig. 5.3 se mostra $\Delta S_m^{\Delta B_0}$ vs. T , $\Delta S_m^{\Delta B_0}$ é a variação de entropia magnética, numa variação de campo magnético $\Delta B_0 = 5$ teslas. Observam-se as temperaturas críticas, que, logicamente, confirmam as observações feitas nos gráficos das magnetizações. Para calcular

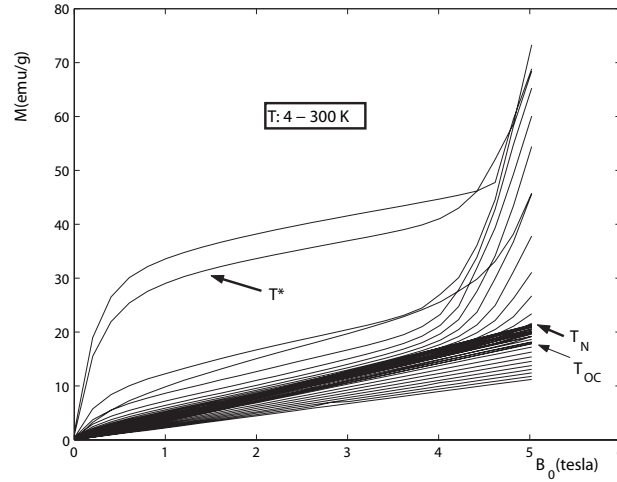


Figura 5.2: Curvas experimentais de M vs. B_0 medidas no magnetômetro SQUID, para o $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,35$. As curvas assinaladas correspondem às temperaturas críticas das transições de fases.

esta entropia magnética usamos a seguinte relação de Maxwell para sistemas magnéticos:

$$\left(\frac{\partial S_m(T, B_0)}{\partial B_0} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, B_0)}{\partial T} \right)_{B_0}, \quad (5.1)$$

onde $S_m(T, B_0)$ é a entropia magnética a temperatura T e campo magnético B_0 . Integrando ambos lados desta equação obtemos:

$$\Delta S_m^{\Delta B_0} = \int_{B_0^i}^{B_0^f} dS_m(T, B_0)_T = \int_{B_0^i}^{B_0^f} \left(\frac{\partial M(T, B_0)}{\partial T} \right)_{B_0} dB_0. \quad (5.2)$$

Sendo a magnetização e campo magnético dados experimentais, obtido no SQUID, integramos numericamente a equação anterior usando o método do Trapézio. O trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [101], estudando o efeito magnetocalórico, fornece detalhes acerca dessa integração numérica.

Por outro lado, L. Ghivelder *et al.* reportaram um comportamento similar à magnetização da série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Este efeito foi observado na manganita $La_{0.225}Ca_{0.375}Pr_{0.40}MnO_3$

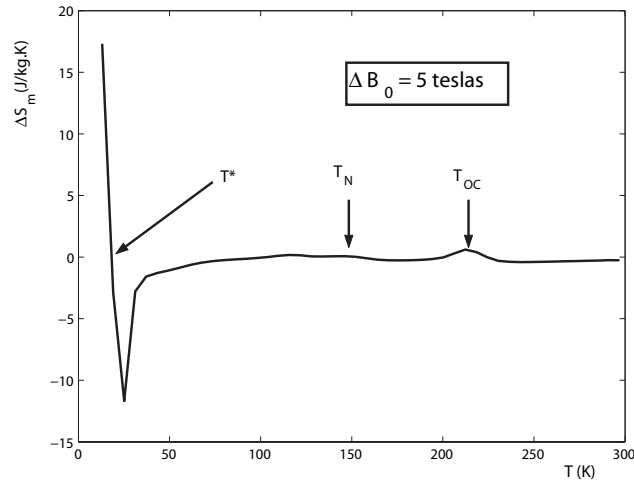


Figura 5.3: Curva da entropia magnética, $\Delta S_m^{\Delta B_0}$ vs. T para o $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,35$. Observam-se as temperaturas críticas. No cálculo da entropia usamos a Eq. (5.2).

[102]. Este grupo identificou as fases magnéticas através da dependência térmica da magnetização; usaram $B_0 = 1$ tesla. T^* é denominado de T_b , a temperatura de bloqueio. O estado magnético abaixo de T_b depende da aplicação do campo magnético, assim como do resfriamento. A relaxação magnética abaixo desta temperatura se reduz consideravelmente. Também a série $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$, com valores de x : 0,15; 0,16 e 0,2, apresenta um comportamento parecido, porém a temperaturas mais altas do que na série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ [103].

Nas *cobaltitas* perovskitas, óxidos de cobalto, M. Itoh *et al.* usando a série $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ [104], com valores de x : 0,2; 0,3 e 0,5, a 20 Oe, observaram um comportamento similar da magnetização, com respeito à série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,35 - 0,50$. Na literatura se manifesta que, além desta semelhança, existem muitas características comuns entre manganitas e cobaltitas, porquanto ambos os óxidos possuem propriedades magnéticas e de transporte muito peculiares. Estas propriedades são determinadas por uma competição entre várias interações

como a dupla troca, a supertroca e o efeito Jahn-Teller (todas elas já mostradas no Cap. 2. O ordenamento de carga, a transição metal-isolante, altos valores de magnetoresistência, assim como o estado vidro de spin, são exemplos de tais propriedades [105].

J. A. De Toro *et al.* pesquisando a liga $Al_{49}Fe_{30}Cu_{21}$ [106], com campos magnéticos de 50 e 500 Oe, também encontraram irreversibilidade das curvas ZFC e FC da magnetização. Isto, como já mencionado, é sinal de um possível comportamento vidro de spin. No entanto, os autores manifestam que esta característica, também, poderia ser explicada no contexto da teoria do superparamagnetismo.

Finalmente, na abordagem a problemas magnéticos, gráficos experimentais standard – por exemplo, suscetibilidade vs. temperatura e resistividade vs. temperatura, assim como diagramas de fases – podem ser encontrados no, já mencionado, Cap. 4 da tese de M. S. Reis [5].

5.3 Distribuições de Quase-Probabilidade Negativas

A relaxação do *cut-off*⁴ de Tsallis dá lugar a “probabilidades negativas”. Assim sendo, mencionaremos alguns precedentes a respeito deste tema. As primeiras distribuições de quase-probabilidade foram propostas, em 1932, por E. Wigner [107]. Essas distribuições surgiram de a impossibilidade de representar os estados quânticos de uma partícula num espaço de fases, sendo isto uma consequência do princípio de incerteza de Heisenberg. Sabe-se que as distribuições de Wigner não satisfazem todas as propriedades de uma distribuição de probabilidade, podendo tomar, inclusive, valores negativos. Em 1948, J. Ville introduziu essa idéia em análise de sinais; atualmente se reconhece sua importância, pois essa distribuição fornece uma

⁴Acerca deste conceito, ver a p. 34.

potente base teórica para a análise em tempo-freqüência, assim como pelo fato de que sua forma de tempo discreto constituir uma ferramenta eminentemente prática para a análise de sinais.

Na literatura científica, funções de quase-probabilidade são amplamente usadas no estudo de sistemas quânticos [108]. Nesse contexto, a principal utilização é na análise das conexões entre as descrições clássica e quântica. Por exemplo, temos o trabalho de M. O. Scully, H. Walther e W. Schleich, no qual analisam a proposta de R. Feymann de introduzir “probabilidades negativas” para estudar a experiência da dupla fenda de Young [109]. Os trabalhos citados são uma amostra de que na literatura científica há antecedentes, acerca do uso de “probabilidades negativas”, as quais podem aparecer ao relaxar o *cut-off* de Tsallis.

5.3.1 Distribuições de Quase-Probabilidade Não-Extensiva

Havendo evidências de que as manganitas satisfazem os requisitos para a utilização da mecânica estatística não-extensiva, apresentar-se-á um modelo fenomenológico, o qual surge da proposta de relaxar o *cut-off* de Tsallis. Este modelo se pode aplicar em curvas de magnetização, na presença de campos magnéticos fracos, por exemplo 0,2 e 0,4 teslas, o qual se verá nas Fig. 5.4 e Fig. 5.5). **O trabalho de I. G. Deac, J. F. Mitchell e P. Schiffer com o $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sob a aplicação de baixíssimos campos magnéticos [99] fornece mais evidências experimentais a respeito** como se verá na Fig. 5.6. Em seguida delineamos a ferramenta matemática a ser usada. A relaxação do *cut-off* de Tsallis dá lugar ao que chamaremos de “distribuições de quase-probabilidade não-extensivas”. Considerando que, na Seção 3.1, p. 34, o *cut-off* de Tsallis se definiu como a condição:

$$[\hat{1} - (1 - q)\beta'H]_+ = \begin{cases} \hat{1} - (1 - q)\beta'H, & \text{se } \hat{1} - (1 - q)\beta'H \geq 0 \\ 0, & \text{se } \hat{1} - (1 - q)\beta'H < 0 \end{cases}, \quad (5.3)$$

vemos que a relaxação desta condição implica que também sejam consideradas as contribuições de $[\hat{1} - (1 - q)\beta'H] < 0$. Assim sendo, definimos a matriz densidade de quase-probabilidade não-extensiva \mathcal{E}^R como uma quantidade *real*:

$$\mathcal{E}^R = \mathbf{Re} \left\{ \frac{[\hat{1} - (1 - q)\beta'_R H]^{\frac{1}{1-q}}}{Z_q^R} \right\}, \quad (5.4)$$

as fórmulas para Z_q^R e β'_R são semelhantes às Eqs. (3.3) e (3.5). Entretanto, agora estes parâmetros podem ter valores complexos. O conceito tradicional de populações se mantém para $q = 1$ (Boltzmann-Gibbs), pois nesse caso não se considera o mencionado *cut-off*.

A seguir, mostramos algumas fórmulas para um sistema composto $A + B + C$, pois, nosso composto de manganitas apresenta 3 constituintes: Mn^{3+} , Mn^{4+} e Pr^{3+} . Portanto, as magnetizações não-extensivas no espaço de Hilbert completo são definidas como:

$$M_A = \frac{\text{Tr}(g_A \mathcal{E}^R J_A^z)}{\text{Tr}(\mathcal{E}^R)} \frac{\mu_B}{m_A}, \quad M_B = \frac{\text{Tr}(g_B \mathcal{E}^R J_B^z)}{\text{Tr}_B(\mathcal{E}^R)} \frac{\mu_B}{m_B} \quad \text{e} \quad M_C = \frac{\text{Tr}(g_C \mathcal{E}^R J_C^z)}{\text{Tr}_C(\mathcal{E}^R)} \frac{\mu_B}{m_C}, \quad (5.5)$$

como é usual: g_A , g_B e g_C são os fatores de Landé; μ_B é o magneton de Bohr; J_A^z , J_B^z e J_C^z são os operadores de spin, no espaço de Hilbert completo. Nos subespaços de Hilbert, as magnetizações não-extensivas se definem como:

$$M_A = \frac{\text{Tr}_A(g_A \mathcal{E}_A^R \mathcal{J}_A^z)}{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A^R)} \frac{\mu_B}{m_A}, \quad M_B = \frac{\text{Tr}_B(g_B \mathcal{E}_B^R \mathcal{J}_B^z)}{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B^R)} \frac{\mu_B}{m_B} \quad \text{e} \quad M_C = \frac{\text{Tr}_C(g_C \mathcal{E}_C^R \mathcal{J}_C^z)}{\text{Tr}_C(\mathcal{E}_C^R)} \frac{\mu_B}{m_C}, \quad (5.6)$$

onde \mathcal{J}_A^z , \mathcal{J}_B^z e \mathcal{J}_C^z são os operadores de spin, nos respectivos subespaços de Hilbert. Estes operadores estão relacionados aos operadores no espaço completo através de:

$$J_A^z = \mathcal{J}_A^z \otimes \hat{1}_B \otimes \hat{1}_C \quad J_B^z = \hat{1}_A \otimes \mathcal{J}_B^z \otimes \hat{1}_C \quad \text{e} \quad J_C^z = \hat{1}_A \otimes \hat{1}_B \otimes \mathcal{J}_C^z, \quad (5.7)$$

onde $\hat{1}_A$, $\hat{1}_B$ e $\hat{1}_C$ são os operadores identidade nos respectivos subespaços de Hilbert; na Eq.

(5.6), \mathcal{E}_A^R , \mathcal{E}_B^R e \mathcal{E}_C^R são as matrizes parciais de quase-probabilidade não-extensivas:

$$\mathcal{E}_A^R = \text{Tr}_{(B,C)}(\mathcal{E}^R), \quad \mathcal{E}_B^R = \text{Tr}_{(A,C)}(\mathcal{E}^R) \quad \text{e} \quad \mathcal{E}_C^R = \text{Tr}_{(A,B)}(\mathcal{E}^R). \quad (5.8)$$

As energias internas não-extensivas são definidas de maneira análoga, no espaço de Hilbert completo, como:

$$U_A = \frac{\text{Tr}(\mathcal{E}^R H_A)}{\text{Tr}(\mathcal{E}^R)}, \quad U_B = \frac{\text{Tr}(\mathcal{E}^R H_B)}{\text{Tr}(\mathcal{E}^R)} \quad \text{e} \quad U_C = \frac{\text{Tr}(\mathcal{E}^R H_C)}{\text{Tr}(\mathcal{E}^R)}, \quad (5.9)$$

onde H_A , H_B e H_C são os operadores hamiltonianos de cada subsistema agindo no espaço de Hilbert completo. Nos subespaços de Hilbert, as energias internas se definem como:

$$U_A = \frac{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A^R \mathcal{H}_A)}{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A^R)}, \quad U_B = \frac{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B^R \mathcal{H}_B)}{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B^R)} \quad \text{e} \quad U_C = \frac{\text{Tr}_C(\mathcal{E}_C^R \mathcal{H}_C)}{\text{Tr}_C(\mathcal{E}_C^R)}, \quad (5.10)$$

onde \mathcal{H}_A , \mathcal{H}_B e \mathcal{H}_C são os operadores hamiltonianos agindo em cada subespaço de Hilbert.

Estes operadores se relacionam aos operadores no espaço de Hilbert completo, através de:

$$H_A = \mathcal{H}_A \otimes \hat{1}_B \otimes \hat{1}_C, \quad H_B = \hat{1}_A \otimes \mathcal{H}_B \otimes \hat{1}_C \quad \text{e} \quad H_C = \hat{1}_A \otimes \hat{1}_B \otimes \mathcal{H}_C, \quad (5.11)$$

O marco teórico delineado, junto com o modelo de campo médio, pode ser aplicado numa abordagem às manganitas, visto que os resultados obtidos por M. S. Reis *et al.* são uma evidência de a teoria ser útil na compreensão dos óxidos de manganês [2, 3, 4, 5]. No nosso modelo, consideraremos o modelo de Oguchi na aproximação de campo médio, assim como a contribuição do campo cristalino, devido ao praseodímio. O modelo de Oguchi considera dois spins interagindo exatamente, e a interação destes dois spins com um campo médio; o modelo de Heisenberg na aproximação de campo médio que usamos no Cap. 4 considera cada spin independente, interagindo com um campo efetivo. A respeito do campo cristalino, este ente físico,

originado por interações eletrostáticas num cristal, causa o levantamento da degenerescência dos orbitais t_{2g} e e_g , nos íons $3d$. Isto foi mostrado, ilustrativamente, na Fig. 2.3, Cap. 2. Assim sendo, como uma guia no estudo da manganita $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, usaremos um campo cristalino de simetria cúbica, modelos mais sofisticados podem considerar um desdobramento de campo cristalino de simetria tetragonal. Para a magnetização, consideraremos a contribuição do mangânês magnético, o qual apresenta duas valências: Mn^{3+} com concentração x , e Mn^{4+} com concentração $1 - x$, mais a contribuição do Pr^{3+} . Assim sendo, temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H_{\text{mag}} = H_{\text{Ogu.}} + H_{cc}, \quad (5.12)$$

onde $H_{\text{Ogu.}}$ é o termo de Oguchi [110]:

$$H_{\text{Ogu.}} = -2J\vec{S}_{Mn^{3+}} \cdot \vec{S}_{Mn^{4+}} - g\mu_B \left(S_{Mn^{3+}}^z + S_{Mn^{4+}}^z \right) \left(B_{Mn^{3+}} + B_{Mn^{4+}} \right), \quad (5.13)$$

sendo $B_{Mn^{3+}}$ o campo que age sobre o íon de Mn^{3+} :

$$B_{Mn^{3+}} = B_0 + \lambda_{Mn^{3+}Mn^{3+}} + \lambda_{Mn^{3+}-Mn^{4+}}M_{Mn^{4+}}, \quad (5.14)$$

de igual maneira para o Mn^{4+} :

$$B_{Mn^{4+}} = B_0 + \lambda_{Mn^{4+}Mn^{4+}} + \lambda_{Mn^{3+}-Mn^{4+}}M_{Mn^{3+}}, \quad (5.15)$$

onde $\lambda_{Mn^{3+}}$ e $\lambda_{Mn^{4+}}$ representam os acoplamentos intra-redes, ou seja, interação no interior de cada subrede de Mn ; $\lambda_{Mn^{3+}-Mn^{4+}}$ simboliza o acoplamento inter-redes, ou seja, interação entre as respectivas subredes de Mn^{3+} e Mn^{4+} ($\lambda_{Mn^{3+}-Mn^{4+}} > 0$ significa um acoplamento ferromagnético e $\lambda_{Mn^{3+}-Mn^{4+}} < 0$, um acoplamento antiferromagnético). H_{cc} é a contribuição do campo cristalino com simetria cúbica do íon Pr^{3+} . A forma de H_{cc} depende da escolha dos

eixos. Se consideramos que o eixo z coincide com a direção cristalina (100) (índices de Miller) temos [111]:

$$H_{cc} = W \left\{ \left(\frac{X}{F_4} \right) (O_4^o + 5O_4^4) + \left(\frac{1-|X|}{F_6} \right) (O_6^o + 21O_6^4) \right\}, \quad (5.16)$$

onde O_4^0 , O_4^4 , O_6^0 e O_6^4 são os operadores de Stevens para uma simetria cúbica [112], e são mostrados na tabela 5.3. Os ditos operadores se utilizam para quantificar o efeito do campo cristalino sobre a magnetização, pois como consequência do campo cristalino surge o *quenching*, ou seja, atenuação do momento angular, e da magnetização. W , X , F_4 e F_6 são parâmetros que têm as seguinte relações:

$$B_4^o F_4 = WX \quad \text{e} \quad B_6^o F_6 = W(1 - |X|) \quad (5.17)$$

ou

$$\frac{X}{1 - |X|} = \frac{F_4 B_4^o}{F_6 B_6^o}, \quad (5.18)$$

com $-1 < X < 1$, B_4^o e B_6^o são parâmetros que aparecem numa notação alternativa para a Eq. (5.16):

$$H_{cc} = B_4^o (O_4^o + 5O_4^4) + B_6^o (O_6^o + 21O_6^4), \quad (5.19)$$

porém, os cálculos dos fatores B_4^o e B_6^o envolvem um alto grau de imprecisão – pois estes parâmetros contêm termos com $\langle r^n \rangle$, raio iônico de n -ésima ordem, assim como fatores de blindagem eletrônica– se utilizando na literatura a relação (5.18), visto que a razão de B_4^o e B_6^o não tem igual dificuldade [111]. Os cálculos realizados por K. R. Lea, M. J. M. Leask e W. P. Wolf constituem uma ótima referência para os valores destes parâmetros [113]. Para o número

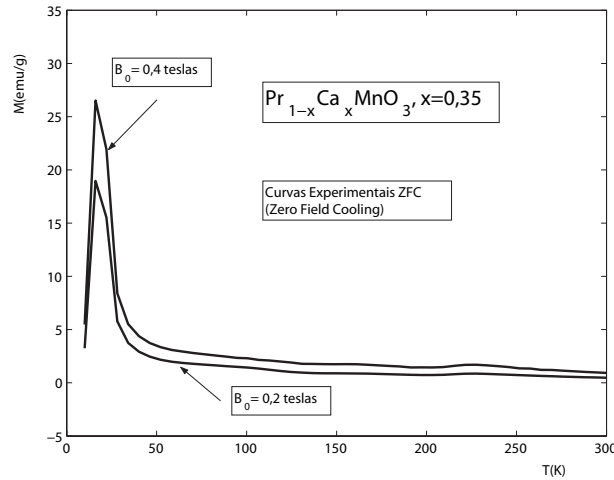


Figura 5.4: Curvas experimentais de M vs. T , para o $Pr_{0,65}Ca_{0,35}MnO_3$, na presença de campos magnéticos fracos. Observamos o desaparecimento da fase antiferromagnética e da fase com ordenamento de cargas, as quais são evidentes com campos magnéticos superiores a 0,2 e 0,4 teslas, como foi mostrado na Fig. 5.1.

quântico de momento angular total $J = 4$, do Pr^{3+} , a dita referência indica $F_4 = 60$ e $F_6 = 1260$.

Então, tendo o Pr^{3+} o dito número quântico $J = 4$ (de orbital $L = 5$ e de spin $S = 1$), o sistema composto de Mn^{3+} , Mn^{4+} e Pr^{3+} deve ser representado num espaço de Hilbert completo de dimensão 180×180 , como se mostra na tabela 5.2: Para simplificar os cálculos, as simulações foram feitas com um hipotético $J_{Pr^{3+}} = 3/2$, dando um espaço de Hilbert completo 80×80 . O ob-

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$		
Mn^{3+}	Mn^{4+}	Pr^{3+}
$S = 2$	$S = 3/2$	$J = 4$
$2S + 1 = 5$	$2S + 1 = 4$	$2J + 1 = 9$
SEH: 5×5	SEH: 4×4	SEH: 9×9
EHC: 180×180		

Tabela 5.2: Spins do $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com $x = 0,35$. O Mn apresenta valência mista. SEH significa subespaço de Hilbert e EHC, espaço de Hilbert completo.

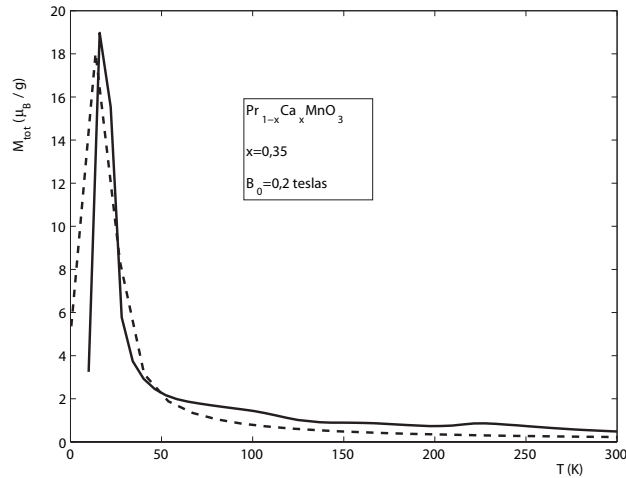


Figura 5.5: Linha sólida: curva experimental para $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x=0,35$. Linha tracejada: simulação computacional usando as matrizes \mathcal{E} 's, apresentadas no Cap. 4 e considerando a relaxação do *cut-off* de Tsallis, ou seja, as matrizes \mathcal{E}^R 's. O valor de q é 0,55.

jetivo do modelo apresentado é mostrar como a relaxação do *cut-off* de Tsallis dá origem a uma queda da magnetização a baixas temperaturas. Então, a Fig. 5.4 mostra curvas experimentais da magnetização na presença de campos magnéticos fracos, ou seja, $B_0 = 0,4$ e $0,2$ teslas. Nota-se o desaparecimento dos picos que assinalam a fase antiferromagnética, assim como a fase com ordenamento de cargas, este comportamento só se manifesta com fracos campos magnéticos aplicados. A Fig. 5.5 mostra a comparação experimental e computacional usando o modelo das matrizes densidade de quase-probabilidade não-extensiva \mathcal{E}^R 's. Cada curva tem valores de campo magnético $B_0 = 0,4; 0,2$ e 0 teslas respectivamente. Adicionalmente, mostraremos que este modelo também pode ser aplicado nas curvas experimentais obtida por I. G. Deac, J. F. Mitchell e P. Schiffer com o $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$. Na Fig. 5.6 temos uma curva experimental de M vs. T , sob a aplicação de $0,07$ teslas reproduzida de [99]. Na Fig. 5.7 temos o gráfico de M vs. T para igual modelo teórico da Fig. 5.5. Esse gráfico nos sugere, mais uma vez,

$X \equiv J(J+1) \text{ e } J_{\pm} \equiv J_x \pm iJ_y$
$O_4^0 = 35J_z^4 - (30X - 25)J_z^2 + 3X^2 - 6X$
$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$
$O_6^0 = 231J_z^6 - (315X - 735)J_z^4 + (105X^2 - 525X + 294)J_z^2 - 5X^3 + 40X^2 - 60X$
$O_6^4 = \frac{1}{4}(11J_z^2 - (X + 38))(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - (X + 38))$

Tabela 5.3: Operadores de Stevens para uma Simetria Cúbica. J é o número quântico de momento angular total, J_x , J_y e J_z são as componentes do operador momento angular total, J_{\pm} são os operadores de criação (+) e aniquilação (-), respectivamente.

que a relaxação do *cut-off* dá origem à queda da magnetização a baixas temperaturas, para o $Pr_{0,70}Ca_{0,30}MnO_3$. O modelo das matrizes \mathcal{E}^R 's sugere que a mecânica estatística não-extensiva pode nortear o estudo das manganitas (isto é de vital importância pois existe um consenso na comunidade científica de que entender as manganitas permitirá uma melhor compreensão das perovskitas supercondutoras de alta T_C , temperatura de transição do ferromagnetismo ao paramagnetismo).

Este capítulo mostrou um modelo fenomenológico que explica a anomalia da magnetização na série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ com $x = 0,30 - 0,50$ na presença de baixos campos magnéticos aplicados, através de quase-probabilidades não-extensivas. São as probabilidades adicionais obtidas a partir da relaxação do *cut-off* de Tsallis, que formam a fase metaestável irreversível ferromagnética, após a aplicação de um campo magnético externo. A concordância qualitativa entre a simulação computacional e a curva experimental sugere, além dos muitos indícios que existem na literatura científica, de que as manganitas apresentariam não-extensividade magnética.

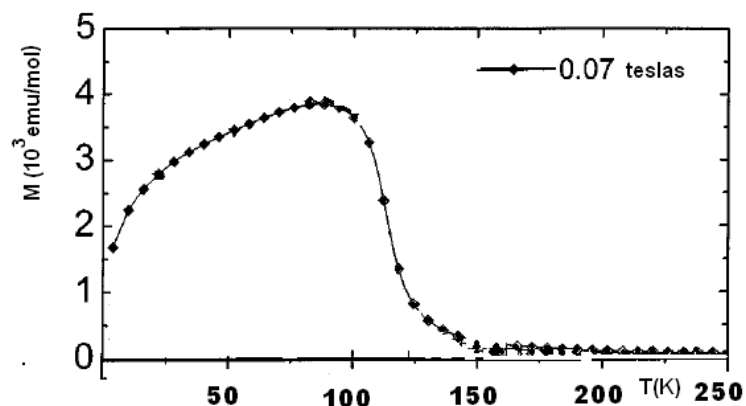


Figura 5.6: Curva experimental medida por I. G. Deac, J. F. Mitchell e P. Schiffer [99]. M vs. T para o $Pr_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$, usando ZFC.

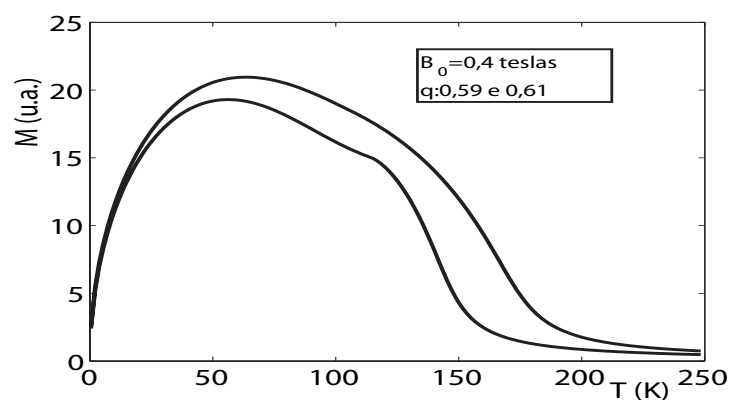


Figura 5.7: Simulação de M vs. T para valores de q igual a 0,59 e 0,61. Nota-se semelhança com o $Pr_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$, da Fig. 5.6.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Nesta tese se estudaram os óxidos de manganês, mais conhecidos como manganitas, da série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com $x = 0,30 - 0,50$. O uso da mecânica estatística não-extensiva se mostra adequado para uma descrição qualitativa destes materiais. Após a pesquisa destes compostos, apresentamos duas contribuições para o estudo destes compostos. Em primeiro lugar, encontramos um novo método para calcular os valores médios quânticos de sistemas compostos. E, por outro lado, fornecemos um procedimento fenomenológico que explica de maneira qualitativa o comportamento experimental da magnetização na série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com as ditas concentrações acima mencionadas.

Os cálculos dos valores médios quânticos, para um sistema composto $A + B$, nos subespaços de Hilbert, com o método das matrizes \mathcal{E} 's, concordam com os cálculos no espaço de Hilbert completo do dito sistema físico. Este método é diferente ao procedimento que seria natural na mecânica estatística não-extensiva. A análise da passagem formal, um cálculo analítico no caso geral, e análise matemática, dois cálculos analíticos em casos específicos, mostram que as matrizes \mathcal{E} 's são, de fato, objetos físicos importantes para encontrar as médias quânticas quando se estudam sistemas compostos. Como consequência das matrizes \mathcal{E} 's, temos que as distribuições

escort só podem ser usadas no espaço de Hilbert completo, mas não nos subespaços de Hilbert.

A respeito do modelo fenomenológico, esta tese mostrou – através da relaxação do *cut-off* de Tsallis, e o conseqüente surgimento das distribuições de quase-probabilidade não-extensiva – que a mecânica estatística não-extensiva é uma guia para o estudo dos óxidos de manganês. Neste sentido, esta tese reforça as evidências que assinalam um comportamento não-extensivo nas manganitas [2, 3, 4]. O dito modelo fenomenológico, usado para estudar a série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, com $x = 0,30 - 0,50$ (e outros compostos, Cap. 5, p. 73), tem boa concordância experimental.

A respeito das perspectivas dos temas abordados neste trabalho, podemos dizer que a enorme quantidade de trabalhos científicos, referentes à mecânica estatística não-extensiva, sugere que esta teoria possa ser útil no controle e explicação de alguns fenômenos anômalos. Futuros trabalhos podem considerar um desdobramento de campo cristalino de simetria tetragonal, assim como outras contribuições adicionais. O modelo de Oguchi pode ser substituído por teorias como a aproximação de acoplamento constante ou a aproximação de campo médio Bethe-Peierls-Weiss. O uso do modelo de Potts, que generaliza o modelo Ising, também seria uma interessante extensão deste trabalho. Espera-se que esses modelos mais sofisticados, junto com a mecânica estatística não-extensiva, consigam explicar, por exemplo, as fases antiferromagnética e com ordenamento de cargas da série de manganitas estudada nesta tese. Finalmente, os óxidos de manganês – possivelmente formando parte de heteroestruturas artificiais – desempenharão um papel fundamental na atual mudança tecnológica, ou seja, a nanotecnologia. Além do grande interesse dos pesquisadores, existe um forte apoio econômico das agências financiadoras de pesquisa [114].

Apêndice A

Magneto-resistência e Pirocloros

Neste apêndice, com fins ilustrativos, se expõem algumas das características do fenômeno de magneto-resistência. Igualmente se mostra a estrutura cristalina tipo pirocloro que apresentam algumas manganitas.

A.1 Magneto-resistência Normal

A magneto-resistência *normal* – termo usado por J. López *et al.* [115] – consiste na mudança nos valores da resistência elétrica de um material, ao se aplicar um campo magnético externo. O exemplo mais elementar de magneto-resistência é a magneto-resistência transversal associada ao efeito Hall clássico, descoberto pelo próprio E. Hall, em 1879. As aplicações simultâneas num condutor de um campo elétrico (a través de uma corrente I) na direção x , e um campo magnético na direção z provocam o surgimento de um outro campo elétrico na direção y . Isto se deve à força de Lorentz, a qual age sobre os elétrons que se movimentam ao longo do eixo x . Este novo campo elétrico da origem à voltagem Hall. A respeito deste efeito, a Fig. A.1 é ilustrativa. A medição desse parâmetro permite realizar, por exemplo, o mapeamento da superfície de Fermi. A realização da experiência é feita a temperatura ambiente, e aplicação de

campo magnéticos menores de 1 T.

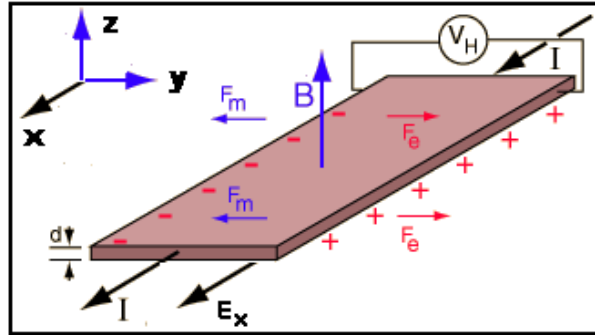


Figura A.1: Arranjo experimental para o efeito Hall clássico. O voltímetro V_H detecta a voltagem Hall.

Por outro lado, em 1980, Klaus von Klitzing – ao estudar materiais que possuem elétrons altamente móveis ao longo de uma superfície, e usando baixíssimas temperaturas, mais campos magnéticos potentíssimos (~ 30 T) – descobriu o efeito Hall quântico, no qual a resistência Hall não varia de forma linear, senão *em saltos*, segundo o campo magnético aplicado. Os valores de resistência não dependem do material, mas sim de constantes físicas fundamentais divididas por um inteiro. O material torna-se uma espécie de supercondutor. Assim surgiu um novo padrão de resistência internacional: 1 klitzing, definida como a frequência Hall no quarto salto ($h/4e^2$).

Por outro lado, também, existe o efeito Hall anômalo encontrado em materiais magnéticos. A voltagem é proporcional à magnetização. Esta técnica é útil, por exemplo, na medição da histerese magnética. Enfim, foi anunciada em março de 2005 a descoberta do efeito spin-Hall [116]. Entretanto, esse fenômeno não pode ser considerado magnetoresistência, pois não produz o aparecimento de uma voltagem transversal, e tampouco precisa de campos magnéticos externos.

A.2 Magnetoresistência Gigante

Em 1988, Mário Baibich *et al.* descobriram o efeito de magnetoresistência gigante, MRG. O trabalho foi publicado no periódico *Physical Review Letters* [117]. Usaram as super-redes (001)Fe/(001)Cr preparadas com epitaxia por feixe molecular. A magnetoresistência que mediram era diminuída por um fator 2. O trabalho do grupo de G. Binash foi o primeiro a confirmar a importante descoberta [118]. Coincidentemente, os dois grupos usaram camadas de Fe e Cr. Didaticamente, podemos dizer que se empregaram estruturas formadas por sanduíches de Fe recheados de uma camada de três átomos de Cr. Foram aplicados diferentes campos magnéticos, e medidos os valores de resistência elétrica. Quando as camadas de fora do sanduíche estiverem com alinhamento magnético contrário um ao outro, a estrutura tem alta resistência elétrica. Caso o alinhamento seja paralelo, a resistência será menor, aproximadamente a metade da configuração anterior. A Fig. A.2 exhibe as camadas de Fe e Cr.

O experimento de MRG é análogo ao experimento de polarização, pois a primeira camada magnética permite o fácil passo de elétrons em estado de spin *somente se* a segunda camada magnética estiver alinhada. Assim, esse canal de spins atravessa facilmente a estrutura e a resistência é baixa. Porém, se a segunda camada magnética não estiver alinhada, o canal de spin não atravessará a estrutura, e a resistência será alta.

Por outro lado, além da MRG detectada em multicamadas, existe a chamada MRG granular, a qual se apresenta em sólidos granulares¹ Geralmente, a MRG se observa em matrizes de Cu contendo grãos de Co (sabe-se que os ditos elementos são imiscíveis, é dizer não po-

¹Sistemas artificiais nos quais os grãos são constituídos por elementos magnéticos (Fe, Ni ou Co), e estão embutidos numa matriz metálica não magnética (Cu, Ag ou Au).

dem formar ligas metálicas. No entanto os sólidos granulares não atingem os valores de forte mudança que experimentam as multicamadas que apresentam a MRG. A Tese de Doutorado de Júlio Criginski Cezar fornece maiores detalhes em torno deste assunto [119].

A magnetoresistência gigante começou a ser aplicada em 1994, na indústria automobilística como sensor para sistemas de freios. Hoje em dia, a MRG se utiliza na maioria dos cabeçotes de leitura nos discos rígidos dos computadores. A spintrônica, ou eletrônica de spin, tem se desenvolvido a partir da descoberta da MRG. As válvulas de spin são estruturas em que uma camada se movimenta num campo, enquanto outra não. Existem vários esquemas de válvulas de spin, baseados principalmente no fenômeno de *exchange bias* (o qual consiste num deslocamento do ciclo de histerese que acontece na *interface* entre filmes ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Isto se deveria à interação de troca na dita interface). O interesse em filmes que apresentam este fenômeno é que o deslocamento pode ser interessante para controlar a magnetização em instrumentos tecnológicos.

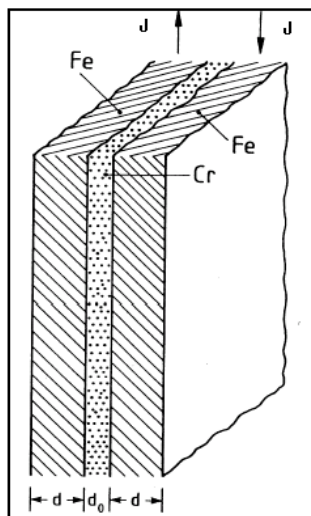


Figura A.2: Esquema usual para mostrar a MRG: o chamado *sanduíche* de *Fe* recheado de *Cr*.

A.3 Magnetoresistência Colossal

Como já mencionado no Cap.2, a MRC representa uma característica importante das manganitas perovskitas, a qual impulsionou as pesquisas destes materiais, após a descoberta experimental, em 1993, por S. Jin *et al.* em filmes finos. Na situação atual das pesquisas, parece que estes óxidos apresentam a MRC na vizinhança de uma transição metal-isolante. Em tal vizinhança, os elétrons de condução são espalhados por flutuações magnéticas. A aplicação de um campo magnético externo elimina as flutuações. Isto provoca a redução do espalhamento e, portanto, a redução da resistividade elétrica. A Fig. A.3 exibe um esquema em torno deste assunto (nota-se que, em altas temperaturas, a resistividade diminui, sendo este um comportamento característico dos semicondutores). No entanto, segundo C. N. R. Rao [59], o conjunto

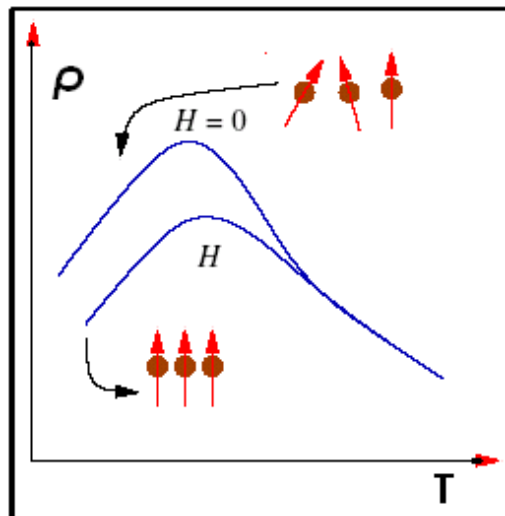


Figura A.3: Esquema da MRC. Na ausência de um campo magnético temos as flutuações de spin. A aplicação de um campo externo cancela tais flutuações, em consequência temos a diminuição da resistividade elétrica.

de propriedades que traz consigo o ordenamento de cargas nas manganitas tem desviado a atenção dos pesquisadores do fenômeno de MRC.

A.4 Manganitas Pirocloros

As manganitas mais estudadas, na atualidade, são as manganitas que apresentam a estrutura perovskita. Entretanto, existem outras estruturas cristalinas para as manganitas. Um exemplo muito conhecido são as manganitas de fórmula geral $X_2Mn_2O_7$ ($X = Tl, In, Y$). Elas têm uma estrutura cristalina do tipo pirocloro (com grupo espacial $O_h^7, Fd\bar{3}m$). Ver a Fig. A.4, tomada de [120]. Este tipo de arranjo consiste de duas subredes. A subrede $MnO(1)_{6/2}$ – Existem dois tipos de oxigênios cristalograficamente diferentes [121]. O símbolo $O(1)$ indica o oxigênio na subrede (1), *idem* para $O(2)$. – forma octaedros de oxigênio, com o manganês no centro, igual como nas perovskitas, conectados entre si sob a forma de anéis. A subrede de $X_2O(2)$ passa entre os anéis formados pela subrede de $MnO(1)_{6/2}$. A simetria global é cúbica. O parâmetro de rede aproximadamente é 10 Å.

A manganita $Tl_2Mn_2O_7$ é importante, pois apresenta MRC em torno da temperatura de transição $FM-PM$, $T_C \sim 120$ K. Ver o trabalho de Y. Shimakawa *et al.* [122]. E por fim, uma característica muito conhecida na literatura: muitas manganitas pirocloros apresentam alta frustração magnética geométrica.

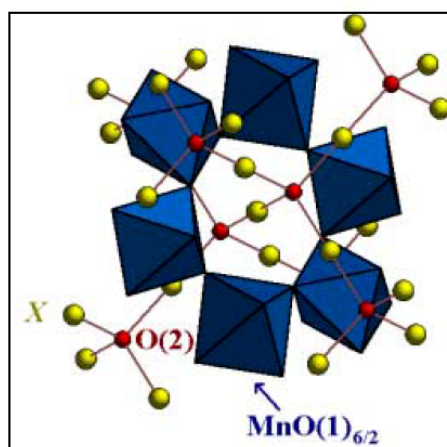


Figura A.4: Manganita do tipo pirocloro. Nota-se o anel de octaedros da subrede $MnO(1)_{6/2}$ atravessando a subrede $X_2O(2)$

Apêndice B

Algumas Entropias Usuais na Literatura Científica

Hoje em dia é consenso na comunidade científica que existem vários problemas anômalos, nos quais a estatística de Boltzmann-Gibbs não consegue explicar [10]. Neste capítulo, mostra-se uma evolução histórica de algumas idéias que levaram à construção de conceitos importantes na estatística, por exemplo, o de entropia. Importantes referências, nesse sentido, são os trabalhos de A. Ishihara [123] e D. Flamm [125]. Se mostram, também, várias entropias que têm tido sucesso nas respectivas áreas nas quais são aplicadas. Então, a seguir temos, cronologicamente, várias idéias que são de relevância na estatística:

- Em 1763, dá-se a conhecer o trabalho de Tomas Bayes, um caso especial do agora chamado teorema de Bayes, que inicia a teoria de probabilidade bayesiana, usualmente conhecida como probabilidade *a posteriori*.
- Em 1738, Daniel Bernoulli apresentou uma derivação das Leis dos gases a partir de um modelo de bolas de sinuca. Considerou que o gás estava formado por um grande número de pequenas partículas, se movimentando rapidamente.

- Em 1814, Pierre Simon Laplace publica “*Essai philosophique sur les probabilités*”, livro importante que deu a conhecer o cálculo de probabilidades. A probabilidade *a priori* se conhece como probabilidade de Laplace.
- Em 1860, James Clerk Maxwell publicou o importante artigo *Illustration of the Dynamical Theory of Gases*, na revista *The Philosophical Magazine*. A inovação, que introduziu Maxwell, foi considerar um movimento aleatório para as moléculas de um gás. Antes desse trabalho o usual era considerar velocidades uniformes para as moléculas de um gás.
- Em 1865, R. Clausius deu a conhecer a entropia termodinâmica.
- Em 1876, Josiah Willard Gibbs publicou um importante artigo [124], o qual o levou a ser considerado um dos fundadores da termodinâmica. Também é conhecido como o pai da físico-química, e pioneiro do princípio de máxima entropia.
- Em 1877, Ludwig Boltzmann apresentou uma expressão probabilística para a entropia.
- Entre 1901-1903, independentemente de L. Boltzmann e J. W. Gibbs, Albert Einstein formulou uma mecânica estatística clássica, obtendo os mesmos resultados dos mencionados autores. Suas idéias de obter a mecânica estatística a partir da dinâmica, e algumas discordâncias com a estatística de Boltzmann, têm inspirado cientistas, ao longo de décadas até hoje [12], na busca de uma mecânica estatística generalizada, na qual a estatística Boltzmann-Gibbs seja um caso particular.
- Em 1902, Josiah W. Willard Gibbs revisou as relações entre as leis da termodinâmica e a teoria estatística de movimento molecular.

- Em 1920, Wilhem Lenz propôs o chamado modelo de Ising. Em 1925, Ernst Ising discutiu os pormenores do modelo para uma cadeia linear. E em 1942, Lars Onsanger apresentou a solução exata para o modelo de Ising bidimensional. Ler o excelente artigo de revisão histórico de S. G. Brush [126].
- Em 1925, Ronald Aylmer Fisher criou uma medida de informação alternativa, dentro da teoria de inferência estatística, para medir incerteza sobre um espaço ordenado.
- Em 1937, Paul Lévy introduziu as distribuições de Lévy [129], as quais são comuns na natureza. Alguns especialistas consideram que os probabilistas clássicos conheciam, há mais de 60 anos, a distribuição da mecânica estatística não-extensiva, na forma de distribuições infinitamente divisíveis, ou seja, distribuições de Lévy.
- Em 1946, Nikolai Nikolaevich Bogolyubov apresenta *Problems of Dynamical Theory in Statistical Physics*, onde generaliza a equação de Boltzmann, através da equação de Liouville, invariante de tempo reverso. Este trabalho teria esclarecido a estrutura interna da mecânica estatística.
- Em 1948, Claude Elwood Shannon criou a entropia informacional, a qual passou a ser considerada como uma medida da informação contida numa mensagem.
- Em 1951, Solomon Kullback e Richard Leibler deram a conhecer a entropia Kullback-Leibler.
- Em 1957, Edwin Thompson Jaynes publicou seus primeiros artigos na teoria da informação [131]. A importância deles vem do fato que Jaynes *reformulou a mecânica estatística*

em função de distribuições de probabilidade, as quais são derivadas da utilização do *Princípio de Máxima Entropia*. Isto simplificou a matemática usada, e permitiu extensões fundamentais da teoria.

- Em 1957, Aleksandr Yakovlevich Khinchin propôs 4 axiomas que toda entropia deveria satisfazer [132].
- Em 1958, Andrei Nikolaevich Kolmogorov formulou o trabalho original, e em 1959 Yakov G. Sinai melhorou o que seria conhecido como a entropia Kolmogorov - Sinai.
- Em 1960, Herbert B. Callen publicou seu famoso livro [133], acerca de um ponto de partida na base de *postulados* para a construção da termodinâmica.
- Em 1961, Alfred Rényi - na palestra “*On measures of entropy and information*” [134] - apresentou a sua entropia, hoje em dia amplamente usada pela comunidade matemática.
- Em 1967, Leo P. Kadanoff dá a conhecer as idéias básicas da teoria de escala. A dita teoria fornece a base conceitual do Grupo de Renormalização, ferramenta muito útil para descrever os fenômenos críticos. O Grupo de Renormalização tem por objeto a análise de uma transformação de escala, a qual se obtém pela eliminação de graus de liberdade do sistema. Ver o artigo de revisão, em 2005, de U. Schollwöck [135].
- Em 1974, Kenneth Wilson, com a sua solução ao problema de Kondo, consolidou as idéias de Grupo de Renormalização.
- Em 1988, Constantino Tsallis propôs a mecânica estatística não-extensiva [77], como possível generalização à estatística de Boltzmann-Gibbs. Mas, com o decorrer dos anos,

essa versão foi modificada, surgindo a 2^a. e 3^a. versões [11].

- Em 1992, Steven R. White e R. M. Noack desenvolveram o algoritmo do Grupo de Renormalização da Matriz Densidade, o qual permite calcular as propriedades físicas de sistemas quânticos com um espaço de Hilbert dimensionalmente grande. Considera-se como o mais potente método numérico para a abordagem de sistemas de muitos corpos.
- Em 2003, Christian Beck e E. G. D. Cohen lançaram a teoria super estatística [12]. Neste modelo se mostra que a estatística de Tsallis é recuperada a partir da distribuição χ^2 .

B.1 Entropias Aplicadas com Sucesso em Diferentes Áreas da Ciência

Na atualidade, o termo entropia tem diferentes significados e aplicações em várias disciplinas científicas como: Termodinâmica, Mecânica Estatística, Teoria da Informação, Robótica, Matemática Pura (Fractais) etc. A seguir se mostra um resumo de algumas importantes entropias (a entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis será apresentada na próxima seção).

B.1.1 Entropia Termodinâmica

O termo entropia foi introduzido em 1865, pela primeira vez, por R. Clausius, quem definiu a variação da entropia de um sistema termodinâmico (durante um processo reversível no qual uma quantidade de calor, ΔQ , é aplicada a temperatura absoluta) como:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}. \quad (\text{B.1})$$

R. Clausius deu este nome de entropia a causa de sua origem grega “transformação”. Contudo, a contribuição de R. Clausius foi empírica. O teorema de inacessibilidade de C. Caratheodory

é o que justifica, a rigor, a existência da entropia na termodinâmica [136].

B.1.2 Entropia Boltzmann-Gibbs

Em 1877, L. Boltzmann publicou o paper *On the relation between the second law of the mechanical theory of heat and the probability calculus with respect to the theorems on thermal equilibrium*. Neste artigo, L. Boltzmann apresentou uma expressão probabilística para a entropia. Ver, a este respeito, a revisão histórica da física estatística elaborada por D. Flamm [125]. Atualmente, a entropia de Boltzmann é escrita como:

$$S = k_B \text{Ln} \Omega, \quad (\text{B.2})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, e Ω é o número de microestados que são consistentes com o estado *macroscópico*. Um macroestado é determinado por um número pequeno de variáveis macroscópicas, por exemplo, volume, pressão e temperatura. Um microestado, por outro lado, especifica-se pelas coordenadas de posição e momento linear de todas as moléculas do sistema. Historicamente, Boltzmann com o objetivo de obter um número finito de microestados, introduziu células no espaço de fases. O dito cientista pode ser considerado como o fundador da mecânica estatística, a qual descreve sistemas termodinâmicos usando o comportamento estatístico de seus constituintes. A fórmula (B.2) relaciona a propriedade microscópica do sistema Ω a uma de suas propriedades termodinâmicas, a entropia S . Sob a definição estatística de entropia, a 2^a. Lei da Termodinâmica estabelece que a desordem num sistema isolado tende a crescer. As contribuições de J. W. Gibbs – esclarecendo o conceito de entropia, na base de diagramas de fase, nos quais a entropia e temperatura são considerados como coordenadas – fizeram com que a seguinte entropia fosse chamada, merecidamente, entropia de Boltzmann-

Gibbs:

$$S = -k_B \text{Tr}(\rho \text{Ln} \rho). \quad (\text{B.3})$$

J. von Neumann desenvolveu o formalismo quântico para esta entropia. Por tal motivo, também se a conhece como entropia de von Neumann.

B.1.3 Entropia de Shannon

Em 1948, C. E. Shannon, conhecido como “o pai da teoria da informação”, definiu uma medida da informação [130], chamada de entropia:

$$H = - \sum_{i=1}^N p_i \text{Log}_2 p_i, \quad (\text{B.4})$$

a qual determina o grau de caoticidade de uma distribuição de probabilidade p_i . Este parâmetro se emprega na determinação da capacidade necessária de um canal para transmitir uma dada informação. Em outras palavras, mede a média de bits necessária para representar um conjunto de valores, com probabilidades distintas. Na literatura, às vezes, esta entropia junto com a da subseção anterior se engloba com o nome de entropia Boltzmann-Gibbs-Shannon. Isto se deve à conexão entre a entropia termodinâmica e a entropia informacional, como será argumentado no final desta seção.

B.1.4 Entropia de Grupo Quântico

Em 1997, S.Abe apresentou a chamada entropia de grupo quântico [137]. Este autor usou o chamado q -cálculo, sendo importante o q -diferencial:

$$\frac{df(\alpha)}{d(\alpha; q)} \equiv \frac{f(q\alpha) - f(q^{-1}\alpha)}{q\alpha - q^{-1}\alpha} \quad (\text{B.5})$$

onde α é uma variável. A equação anterior é de vital importância para se obter a seguinte fórmula da entropia:

$$S = - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^q - p_i^{-q}}{q - q^{-1}} \quad (\text{B.6})$$

a qual possui invariância $q \leftrightarrow q^{-1}$. O nome de grupo quântico se deve a que no estudo de grupos quânticos se usa comumente a fórmula:

$$[A]_q \equiv \frac{q^A - q^{-A}}{q - q^{-1}}, \quad (\text{B.7})$$

onde $[A]_q$ é uma quantidade física q -deformada, e A é uma grandeza física para $q = 1$. Por outro lado, existe uma conexão entre a entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis, S_q , e a entropia de grupo quântico, S (ver na Seção 3.1 a definição de S_q):

$$S \equiv \frac{(q-1)S_q - (q^{-1}-1)S_{q^{-1}}}{q - q^{-1}}. \quad (\text{B.8})$$

B.1.5 κ -Entropia

Em 2001, G. Kaniadakis propôs a κ -entropia [138], a qual, em variáveis discretas, pode ser expressa como:

$$S_\kappa(p) = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \text{Ln}_\kappa(p_i), \quad (\text{B.9})$$

onde p_i é uma distribuição de probabilidade. O κ -logaritmo se define como:

$$\text{Ln}_\kappa(x) = \frac{x^\kappa - x^{-\kappa}}{2\kappa}. \quad (\text{B.10})$$

No limite $\kappa \rightarrow 0$ se recupera a entropia Boltzmann-Gibbs. A κ -entropia está relacionada à entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis da seguinte forma (entenda-se S^q como sendo

S_q):

$$S_\kappa = \frac{1}{2} \frac{\alpha^\kappa}{1+\kappa} S_{1+\kappa}^q + \frac{1}{2} \frac{\alpha^{-\kappa}}{1-\kappa} S_{1-\kappa}^q + \text{cte.} \quad (\text{B.11})$$

B.1.6 Otimização da Entropia: Maximização e Minimização

Seguindo formulações distintas [131, 139], Jaynes e Kullback propuseram princípios de otimização da entropia. Para exemplos de aplicação em várias áreas, ver o livro de J. N. Kapur e H. K. Kesavan, assim como a publicação de S. C. Fang, J. R. Rajasekera e H. S. J. Tsao [140, 141]. Como o princípio de Jaynes já foi mencionado, diremos que o princípio de Kullback envolve a busca pela distribuição de probabilidade mais próxima de uma outra distribuição *a priori*, através da *minimização* de uma medida de divergência entre ambas. Tanto a medida de Shannon como a de Kullback são funções de probabilidade intrinsecamente não-lineares. Assim, os princípios de Jaynes e Kullback se reduzem a problemas de programação não-linear cuja solução demanda um algoritmo de busca iterativa.

Finalizando esta seção, é importante mencionar que existe uma relação entre entropia nos sentidos termodinâmico e informacional. Essa relação se ilustra, geralmente, com o célebre experimento *gedanken* de J. C. Maxwell. Nessa experiência do pensamento, o demônio de Maxwell (um ser imaginário) precisa de informações para diminuir a entropia termodinâmica. *O descarte dessas informações*, ou seja, o apagamento da memória, para que novas observações sejam feitas, dissipa energia. A aquisição das informações aparentemente não provoca tal dissipação (no entanto, isto ainda é tema de debate). Então, o gasto energético equilibra exatamente o ganho termodinâmico, que o demônio alcançaria de outro modo. Essa explicação, dominante na literatura, foi proposta por C. Bennet em 1987. Exemplos de demônios de Maxwell

reais acontecem em sistemas biológicos, tais como bombas iônicas que permitem funcionar nosso sistema nervoso.

B.2 Superestatística

Os pioneiros desta teoria são G. Wilk e Z. Włodarczyk, que no ano 2000, pesquisando o significado do índice entrópico q , encontraram que as flutuações dos parâmetros na exponencial de Boltzmann (T por exemplo), para $q > 1$, têm relação com o mencionado índice [142]. A teoria superestatística, proposta formalmente por C. Beck e E. G. D. Cohen em 2003 [12], é uma superposição de duas ou mais estatísticas diferentes. Uma, dada pelo fator de Boltzmann ordinário, e outra dada por flutuações de grande escala de um ou vários parâmetros intensivos. Estes parâmetros são indicados pela variável β , a qual pode representar: a inversa da temperatura; um potencial químico, num sistema com contrações inomogêneas; um atrito efetivo constante; a amplitude de um ruído perturbador; ou a energia de dissipação local, como no caso de fluxos turbulentos. As correspondentes distribuições de probabilidades estacionárias se formam como uma convolução das várias estatísticas. Segundo E. G. Cohen todas as superestatísticas, geralmente, possuem entropias não-aditivas e não-extensiva [143].

Um caso especial da superestatística constitui a mecânica estatística não-extensiva, a qual se forma para uma distribuição χ^2 ; porém outras estatísticas generalizadas, também, são possíveis. Para entender as idéias de C. Beck e E. G. D. Cohen consideremos as distribuições $f(\beta)$ e Hamiltonianos efetivos para sistemas dinâmicos complexos. Se E é a energia de um microestado, pode-se definir $B(E)$ como um fator de Boltzmann generalizado, para um sistema

fora do equilíbrio:

$$B_{(E)} = \int_0^{\infty} d\beta f_{(\beta)} e^{-\beta E}, \quad (\text{B.12})$$

este parâmetro difere do fator de Boltzmann usual, o qual se recupera com $f_{(\beta)} = \delta_{(\beta-\beta_0)}$. Imediatamente se reconhece que $B_{(E)}$ é a Transformada de Laplace da densidade de probabilidade $f_{(\beta)}$. Outros autores, que também trabalham com a mecânica estatística não-extensiva, interpretam $B_{(E)}$ como uma convolução do fator de Boltzmann usual com $f_{(\beta)}$ [144]. Por outro lado, alguns critérios devem ser usados, para obter os casos fisicamente importantes:

1. $f_{(\beta)}$ não pode ser qualquer função, tem que ser uma densidade de probabilidade normalizada. Como exemplo temos as distribuições Gaussiana, Uniforme, χ^2 , Log Normal etc. Porém, também pode ser alguma densidade, por enquanto, desconhecida;
2. A nova estatística deve ser normalizada, ou seja, a integral $\int_0^{\infty} B_{(E)} dE$ deve existir. Isto equivale a dizer, em geral, que a integral $\int_0^{\infty} \rho_{(E)} B_{(E)} dE$ deve ser convergente. $\rho_{(E)}$ representa a densidade de estados; e
3. Qualquer nova estatística deve se reduzir à estatística de Boltzmann-Gibbs *se não tiver flutuações de quantidades intensivas*.

Uma série de cálculos analíticos para diferentes superestatísticas - assim como duas propriedades relevantes, a média e a variância - podem ser encontrados no, já citado, artigo de C. Beck e E. G. D. Cohen. Por outro lado, C. Tsallis e A. M. C. Souza argumentam que a superestatística necessita de princípios fundamentais [145], e fornecem uma derivação para a teoria de Beck e Cohen. Uma relação das aplicações com respeito à superestatística podem ser

encontradas em [146]. Só para citar um exemplo, S. Rizzo e A. Rapisarda encontraram que a superestatística χ^2 descreve o comportamento das velocidades do fluxo de vento, no aeroporto de Florença, Italia. Finalmente se deve mencionar o trabalho de Y. Ohtaki e H. Hasegawa, os quais aplicam a superestatística no estudo da econofísica [147].

Este apêndice mostrou as principais entropias, dentre uma plethora (aproximadamente 20 [7]) que atualmente existem. A conclusão evidente é que não há uma única entropia generalizada capaz de ser usada em todas as áreas da ciência (talvez não exista a universalidade da entropia [143]). Cada entropia está restrita a certos ramos da ciência.

Apêndice C

Questões Abertas na Mecânica Estatística Não-extensiva

C.1 Matemática na Mecânica Estatística Não-extensiva

Atualmente, existe uma linha de pesquisa criando uma matemática a ser usada, especialmente, na mecânica estatística não-extensiva. Por exemplo, E. P. Borges elaborou uma q -álgebra a partir das seguintes equações [148, 149]:

$$e_q^X e_q^Y = e_q^{X+Y+(1-q)XY} \quad \text{e} \quad (\text{C.1})$$

$$\text{Ln}_q(XY) = \text{Ln}_q X + \text{Ln}_q Y + (1-q)\text{Ln}_q X \text{Ln}_q Y \quad (\text{C.2})$$

Assim, o mencionado autor generaliza a operação soma, propondo a q -soma:

$$X \oplus_q Y \equiv X + Y + (1-q)XY. \quad (\text{C.3})$$

para $q = 1$, \oplus_1 , recuperamos a usual operação de adição. Do mesmo modo, temos a q -subtração:

$$X \ominus_q Y \equiv \frac{X - Y}{1 + (1-q)Y}, \quad (\text{C.4})$$

o q -produto:

$$X \otimes_q Y = \left\{ X^{q-1} + Y^{q-1} - 1 \right\}^{\frac{1}{q-1}}, \quad (\text{C.5})$$

e a q -divisão

$$X \oslash_q Y \equiv \left[X^{1-q} - Y^{1-q} + 1 \right]_{+}^{\frac{1}{1-q}}. \quad (\text{C.6})$$

O simbolo $[\dots]_{+}$ indica que a expressão contida tem que ser positiva. No que segue, analisamos a operação q -produto, a qual se afirma que seja idônea para números, por exemplo elementos matriciais. E que esta operação poderia ser aplicada no estudo de sistemas dinamicamente independentes, $H = H_A + H_B$. Uma rápida análise mostra que a Eq. (C.5) foi inspirada na seguinte equação:

$$\Gamma_i = \left\{ 1 - (1-q)\beta' H_i \right\}^{\frac{1}{q-1}} = \left\{ \left([1 - (1-q)\beta' H_i^A]^{\frac{1}{q-1}} \right)^{q-1} + \left([1 - (1-q)\beta' H_i^B]^{\frac{1}{q-1}} \right)^{q-1} - 1 \right\}^{\frac{1}{q-1}}, \quad (\text{C.7})$$

sendo aplicável inclusive para operadores. Mas esta equação não contém as matrizes densidades, pois faltam os fatores de *normalização*. Com o objetivo de expressá-la em função de matrizes densidade, esta equação torna-se:

$$\Gamma_i / Z_q = \left\{ \left[1 - (1-q)\beta' H_i \right]^{\frac{1}{q-1}} \right\} / Z_q = \left\{ \left[(\Gamma_i^A)^{q-1} + (\Gamma_i^B)^{q-1} - 1 \right]^{\frac{1}{q-1}} \right\} / Z_q, \quad (\text{C.8})$$

onde, além da função partição, introduzimos os parâmetros:

$$\Gamma_i^A = \left\{ 1 - (1-q)\beta' H_i^A \right\}^{\frac{1}{q-1}} \quad \text{e} \quad \Gamma_i^B = \left\{ 1 - (1-q)\beta' H_i^B \right\}^{\frac{1}{q-1}}. \quad (\text{C.9})$$

Assim sendo, elaboramos a fórmula final:

$$\rho_i^{(A,B)} = \left\{ (\rho_i^A)^{q-1} Z_A^{q-1} + (\rho_i^B)^{q-1} Z_B^{q-1} - 1 \right\}^{\frac{1}{q-1}}. \quad (\text{C.10})$$

Uma das últimas publicações, a respeito da linha de pesquisa já mencionada, é o trabalho de Nikos Kalogeropoulos [150, 151], em que se apresentam Álgebra e Cálculo generalizados. Contudo, este autor se inspira muito nas teorias de G. Kaniadakis, quem vem desenvolvendo uma mecânica estatística com operações matemáticas deformadas [13]. Assim, por exemplo, temos a função exponencial deformada:

$$\exp_{\kappa}(x) = \left\{ \sqrt{1 - x^2 \kappa^2} + \kappa x \right\}^{\frac{1}{\kappa}}, \quad (\text{C.11})$$

e, da mesma maneira, o logaritmo deformado:

$$\text{Ln}_{\kappa}(x) = \frac{x^{\kappa} - x^{-\kappa}}{2\kappa}, \quad (\text{C.12})$$

quando o parâmetro de deformação se aproxima de zero, recuperam-se as funções exponencial e logarítmica standard.

Os autores de estas operações matemáticas argumentam que essa teoria se aplica com sucesso na Teoria da Relatividade Restrita [13]. G. Kaniadakis e A. M. Scarfone teriam mostrado que a κ -entropia, $S_{\kappa}(p) = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \text{Ln}_{\kappa}(p_i)$, satisfaria o critério de Lesche, ou seja, a robustez experimental [152].

C.2 A Mecânica Estatística Não-Extensiva sem Distribuições Escort, MENESDE

Se mantivermos a entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis para um sistema composto com duas componentes, então teríamos fórmulas com quatro matrizes parciais¹: as matrizes parciais ρ_A e ρ_B (Eqs. (3.9)), assim como as matrizes \mathcal{E}_A e \mathcal{E}_B (eqs. (4.22)). Como

¹É bom esclarecer que alguns especialistas consideram que 4 matrizes parciais não são nenhum problema, pois se têm 2 matrizes no espaço completo, ρ e ρ^q .

exemplo, temos as seguintes fórmulas:

$$\begin{aligned}
 S_A &= k \frac{1 - \text{Tr}(\rho_A^q)}{q-1} \quad \text{e} \quad S_B = k \frac{1 - \text{Tr}_B(\rho_B^q)}{q-1}, \\
 \langle \mathcal{O}_A \rangle &= \frac{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A \mathcal{O}_A)}{\text{Tr}_A(\mathcal{E}_A)} \quad \text{e} \quad \langle \mathcal{O}_B \rangle = \frac{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B \mathcal{O}_B)}{\text{Tr}_B(\mathcal{E}_B)}.
 \end{aligned}
 \tag{C.13}$$

Como possível solução, para esta problemática se apresenta a MENESDE. Na literatura, amplamente aceita-se que as distribuições escort são uma alternativa para a 3^a. versão da mecânica estatística não-extensiva. Porém, usualmente se pensa nas conexões mostradas na seção 3.2. A proposta é interpretar P (distribuiçãoo escort de ρ de ordem q , ver a Eq. (3.44) como sendo originada de a entropia sugerida por C. Tsallis, R. S. Mendes e A. R. Plastino em 1998 [11] (ver a Eq. (3.48). Essa entropia é conhecida na literatura como a entropia escort.

Não obstante, uma diferença existe com o modelo da entropia escort: no nosso modelo não existe uma conexão física – através de matrizes densidade parciais – entre as distribuições escort e a 3^a. versão. Assim sendo, daqui em diante será mudada a notação. Usaremos \mathcal{P} em vez de P . A MENESDE postula a entropia do sistema completo como:

$$S_q^M = S^M = k \frac{1 - \left[\text{Tr}(\mathcal{P}^{\frac{1}{q}}) \right]^{-q}}{q-1}.
 \tag{C.14}$$

Assim como também as entropias dos subsistemas:

$$S_A^M = k \frac{1 - \left[\text{Tr}_A(\mathcal{P}_A^{\frac{1}{q}}) \right]^{-q}}{q-1} \quad \text{e} \quad S_B^M = k \frac{1 - \left[\text{Tr}_B(\mathcal{P}_B^{\frac{1}{q}}) \right]^{-q}}{q-1},
 \tag{C.15}$$

com as matrizes parciais:

$$\mathcal{P}_A = \text{Tr}_B(\mathcal{P}) \quad \text{e} \quad \mathcal{P}_B = \text{Tr}_A(\mathcal{P}).
 \tag{C.16}$$

Portanto, considerando os respectivos vínculos de norma unitária e energia interna não-extensiva:

$$\text{Tr}(\mathcal{P}) = 1 \quad \text{e} \quad U_q = \text{Tr}(\mathcal{P}H), \quad (\text{C.17})$$

maximiza-se a Eq. (C.14), produzindo a seguinte matriz densidade:

$$\mathcal{P} = \frac{[\hat{1} - (1 - q)\beta'H]^{1-q}}{Z_q}. \quad (\text{C.18})$$

Z_q é a função de partição:

$$Z_q = \text{Tr} \left\{ [\hat{1} - (1 - q)\beta'H]^{1-q} \right\}, \quad (\text{C.19})$$

e β' o parâmetro energético:

$$\beta' = \frac{\beta}{\left\{ \text{Tr}(\mathcal{P}^{1/q}) \right\}^{-q} + (1 - q)\beta U_q}. \quad (\text{C.20})$$

G. Kaniadakis menciona em [152] que a entropia escort (e conseqüentemente a entropia da MENESDE) não pode ser expressa como o traço de algum logaritmo deformado. A entropia de Rényi e a entropia Landsberg-Vedral tampouco podem ser expressas como traços. Como contra-exemplo temos a entropia Havrda & Charvat - Daróczy - Tsallis e a entropia de grupo quântico (ver Eq. B.6).

Positividade e Concavidade na MENESDE

Toda entropia tem que cumprir as propriedades de Positividade e Concavidade. No que diz respeito à primeira propriedade, a entropia da MENESDE confirmam-na, até porque, em princípio, trata-se apenas de uma mudança de variáveis da entropia Havrda & Charvat - Daróczy

- Tsallis. No que diz respeito à segunda propriedade, temos que S. Abe – no contexto de distribuições escort – afirma que a entropia escort não satisfaz a concavidade [153]. Consideramos que se não existem distribuições escort – sendo esta uma possível consequência desta tese – os estudos com distribuições escort deveriam ser aprofundados. Assim sendo, a concavidade na MENESDE torna-se um problema em aberto.

Didaticamente, temos que concavidade significa que a entropia deve satisfazer a seguinte relação:

$$S_{(\rho)}^M \geq \mu S_{(\rho')}^M + (1 - \mu) S_{(\rho'')}^M, \quad \text{com } \rho = \mu \rho' + (1 - \mu) \rho'' \quad \text{e } 0 \leq \mu \leq 1. \quad (\text{C.21})$$

Sabe-se que a estabilidade termodinâmica – quer dizer estabilidade diante de perturbações energéticas – é resultado da concavidade da entropia. A transcendência da concavidade para a Lei Zero e a 2ª Lei da Termodinâmica é salientada por C. Tsallis em [8].

Cálculo dos Valores Médios Quânticos na MENESDE

Na MENESDE, as fórmulas dos valores médios se definem de maneira padrão, assim como são definidos na estatística de Boltzmann-Gibbs. Este simples fato permite uma concordância com o conceito de traço parcial. Assim, os valores médios para um sistema composto $A + B$, no espaço de Hilbert completo (EHC), são dadas por:

$$\langle \hat{O}_A \rangle = \text{Tr}_{(A,B)}(\mathcal{P} \hat{O}_A) \quad \text{e} \quad \langle \hat{O}_B \rangle = \text{Tr}_{(A,B)}(\mathcal{P} \hat{O}_B), \quad (\text{C.22})$$

e nos respectivos subespaços de Hilbert (SEH):

$$\langle \mathcal{O}_A \rangle = \text{Tr}_A(\mathcal{P}_A \mathcal{O}_A) \quad \text{e} \quad \langle \mathcal{O}_B \rangle = \text{Tr}_B(\mathcal{P}_B \mathcal{O}_B). \quad (\text{C.23})$$

\hat{O}_A e \hat{O}_B , como é usual, são operadores que representam observáveis no espaço de Hilbert completo. \mathcal{O}_A e \mathcal{O}_B representam os observáveis nos subespaços de Hilbert. Por ser de interesse experimental mostramos valores médios não-extensivos para um sistema composto de três componentes². Logo, as fórmulas para as magnetizações são:

$$M_A = \text{Tr}_A(g_A \mathcal{P}_A \mathcal{J}_A^z) \frac{\mu_B}{m_A}, \quad M_B = \text{Tr}_B(g_B \mathcal{P}_B \mathcal{J}_B^z) \frac{\mu_B}{m_B} \quad \text{e} \quad M_C = \text{Tr}_C(g_C \mathcal{P}_C \mathcal{J}_C^z) \frac{\mu_B}{m_C}, \quad (\text{C.24})$$

e para as energias internas:

$$U_A = \text{Tr}_A(\mathcal{P}_A \mathcal{H}_A), \quad U_B = \text{Tr}_B(\mathcal{P}_B \mathcal{H}_B) \quad \text{e} \quad U_C = \text{Tr}_C(\mathcal{P}_C \mathcal{H}_C), \quad (\text{C.25})$$

onde, desta vez, temos que as matrizes parciais são:

$$\mathcal{P}_A = \text{Tr}_{(B,C)}(\mathcal{P}), \quad \mathcal{P}_B = \text{Tr}_{(A,C)}(\mathcal{P}) \quad \text{e} \quad \mathcal{P}_C = \text{Tr}_{(A,B)}(\mathcal{P}). \quad (\text{C.26})$$

Rever o final da subseção 3.2.1, a respeito dos parâmetros que aparecem nas fórmulas das magnetizações e energias internas não-extensivas.

Na MENESDE, a Aditividade da Energia Interna é Postulada ou Obtida Teoricamente?

Caso o Hamiltoniano seja aditivo, então a energia interna tem que ser, necessariamente, aditiva, sem considerar se os sistemas são dinamicamente independentes ou correlacionados. Assim, dado o Hamiltoniano de um sistema composto $H = H_A + H_B$, temos o valor médio no EHC:

$$U_{(A,B)} = \text{Tr}_{(A,B)}(\mathcal{P}H) = \text{Tr}_{(A,B)}(\mathcal{P}H_A) + \text{Tr}_{(A,B)}(\mathcal{P}H_B) = U_A + U_B. \quad (\text{C.27})$$

Nos subespaços de Hilbert, temos:

$$U_{(A,B)} = \text{Tr}_A(\mathcal{P}_A \mathcal{H}_A) + \text{Tr}_B(\mathcal{P}_B \mathcal{H}_B) = U_A + U_B. \quad (\text{C.28})$$

²A generalização para N componentes é imediata.

A aditividade da energia interna surge, além da aditividade do Hamiltoniano, da propriedade de linearidade do traço parcial, ou seja, $\text{Tr}(\alpha X + \beta Y) = \alpha \text{Tr}(X) + \beta \text{Tr}(Y)$. O trabalho de C. Ou e J. Chen tem uma outra visão teórica em que a energia interna não é aditiva [154]. Estes autores consideram que a aditividade da energia interna, na mecânica estatística não-extensiva, quebra o princípio de conservação da energia; assim como entra em contradição com a Lei Zero da Termodinâmica. Na mesma linha de pesquisa, Q. A. Wang *et al.* propuseram uma *pseudo-aditividade para a energia* [155].

Independência Estatística na MENESDE

Na MENESDE não existe independência estatística para sistemas dinamicamente independentes. A matriz densidade determina uma correlação intrínseca, devido a ser uma distribuição do tipo lei de potência. Contudo, quando assumirmos a independência estatística, através de $\mathcal{P}_{(A,B)}^{\frac{1}{q}} = \mathcal{P}_A^{\frac{1}{q}} \otimes \mathcal{P}_B^{\frac{1}{q}}$, ter-se-á uma fórmula de pseudo-aditividade. A seguir, de maneira análoga à Eq. (3.14), mostramos como é feito este cálculo:

$$\frac{q-1}{k} S_{(A,B)}^M = 1 - \left[\text{Tr}_{(A,B)} \left(\mathcal{P}^{\frac{1}{q}} \right) \right]^{-q} = 1 - xy = 1 - (x+1-1)(y+1-1) \quad (\text{C.29})$$

onde introduzimos os parâmetros:

$$x = \left[\text{Tr}_A \left(\mathcal{P}_A^{\frac{1}{q}} \right) \right]^{-q} \quad \text{e} \quad y = \left[\text{Tr}_B \left(\mathcal{P}_B^{\frac{1}{q}} \right) \right]^{-q}. \quad (\text{C.30})$$

Assim temos a fórmula de pseudo-aditividade:

$$S_{(A,B)}^M = S_A^M + S_B^M + \frac{(1-q)}{k} S_A^M S_B^M, \quad (\text{C.31})$$

Neste sentido, deve ser mencionado que S. Abe argumenta uma pseudo-aditividade para sistemas correlacionados [156]:

$$S_{(A,B)} = S_A + S_{[B|A]} + \frac{(1-q)}{k} S_A S_{[B|A]}, \quad (\text{C.32})$$

$S_{[B|A]}$ é a entropia condicional de B dado A .

Calor Específico e 1^a. Lei da Termodinâmica na MENESDE

Este é um tema importante, e ainda um problema em aberto, porque a 1^a. Lei da Termodinâmica se ergue como um dos pilares fundamentais da física. Trabalhos como os de S. Abe e A.K. Rajagopal, R. S. Mendes e outros têm tentado explicar o tema [157, 88]. Primeiro, analisaremos o calor específico à luz da estatística de Boltzmann-Gibbs, e depois no contexto da MENESDE (ou na mecânica estatística não-extensiva).

Na estatística de Boltzmann-Gibbs, existem duas fórmulas básicas para o calor específico.

Uma é a definição de R. Clausius:

$$C_{(A,B)} = T \frac{\partial S_{(A,B)}}{\partial T}, \quad (\text{C.33})$$

daqui podemos dizer que o calor específico, para um sistema composto com Hamiltoniano $H = H_A + H_B$, é aditivo, pois a entropia possui aditividade. A outra fórmula para o calor específico surge da 1^a. Lei da Termodinâmica ($dU = TdS$, com $dV = 0$):

$$C_{(A,B)} = \frac{\partial U_{(A,B)}}{\partial T}. \quad (\text{C.34})$$

Como consequência desta última fórmula, o calor específico também é aditivo:

$$C_{(A,B)} = C_A + C_B. \quad (\text{C.35})$$

Por outro lado, na MENESDE, assim como na mecânica estatística não-extensiva, temos que a entropia não é aditiva. Então, a definição de Clausius não produzirá a aditividade do calor específico. O uso da Eq. (C.34) produz a aditividade do calor específico, pois a energia interna é aditiva. Mas esta equação se originou da 1^a. Lei da Termodinâmica. Essa equação não pode ser usada na MENESDE (ou mecânica estatística não extensiva). Assim, a seguinte equivalência não funciona:

$$C = T \frac{\partial S_q}{\partial T} = \frac{\partial U_q}{\partial T}. \quad (\text{C.36})$$

O argumento de que exista uma 1^a. Lei da Termodinâmica não-extensiva leva a uma inconsistência: por um lado, temos um calor específico não aditivo, segundo a definição básica de Clausius; e por outro lado, um calor específico aditivo, pois a energia interna não-extensiva é aditiva. Enfim, utilizar uma entropia não aditiva junto com uma energia interna aditiva traz problemas à teoria não-extensiva. Segundo vários pesquisadores, a solução dos problemas nas leis termodinâmicas pode significar o sucesso definitivo da mencionada teoria.

Contudo, à maneira de ilustração, podemos mencionar que S. Abe *et al.*, em 2001 [88], analisando as relações termodinâmicas não-extensivas, definiram a chamada temperatura física:

$$T_{fis} = \left(1 + \frac{1-q}{k} S_q \right) \frac{1}{k\beta}, \quad (\text{C.37})$$

assim como a pressão física:

$$P_{fis} = \frac{T_{fis}}{1 + \frac{1-q}{k} S_q} \frac{\partial S_q}{\partial V} \quad (\text{C.38})$$

Eles argumentaram que estas duas definições conduziram a uma modificação da definição de

Clausius da entropia termodinâmica.

$$\frac{dQ_q}{T_{fis}} = \frac{k}{1-q} d\text{Ln} \left[1 + \frac{1-q}{k} S_q \right]. \quad (\text{C.39})$$

Naturalmente que propuseram a 1^a. Lei da Termodinâmica não-extensiva:

$$dQ_q = dU_q + P_{fis} dV. \quad (\text{C.40})$$

Finalmente, S. Abe estuda, num *e-print de 2005*, a mencionada lei termodinâmica junto com o problema do conceito de temperatura na mecânica estatística não-extensiva [86].

Estabilidade de Lesche ou Robustez Experimental

Em 1982, B. Lesche propôs o conhecido critério de estabilidade para conhecer se um parâmetro pode ser observado (no contexto da teoria do controle) [158]. Devido ao fato de já existir um conceito homônimo em termodinâmica, geralmente este critério é chamado de robustez experimental (a estabilidade termodinâmica está associada à concavidade da entropia). Consideremos que a distância variacional ou norma l_1 (o subíndice 1 se deve a que esta relação tem possíveis generalizações para $q \neq 1$): $\|p - p'\| = \sum_{i=1}^n |p_i - p'_i|$ esteja relacionada às medições experimentais que diferenciam duas distribuições p e p' . Se p' for um deslocamento infinitesimal de p , e uma quantidade $I_{(p)}$ não muda bruscamente seu valor, podemos dizer que este parâmetro é estável ou observável. Isto se pode expressar como:

$$\forall \varepsilon \quad \exists \delta_\varepsilon \quad \text{de modo que :} \quad \|p - p'\|_1 \leq \delta_\varepsilon \quad \Rightarrow \quad |I_{(p)}| < \varepsilon I_{max} \quad (\text{C.41})$$

B. Lesche argumenta que a entropia Boltzmann-Gibbs é estável, mas não a entropia de Rényi para $q \neq 1$. De igual maneira, S. Abe argumenta que S_q é estável para $q > 0$ [159],

enquanto a S_q^N e a entropia de Rényi, para $q \neq 1$, não são estáveis, segundo o mencionado pesquisador.

No entanto, P. Jizba e T. Arimitsu, em 2004 e em outubro deste ano, mostraram que a proposta de B. Lesche é um conceito ainda por esclarecer. Argumentam que se o critério de observabilidade de Lesche for usado arbitrariamente, surgiram muitos problemas. Os autores contestam as conseqüências da robustez experimental para a entropia de Rényi. Consideram que sistemas com um numero finito de microestados, ou sistemas fractais, são exemplos nos quais a entropia de Rényi satisfaz a observabilidade. Deve-se isto a que as distribuições de probabilidade dos sistemas proibem as situações críticas consideradas por Lesche. O trabalho de T. Yamano reforça essas idéias [160]. Depois de analisar a estabilidade de Lesche aplicada a várias entropias generalizadas, este autor sugere que não exista uma razão para que esse critério seja decisivo quando se quer conhecer a validade de uma entropia generalizada. Inclusive, A. G. Bashkirov, contestando os argumentos de S. Abe [159], elaborou uma defesa, ainda bastante acirrada, da entropia de Rényi [161]. No entanto, usando esse critério, junto com deformações específicas para os valores de entropia, C. Tsallis e E. Brigatti argumentam que a entropia escort (entropia da MENESDE, salvo a diferente interpretação já mencionada), assim como a entropia de Rényi e a entropia S_q^N não satisfariam a propriedade de robustez experimental .

Atualmente, na mecânica estatística não-extensiva, muitos conceitos, que já não se utilizam, estão sendo revalorizados. Como exemplos temos que, em [162], G. L. Ferri, S. Martínez e A. Plastino sugerem revalorizar a 1^a versão, assim como o trabalho de S. Abe em que interpreta o parâmetro de Lagrange β como definição de temperatura [86]. Acreditamos que isto esteja acontecendo porquanto muitos temas estão sendo esclarecidos. Esta tese visa a colaborar

nesse sentido.

Finalmente, para usar este modelo os sistemas teriam que ter ingredientes idênticos aos exigidos pela 3^a versão: a) Geometria fractal; b) Memória ou interação de longo alcance; c) Inomogeneidades; e d) Dissipação.

Apêndice D

Artigos Referentes a Esta Tese

Nas últimas folhas desta tese, **após o Índice**, anexamos uma cópia do artigo publicado no *Physica A*, assim como uma cópia de um outro artigo submetido no dito periódico. Deve ser salientado que as notações iniciais de $\rho_{A,q}$ e $\rho_{B,q}$, no artigo publicado, assim como as notações F_A e F_B , no artigo submetido, foram modificadas nesta tese pelo fato de que *no conteúdo desta tese* utilizamos a usual entropia S_q , *não normalizada*. No artigo publicado, assim como no submetido, usamos a entropia de Abe-Rajagopal: S_q^N normalizada.

Bibliografia

- [1] M. Portesi, A. Plastino e C. Tsallis, Phys. Rev. E **52**, R3317 (1995);
F. Büyükkiliç, D. Demirhan e U. Tirnakli, Phys. A **238**, 285 (1997);
S. F. Özeren, U. Tirnakli, F. Büyükkiliç e D. Demirhan, Eur. Phys. J. B **2**, 101 (1998).
- [2] M. S. Reis, J. C. C. Freitas, M. T. D. Orlando, E. K. Lenzi e I. S. Oliveira, Europhys. Lett. **58** (1), 42 (2002);
M. S. Reis, J. P. Araujo e V. S. Amaral, E. K. Lenzi e I. S. Oliveira, Phys. Rev. B **66**, 134417 (2002).
- [3] M. S. Reis, V. S. Amaral, J. P. Araujo e I. S. Oliveira, Phys. Rev. B **68**, 014404 (2003).
- [4] M. S. Reis, V. S. Amaral, R. S. Sarthour e I. S. Oliveira, Phys. Rev. B **73**, 092401 (2006).
- [5] M. S. Reis, *Não-Extensividade Magnética em Manganitas*, Tese de Doutorado em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF, Rio de Janeiro (2003).
- [6] <<http://tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm>>.
- [7] C. Tsallis em **Nonextensive Entropy: Interdisciplinary Applications**, Proceedings Volume in the Santa Fe Institute Studies in the Sciences of Complexity, Eds. Murray Gell-Mann e C. Tsallis (2004).

-
- [8] C. Tsallis, Phys. D **193**, 3 (2004).
- [9] C. Tsallis em **Nonextensive Statistical Mechanics and its Applications**, Eds. S. Abe e Y. Okamoto, Lecture Notes in Physics, **560**, Springer-Verlag (2001).
- [10] C. Tsallis, Chaos, Solitons and Fractals **13**, p. 371 (2002).
- [11] C. Tsallis, R. S. Mendes e A.R. Plastino, Phys. A **261**, 534 (1998).
- [12] C. Beck e E. G. D. Cohen, Phys. A **322**, 267 (2003).
- [13] G. Kaniadakis, Phys. Rev. E **66**, 056125 (2002);
G. Kaniadakis, M. Lissia e A. M. Scarfone, Phys. A **340**, 41 (2004)
- [14] B. Vengalis, A.M. Rosa, J. Devenson, K. Sliuziene, V. Lissauskas, A. Oginskisa, F. Anisimovas e V. Pyragas, Act. Phys. Pol. A **107**, 290 (2005);
T. Yanagida, T. Kanki, B. Vilquin, H. Tanaka e T. Kawai, Solid State Communicat. **129**, 785 (2004).
- [15] E. Dagotto, **Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance**, Springer-Verlag (2003).
- [16] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy e W. Hayes, Phys. B **155**, 362 (1989);
R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz e K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993);
K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai e Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993);

- S. Jin, T. H. Tiefel, M. Mc Cormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh e L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [17] G. H. Jonker e J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950);
J. H. Van Santen e G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950);
G. H. Jonker, *Physica* **20**, 1118 (1954).
- [18] E. O. Wollan e W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [19] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [20] P. W. Anderson e H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [21] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [22] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene e T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1427 (1995).
- [23] A. M. Haghiri-Gosnet e J. P. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127 (2003).
- [24] J. F. Rivadulla Fernández, *Magnetotransporte y resonancia de Spin electrónico en Manganitas*, Tese de Doutorado, Universidad de Santiago de Compostela, disponível on line <<http://www.usc.es/spubl>> (2001).
- [25] A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).
- [26] H. A. Jahn e E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A.* **161**, 220 (1937).
- [27] E. L. Nagaev, *Phys. Rev. B* **54** 16608 (1996).

-
- [28] K. Kubo e N. Ohata, J. Phys. Soc. Japan **33**, 21 (1972).
- [29] A. S. Alexandrov e A. M. Bratkovsky, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 1989 (1999).
- [30] J. Furukawa, J. Phys. Soc. Japan **64**, 2734 (1995);
J. Furukawa, J. Phys. Soc. Japan **65**, 1674 (1996).
- [31] A. Satou e M. Yamanaka, Phys. Rev. B **63**, 212403 (2001).
- [32] N. Mannella, A. Rosenhahn, C. H. Booth, S. Marchesini, B. S. Mun, S. H. Yang, K. Ibrahim, Y. Tomioka e C. S. Fadley, Phys. Rev. Lett. **92**, No 16, 166401 (2004).
- [33] E. Dagotto, New Journal of Physics **7**, 67 (2005).
- [34] P. W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [35] J. R. Schrieffer e P. A. Wolff, Phys. Rev. **149**, 491 (1966).
- [36] Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, *Modelo de Anderson para duas Impurezas: Método dos Campos Efetivos*, Tese de Doutorado em Física, UNICAMP (2004).
- [37] E. Dagotto, Science **309**, 257 (2005).
- [38] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura e S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **78**, 338 (1997).
- [39] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo e E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **87**, 277202 (2001);
J. Burgy, A. Moreo e E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **92**, 097202 (2004);

- S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).
- [40] K. H. Ahn, T. Lookman e A. R. Bishop, *Nature* **428**, 401 (2004).
- [41] G. C. Milward, M. J. Calderón e P. B. Littlewood, *Nature* **433** (2005).
- [42] R. Mathieu, *Magnetism of Manganites, Semiconductors and Spin Glasses*, Uppsala Dissertations from the Faculty of Science & Technology **38**, Uppsala Universitet, disponível on line <<http://publications.uu.se/theses>> (2002).
- [43] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato e G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- [44] R. Mathieu, D. Akahoshi, A. Asamitsu, Y. Tomioka e Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 227202 (2004).
- [45] F. Rivadulla, M. A. López-Quintela e J. Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167206 (2004).
- [46] R. S. Freitas, L. Ghivelder, F. Damay, F. Dias e L. F. Cohen, *Phys. Rev. B* **64**, 144404 (2001).
- [47] D. N. H. Nam, R. Mathieu, P. Nordblad, N.V. Khiem e N. X. Phuc, *Phys. Rev. B* **62**, 1027 (2000).
- [48] A. Moreo, S. Yunoki e E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- [49] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Physics Reports* **344**, 1 (2001).
- [50] A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).

- [51] M. Uehara e S. W. Cheong, *Europhys. Lett.* **52**, 674 (2000);
M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S. W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [52] M. B. Salamon, P. Lin e S. H. Chun, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 197203 (2002).
- [53] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka e A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3184 (1996).
- [54] J. A. Fernandez-Baca, Pengcheng Dai, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, E. W. Plummer, S. Katano, Y. Tomioka e Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66**, 054434 (2002).
- [55] E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939).
- [56] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Sinsa, M. Dlouha e S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- [57] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Morimoto e Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- [58] S. Mori, C. H. Chen e S. W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
- [59] C. N. R. Rao, A. Arulraj, A. K. Cheetham e B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R83 (2000).
- [60] J. van den Brink, G. Khaliullin e D. Khomskii em **Colossal Magnetoresistive Manganites**, Ed. T. Chatterji, Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [61] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto e Y. Tokura *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 60 (1995).
- [62] A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert e B. Raveau, *Solid State Commun.* **96**, 623 (1995).

- [63] Y. Tokura e Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [64] E. M. do Nascimento, D. S. de Vasconcelos, J. F. M. Rocha e A. Ribeiro Filho, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **20**, 11 (1998).
- [65] M. Roy, J. F. Mitchell, A. P. Ramirez e P. Schifferyk, *Phil. Mag. B*, **81**, 417 (2001).
- [66] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka e Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66**, 180402R (2002).
- [67] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [68] N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 3214 (1994).
- [69] S. Yunoki, A. Moreo e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5612 (1998).
- [70] S.N. Sadakale, R.J. Choudhary, M.S. Sahasrabudhe, A.G. Banpurkar, K.P. Adhi, S.I. Patil e S.K. Date, *J. Magn. Magn. Mater.* **286**, 450 (2005);
J. F. Gregg, I. Petej, E. Jouguelet e C.Dennis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R121 (2002).
- [71] A. M. Haghiri-Gosnet, T. Arnal, R. Soulimane, M. Koubaa, J. P. Renard, *Physica Status Solidi* **201**, 1392 (2004).
- [72] Y. Xu, M. Meier, P. Das, M. R. Koblischka e U. Hartmann, *Cryst. Eng.* **5**, 383 (2002);
M.H. Phan, S.B. Tian, D.Q. Hoang, S.C. Yu, C. Nguyen e A.N. Ulyanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 258 (2003).
- [73] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh e Y. Tokura, *Science* **305**, 646 (2004).

-
- [74] Y. Morimoto, A. Asamitsu, H. Kuwahara e Y. Tokura, *Nature* **380**, 141 (1996).
Y. Morimoto, *Aust. J. Phys.* **52**, 255 (1999).
- [75] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura e Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [76] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa e Tokura, *Science* **291**, 2573 (2001).
- [77] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988).
- [78] G. L. Ferri, S. Martínez e A. Plastino, *Phys. A* **347**, 205(2005).
- [79] A. R. Plastino e A. Plastino, *Phys. Lett. A* **177**, 177 (1993).
- [80] E. M. F. Curado e C. Tsallis, *J. Phys. A* **24**, L69 (1991) - corrigenda: **24**, 3187 (1991) e **25**, 1019 (1992).
- [81] P. H. Chavanis e C. Sire, *Phys. A* **356**, 419 (2005).
- [82] H. C. Plummer, *MNRAS* **71**, 460 (1911).
- [83] A. S. Eddington, *MNRAS* **76**, 572 (1916).
- [84] A. R. Plastino e A. Plastino, *Phys. Lett. A* **174**, 384 (1993).
- [85] A. K. Rajagopal e S. Abe, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1711 (1999).
- [86] S. Abe, *cond-mat/0504036* (2005).
- [87] R. Salazar e R. Toral, *Phys. A* **290**, 159 (2001).
- [88] S. Abe, S. Martinez, F. Pennini e A. Plastino, *Phys. Lett. A* **281**, 126 (2001).

-
- [89] R. Toral, Phys. A **317**, 209 (2003).
- [90] S. Abe e A. K. Rajagopal, Phys. A **289**, 157 (2001).
- [91] F. A. R. Navarro, M. S. Reis, E. K. Lenzi e I. S. Oliveira, Phys. A **343**, 499 (2004).
- [92] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë, **Quantum Mechanics: 1**, John Wiley & Sons Inc (1977).
- [93] E. K. Lenzi, R. S. Mendes e L. R. da Silva, Phys. A **280**, 337 (2000).
- [94] S. Abe e G. B. Bagci, Phys. Rev. E **71**, 016139 (2005).
- [95] C. Beck e F. Schlogl, **Thermodynamics of Chaotic Systems: An Introduction**, Cambridge University Press (1995).
- [96] C. Beck, Phys. Rev. Lett. **87**, 180601 (2001).
- [97] V. Hardy, A. Maignan, S. Herbert e C. Martin, Phys. Rev. B **67**, 024401 (2003).
- [98] V. Hardy, A. Wahl, C. Martin e Ch. Simon, Phys. Rev. B **63**, 224403 (2001)
- [99] I. G. Deac, J. F. Mitchell e P. Schiffer, Phys. Rev. B **63**, 172408 (2001).
- [100] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka e Y. Tokura, Phys. Rev. B **52**, R13, 145 (1995);
D. E. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio e S. W. Cheong, Phys. Rev. B **57**, 3305 (1998).
- [101] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. App. Phys. **86**, p. 565 (1999).
- [102] L. Ghivelder, R. S. Freitas, M. G. das Virgens, M. A. Continentino, H. Martinho, L. Granja, M. Quintero, G. Leyva, P. Levy e F. Parisi, Phys. Rev. B **69**, 214414 (2004).

- [103] A. Maignan, C. Martin e B. Raveau, Jour. of Supercond.: Incorporating Novel Magnetism **13**, 2 (2000).
- [104] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota e K. Motoya, J. Phys. Soc. Jap. **63**, 1486 (1994).
- [105] I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak e M. Baran, Phys. Rev. Lett. **80**, 3380 (1998);
B. Kundys e H. Szymczak, Phys. Stat. Sol. (a) **201**, 3247 (2004).
- [106] J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, R. Sáez Puche, A. Gómez-Herrero e L. C. Otero-Díaz, Phys. Rev. B **60**, 12 918 (1999).
- [107] E. P. Wigner, Phys. Rev. **40**, 749 (1932).
- [108] Liliana Sanz de la Torre, *Aplicação das Funções de Quase-Probabilidade no Estudo da Dinâmica de Emaranhamento*, Tese de Doutorado, UNICAMP (2003).
- [109] M. O. Scully, H. Walther e W. Schleich, Phys. Rev. A **49**, 1562 (1994).
- [110] J. S. Smart, **Effective field theories of magnetism** (Studies in physics and chemistry), Saunders (1966).
- [111] A. P. Guimarães, **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**, Wiley-Interscience (1998).
- [112] B. Barbara, D. Gignoux e C. Vettier, **Lectures on Modern Magnetism**, Springer-Verlag Berlin (1988).
- [113] K. R. Lea, M. J. M. Leask e W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).

- [114] <<http://www.tekrati.com>>, <<http://www.energy.gov>>, <<http://www.nsf.gov>>, <<http://deutschland.dasvonmorgen.de/en/nanotechnologie.php>>.
- [115] J. López, P. N. Lisboa Filho, W. A. C. Passos, W. A. Ortiz e F. M. Araujo-Moreira, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **22**, 378 (2000).
- [116] D. Awschalon, Y. Kato, R. Myers e Grossard, *Physics Today* 19 (2005).
- [117] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich e J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [118] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach e W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [119] Júlio Criginski Cezar, *Estudo de Propriedades Estruturais e Magnéticas em Materiais Granulares por Espectroscopia de Absorção de Raios X*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP (2003).
- [120] Eduardo Granado Monteiro da Silva, *Estudos de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Manganitas*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas UNICAMP (2000).
- [121] N. P. Raju, J. E. Greedan e M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B* **49**, 1086 (1994).
- [122] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, Y. V. Sushko, D. N. Argyriou e J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **55**, 6399 (1997).
- [123] A. Isihara, *Progr. Theor. Phys.* **97**, 709 (1997).

-
- [124] J. W. Gibbs, **The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, 1: Thermodynamics**, Ox Bow Press (1993).
- [125] D. Flamm, physics/**9803005** (1998).
- [126] S. G. Brush, Rev. Mod. Phys. **39**, 883 (1967).
- [127] E. G. D.Cohen, Phys. A **305**, 19 (2002);
A. Pais, **Subtle Is The Lord...: The Science and the Life of Albert Einstein**, Oxford University Press, New York (1983).
- [128] J. W. Gibbs, **Elementary Principles in Statistical Mechanics**, Ox Bow Press (1981).
- [129] Ken-Iti Sato, **Lévy Processes and Infinitely Divisible Distributions**, Cambridge Studies in Advanced Mathematics **68**, Cambridge University Press (1999).
- [130] C. E. Shannon, *The Mathematical Theory of Communication*, Bell System Technical Journal (1948).
- [131] E. T. Jaynes, Phys. Rev. **106**, 620 (1957);
E. T. Jaynes, Phys. Rev. **108**, 171 (1957).
- [132] A. I. Khinchin, **Mathematical Foundations of Information Theory**, Dover Publications (1957).
- [133] H. B. Callen, **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, John Wiley & Sons (1985).

- [134] A. Rényi, Proc. 4th Berk. Symp. Math. Statist. and Probl., University of California Press, **1**, 547 (1961).
- [135] U. Schollwöck, Rev. Mod. Phys. **77**, 259 (2005).
- [136] J. P. Braga, Quím. Nova **21**, 500, São Paulo Julho/Agosto (1998).
- [137] S. Abe, Phy. Lett. A **224**, 326 (1997).
- [138] G. Kaniadakis, Phys. A **296**, 405 (2005).
- [139] S. Kullback, **Information theory and Statistics**, New York: Wiley (1959).
- [140] J. N. Kapur e H. K. Kesavan, **Entropy optimization principles with applications**, London: Academic Press (1992).
- [141] S. C. Fang, J. R. Rajasekera e H. S. J. Tsao, **Entropy optimization and mathematical programming**, International Series in Operations Research & Management Sciences. Boston: Kluwer (1997).
- [142] G. Wilk e Z. Włodarczyk, Phys. Rev. Lett. **84**, 2770 (2000).
- [143] E. G. Cohen, Phys. D **193**, 35 (2004).
- [144] C. Vignati, A. Plastino e A. R. Plastino, *cond-mat/* **0505580** (2005).
- [145] C. Tsallis e A. M. C. Souza, Phys. Rev. E **67**, 026106 (2003).
- [146] C. Beck, *cond-mat/***0502306** (2005). Este *pre-print* foi publicado em: **Complexity, Metastability and Nonextensivity**, Eds. C. Beck, G. Benedek, A. Rapisarda e C. Tsallis, World Scientific (2005).

- [147] Y. Ohtaki e H. H. Hasegawa, *cond-mat/0312568* (2003).
- [148] E. P. Borges Phys. A **340**, 95 (2004).
- [149] E. P. Borges, *Manifestações Dinâmicas e Termodinâmicas de Sistemas Não-Extensivos*, Tese de Doutorado em Física, CBPF (2004).
- [150] R. S. Johal, Phys. Rev. E **58**, 4147 (1998);
L. Nivanen, A. Le Méhauté e Q. A. Wang, Rep. Math. Phys. **52**, 437 (2003).
- [151] N. Kalogeropoulos, *cond-mat/0507057* (2005).
- [152] G. Kaniadakis e A. M. Scarfone, Phys. A **340**, p.102 (2004)
- [153] S. Abe, Phys. Lett. A **275**, 250 (2000).
- [154] C. Ou e J. Chen, *cond-mat/0502491* (2005).
- [155] Q. A. Wang, L. Nivanen, A. Le Méhauté e M. Pezeril, J. Phys. A: Math. Gen. **35**, 7003 (2002).
- [156] S. Abe, Phys. Lett. A **271**, 74 (2000).
- [157] S. Abe e A.K. Rajagopal, Phys. A **340**, 50 (2004);
A. K. Rajagopal e S. Abe, Phys. D **193**, 73 (2004);
C. Tsallis, R. S. Mendes e A. R. Plastino, Phys. A **261**, 534 (1998).
- [158] B. Lesche, J. Stat. Phys. **27**, 419 (1982).
- [159] S. Abe, Phys. Rev. E **66**, 046134 (2002)
S. Abe, Cont. Mech. Thermodyn. **16**, 237 (2004).

[160] T. Yamano, Phys. Lett. A **329**, 268 (2004).

[161] A. G. Bashkirov, Phys. Rev. E **72**, 028101 (2005).

[162] G. L. Ferri, S. Martínez e A. Plastino, J. Stat. Mech. **P04009** (*sic*) (2005).

Índice

- q -produto, 107
- ângulo de ligação, 11
- cut-off* de Tsallis
 - conceito, 34
 - relaxação, 77
- acoplamento
 - inter-red, 49
 - inter-rede, 79
 - intra-red, 49
 - intra-rede, 79
- bolómetros, 30
- campo cristalino, 79
- cobaltitas, 74
- Cristalização de Wigner, 23
- demônio de Maxwell, 102
- distribuições
 - de Lévy, 96
 - de Probabilidade Negativas, 75
 - de quase-probabilidade não-extensivas, 76
 - escort, 44
 - MENESDE, 110
- dry etching*, 30
- dupla troca, 9
 - modelo moderno de, 16
 - standard, 14
- efeito Hall, 87
- entropia
 - κ -, 108
 - κ -, 101
 - Boltzmann-Gibbs, 99
 - concavidade da, 111
 - de grupo quântico, 100, 110
 - de Rényi, 110
 - de Shannon, 100
 - escort, 110

- Kullback-Leibler, 96
- Otimização da, 102
- pseudo-aditividade da, 36
- termodinâmica, 98
- estabilidade de Lesche, *ver* robustez
- experimental, 116
- estabilidade termodinâmica, 111
- exchange bias*, 90
- fator de tolerância, 12
- fractal, 16
- Jahn-Teller
- efeito, 11
 - dinâmico, 11
 - estático, 11
 - teorema, 11
- localização de Anderson, 17
- magnetômetro SQUID, 6, 41, 70
- magnetoresistência colossal, 9, 19
- manganitas
- composto pai, 8
 - estrutura
 - cristalina, 10
 - eletrônica, 12
 - fórmula geral, 8
 - matrizes parciais
 - de quase-probabilidade não-extensivas, 78
 - modelo de Kondo, 28
 - operadores de Stevens, 80
 - ordenamento
 - de cargas, 22
 - orbital, 24
 - pólarons, 16
 - perovskita, 10
 - pirocloros, 31
 - polítropos estelares, 35
 - pseudo-aditividade, *ver* entropia
 - robustez experimental, 116, 117
 - rotação $GdFeO_3$, 12
 - sal-gema, 23
 - spintrônica, 30
 - superestatística, 98, 103
 - vidro de spin, 19



A study on composed nonextensive magnetic systems

F.A.R. Navarro^a, M.S. Reis^b, E.K. Lenzi^c, I.S. Oliveira^{a,*}

^aCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro, 22290-180, Brazil

^bDepartamento de Física and CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^cDepartamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

Received 19 February 2004; received in revised form 11 March 2004

Available online 19 June 2004

Abstract

We investigate the magnetic properties of a composed nonextensive system. The work is motivated by recent proposals that manganites are magnetically nonextensive objects, according to Tsallis statistics. We consider a two-parts composed system, $A-B$ (both spins $\frac{1}{2}$), and calculate self-consistently the partial magnetizations in the mean field approximation, M_A and M_B , for the cases the coupling between the subsystems is either ferro or anti-ferromagnetic. This involves the notion of partial trace in the nonextensive statistics. For temperatures below the magnetic ordering temperatures, and $q \neq 1$, we found strong disagreement between the M vs. T curves calculated from the total 4×4 Hilbert space, through ρ^q , when compared to the calculation made from the 2×2 subspaces, if we use the usual definition $\rho_{A(B)} \equiv \text{Tr}_{B(A)}(\rho)$, and then elevates the matrices to the q th power, as adopted in other contexts in the literature of the nonextensive statistics. On another hand, full agreement is found if we take $\rho_{A(B),q} \equiv \text{Tr}_{B(A)}(\rho^q)$, remaining q an implicit parameter.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.47.Lx; 05.90.+m

Keywords: Manganites; Non-extensive statistics; Partial trace

Manganese oxides, also named manganites, have recently been suggested as examples of systems where Tsallis nonextensivity is manifest [1–3]. In the context of mean field approximation, it was found a linear dependence between T_C and the entropic parameter

* Corresponding author.

E-mail address: ivan@cbpf.br (I.S. Oliveira).

q in La-based ferromagnetic manganites [1]; the anomalous behavior of the magnetic susceptibility was correctly described in the paramagnetic phase of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [2] and the paramagnetic-ferromagnetic phase diagram of $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ correctly reproduced using the nonextensive approach [3]. In this latter work it is analytically shown that the entropic parameter q is associated to the magnetic susceptibility of the material. Manganites exhibit the correct features for presenting nonextensivity: they are strong correlated long-range interaction systems [4], they present fractality [4] and they are magnetically inhomogeneous objects [5,6], with various properties dominated by intrinsic inhomogeneities [7,8]. It is therefore interesting to further investigate the magnetic properties of nonextensive systems. Moreover, the nonextensive statistics offers an alternative and simple approach to describe such an important class of magnetic materials, the manganites, which can be subject of experimental tests in a straightforward way, and therefore is a guide for first-principle models of magnetism.

In this paper we consider a composed $A - B$ spin $\frac{1}{2}$ system coupled either ferro or anti-ferromagnetically, in the mean field approximation. Here the concern is to investigate the calculation of marginal density matrices in the nonextensive context. This is important in a variety of situations: for classical information theory [9], for the study of criteria of separability in quantum mechanics [10,11], and for the foundations of the nonextensive statistics itself [12,13]. Although the concept of marginal density matrices appears in many works, no concrete example of application to magnetism has been presented to date. For this purpose magnetic systems are ideal because of their experimental connections to manganites.

We take a self-consistent mean field approximation, where the Hamiltonian is given by [14]:

$$\mathcal{H}_M = -2S_z^A B_A - 2S_z^B B_B, \quad (1)$$

where the mean field acting on each subsystem is:

$$B_A = B_0 + \lambda_A M_A + \lambda_{AB} M_B, \quad \text{and} \quad B_B = B_0 + \lambda_B M_B + \lambda_{AB} M_A. \quad (2)$$

B_0 is the external field. The intra-lattice couplings satisfy: $\lambda_A, \lambda_B > 0$, and the inter-lattices couplings satisfy: $\lambda_{AB} > 0$ for ferromagnetic and $\lambda_{AB} < 0$ for antiferromagnetic ordering.

Now, the subsystems magnetizations can be obtained in two different ways. Either we use the total density matrix, ρ^q :

$$M_A = 2 \frac{\text{Tr}(S_z^A \rho^q)}{\text{Tr}(\rho^q)} \quad \text{and} \quad M_B = 2 \frac{\text{Tr}(S_z^B \rho^q)}{\text{Tr}(\rho^q)}, \quad (3)$$

where $\rho^q = [1 - (1 - q)\beta' \mathcal{H}_M]^{q/1-q} / Z_q^q$, Z_q is the generalized partition function, and $\beta' = \beta / (1/\text{Tr}(\rho^q) + (1 - q)\beta U_q)$ or we use marginal matrices, obtained from partial tracing the total density matrix.

Before starting the calculations, it is interesting to note that the above distribution of probabilities is obtained from the maximization of the (normalized) nonextensive entropy (Tsallis entropy) [15]:

$$S_q = \frac{1 - \text{Tr}(\rho^q)}{(q - 1)\text{Tr}(\rho^q)} \quad (4)$$

subject to the norm and energy constraints:

$$\text{Tr}(\rho) = 1, \quad U_q = \frac{\text{Tr}(\mathcal{H} \rho^q)}{\text{Tr}(\rho^q)}. \tag{5}$$

So we have the averaged value

$$\mathcal{O}_q = \frac{\text{Tr}(\mathcal{O} \rho^q)}{\text{Tr}(\rho^q)}. \tag{6}$$

Notice that the averaged value in the nonextensive formalism of an observable O is different from the usual one, and can be formally related to the usual form by using the escort distributions, i.e., $P = \rho^q / \text{Tr}(\rho^q)$, with the inverse relation being given by $\rho = P^{1/q} / \text{Tr}(P^{1/q})$. In particular, the nonextensive statistical mechanics has been applied in several situations such as anomalous diffusion [16], evolution of stellar self-gravitating systems away from thermal equilibrium [17], anomalous relaxation through electron–phonon interaction [18], ferrofluid-like systems [19], dynamic systems [20] and to study the microscopic dynamics of the metastable quasi-stationary states in the Hamiltonian mean field model [21].

Eqs. (2) and (3) must be solved self-consistently. In the case of a two spin $\frac{1}{2}$ system, the calculation involves summing in either a 4×4 Hilbert space or two 2×2 subspaces. Of course, since the magnetization is a thermodynamic observable, both approaches must yield the same result. Our goal is to compare two ways of partial tracing, and show that full agreement occurs only for one of them. In the first one, which we will call method I, the marginal densities are obtained from:

$$\rho_A = \text{Tr}_B(\rho) \quad \text{and} \quad \rho_B = \text{Tr}_A(\rho) \tag{7}$$

after convergence is achieved, and then subsequently powered to q ; to obtain M_A and M_B , we simply replace the 4×4 matrix ρ^q in Eq. (3) by the 2×2 matrices ρ_A^q and ρ_B^q . This is the approach used, for instance, in Refs. [9,10] in the context of separability of quantum systems.

In method II, we set $\rho' \equiv \rho^q$ and partial trace ρ' , remaining the entropic index implicit:

$$\rho_{A,q} = \text{Tr}_B(\rho^q) \quad \text{and} \quad \rho_{B,q} = \text{Tr}_A(\rho^q). \tag{8}$$

It is shown below that only method II reaches full agreement with the calculation made with the total density matrix. Therefore, at least in the context of nonextensive magnetism, the relevant statistical quantity seems to be ρ' , instead of ρ .

Fig. 1(a) exhibits M_A vs. T curves obtained self-consistently with method I, for various values of q , and $B_0 = 0$. Full circles are calculations made with the marginal density matrix, ρ_A^q , and continuous lines are calculations using the complete 4×4 density matrix. The disagreement for q below 0.9 is evident. Fig. 1(b) shows the same calculations made with method II. We see that in this case there is plain agreement for the full range of temperature and all values of q . Figs. 2(a) and (b) show the corresponding curves for the anti-ferromagnetic case. We see that for $B_0 = 0$ the total magnetization is always equal to zero in both cases, but the disagreement in method I for $q < 0.9$ is again evident.

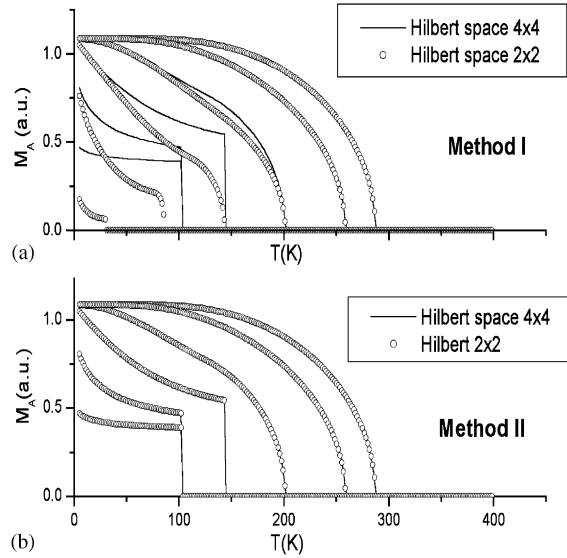


Fig. 1. (a) Comparison of M vs. T curves calculated with method I (see text) for sublattice A in the ferromagnetic case ($\lambda_{AB} > 0$). Continuous lines are calculations from the full 4×4 density matrices, and dots are calculations with the reduced ρ_A^q . Sublattice B shows the same behavior. The values of q from left to right curves are $q = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$. (b) Same curves calculated with method II.

This paper focused in the concept of partial tracing and marginal densities of composed systems in the nonextensive statistics. This is important in a variety of situations, and manganites offer an access door to experimentally testing these ideas. From measuring M vs. T curves for various values of the external field, B_0 , the specific heat can be derived [22,23]. In more realistic models of manganites, different ionic species and the effects of crystal-field, including the Jean–Teller effect must be taken into account [4,24,25].

On the nonextensive statistics side, it is very important to come up with a clear concept of partial tracing. The famous formula of the pseudo-additivity for the entropies of nonextensive systems [12]

$$S_q(A + B) = S_q(A) + S_q(B) + (1 - q)S_q(A)S_q(B)$$

relies on the assumption that for statistically independent systems, the relation $\rho^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q$ holds, and therefore it is important to know how to obtain ρ_A and ρ_B for composed systems. The quantities $\rho_{A,q}$ and $\rho_{B,q}$ used in this paper to calculate the sublattice magnetizations cannot be connected in a simple way to the definition adopted in other works, for instance in Ref. [10]. Very recent developments [26] show that nonextensive entropies can become additive for particular values of q . Since the magnetization of a sample must be proportional to the number of magnetic moments (a natural consequence of the additivity of entropies), there may be important connections

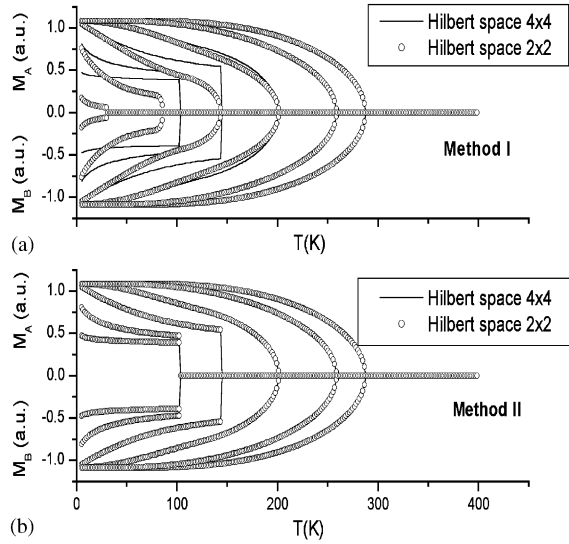


Fig. 2. (a) Comparison of M vs. T curves calculated with method I (see text) for sublattices A and B in the antiferromagnetic case ($\lambda_{AB} < 0$). Continuous lines are calculations from the full 4×4 density matrices, and dots are calculations with the reduced matrices ρ_A^q and ρ_B^q . The values of q from left to right curves are $q = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$. (b) Same curves calculated with method II.

between such particular values of q and the physical parameters of the system, such as T_C , as suggested in the present paper and in Ref. [1].

F.A.R.N. and M.S.R. acknowledge the Brazilian Agencies CAPES and CNPq, respectively, for financial support.

References

- [1] M.S. Reis, J.C.C. Freitas, M.T.D. Orlando, E.K. Lenzi, I.S. Oliveira, Europhys. Lett. 58 (1) (2002) 42.
- [2] M.S. Reis, J.P. Araujo, V.S. Amaral, E.K. Lenzi, I.S. Oliveira, Phys. Rev. B 66 (2002) 134417.
- [3] M.S. Reis, V.S. Amaral, J.P. Araujo, I.S. Oliveira, Phys. Rev. B 68 (2003) 014404.
- [4] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. 344 (2001) 1.
- [5] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough, Phys. Rev. B 59 (1999) 1068.
- [6] D.N.H. Nam, K. Jonason, P. Nordblad, N.V. Khiem, N.X. Phuc, Phys. Rev. B 59 (1999) 4189.
- [7] M.S. Reis, V.S. Amaral, P.B. Tavares, A.M. Gomes, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimares, I.S. Oliveira, P. Panissod, cond-mat/0211143, unpublished.
- [8] Y. Tokura, Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. 200(1–3) (1999) 1.
- [9] S. Abe, A.K. Rajagopal, Physica A 289 (2001) 157.
- [10] C. Tsallis, S. Loyd, M. Baranger, Phys. Rev. A 63 (2001) 0142104.
- [11] A.K. Rajagopal, R.W. Rendell, Phys. Rev. A 66 (2002) 022104.
- [12] C. Tsallis, Braz. J. Phys. 29 (1999) 1.
- [13] C. Tsallis, in: S. Abe, Y. Okamoto (Eds.), Non-extensive Statistical Mechanics and its applications, Lecture Notes in Physics Vol. 560, Springer, Berlin, 2001.

- [14] A.P. Guimares, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, Wiley Inter Sciences, New York, 1998.
- [15] S. Abe, A.K. Rajagopal, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1711.
- [16] A.R. Plastino, A. Plastino, *Physica A* 222 (1995) 347;
C. Tsallis, D.J. Bukman, *Phys. Rev. E* 54 (1996) R2197;
P.H. Chavanis, C. Sire, *Phys. Rev. E* 69 (2004) 016116;
P.H. Chavanis, *Physica A* 89 (2004) 332.
- [17] A. Taruya, M. Sakagami, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 181101.
- [18] I. Koponen, *Phys. Rev. E* 55 (1997) 7759.
- [19] P. Jund, S.G. Kim, C. Tsallis, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 50.
- [20] C. Beck, F. Schlgl, *Thermodynamic of Chaotic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [21] A. Pluchino, V. Latora, A. Rapisarda, *Metastable states, anomalous distributions and correlations in the HMF model*, cond-mat/0303081.
- [22] A.M. Aliev, Sh.B. Abdulvavidov, A.B. Batdalov, I.K. Kamilov, O.Yu. Gorbenko, V.A. Amelichev, A.R. Kaul, A.I. Kurbakov, V.A. Trunov, *Phys. Sol. Stat.* 45 (1) (2003) 130.
- [23] J. Lopez, O.F. de Lima, *J. Appl. Phys.* 94 (7) (2003) 4395.
- [24] Zhao-hua Cheng, Zhi-hong Wang, Nai-li Di, Zhi-qi Kou, Guang-jun Wang, Rui-wei Li, Yi Lu, Qing-an Li, Bao-gen Shen, *Appl. Phys. Lett.* 83(8) (2003) 1587.
- [25] S.M. Dunaevski, *Phys. Sol. Stat.* 43 (12) (2001) 2257.
- [26] C. Tsallis, in: H.L. Swinney, C. Tsallis (Eds.), *Anomalous distributions, nonlinear dynamics and nonextensivity*, *Physica D* 193 (2004) 3.

New consideration on composed non-extensive magnetic systems

F.A.R. Navarro^a M.S. Reis^b, E.K. Lenzi^c and I.S. Oliveira^a

(a) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro - 22290-180, Brazil

(b) Departamento de Física and CICECO, Universidade de Aveiro
3810-193 Aveiro, Portugal

(c) Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

November 30, 2004

Abstract

In this paper a composed $A - B$ magnetic system, with spins $J^A = 2$ and $J^B = 3/2$, is considered within the mean-field approximation, in the framework of Tsallis non-extensive statistics. Our motivation is twofold: (1) to approach the existing experimental data of manganese oxides (manganites), where Mn^{3+} and Mn^{4+} form two magnetic sublattices, and (2) to investigate the structure of non-extensive density matrices of composed systems. By imposing that thermodynamic quantities, such as the magnetization of sublattices A and B , must be invariant whether the calculation is taken over the total Hilbert space or over partial subspaces, we found that the expression for the non-extensive entropy must be adapted. Our argument is supported by calculation of sublattices magnetization M_A and M_B , internal energy, U_A and U_B , magnetic specific heat C_A and C_B and the entropy S_A and S_B . It is shown that only with the modified entropy the two methods of calculation agree to each other. Internal energy and magnetization are additive, but no clear relationship was found between S_A , S_B and the total entropy S_{A+B} for $q \neq 1$. It is shown that the reason for the failure of the standard way of calculation is the assumption of *statistical independence* between the two subsystems, which however does not affect the density matrix in the full Hilbert space.

Recently, Reis et. al. [1, 2, 3] have provided experimental evidences that the magnetic properties of manganese oxides, or simply manganites, must be interpreted within the framework of Tsallis non-extensive statistics [4, 5]. This proposal should interest both, the magnetic and the statistical physics communities, for at least two reasons: (1) up to date no first-principle model is known to account for the whole complexity of the physical properties of manganites. Therefore, phenomenological tools to treat these materials should be welcome; (2) samples of manganites are simple to be made, and even sophisticated high purity single-crystal samples are nowadays available [6]. Therefore, from one hand manganites are an easy way to test the consequences of non-extensive statistics and, from another, nonextensive statistics is a parametrical tool to treat manganites. One of the greatest challenges of the theoretical non-extensive framework is to find relationships between the entropic parameter q and the dynamical variables of a system. In Ref. [3] it is analytically shown that q relates to the magnetic susceptibility of the material. Finally, one must mention that manganites present many of the correct ingredients for non-extensivity: they are fractal [6], they are inhomogeneous [7, 8] and they exhibit long-range interaction [6].

In a previous publication [9] we investigated the magnetic properties of a non-extensive composed system of two spins $1/2$ within the mean-field approximation. It was shown that in order the sublattices magnetization, calculated from the full Hilbert space, to agree with the same quantity calculated from the subspaces, the respective partial traces should be performed over the quantity ρ^q instead of ρ . This conflicts with the standard approach, and rises important questions concerning the structure of non-extensive density matrix space, particularly the notion of *statistical independence*. Besides, ρ^q cannot be interpreted as a true density matrix, since it is not normalized. In the present paper, we carried the analysis further

and show that with an appropriate modification in the definition of the non-extensive entropy, it is possible to keep the usual interpretation of partial tracing, at the same time making the two methods of calculation agree to each other. Such a modification does not affect the usual formalism in any fashion, whenever full Hilbert spaces are under consideration.

The starting point is the simple remark that thermodynamics observables of a composed system must not depend on the dimension of Hilbert spaces. Therefore, we impose the following **guiding principle** for a composed $A - B$ system,

$$\mathcal{O}_f = \mathcal{O}_p \tag{1}$$

where \mathcal{O} is a thermodynamic quantity of either subsystem, corresponding to a quantum mechanical observable \hat{O} . The subscripts f and p stand for *full* and *partial* Hilbert spaces, respectively.

Similarly to what was done in Ref. [10], we propose that non-extensive entropy must be defined as:

$$S_q = -k \frac{\text{Tr}(\rho^q \text{Ln}_q \rho)}{\text{Tr}(\rho^q)} \tag{2}$$

and the q -logarithm [4, 5]:

$$\text{Ln}_q \rho = \frac{\rho^{(1-q)} - I}{1 - q} \tag{3}$$

where I is the identity matrix in the full Hilbert space. From (2) and (3) we obtain the normalized form of the nonextensive entropy [11] :

$$S_q = \frac{1 - \text{Tr}(\rho^q)}{(q - 1)\text{Tr}(\rho^q)} \tag{4}$$

Maximization of S_q in Eq. (4), subject to the norm and energy constraints:

$$\text{Tr}(\rho) = 1, \quad U_q = \frac{\text{Tr}(\mathcal{H}\rho^q)}{\text{Tr}(\rho^q)}, \quad (5)$$

leads to the well known equilibrium distribution:

$$\rho = \frac{[I - (1 - q)\beta'\mathcal{H}]^{\frac{1}{1-q}}}{Z_q}, \quad (6)$$

where Z_q is the generalized partition function :

$$Z_q = \text{Tr}\left\{[I - (1 - q)\beta'\mathcal{H}]^{\frac{1}{1-q}}\right\}, \quad (7)$$

and

$$\beta' = \frac{\beta}{\frac{1}{\text{Tr}\rho^q} + (1 - q)\beta U_q} \quad (8)$$

According to this, if ρ describes a composed $A - B$ system, each subsystem entropy should be given, **in the full Hilbert space**, by:

$$S_A = -k \frac{\text{Tr}(\rho^q \text{Ln}_q \rho'_A)}{\text{Tr}(\rho^q)} \quad \text{and} \quad S_B = -k \frac{\text{Tr}(\rho^q \text{Ln}_q \rho'_B)}{\text{Tr}(\rho^q)} \quad (9)$$

where:

$$\rho'_A = \rho_A \otimes I_B \quad \text{and} \quad \rho'_B = I_A \otimes \rho_B \quad (10)$$

where I_A and I_B are the identity matrices in the respective Hilbert subspaces, and $\rho_A = \text{Tr}_B(\rho)$ and $\rho_B = \text{Tr}_A(\rho)$.

Upon the **assumption** of statistical independence,

$$\rho_{AB}^q = \rho_A^q \otimes \rho_B^q \quad (11)$$

the standard formulas for the entropies in the subspaces are obtained:

$$S_A = \frac{1 - \text{Tr}(\rho_A^q)}{(q-1)\text{Tr}(\rho_A^q)} \quad \text{and} \quad S_B = \frac{1 - \text{Tr}(\rho_B^q)}{(q-1)\text{Tr}(\rho_B^q)} \quad (12)$$

which relates to the total entropy, S_{A+B} through the formula:

$$S_{A+B} = \frac{S_A}{\text{Tr}(\rho_B^q)} + \frac{S_B}{\text{Tr}(\rho_A^q)} + (1-q)S_A S_B \quad (13)$$

However, in order to preserve the traditional and well established notions of partial traces and expected values, we propose that the correct way to calculate the subsystems entropy (in the subspaces A and B) must include *weight factors* F_A and F_B in the following way:

$$S_A = -k \frac{\text{Tr}_A(F_A \text{Ln}_q \rho_A)}{\text{Tr}_A(F_A)} \quad \text{and} \quad S_B = -k \frac{\text{Tr}_B(F_B \text{Ln}_q \rho_B)}{\text{Tr}_B(F_B)} \quad (14)$$

where

$$F_A \equiv \text{Tr}_B(\rho^q) \quad \text{and} \quad F_B \equiv \text{Tr}_A(\rho^q) \quad (15)$$

However, it is simple to see that F_A and F_B cannot be taken as the density matrices of the subsystems, for if they were, one would have:

$$\text{Tr}_A(F_B) \equiv \text{Tr}_{AB}(\rho^q) \quad \text{and} \quad \text{Tr}_B(F_A) \equiv \text{Tr}_{AB}(\rho^q) \quad (16)$$

from which, using the standard formulae, we would arrive to the following inconsistency:

$$S_A \equiv S_{A+B} \quad \text{and} \quad S_B \equiv S_{A+B} \quad (17)$$

The F factors can be also included in the definition of the normalized form of Tsallis entropy. This will affect only the expression for the energy parameter β' [2].

We will now exemplify the above considerations with the case of a system composed by two magnetically coupled sublattices, A and B , with spins $J^A = 2$ and $J^B = 3/2$. These are the spins of free-ion Mn^{3+} and Mn^{4+} , respectively.

In the mean field approximation, the Hamiltonian is given by [12]:

$$\mathcal{H}_M = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B; \quad (18)$$

with

$$\mathcal{H}_A = -g_A J_z^A B_A \quad \text{and} \quad \mathcal{H}_B = -g_B J_z^B B_B \quad (19)$$

where the *mean field* acting on each subsystem is:

$$B_A = B_0 + \lambda_A M_A + \lambda_{AB} M_B \quad \text{and} \quad B_B = B_0 + \lambda_B M_B + \lambda_{AB} M_A \quad (20)$$

where B_0 is the external field and $g_A = 2/3$ and $g_B = 4/5$. The intra-lattice couplings satisfy: $\lambda_A, \lambda_B > 0$, and the inter-lattices coupling satisfy : $\lambda_{AB} > 0$ for ferromagnetic and $\lambda_{AB} < 0$ for antiferromagnetic ordering [13].

In the present case, the dimension of the full Hilbert subspace is 20×20 , and the Hilbert spaces of the subsystems are 5×5 , ($J^A = 2$) and 4×4 , ($J^B = 3/2$) dimensional.

According to our proposal, the sublattices magnetizations are given by :

$$M_A = g_A \frac{\text{Tr}_A(F_A J_z^A)}{\text{Tr}_A(F_A)} \quad \text{and} \quad M_B = g_B \frac{\text{Tr}_B(F_B J_z^B)}{\text{Tr}_B(F_B)} \quad (21)$$

whereas in the usual formalism we have:

$$M_A = g_A \frac{\text{Tr}_A(\rho_A^q J_z^A)}{\text{Tr}_A(\rho_A^q)} \quad \text{and} \quad M_B = g_B \frac{\text{Tr}_B(\rho_B^q J_z^B)}{\text{Tr}_B(\rho_B^q)} \quad (22)$$

where

$$\rho_{A(B)}^q = \left\{ \text{Tr}_{B(A)}(\rho) \right\}^q \quad (23)$$

In the full Hilbert space we obviously have:

$$M_{A(B)} = g_{A(B)} \frac{\text{Tr}(\rho^q J_z^{A(B)})}{\text{Tr}(\rho^q)} \quad (24)$$

Similarly, the contribution of each sublattice to the internal energy are,

$$U_A = \frac{\text{Tr}_A(F_A \mathcal{H}_A)}{\text{Tr}_A(F_A)} \quad \text{and} \quad U_B = \frac{\text{Tr}_B(F_B \mathcal{H}_B)}{\text{Tr}_B(F_B)} \quad (25)$$

and to the specific heat [14]:

$$C_A = \left\{ T \frac{\partial S_A}{\partial T} \right\}_{B_0} \quad \text{and} \quad C_B = \left\{ T \frac{\partial S_B}{\partial T} \right\}_{B_0} \quad (26)$$

Notice that, for $q \neq 1$, the non-additivity of the entropies leads to non-additivity of the specific heat.

The above quantities were calculated self-consistently using the two approaches, the standard one and our proposal. The results are as follows. Figure 1 shows the comparison between the temperature dependence of the magnetization of sublattices A and B , calculated in the full Hilbert space (Eq. 24) with method I (Eq. 22), and method II (Eq. 21) for the following values of q : 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0. Figure 2 shows the similar results for the internal energies U_A and U_B . Figures 3 and 4 compare the contributions to the sublattices entropy and specific heat. Figure 6 shows that non-extensive magnetizations and internal energy become additive only on method II. Calculation was made for $q = 0.3, 0.7$. One could not derive an analytical expression relating S_A and S_B to S_{A+B} , but Figure 6, calculated for $q = 0.3$, shows that the general shape of the total entropy calculated in the full Hilbert space is similar to $S_A + S_B$ obtained from method II.

The reason for the failure of the standard method of calculation, Eqs. (22) (and similar expressions for other quantities) is that it is valid only for *statistically independent systems*, a notion which is still not clear in the context of nonextensive statistics, and of course does not apply to the case of coupled magnetic systems. On the other hand, the standard expressions can be derived from the expressions (21), and (25), which can then be considered a generalization of the first ones. These observations apply to the entropy, as well. Therefore, we conclude that Eqs. (14) must replace the usual expressions, Eqs. (12) for the entropy of nonextensive composed systems. The analysis of the nonextensive entropy of composed systems can find applications in systems such as alloys, glasses and magnetoresistive materials [19, 20, 21]. This is an important aspect to the formalism of nonextensive statistics, but which has not been much developed. From one hand, the

possibility of making an experimental connection to manganites opens up the possibility of laboratorial tests of the formalism, and from another hand offers to the magnetism community a convenient parametric tool to interpret and classify the magnetic behavior of manganites.

Figure Captions

- Figure 1 - Magnetizations of sublattices A and B of a ferromagnetically coupled system. Continuous line is the calculation made in the full Hilbert space, and symbols are the results of calculation in subspaces using either method I or II (see text for details). Notice that only method II reaches plain agreement with the calculation in full Hilbert space.
- Figure 2 - Internal energies of sublattices A and B of a ferromagnetically coupled system. Continuous line is the calculation made in the full Hilbert space, and symbols are the results of calculation in subspaces using either method I or II (see text for details). Notice that only method II reaches plain agreement with the calculation in full Hilbert space.
- Figure 3 - Partial magnetic entropies of sublattices A and B of a ferromagnetically coupled system. Continuous line is the calculation made in the full Hilbert space, and symbols are the results of calculation in subspaces using either method I or II (see text for details). Notice that only method II reaches plain agreement with the calculation in full Hilbert space.
- Figure 4 - Contribution to the magnetic specific heat from sublattices A and B of a ferromagnetically coupled system. Continuous line is the calculation made in the full Hilbert space, and symbols are the results of calculation in subspaces using either method I or II (see text for details). Notice that only method II reaches plain agreement with the calculation in full Hilbert space.
- Figure 5 - Additivity in the non-extensive formalism occurs only on

method II of calculation (see text for details). This is a desired property for a magnetic system, since that it preserves the total number of spins.

- Figure 6 - Comparison between the total entropy calculated in the full Hilbert space, and the addition of sublattices entropies, calculated in method I and II. An analytical expression connecting S_{A+B} to S_A and S_B is not known at the present. However, this comparison shows that method II produces a shape closer to the calculation in the full Hilbert space.

References

- [1] M.S. Reis, J.C.C. Freitas, M.T.D. Orlando, E.K. Lenzi and I.S. Oliveira; Europhys. Lett. **58** (1), p. 42 (2002).
- [2] M.S. Reis, J.P. Araujo and V.S. Amaral; E.K. Lenzi and I.S. Oliveira; Phys. Rev. B **66**, p. 134417 (2002).
- [3] M.S. Reis, and V.S. Amaral; J.P. Araujo, I.S. Oliveira; Phys. Rev. B **68**, p. 014404 (2003).
- [4] C. Tsallis, Phys. D, Vol **193**, Iss. 1-4, p. 3, (2004). Special issue of Physica D (Eds. H.L. Swinney and C. Tsallis).
- [5] "Non-extensive Statistical Mechanics and its applications", C. Tsallis ; (Eds. S. Abe, Y. Okamoto), Lecture Notes in Physics, Vol. **560**, p. 3 Springer (2001).
- [6] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, Adriana Moreo, Physics Reports **344**, p. 1 (2001).
- [7] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira. J. Rivas, M. A. Senaris-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **59**, p. 1068 (1999)
- [8] D.N.H. Nam, K. Jonason, P. Nordblad, N.V. Khiem, N.X. Phuc. Phys. Rev. B **59**, p. 4189 (1999) .
- [9] F.A.R. Navarro, M.S. Reis, E.K. Lenzi and I.S. Oliveira; to be published in Physica A, 754/04.
- [10] "Non-extensive Statistical Mechanics and its applications", A.K. Rajagopal; (Eds. S. Abe, Y. Okamoto), Lecture Notes in Physics, Vol. **560**, p. 99 Springer (2001).

- [11] S. Abe and A.K. Rajagopal, Phys. Rev. Lett. **83**, p. 1711 (1999).
- [12] "Magnetism and Magnetic Resonance in Solids", A. P. Guimarães; Wiley Inter Sciences (1998).
- [13] "Lectures on Modern Magnetism" Barbara, B.; Gignoux, D. Vettier, C.; Springer-Verlag Berlin (1988).
- [14] "The Physical Principles of Magnetism" Allan H. Morrish, Wiley-IEEE Press (2001); "Quantitative Theory Of Critical Phenomena" George A. Baker Jr.,Ed. Academic Press, Inc. (1990).
- [15] M. H. Partovi, Phys. Lett. A, Vol. **137**, No. 9, p. 440, (1989).
- [16] A. K. Rajagopal, cond-mat/0301629 [Continuum Mech. Thermodyn. (to be published)].
- [17] C. Tsallis, R. S. Mendes and A. R. Plastino; Phys. A, Vol. **261**, Iss. 3-4, p. 534 (1998).
- [18] M. Nauenberg, Phys. Rev. E **67**, p. 036114 (2003).
- [19] J.P. Abriata and D.E. Laughlin, Prog. Mat. Sci., **49** p 367 (2004).
- [20] S.A. Langer and J.P. Sethna, Phys. Rev. Lett., **61**, p. 570 (1998).
- [21] B.L. Zink, E. Janod, K. Allen and F. Helmann, Phys. Rev. Lett., **83**, p. 2266 (1999).

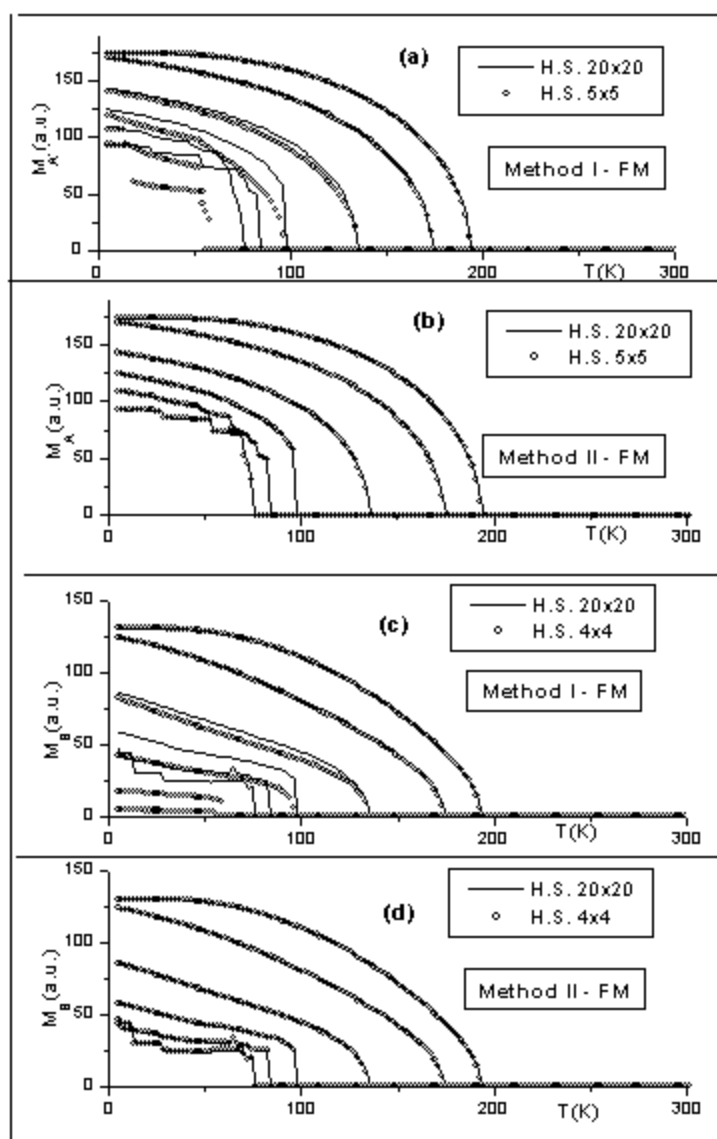


Figure 1

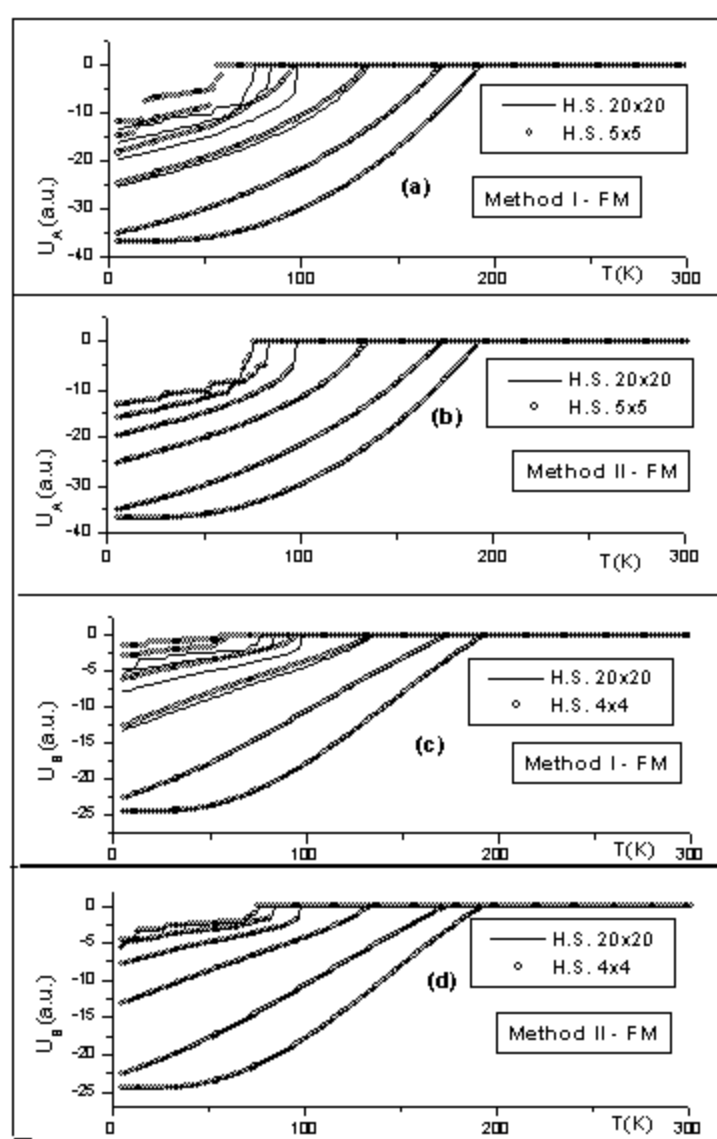


Figure 2

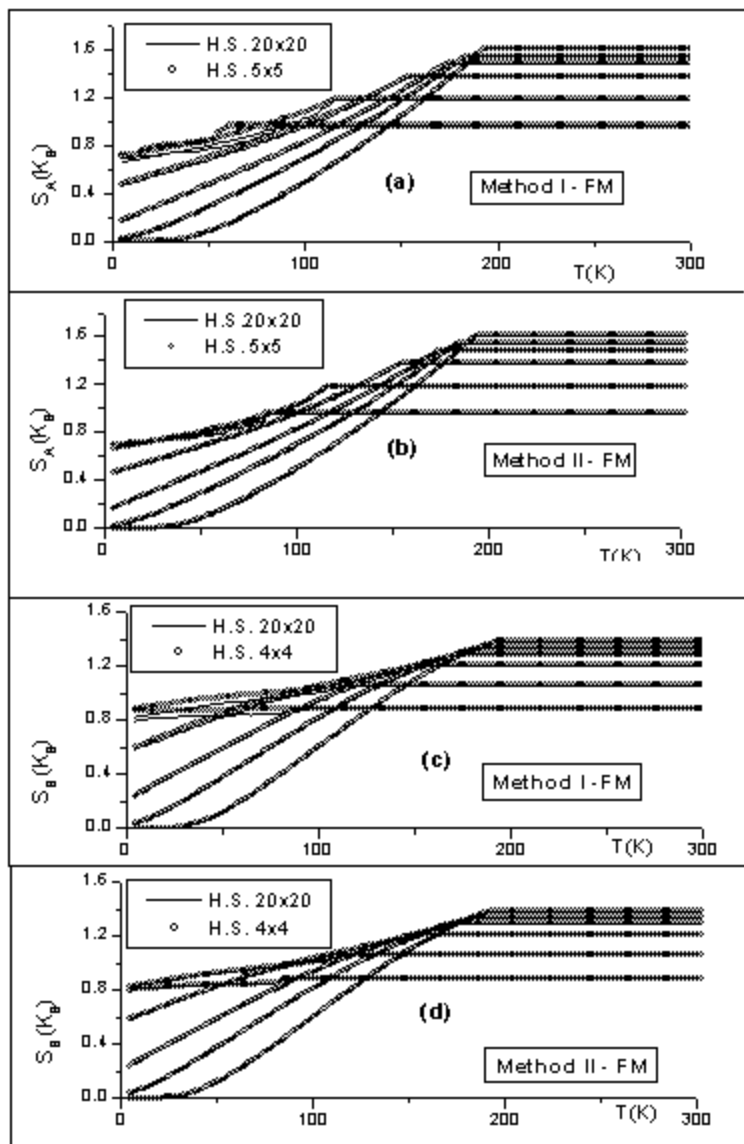


Figure 3

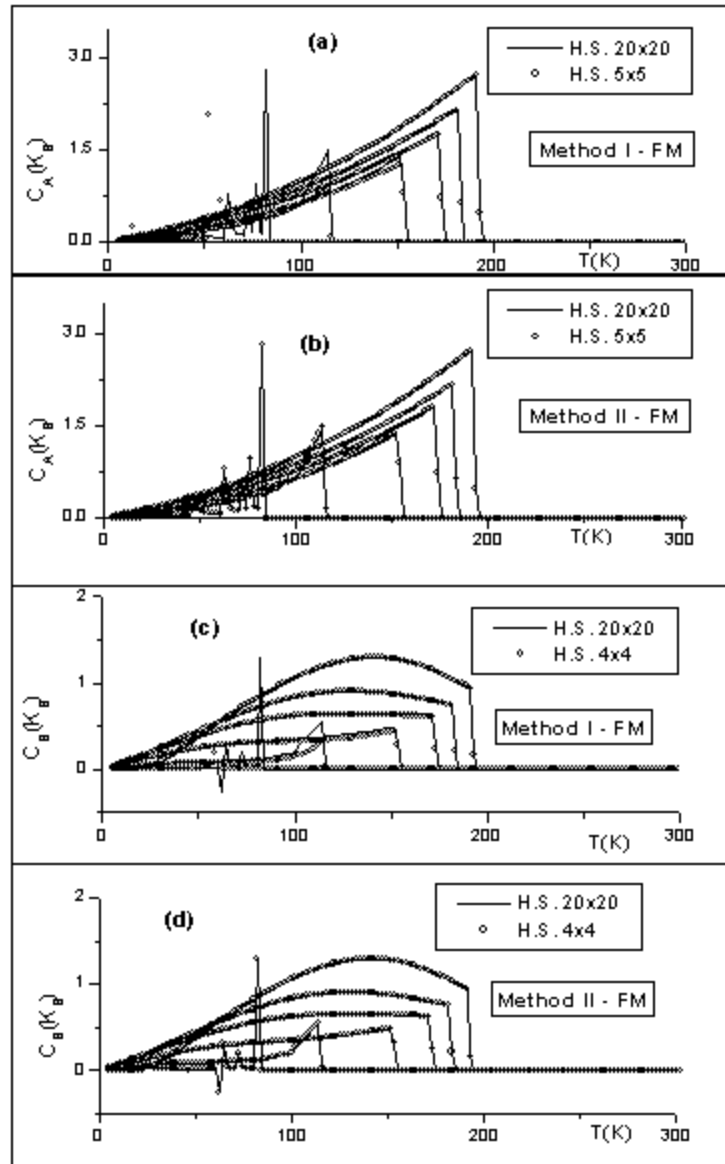


Figure 4

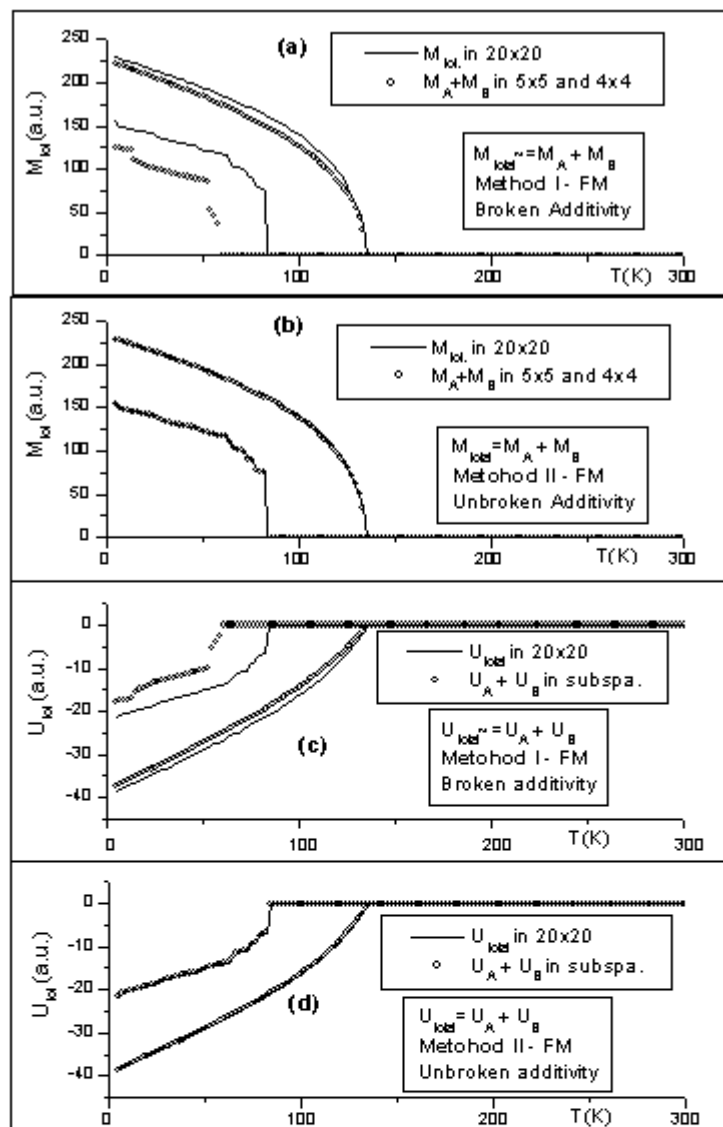


Figure 5

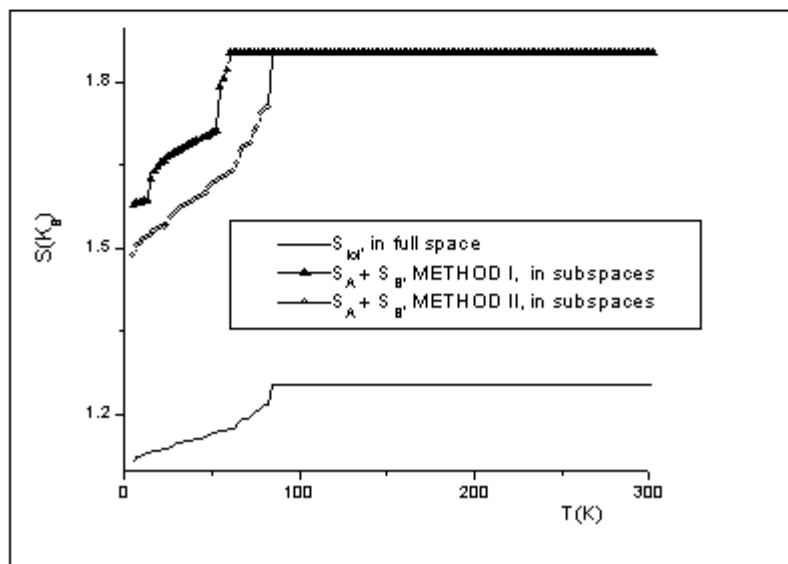


Figure 6