

8

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE HÉLIO-4 EM
MONOCRISTAIS FRATURADOS DE NÍOBIO

Hermes do Amaral Pacheco

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" pa-
ra obtenção do título de Mes-
tre em Ciências.

Setembro de 1977

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

77/147

A meus Pais
e à Teresa.

AGRADECIMENTOS

Devo agradecer ao Olegário Ferreira pela companhia e orientação, particularmente na montagem experimental. Ao Prof. Pinatti pela orientação e discussão e de modo especial pela liberdade de trabalho que me deu.

Aos Prof.'s O.E. Vilches da Universidade de Washington pelas longas cartas de orientação e encorajamento, F. Millot e E. Lerner da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelas sugestões apresentadas.

Aos técnicos do laboratório, particularmente Roberto Dainesi e Eugenio Dainesi que mais diretamente me auxiliaram. Aos amigos Petoílho, Alberto e Oscar pelas suas colaborações.

Por outro lado, devo agradecer aos meus pais, cuja cooperação e compreensão me sustentaram nos momentos de mais "aperto". À Teresa, pelo seu incentivo, carinho e ajuda na montagem deste trabalho. À Niura, pelo trabalho datilográfico.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

CAPÍTULO 1 - Resumo	01
CAPÍTULO 2 - Introdução	02
2.1 - Resumo Histórico dos Estudos de Adsorção de Gases na Superfície	02
Referências Capítulo 2	07
CAPÍTULO 3 - Considerações Termodinâmicas da Adsorção de Gases	08
3.1 - O Sistema de Adsorção	08
3.2 - Capacidade Térmica	10
3.3 - As Fases na Superfície	15
Referências Capítulo 3	19
CAPÍTULO 4 - Descrição do Equipamento e Amostra	20
4.1 - Sistema de Vácuo e Baixas Temperaturas	20
4.2 - Técnicas Experimentais	26
4.3 - Amostra	30
Referências Capítulo 4	33
CAPÍTULO 5 - Resultados e Análise	34
5.1 - Isotermas	34
5.2 - Calor Específico	38
Referências Capítulo 5	45
CAPÍTULO 6 - Novas Proposições	46
6.1 - Trabalhos a Realizar	46
6.2 - Conclusões	47
Referências Capítulo 6	48

A proposição inicial deste trabalho consistiu de um estudo de calor específico e possivelmente isoterma de adsorção de ^4He em um substrato metálico. Nada mais natural, portanto, que em um laboratório onde a direção central de pesquisa é o conhecimento das propriedades físicas e do comportamento metalúrgico do Níbio, fosse escolhido esse metal para substrato.

Construiu-se uma área (geométrica) de aproximadamente $0,6 \text{ m}^2$ composta de discos com $0,05 \text{ mm}$ de espessura por 19 mm de diâmetro. Pretendia-se, através de uma combinação das técnicas de isoterma, calor específico e recristalização, obter uma superfície homogênea, acompanhando a evolução da homogeneidade através das medidas a baixas temperaturas.

Devido à grande massa desta célula, ($\sim 200 \text{ g}$) não foi possível encontrar uma condição adiabática para o calorímetro.

Uma nova célula foi construída ($\sim 15 \text{ g}$). Numa pequena cápsula de cobre colocamos um monocristal de Níbio fraturado (FNSC) por hidrogenação.

Foram feitas medidas de isoterma de pressão de vapor de ^4He a $4,2 \text{ K}$, obtendo-se "degraus" correspondentes ao término das camadas adsorvidas. Obteve-se os volumes da primeira e segunda camada, 1.1 cm^3 e 0.9 cm^3 respectivamente, a partir dos quais se calculou a densidade do filme para a primeira camada completa, $0.0864 \text{ \AA}^{-2}$, o que equivale a uma área de adsorção de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. A área total do nosso substrato é de 3.421 m^2 .

Nas medidas de calor específico, realizadas para três coberturas diferentes, $0,223$, $0,232$ e $0,359$ de camada, observou-se três picos, cujas interpretações mais detalhadas podem ser encontradas no capítulo 5.

CAP. 2 - INTRODUÇÃO

2.1 - Resumo Histórico dos Estudos de Adsorção de Gases em Superfícies

O assunto adsorção de gases em substrato sólido tem sido motivo de pesquisa para muitos grupos desde o início deste século; ciência de superfícies, termodinâmica a baixas temperaturas, metalurgia física, etc., são alguns dos aspectos mais estudados.

Como as forças de adsorção são fracas, ^{~10⁻² eV?} em geral, usa-se gases monoatômicos (gases raros) ou diatômicos (N₂, O₂, H₂). O intervalo de temperatura para cada experimento depende da energia de adsorção. Experimentos com ³He e ⁴He são realizados a T < 10 K com H₂ a T < 30 K.

Muitos dos esforços nesta área foram concentrados na obtenção de modelos de isotermas de adsorção.

Em 1909, Freundlich propôs as chamadas isotermas parabólicas baseadas em uma fórmula semi-empírica:

$$V = K \cdot P^{1/n}$$

onde K e n são constantes que dependem do substrato e do gás adsorvido.

Mais tarde, em 1914, Langmuir propôs um modelo mais elaborado onde leva em conta as interações das moléculas adsorvidas com os potenciais do substrato. Assumiu duas hipóteses básicas:

a) Os lugares disponíveis para adsorção são todos idênticos, isto é, o substrato é homogêneo (hoje sabemos que na maioria dos casos esta hipótese não é correta);

b) Não há interação (dos) átomos adsorvidos quando ocupando seus respectivos lugares.

Pode ser expresso na forma:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_s} + \frac{P}{V_s}, \quad \text{onde } b = \frac{\alpha_0 \cdot C}{\mu_1}$$

α_0 é um coeficiente unitário, μ_1 e V_s são a razão de evaporação e volume adsorvido respectivamente, quando a superfície estiver completamente coberta.

E C é definido na expressão:

$$v = C \cdot P_{\mu b}$$

onde v é o número de moléculas que atingem uma área unitária para uma dada pressão $P_{\mu b}$.

Adicionando às hipóteses de Langmuir o fato de que pode ocorrer a adsorção de camadas subsequentes, Brünauer, Emmet e Teller, formularam um novo modelo, hoje largamente usado [1, 2, 3]. A equação BET para superfícies livres, isto é, para superfícies onde as forças de Van der Waals são desprezíveis, tem a seguinte forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

onde V_m (volume máximo) e C (concentração) são constantes a qualquer temperatura, P_0 é a pressão de saturação do gás.

Adição da 1ª camada $\rightarrow \frac{2\epsilon_1}{2\epsilon_1} \exp\left\{\frac{(E_1 - E_{liq})}{kT}\right\}$ $2\epsilon_1 = \int$ part. gas. de tab. na 1ª camada

Adição da 2ª camada $\rightarrow \frac{2\epsilon_2}{2\epsilon_2} \exp\left\{\frac{(E_2 - E_{liq})}{kT}\right\}$ $2\epsilon_2 = \int$ " " de 2ª camada

Adição da 3ª camada $\rightarrow \frac{2\epsilon_3}{2\epsilon_3} \exp\left\{\frac{(E_3 - E_{liq})}{kT}\right\}$ $2\epsilon_3 = \int$ " " de 3ª camada

Comumente, a partir da segunda camada atômica, usa-se isothermas do tipo Frankel-Halsey-Hill para determinar a constante α de Van der Waals.

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{\alpha}{kTh^3}$$

onde P = pressão medida

P_0 = pressão de vapor saturada

h = distância do topo do filme ao substrato

Adsorção em cobre com cobertura de argônio [1] deu $\alpha = 6,2 \cdot 10^{-37}$ erg.cm³. Usando a teoria de Lifshitz [4] foi encontrado $\alpha = 1,16 \cdot 10^{-37}$ erg.cm³.

Em grafite [4] há uma concordância bastante grande entre os valores medidos e calculados: $4,2 \times 10^{-37}$ erg.cm³ medido e $3,5 \times 10^{-37}$ erg.cm³ calculado.

Em filtros nucleoporos, Gasparini et al encontraram $\alpha = 2,4 \cdot 10^{-37}$ erg.cm³.

No passado, medidas de calor específico de filmes de Hélio, foram feitas nos mais diversos substratos: vidro poroso [5], vidro com cobertura de N₂ [6], cobre sintetizado com cobertura de Ar [7], pó de cobre [2], etc.

Para densidades próximas a uma camada, esses filmes têm um calor específico semelhante ao de um sólido a duas dimensões. Por muito tempo pensou-se que o substrato atuava apenas como planos uniformes de adsorção.

Um estudo mais extensivo com ^3He e ^4He em cobre com cobertura de Ar [8] mostrou que o substrato exerce um papel muito mais marcante. Observou-se que, mesmo a 0,1 de camada e a 4,2 K persiste o comportamento sólido 2-D, contrariando o que se esperava: gás 2-D. Este fato foi julgado indicar a existência de uma formação tipo "cluster" com alto calor latente de evaporação lateral.

Uma série de experiências projetadas para detectar variações nas propriedades do filme, devido as coberturas de Ne ou Ar mostrou que a natureza da superfície imediatamente adsorvente pode não ser um fator determinante. Assim veio a necessidade de se buscar explicações na natureza do próprio substrato.

Um possível mecanismo, baseado na heterogeneidade dos substratos, para explicar a influência destes no comportamento do calor específico de filmes, foi proposto por Roy e Ralsey [9].

No estudo de Hélio, a heterogeneidade do substrato tem uma cor relação espacial com a energia de ligação.

A energia de ligação deve ter uma variação de longo alcance na superfície de modo a forçar os átomos adsorvidos a se comprimirem em formações tipo ilhas nas regiões de maior atração, ao invés de uma distribuição sobre a superfície.

O calor específico total do filme é devido à soma de dois termos. A primeira contribuição do tipo-Fermi devido as heterogeneidades da superfície, e a segunda do tipo Debye bidimensional devido às vibrações moleculares.

Entretanto a teoria de Roy e Ralsey não explicou todos os resultados experimentais anteriores. Por exemplo o comportamento sólido a muito baixas densidades.

Experiências com grafite [10] mostraram ser este um dos poucos substratos uniformes, apresentando filmes com características completamente diferentes dos substratos não homogêneos.

O comportamento do calor específico indica a existência de distintas fases, como pode ser visto no diagrama de fase do ^3He e ^4He adsorvido em grafite (figura 2.1).

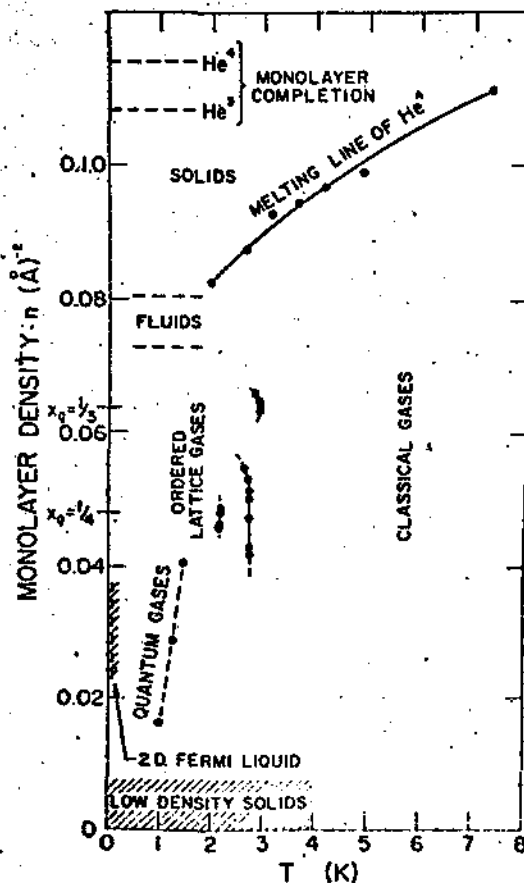


Fig. 2.1 - Diagrama de fase de uma monocamada de He em grafite.

O calor específico de um gás clássico 2-D é $C = NR$. Assim se identificamos como gás clássico 2-D toda a região tendo calor específico independente de T , o regime gasoso pode ser visto para uma grande variação de densidades. Entretanto o modelo clássico não satisfaz plenamente. Por exemplo, para densidades apreciáveis deve-se introduzir no cálculo da entropia e do calor específico pelo menos o segundo coeficiente do virial $B(T)$. Siddon e Schick [11] usando cálculos quânticos de $B(T)$ obtiveram melhor concordância com os dados experimentais apresentados pelo grupo da Universidade de Washington [10].

Na região onde n varia de $0.05 \text{ \AA}^{-2}$ a $0.07 \text{ \AA}^{-2}$ o filme sofre uma transição de fase de segunda ordem para uma rede gasosa ordenada. Tal observação pôde ser confirmada através de estudos de ressonância magnética nuclear.

Todas as evidências do pico de transição para a fase gasosa ordenada ($\sim 3\text{K}$) desaparecem quando as densidades crescem além de $0.07 \text{ \AA}^{-2}$. Para $n \approx 0.080 \text{ \AA}^{-2}$ o calor específico é uma curva suave monotônica. Este comportamento é interpretado como sendo devido a fluidos ou gás muito denso 2-D.

Para densidades muito baixas, menor que $0,025 \text{ \AA}^{-2}$ o calor específico progressivamente muda o caráter gasoso e pode ser entendido em termos de modelos de interações fracas. Para altas temperaturas, a dependência suave com T sugere o comportamento sólido 2-D; apesar de parecer impossível a fase sólida a estas densidades.

REFERÊNCIAS - CAP. 2

- [1] - W.D. McCormick, D.L. Goodstein and J.G. Dash Phys. Rev. 168, 249 (1968)
- [2] - D.C. Hickernell, E.O. McLean and O.E. Vilches J. Low Temp. Phys. 13, 241 (1973).
- [3] - Para uma revisão dos trabalhos experimentais e teóricos em adsorção física, com ênfase à isotermas de adsorção, ver: D.M. Young e A.D. Growell Physical Adsorption of Gases (Butterworths Scientific Ltd., London, 1962).
- [4] - E.S. Sabisky and C.H. Anderson Phys. Rev. Lett., 30, 1122 (1973).
- [5] - D.F. Brewer, A.J. Symonds and A.L. Thonson Phys. Rev. Lett. 15, 182 (1965).
- [6] - D.F. Brewer, A. Evenson and A.L. Thonson J. Low. Temp. Phys. 3, 205 (1970).
- [7] - D.L. Goodstein, J.G. Dash and W.D. McCormick Phys. Rev. Lett. 15, 447 (1965). W.D. McCormick, D.L. Goodstein and J.G. Dash Phys. Rev. 168, 249 (1968).
- [8] - G.A. Stewart and J.G. Dash Phys. Rev. A2, 918 (1970).
- [9] - N.N. Roy and G.D. Halsey Jr. J. Low Temp. Phys. 4, 231 (1971).
- [10] - M. Bretz, J.G. Dash, D.C. Hickernell, E.O. McLean and O.E. Vilches Phys. Rev., 8, 1589 (1973).
- [11] - R.L. Sidon and M. Schick In Proceedings of the Symposium on Monolayer and Submonolayer Helium Films, Stevens Institute of Tecnology, 1973 (unpublished).

3.1 - O Sistema de Adsorção

Um sistema de adsorção caracteriza-se pela presença de uma substância adsorvente ("substrato") e uma substância para ser adsorvida ("adsorvido").

Qualitativamente podemos definir um "substrato" como sendo um material sólido relativamente estável e tendo uma área razoavelmente grande. "Adsorvido" se refere a uma mistura de vapor e filme.

Se considerarmos que as propriedades térmicas do sistema são devidas a uma mistura de tres componentes: substrato, filme e vapor, tal sistema terá, geralmente, uma energia mínima U_0 e um conjunto de níveis superiores com energia U_i e densidade de estado $\Gamma(U)$. Em equilíbrio térmico com um reservatório a uma temperatura T , a probabilidade que o sistema se encontre em um estado com energia U_i é:

$$w_i = e^{-\beta U_i} / \sum_i e^{-\beta U_i}, \quad \sum_i w_i = 1 \quad 3.1.1$$

onde $\beta = 1/KT$.

A função de partição Z_T , para um número total de partículas fixo, no sistema completo é a soma sobre todos os estados:

$$Z_T = \sum_i e^{-\beta U_i} = \int_{U_0}^{\infty} e^{-\beta U} \Gamma(U) dU \quad 3.1.2$$

Formalmente, podemos escrever Z_T como o produto de termos separados, devidos ao substrato, filme e vapor.

$$Z_T = Z_s \cdot Z_f \cdot Z_v \quad 3.1.3$$

A energia média U , de todo o sistema misturado é:

$$U = \sum_i w_i U_i \quad 3.1.4$$

Substituindo 3.1.1 em 3.1.4 encontramos:

$$U = - \frac{\partial (\ln Z_T)}{\partial \beta} \quad 3.1.5$$

Mas, escrevendo Z_T como na equação 3.1.3 achamos que a energia média total é a soma das energias médias de cada parte do sistema:

$$U = U_s + U_f + U_v \quad 3.1.6$$

onde

$$U_s = - \frac{\partial \ln Z_s}{\partial \beta}$$

$$U_f = - \frac{\partial \ln Z_f}{\partial \beta}$$

3.1.7

$$U_v = - \frac{\partial \ln Z_v}{\partial \beta}$$

A entropia de equilíbrio é relacionada com a distribuição estatística pela equação:

$$S = -K \sum_i \omega_i \ln \omega_i \quad 3.1.8$$

Substituindo ω_i da expressão 3.1.1 encontramos:

$$S = \sum_i \frac{\omega_i U_i}{T} + K \ln Z \quad 3.1.9$$

e pela equação 3.1.4:

$$S = \frac{U}{T} + K \ln Z \quad 3.1.10$$

Com o auxílio das equações 3.1.3 e 3.1.6 encontramos finalmente:

$$S_i = \frac{U_i}{T} + K \ln Z_i \quad i = s, f, v \quad 3.1.11$$

Isto é: a entropia total do sistema pode ser tratada como a soma das entropias das partes.

$$S_T = S_s + S_f + S_v \quad 3.1.12$$

3.2 - Capacidade Térmica

Quando medimos diretamente a capacidade térmica do sistema de adsorção, temos misturadas as contribuições do substrato, do filme e do vapor.

Da definição da energia livre de Helmholtz:

$$F = - K T \ln Z \quad 3.2.1$$

e com a ajuda da equação 3.1.3 obtemos imediatamente:

$$F_T = F_s + F_f + F_v \quad 3.2.2$$

de modo geral,

$$F_i = - K T \ln Z_i \quad i = s, f, v \quad 3.2.3$$

Para um número de partículas N , uma energia livre F e uma área A fixos, a capacidade térmica total é:

$$T \left(\frac{\partial S_T}{\partial T} \right)_{N, V, A} = T \left[\frac{\partial S_s}{\partial T} + \frac{\partial S_f}{\partial T} + \frac{\partial S_v}{\partial T} \right]_{N, V, A} \quad 3.2.4$$

O termo $T (\partial S_s / \partial T)$, devido ao substrato pode ser medido na ausência de gás e subtraído do total, como pode ser observado no capítulo 5.

Definimos uma capacidade térmica de equilíbrio $C_{eq.}$, composta de tres termos, devido a uma quantidade fixa de filme e vapor e outra parte devido à conversão filme-vapor, ao longo da curva de equilíbrio.

Tais contribuições podem ser expressas na equação:

$$C_{eq.} = T \left| \frac{\partial}{\partial T} (S_f + S_v) \right|_{N,V,A} \quad 3.2.5$$

onde

$$\left(\frac{\partial S_f}{\partial T} \right)_{N,A} = \left(\frac{\partial S_f}{\partial T} \right)_{N_f,A} + \left(\frac{\partial S_f}{\partial N_f} \right)_{T,A} \cdot \left(\frac{dN_f}{dT} \right)_{eq.}$$

3.2.6

e

$$\left(\frac{\partial S_v}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S_v}{\partial T} \right)_{N_v,V} + \left(\frac{\partial S_v}{\partial N_v} \right)_{T,V} \cdot \left(\frac{dN_v}{dT} \right)_{eq.}$$

tal que a equação 3.2.5 toma a forma:

$$C_{eq} = C_f + C_v + |C_{f \rightarrow v} - C_{v \rightarrow f}| \left(\frac{dN_f}{dT} \right)_{eq} \quad 3.2.7$$

Na equação 3.2.7 usamos as seguintes definições:

$$C_f \equiv T \left(\frac{\partial S_f}{\partial T} \right)_{N_f,A}$$

$$C_v \equiv T \left(\frac{\partial S_v}{\partial T} \right)_{N_v,V}$$

3.2.8

$$C_{v \rightarrow f} \equiv T \left(\frac{\partial S_v}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$C_{f \rightarrow v} \equiv T \left(\frac{\partial S_f}{\partial N} \right)_{T,A}$$

Assumido que as interações do substrato com o vapor são desprezíveis, podemos dar a este um tratamento de gás ideal.

Assim, podemos escrever, da maneira usual, a energia livre de um gás ideal clássico [1]:

$$F_v = - N_v K T \ln (e^{3/2} V / N_v \lambda^3) \quad 3.2.9$$

onde $\lambda = h(2\pi m K T)^{-1/2}$ é o comprimento de onda térmica de D'Broglie.

A conexão entre energia, entropia e energia livre de cada componente do sistema é dada pela equação:

$$F = U - T.S \quad 3.2.10$$

Escrevendo a equação 3.2.10 para a componente vapor e, com a ajuda da equação 3.2.9, vamos encontrar que:

$$S_v = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N_v, V} = N_v K \ln (e^{3/2} V / N_v \lambda^3) \quad 3.2.11$$

Desse modo a variação da entropia de vapor, com respeito ao número de partículas que passam do gás ao filme, no equilíbrio térmico, é:

$$\left(\frac{\partial S_v}{\partial N_v} \right)_{T, V} = \frac{S_v}{N_v} - K \quad 3.2.12$$

Em analogia com a equação 3.2.11 encontramos para a entropia do filme:

$$\left(\frac{\partial S_f}{\partial N_f} \right)_{T, A} = - \frac{\partial^2 F_f}{\partial N_f \partial T} = - \left(\frac{\partial \mu_f}{\partial T} \right)_{N_f, A} \quad 3.2.13$$

μ_f é o potencial químico do filme definido na equação:

$$\mu = T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, A, V} \quad 3.2.14$$

Agora podemos obter a relação entre a diferença nas entropias parciais, dada na equação 3.2.7 e o calor de adsorção q_{st} , definido pela equação:

$$q_{st} = KT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{N_f, A} \quad 3.2.15$$

q_{st} é o calor que deve ser dado às partículas para que elas mudem dos estados de uma fase para outra; P é a pressão de vapor de equilíbrio, determinada pelas equações de estado do filme e vapor e a uniformidade do potencial químico. Se as condições de gás ideal são mantidas, P é dado pela equação:

$$P = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (KT)^{5/2} \exp(\mu_f/KT) \quad 3.2.16$$

Substituindo P em 3.2.15, obtemos:

$$q_{st} = \frac{5}{2} KT - \mu_f + T \left(\frac{\partial \mu_f}{\partial T} \right)_{N_f, A} \quad 3.2.17$$

Usando o fato de que no equilíbrio $\mu_f = \mu_v$ e a equação 3.2.12, os dois primeiros termos da equação 3.2.17 dão:

$$\frac{5}{2} KT - \mu_f = \frac{5}{2} KT - \mu_v = T \frac{S_v}{N_v} \quad 3.2.18$$

Substituindo 3.2.13 e 3.2.18 em 3.2.17 temos uma relação geral entre q_{st} e as entropias do filme e do vapor:

$$q_{st} = T \left[\frac{S_v}{N_v} - \left(\frac{\partial S_f}{\partial N_f} \right)_{T, A} \right] \quad 3.2.19$$

Deste modo a equação 3.2.7 da capacidade térmica do filme e vapor pode ser reescrita:

$$C_{eq} = C_v + C_f + (q_{st} - KT) \left(\frac{dN_v}{dT} \right)_{eq} \quad 3.2.20$$

Diferenciando a lei dos gases ideais:

$$PV = NKT$$

3.2.21

com respeito a T , podemos expressar:

$$\left(\frac{dN_v}{dT}\right)_{eq} = \frac{d}{dT} \left(\frac{PV}{KT}\right) = -\frac{PV}{KT^2} + \frac{PV}{KT} \left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_{eq} \quad 3.2.22$$

mas

$$\frac{d \ln P}{dT} = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{N_f, A} + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial N_f}\right)_{T, A} \left(\frac{dN_f}{dT}\right)_{eq} \quad 3.2.23$$

Com a definição de q_{st} dada na equação 3.2.15 e tendo em mente que $dN_f = -dN_v$, as equações 3.2.22 e 3.2.23 dão:

$$\left(\frac{dN_v}{dT}\right)_{eq} = \frac{PV}{K^2 T^3} (q_{st} - KT) \left| 1 + \frac{PV}{KT} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial N_f}\right)_{T, A} \right|^{-1} \quad 3.2.24$$

Finalmente, substituindo 3.2.24 e 3.2.20 e usando a capacidade térmica de um gás ideal $C_v = 3/2 PV/T$ obtemos:

$$C_{eq} = C_f + \frac{PV}{T} \left| \frac{3}{2} + \left(\frac{q_{st}}{KT} - 1\right)^2 \right| \left| 1 + \frac{PV}{KT} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial N_f}\right)_{T, A} \right|^{-1} \quad 3.2.25$$

o que mostra que a capacidade térmica do filme C_f , pode ser obtida a partir de medidas da capacidade térmica total do sistema, se tivermos dados de isotermas de pressão de vapor e isósteres.

3.3 - As Fases na Superfície

Para processos reversíveis, envolvendo forças X_α e deslocamentos x_α generalizados, a primeira lei da termodinâmica tem a forma:

$$dU = dQ - \sum_{\alpha} X_{\alpha} dx_{\alpha} = TdS - \sum_{\alpha} X_{\alpha} dx_{\alpha} \quad 3.3.1$$

Com a expressão da diferencial total de energia, conectando energia e entropia:

$$dU = dF + TdS + SdT \quad 3.3.2$$

e a equação 3.3.1, encontramos uma expressão geral, para qualquer tipo de sistema, para a energia livre:

$$dF = -SdT - \sum_{\alpha} X_{\alpha} dx_{\alpha} \quad 3.3.3$$

Até agora, nas secções anteriores, não fizemos nenhuma separação entre as propriedades térmicas do filme e do vapor, neste ponto precisamos fazê-lo.

Imaginamos que a área do filme desempenha um papel análogo ao volume do vapor. Ambos são coordenadas extensivas, isto é, expressas em termos do deslocamento generalizado x .

Para o volume V , a força generalizada conjugada é a pressão P ; para o filme, a força conjugada à área A é chamada de pressão de deslizamento ("spreading"), simbolizada por ϕ .

Agora, podemos expressar P e ϕ em termos da energia livre do sistema. Com um pouco de imaginação e sem muitos cuidados matemáticos a equação 3.3.3 nos fornece:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,A} \quad \text{e} \quad \phi = - \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \quad 3.3.4$$

Apesar de em F estar implícita a contribuição das tres partes do sistema de adsorção (ver eq. 3.2.2), a maior contribuição a P é devida ao vapor e o maior termo em ϕ é devido ao filme.

Se ignorarmos os gradientes no filme, causados pelos campos do substrato e considerarmos a parte adsorvida composta simplesmente de filme e vapor, então na superfície podem coexistir até quatro fases do "adsorvido", o que segue do fato que o sistema pode ser descrito por quatro pares de variáveis conjugadas: (T, S) ; (P, V) ; (ϕ, A) ; (μ, N) . As quatro fases podem consistir de três fases superficiais, isto é, sólida, líquida e vapor bidimensionais, em equilíbrio com vapor tridimensional.

Entretanto, em sistemas reais, os campos do substrato estão presentes e tanto nas porções de filme quanto de vapor, a situação física deve ser muito mais complicada. A atração do substrato causa gradientes no "adsorvido", particularmente nas camadas mais próximas, a tal ponto que, propriedades como densidade superficial de massa e entropia chegam a ser bastante diferentes em camadas adjacentes.

No caso de existir duas ou mais fases na superfície, coexistindo simultaneamente em uma camada, em equilíbrio com o vapor, para um determinado conjunto de variáveis (P, ϕ, T) , certos fatos podem ser observados nas propriedades térmicas do sistema. Estes fatos dependem, antes de tudo, da própria coexistência e não da natureza específica das fases.

O potencial químico de duas fases na superfície e o vapor são todos iguais e independente de N ao longo de toda a linha de coexistência $P = P(T, \phi)$

$$\mu_1(\phi, T) = \mu_2(\phi, T) = \mu_v(P, T) \quad 3.3.5$$

Pela equação 3.2.16 que relaciona pressão e potencial químico, segue que também P é independente de N . A região de equilíbrio entre duas fases na superfície pode ser observada nas isotermas de pressão de vapor. Corresponde a parte vertical da curva, como pode ser observado na figura 5.2 e 5.3 ou esquematicamente na figura 3.1.

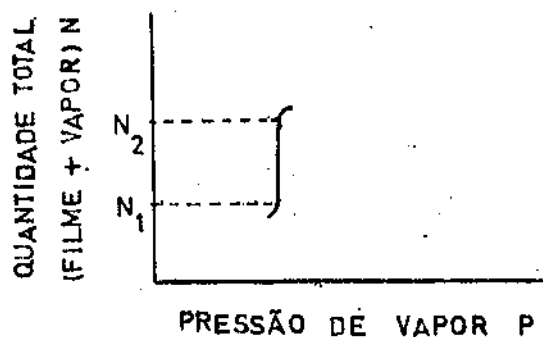


Fig. 3.1 - Esquema da região das isotermas correspondente ao equilíbrio entre duas fases.

Também o calor específico sofre a influência de uma região com duas fases coexistentes.

Consideremos a energia total de Gibbs de um sistema misto para uma quantidade constante de filme. Da equação:

$$dG = -SdT + Ad\phi + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad 3.3.6$$

obtida a partir das funções de estado, segue:

$$dG = -SdT + Ad\phi + VdP \quad 3.3.7$$

Tomando a primeira e segunda derivada de G com respeito a T, mantendo área e volume constantes, obtemos:

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_{eq} = N\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{eq} = -S + A\left(\frac{d\phi}{dT}\right)_{eq} + V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} \quad 3.3.8$$

$$\left(\frac{d^2G}{dT^2}\right)_{eq} = N\left(\frac{d^2\mu}{dT^2}\right)_{eq} = -\frac{C_{eq}}{T} + A\left(\frac{d^2\phi}{dT^2}\right)_{eq} + V\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{eq}$$

3.3.9

Rearranjando a equação 3.3.9 obtemos uma condição geral no calor específico ex pressa na relação:

$$C_{eq} = Nf(T) + g(T) \quad 3.3.10$$

Entretanto, tal equação expressa apenas uma condição necessã -
ria para a coexistência de fases, mas não suficiente. É perfeitamente possível
ter uma fase única na superfície com a mesma dependência funcional da equação
3.3.8.

Se existem duas fases na superfície, deverá existir duas con-
tribuições para C_f e nesse caso a equação 3.2.7 deverá conter um novo fator en

volvendo a diferença das entropias parciais, da forma:

$$T \left[\left(\frac{\partial S_{f1}}{\partial N_{f1}} \right)_{T_1, A_1} - \left(\frac{\partial S_{f2}}{\partial N_{f2}} \right)_{T_1, A_2} \right] \left(\frac{dN_f}{dT} \right)_{eq}. \quad 3.3.11$$

Este termo representa a conversão progressiva da fase 2 para a fase 1, quanto T varia.

O calor específico sofre uma descontinuidade exatamente quando desaparece os últimos traços da fase 2 [2].

REFERÊNCIAS - CAP. 3

- [1] - L. Landau e E.M. Lifshitz "Statistical Physics"; Pergamon, Oxford (1958).
- [2] - J.G. Dash "Films on Solid Surfaces", Academic Press, New York (1975).

CAP. 4 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO E AMOSTRA

4.1 - Sistema de Vácuo e Baixas Temperaturas

Quando se trabalha em baixas temperaturas (< 1 K) é imprescindível um bom sistema de vácuo, com capacidade de produzir vácuos da ordem de 10^{-7} Torr ou mais.

No nosso equipamento usamos dois sistemas de vácuo. O primeiro, dotado de uma bomba primária, "High vacuum pump", modelo ED-50 da EDWARDS e uma "Diffusion pump", modelo EP4-IW da VEECO, usadas para fazer o vácuo externo no criostato e vácuo de isolamento na câmara que separa o Refrigerador de Diluição do banho de Hélio-4.

Este sistema é também usado para fazer limpeza dentro do Refrigerador de Diluição e no sistema de vidro, que distribui o gás para a célula de adsorção.

O segundo conjunto de vácuo, trabalha selado e é usado exclusivamente para fazer circular a mistura de ^3He - ^4He através do refrigerador.

É dotado de uma bomba primária "High vacuum pump" modelo ED-200, uma "Speedvac vapour pump", modelo E-04, ambas da EDWARDS.

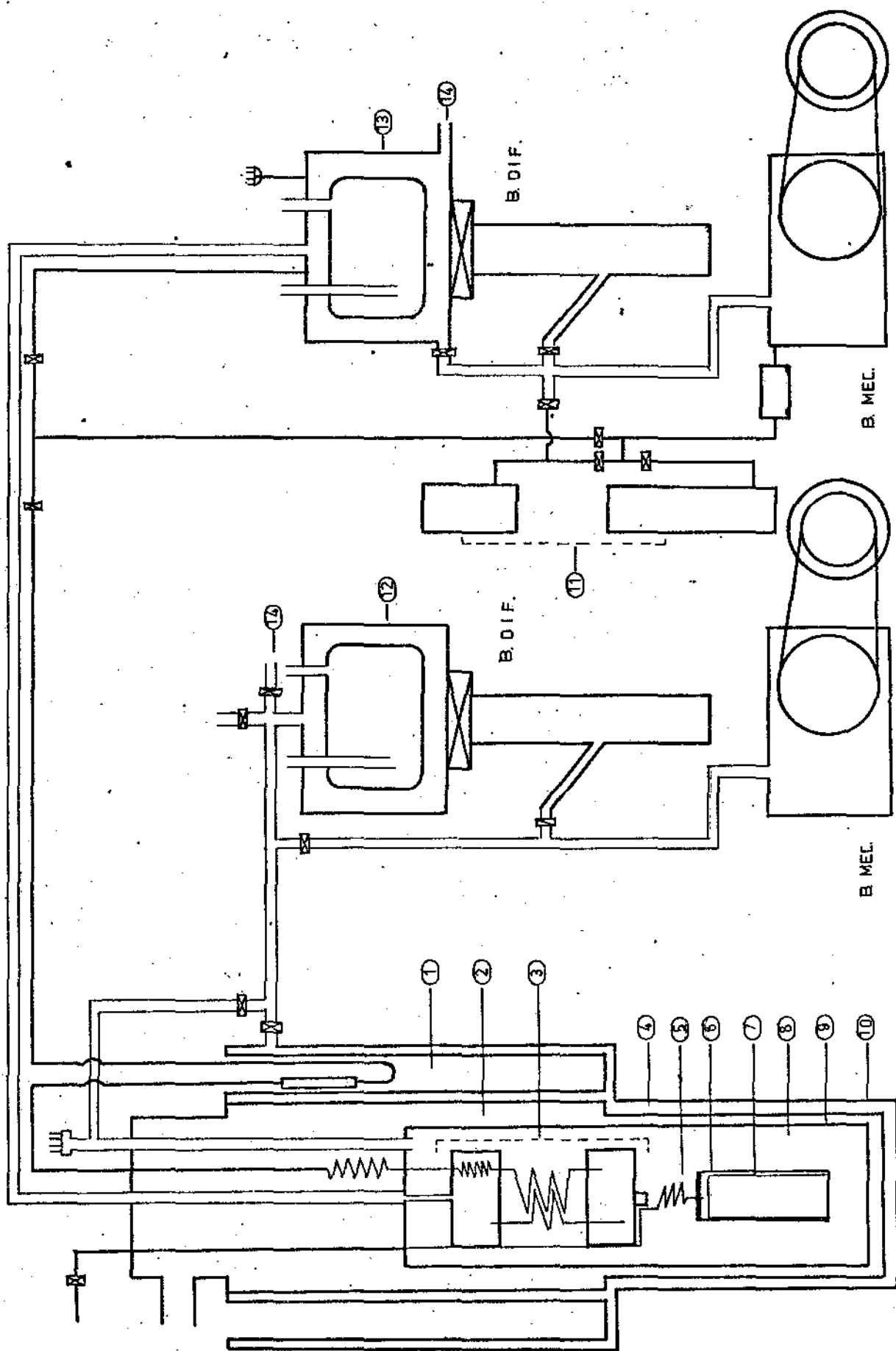
O criostato de Nitrogênio e Hélio líquidos é um modelo simples da JANIS, com a cauda adaptada para o refrigerador de diluição.

A figura 4.1 mostra a montagem completa.

Para produzir baixas temperaturas construímos um Refrigerador de Diluição com capacidade para esfriar até 0,1 K. Maiores detalhes sobre a construção e funcionamento do Refrigerador de Diluição podem ser encontrados na referência 1.

A Amostra foi diretamente conectada na Câmara de Mistura do refrigerador, usando como suporte apenas o capilar de inox por onde passa o Hélio-4 para ser adsorvido.

A condução térmica entre a Câmara de Mistura e a Amostra é feita através do mesmo capilar de inox e dos condutores de manganin. Para assegurar que temos um calorímetro adiabático, o nível de condução térmica deve ser muito baixo sem, contudo, exceder um limite necessário para esfriar a amostra.



sistema 2

sistema 1

FIG. 4-1

Fig. 4.1 - Conjunto experimental:

- 1) N_2 líquido
- 2) He líquido
- 3) Refrigerador de Diluição
- 4) Vácuo de isolamento externo
- 5) Tubo inox 1/64" para admissão de gás na célula
- 6) Célula de adsorção
- 7) Amostra de Nb fraturado
- 8) Vácuo de isolamento interno
- 9) Caneca de inox coberta com "shield" de Pb supercondutor
- 10) Criostato JANIS
- 11) Reservatórios da mistura $^3\text{He} + ^4\text{He}$
- 12) "TRAPP" a N_2 líquido
- 13) "TRAPP" a temperatura ambiente
- 14) Conexão do sistema 1 com sistema 2.

A Tabela 4.1 dá a condução térmica do Inox e dos fios de manganin, quando se mantêm uma diferença de 0,1 K entre a Câmara de Mistura e a Amostra, entre 0,5 K e 4,2 K.

T	$\dot{Q}_{\text{inox}} \times 10^{-7}$ (W.K)	$\dot{Q}_{\text{mang}} \times 10^{-7}$ (W.K)
0,5	0,255	0,009
1,0	0,520	0,017
1,5	0,789	0,024
2,0	1,060	0,030
2,5	1,340	0,036
3,0	1,610	0,041
3,5	1,890	0,047
4,0	2,170	0,052
4,2	2,280	0,055

TABELA 4.1

Para medir temperatura, calibramos dois resistores de carbono do tipo Halen-Bradley (100 Ω nominal, 1/4 Watt). A calibração foi dividida em duas partes. Na primeira parte, $T > 1,1$ K, tomamos medidas de pressão de vapor do Hélio-4.

Uma vez obtida uma série de pontos (R, T) com a ajuda do computador, tentamos encontrar um polinômio de grau entre 2 e 6 que mais se ajusta aos nossos dados. A equação tem a forma geral:

$$\log R = A_1 + \frac{A_2}{T} + \frac{A_3}{T^2} + \frac{A_4}{T^3} + \frac{A_5}{T^4} + \dots \quad 4.1.1$$

Assim, para o termômetro da amostra, o melhor polinômio encontrado é de grau 2, com as constantes:

$$A_1 = 4,9122135$$

$$A_2 = 0,9286682$$

$$A_3 = -0,2916251$$

Para o termômetro da Câmara de Mistura, o melhor polinômio é de grau 4 com as seguintes constantes:

$$A_1 = 5,3224500$$

$$A_2 = -0,4950579$$

$$A_3 = 3,5524821$$

$$A_4 = -4,7987396$$

$$A_5 = 2,1786980$$

A reprodução dos resistores é melhor que 3%. Foi construída uma tabela entre 1,1 K e 5 K com passos de 0,05 K. O erro introduzido pelas interpolações varia de 0,4% a 0,1%.

Na segunda parte da calibração de 1,1 K até 0,1 K, mediu-se a Indutância Mútua de 2 gramas de CMN (Cerium Magnesium Nitrate). Os cristais são arranjados de modo a formar uma pequena esfera e colocados no centro de um dos secundários da bobina de prova (ver figura 4.2). A Indutância mútua devida ao CMN é dada [2] pela expressão:

$$M = 16 \pi^2 n_s n_p V \chi f_s f_p \quad 4.1.2$$

onde f_s e f_p são fatores geométricos, dados pelas fórmulas:

$$f_s = \frac{l}{(b_s^2 + l^2)^{1/2}} + \frac{1}{2} \frac{d_1 + l}{|b_s^2 + (d_1 + l)^2|^{1/2}} -$$

$$- \frac{1}{2} \frac{d_1 + 3l}{|b_s^2 + (d_1 + 3l)^2|^{1/2}}$$

$$f_p = \frac{1}{2} \frac{d_2 + l}{|b_p^2 + (d_2 + l)^2|^{1/2}} + \frac{d_1 + d_2 + 3l}{|b_p^2 + (d_1 + d_2 + 3l)^2|^{1/2}}$$

n_s , n_p são os números de voltas por unidade de comprimento nos secundários e primário, respectivamente. χ é a susceptibilidade e V o volume de CMN. Se na equação 4.1.2 multiplicarmos o lado direito por 10^{-9} e n_s , n_p , V forem dados

em centímetros, então a Mútua Indutância M será dada em Henrys. É assumido que o volume do CMN é pequeno o bastante para que as perturbações no campo não se afastem muito do centro da bobina.

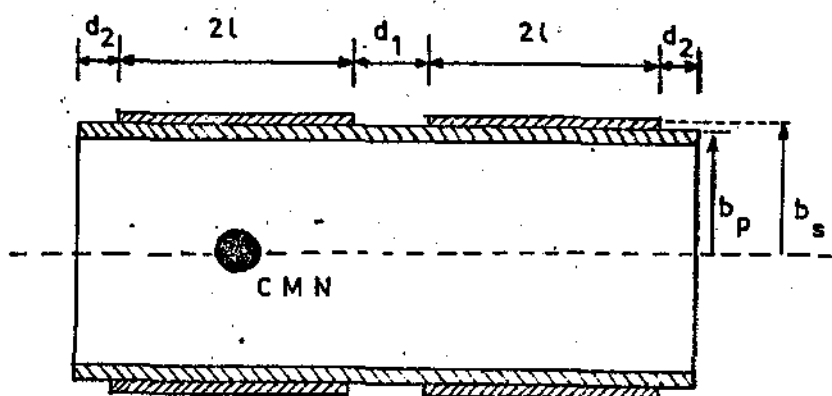


Fig. 4.2 - Esquema da bobina usada para determinar a susceptibilidade magnética do CMN.

Em nossa experiência, construímos uma bobina com fio de cobre nº 40, com as seguintes dimensões:

$$n_p = 240 \text{ voltas/cm}$$

$$n_s = 600 \text{ voltas/cm}$$

$$b_p = 2,7 \text{ cm}$$

$$b_s = 2,78 \text{ cm}$$

$$2l = 3 \text{ cm}, \quad d_1 = d_2 = 1,5 \text{ cm}$$

$$V = 5 \text{ cm}^3$$

Medimos simultaneamente R e a Indutância Mútua de 4,2 a 0,1 K, pela pressão de vapor do Hélio-4 encontramos os T 's correspondentes entre 4,2K e 1,1 K ficando determinado o comportamento do CMN.

Ajustamos, então, a Indutância Mútua e T para obter a melhor reta, depois, para temperaturas abaixo de 1,1 K os T 's são obtidos a partir da equação ajustada.

Para os nossos dados ajustou-se a seguinte equação:

$$H(T) = \frac{6,377}{T} + 248,682$$

$H(T)$ é dado em microHenry.

Novamente, com o conjunto de pontos (R,T) fez-se a regressão polinomial. Nesse intervalo, gerou-se uma tabela com incrementos de $0,001K$, tal que, o erro introduzido na interpolação varia de $0,7\%$ a aproximadamente $0,1K$ até $0,08\%$ em $1,1K$.

4.2 - Técnicas Experimentais

Foi preparada uma célula para adsorção de acordo com a figura 4.6. Para introduzir gás na célula construímos um sistema de vidro como o da figura 4.3

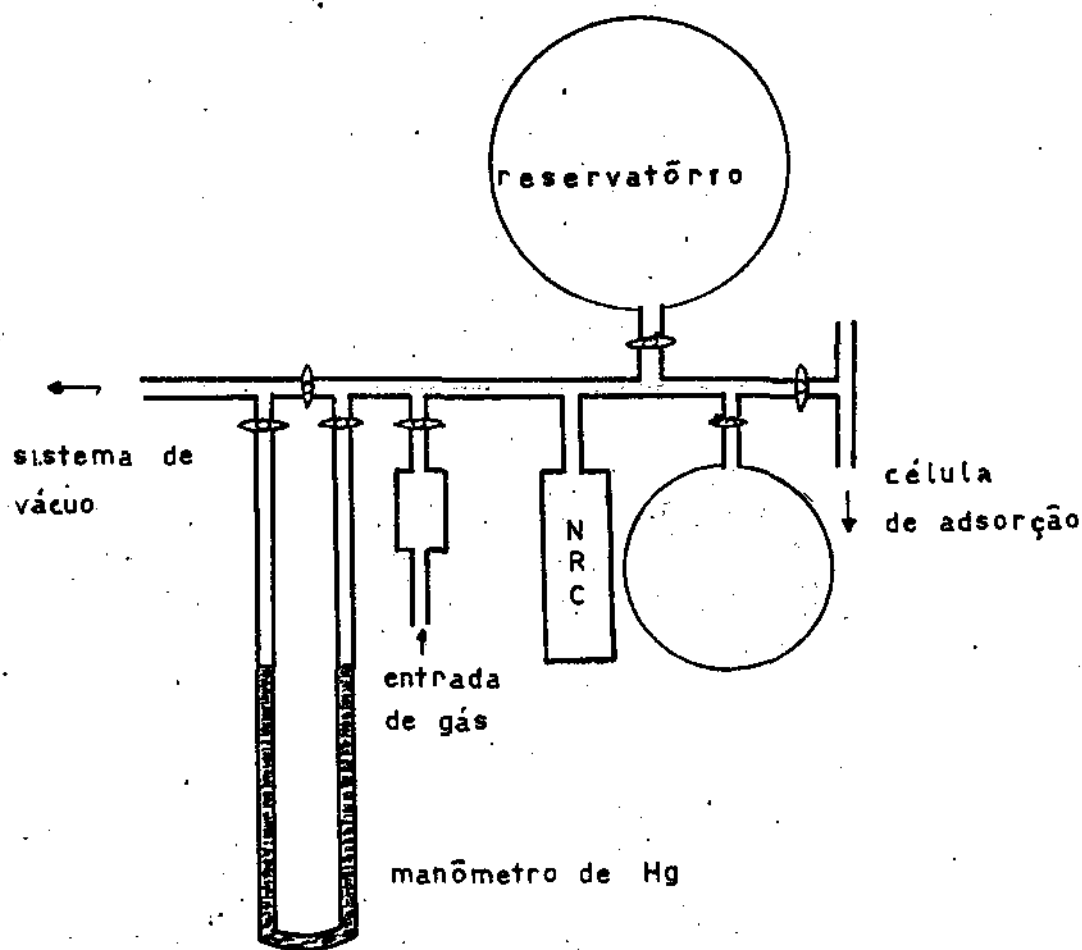


Fig. 4.3 - Sistema de vidro para distribuição de gás,

Colocada a célula no criostato ela é então conectada ao sistema de vidro. Todo o conjunto é deixado fazendo vácuo, à temperatura ambiente, por uma noite, para garantirmos uma completa limpeza na célula; a seguir esta é isolada, e uma quantidade de gás determinada é armazenada no reservatório e novamente feito limpeza no restante do sistema de vidro.

Na obtenção das isotermas, ainda com a célula isolada, fechamos a saída para o sistema de vácuo, e a pressão desejada é colocada no volume sombreado da figura 4.3, igual a 418.6 cm^3 . Este valor é anotado, P_i , a seguir é deixado entrar gás na célula, mantida a $4,2 \text{ K}$ e depois de um certo tempo ($\sim 10 \text{ min.}$) suficiente para a estabilização da célula, é lida novamente a pressão, P_f .

A pressão, desde 10^{-3} até 1 atmosfera, é lida com a ajuda de um NRC, modelo 821, calibrado diretamente para Hélio-4, contra um manômetro de Hg.

Para pressões P_f , abaixo de 2 mmHg , foi feita correção termomolecular usando a fórmula de Lang:

$$R = \frac{P_A}{P_B} = \frac{\alpha_{\text{He}} (f\phi_g X)^2 + \beta_{\text{He}} (f\phi_g X) + R_m}{\alpha_{\text{He}} (f\phi_g X)^2 + \beta_{\text{He}} (f\phi_g X) + 1} \quad 4.2.1$$

onde para o Hélio: $\phi_g = 1$

$$R_m = (T_A/T_B)^{1/2}$$

$$f = 1,00 \text{ para tubos de diâmetro interno } d < 1 \text{ cm}$$

$$X = P_B \cdot d$$

$$\alpha_{\text{He}} = 3,70 (1,70 - 2,6 \times 10^{-3} \Delta T)^{-2}$$

$$\Delta T = T_A - T_B$$

$$\beta_{\text{He}} = 7,88 (1 - R_m), \quad R_m < 1$$

No nosso caso A se refere a 300 K e B a $4,2 \text{ K}$. Tendo medido P_i e P_f , o número de átomos adsorvidos fica determinado pela fórmula:

$$N = aP_i - bP_f \quad 4.2.2$$

onde, em condições STP: $a = 1,56 \times 10^{19} \text{ Átomos/Torr}$

$$b = 1,59 \times 10^{19} \text{ Átomos/Torr}$$

Acoplamos ao manômetro NRC um registrador com a finalidade de obtermos com maior certeza a pressão de equilíbrio, como podemos ver pelo grã

fico da figura 4.4; a medida que a pressão vai estabilizando, se aproxima uma reta, paralela ao eixo t .

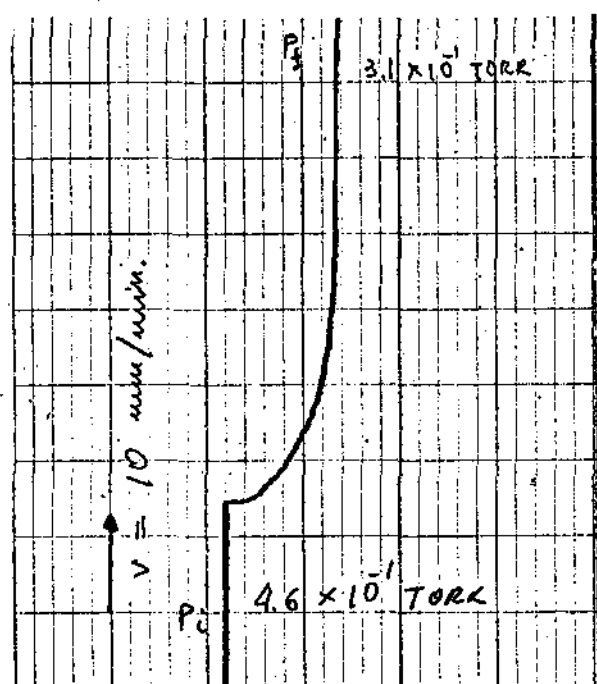


Fig. 4.4 - Gráfico obtido em registrador Philips PM 8100. Mostra a variação de pressão devida a quantidade de gás adsorvido.

Para as medidas de calor específico, como se mostrou no capítulo 3, antes fazemos uma medida da capacidade térmica da célula vazia, depois, com a célula a 4,2 K, introduzimos a quantidade de gás desejada usando a mesma técnica de obtenção dos pontos da isoterma. Plotamos as duas funções, a diferença deve corresponder à capacidade térmica do gás adsorvido.

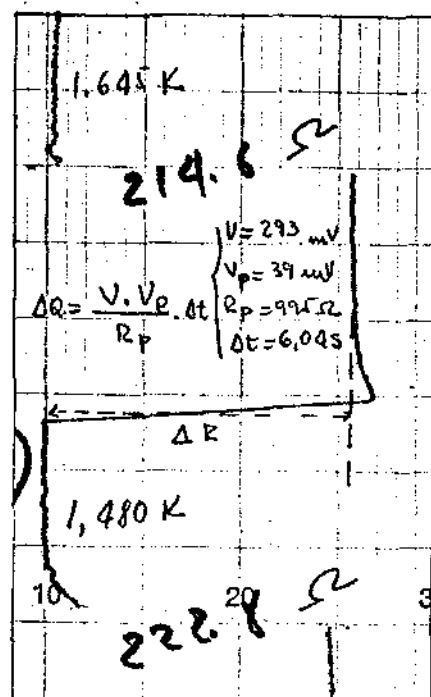
Esfriada a amostra até a temperatura desejada começamos tomar os pontos de capacidade térmica. Aplicamos um pulso elétrico em um aquecedor de manganin (fio nº 42, 145 Ω/m) com resistência de 500 Ω e anotamos a variação de temperatura na célula. A tensão e corrente no aquecedor são medidas com um multímetro da KEVLEY. Simultaneamente a mesma chave liga-desliga do aquecedor dispara um contador de tempo PHILIPS, modelo 8021 com precisão até 1/100 segundos.

A variação de resistência dos termômetros são medidas com uma ponte de Wheatstone a.c. Como gerador e detector de nulo usamos um LOCK-IN, modelo 124-A da PAR. Em 1000 Ω , a potência dissipada nos resistores é da ordem de 10^{-9} Watts.

A variação de temperatura na célula é acompanhada por um registrador X-t, acoplado ao LOCK-IN.

A figura 4.5 mostra um gráfico obtido diretamente do registrador.

Fig. 4.5 - Gráfico obtido no mesmo registrador da fig. 4.4. Conectado ao LOCK-IN dá a variação de temperatura na célula quando é aplicado um pulso de calor. As linhas paralelas ao eixo-t indicam a situação de equilíbrio.



A quantidade de calor aplicada na célula é:

$$Q = V \cdot \frac{V_p}{R_p} \cdot \Delta t$$

4.2.3

onde V é a tensão aplicada no aquecedor, V_p é a tensão através de um resistor padrão R_p , colocado em série com o aquecedor e Δt o intervalo de tempo que o aquecedor ficou sob a tensão V . Agora a capacidade térmica para uma temperatura média T_m , definida como $(T_f - T_i)/2$ pode ser calculada pela fórmula:

$$C(T_m) = \frac{Q}{T_f - T_i}$$

4.2.4

T_i e T_f são as temperaturas antes e depois do pulso de calor, respectivamente.

4.3 - Amostra

Para obter uma grande superfície para adsorção, construímos inicialmente uma célula composta de 967 discos de Nióbio com 45 μm de espessura. Isto equivale a uma área geométrica de 0,548 m^2 , o que também é aproximadamente igual a área de adsorção.

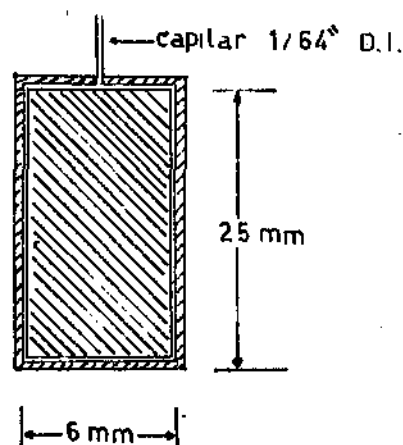
Estes discos de 19 mm de diâmetro foram colocados dentro de uma "caneca", construída de Nióbio com uma flange de Cobre e devação a Índio.

A justificativa para construir a "caneca" de Nióbio em vez de Cobre está no fato que no intervalo de temperatura de trabalho o Nb é supercondutor, portanto, apenas o termo em T da rede contribui para o calor específico, o que é bastante significativo, principalmente abaixo de 1K.

Entretanto, não foi possível dimensionar um suporte que permitisse ao mesmo tempo esfriar a amostra, em tempo operacional, e manter a condição de calorímetro adiabático.

Resolvemos preparar novo substrato. Tomamos um pequeno tubo de Cobre com uma extremidade soldada (fig. 4.6) e introduzimos no seu interior, de modo bastante exato para assegurar um bom contato térmico, um monocristal de Nióbio com 25 mm de comprimento, 5,9 mm de diâmetro, 5,704 gramas.

Fig. 4.6 - Esquema da célula de adsorção mostrando a cápsula de Cobre com o monocristal de Nb no seu interior.



O monocristal, crescido num Forno de Feixe Eletrônico pela técnica de "Zone Melting" possui direção $[100]$ no sentido longitudinal.

Com a finalidade de obter uma grande área para adsorção, tomamos o monocristal e colocamos nele o equivalente a 63% atômico de Hidrogênio.

A amostra é aquecida em vácuo até aproximadamente 1800°C , a

fim de retirar uma pequena camada de óxido que impede a entrada de H_2 , depois, esfriada a $500^\circ C$ e colocada em uma atmosfera de H_2 , há uma pressão determinada.

Observou-se que após esse tratamento aparecem microtrincas ordenadas segundo planos cristalográficos bem determinados.

As trincas estão relacionadas com a cinética de tempo e temperatura para cada concentração no diagrama de fase do Nb-H.

Para calcular a quantidade de H_2 que penetrou no material, usa-se um analisador de H_2 LECCO onde a amostra é aquecida a $700^\circ C$.

A variação de pressão causada pela saída do Hidrogênio é anotada e a sua concentração pode ser calculada a partir da expressão:

$$n_H = \left(\frac{\Delta P - \frac{dP}{dt} \cdot t}{760RT} \right) \cdot V \quad 4.3.1$$

onde: ΔP = variação de pressão devido à saída de H_2 .

dP/dt = taxa de variação da pressão causada por vazamento no sistema (determinada antes da hidrogenação).

t = tempo necessário para retirar todo o hidrogênio da amostra.

R = constante dos gases.

T = temperatura ambiente.

V = volume do sistema de medida.

O estudo de Hidrogênio em metais se encontra em estágio bem desenvolvido. Entretanto, ultimamente, está voltando a ser objeto de pesquisa para vários grupos em todo o mundo.

É bem sabido [4] que metais de transição tipo V, Nb, Ta, Cr, Ni, Pd formam hidretos que podem ser considerados como uma solução sólida de Hidrogênio intersticial.

Em Níobio, o hidreto mais comum [5], uma solução intersticial ordenada, possui estrutura ortorrômbica [6], figura 4.7.

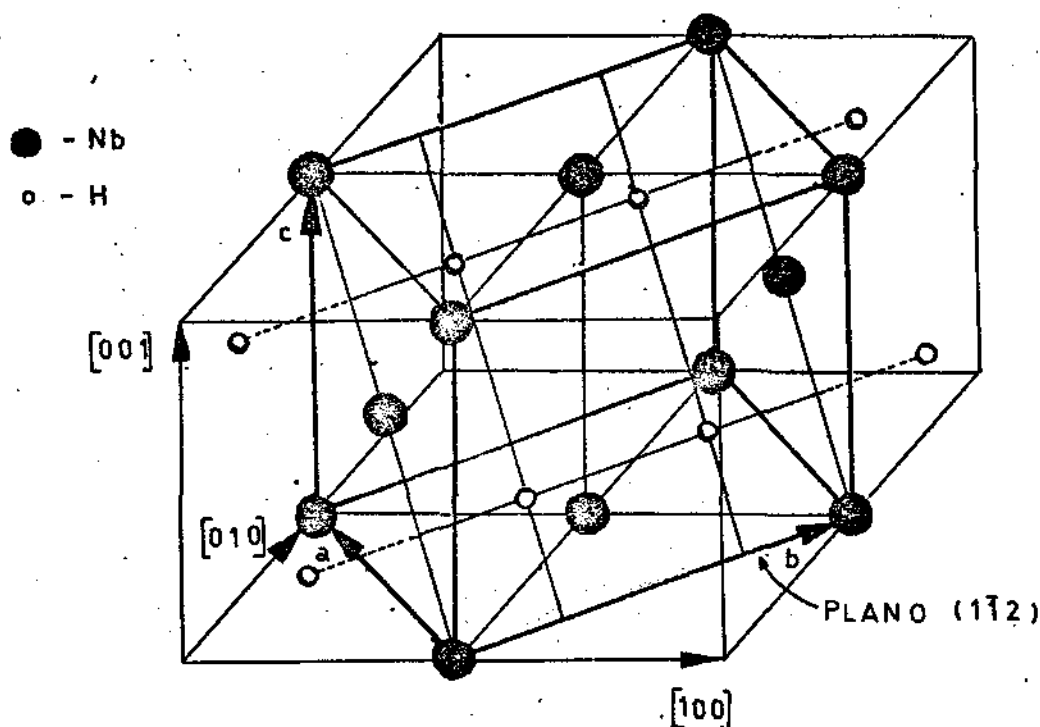


Fig. 4.7 - Célula unitária do sistema Nb-H fase β . $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ são os vetores da base da estrutura ortorrômbica. Os átomos de H_2 ocupam posições tetraédricas no plano $(1 \bar{1} 2)$.

Aumentando a concentração de Hidrogênio ocorre a formação do composto NbH_2 precipitando uma nova fase hexagonal como no Tântalo. Neste caso, como na fase β , a variação de estrutura é acompanhada de uma expansão dos parâmetros da rede b.c.c. [3].

Recêntes trabalhos de D.G. Pinatti [7] parecem mostrar que, além da forma protônica, o Hidrogênio pode aparecer acompanhado de um elétron, dando espalhamento Compton.

Entretanto, ainda não se sabe se o Hidrogênio molecular desempenha alguma função no aparecimento das microtrincas.

REFERÊNCIAS - CAP. 4

- [1] - O. Ferreira Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Watghin
- [2] - W.R. Abel, A.C. Anderson and J.C. Wheatley Rev. Sci. Instr. 35, 444 (1964).
- [3] - J. Hauck and H.J. Schenk Journal of Less-Com. Metals 51, 251 (1977).
- [4] - T.R.P. Gibb, Jr. and D.P. Schumacher J. Phys. Chem. 64, 1407 (1960).
- [5] - T. Schober and V. Linke Journal of Less-Com. Metals 44, 63 (1976).
- [6] - D.H. Jack and K.H. Jack Mater. Sci. Eng. 11, 1 (1973).
- [7] - N.G. Alexandropoulos and D.G. Pinatti 5º Simpósio Latino Americano de Física do Estado Sólido, Lima, (1977).

CAP. 5 - RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo fazemos uma apresentação dos principais resultados obtidos a partir das isotermas de ^4He a 4,2 K e das medidas de calor específico.

5.1 - Isotermas

Por se tratar de um substrato novo, não utilizado anteriormente neste tipo de experimento, fica difícil fazer uma comparação com dados de outros pesquisadores.

Estudos de pressão-de-vapor são abundantemente empregados na caracterização dos substratos. Para a grande maioria dos adsorventes, as isotermas de pressão de vapor dos gases de Van der Waals mostram curvas "suaves", figura 5.1; indicativas da heterogeneidade dos substratos.

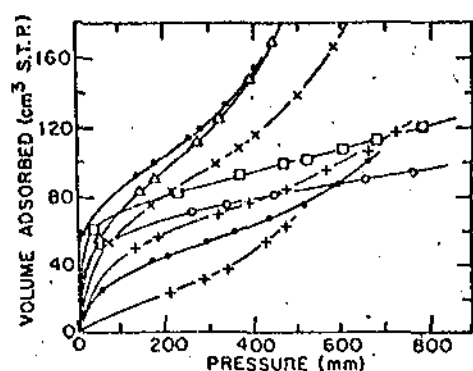


Fig. 5.1 - Isotermas de pressão de vapor tipo BET indicativa da heterogeneidade do substrato. Vários gases em sílica gel [3].

Tais curvas são convenientemente descritas pela fórmula de Brunauer, Emmett e Telles [1] (BET). Como se trata da maioria dos substratos, alguns pesquisadores foram levados a concluir que tais sistemas eram, em certo sentido, "ideais", pois, desde que a teoria BET não engloba as propriedades da heterogeneidade, isotermas "suaves" deveriam ser evidências dos substratos homogêneos [2]. Entretanto, muitos pesquisadores [3] acham irrealísticas várias das suposições do modelo BET.

Relativamente poucos substratos mostram isotermas "tipo de-
graus", correspondentes à completção de camadas individuais (figura 5.2).

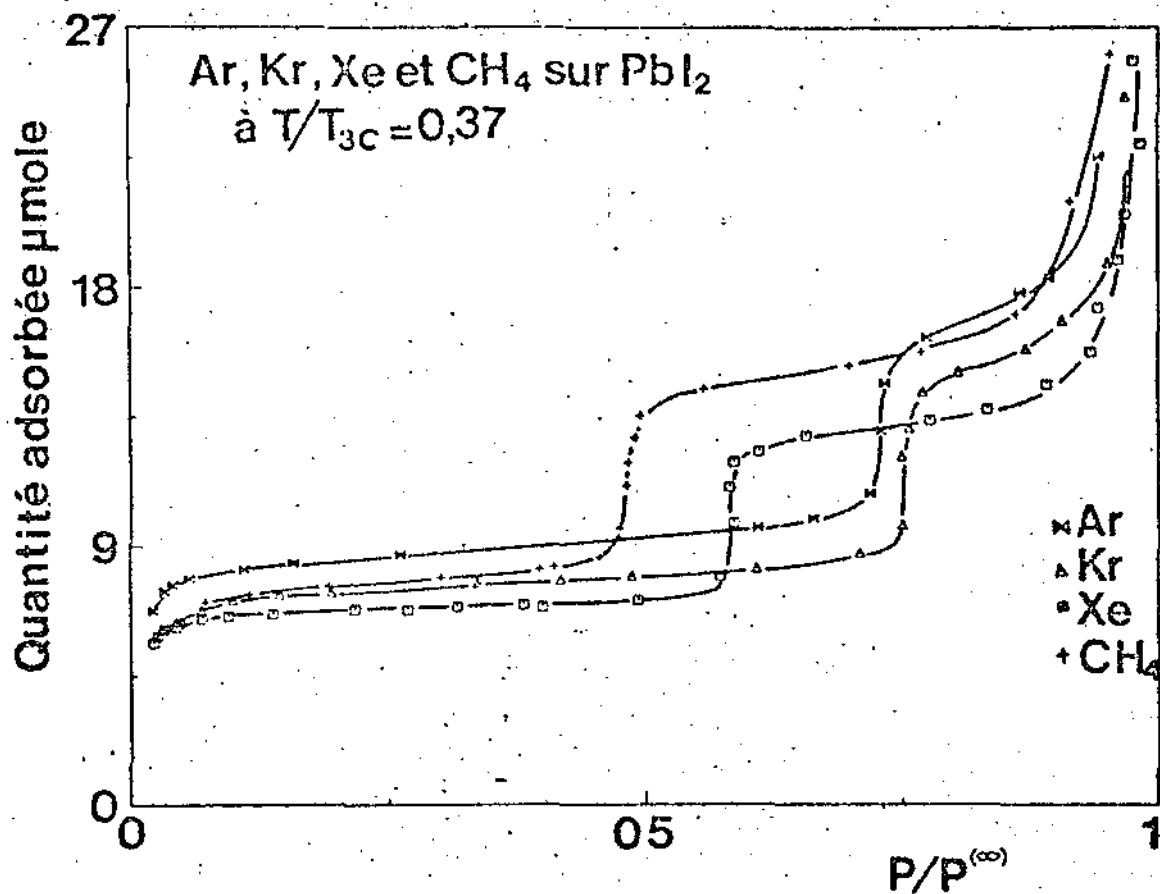
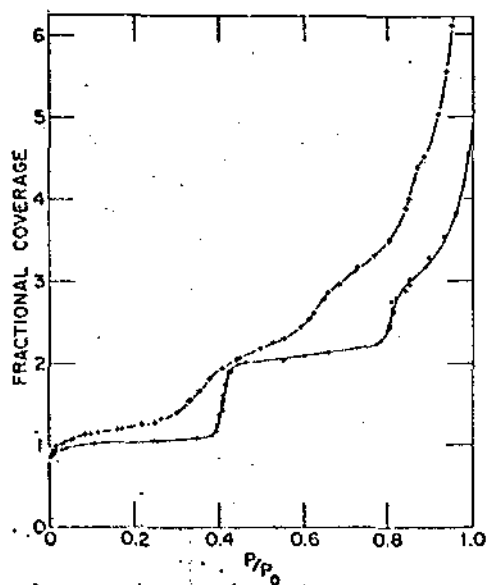


Fig. 5.2a - Adsorção de Xe e CF_4 sobre PbI_2 . Ref. [24]

Fig. 5.2b - Isotermas de pressão de vapor de Ar e Kr em carbono preto grafítizado a 77 K, obtidas por Singleton e Halsey. Ref. [6]



Até agora, os substratos que têm mostrado isotermas deste tipo são cristais iônicos [4, 5], grafite [6], grafite folheado [7] e hidretos metálicos divalentes [8].

Nossos dados de pressão de vapor de Hélio-4 adsorvido em monocristal de Nb fraturado, parecem indicar que tal substrato se enquadra nesta categoria (figura 5.3).

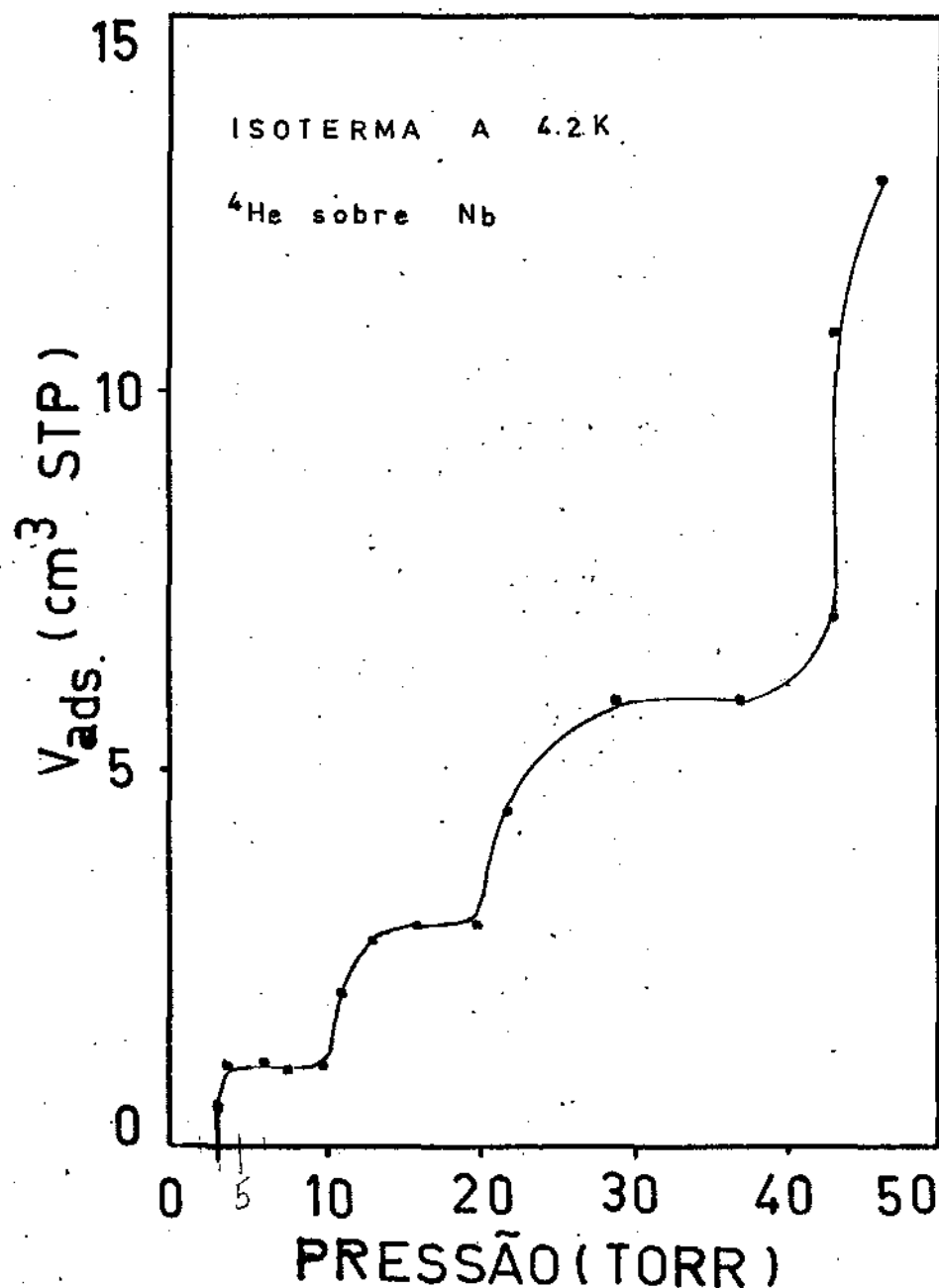


Fig. 5.3 - Isoterma de adsorção de ^4He em Nióbio. Os "degraus" indicam a completação das camadas do filme.

A diferença essencial entre estes substratos e superfícies comuns é a grande homogeneidade da energia de ligação, a qual requer que exista principalmente um tipo de plano cristalográfico exposto ao gás.

Ehrlich e Hudda [9] e Egel e Gomer [10] mostraram, usando a técnica FEM (Field-Emission-Microscopy), que as faces adjacentes de um monocristal de Tungstênio têm diferentes energias de ligação para a adsorção de gases nobres.

Isto nos leva a crer que na formação das trincas, causadas pela hidrogenação, uma única face (ou pelo menos grande porcentagem) é exposta para a adsorção de Hélio. Como se trata de um substrato com estrutura b.c.c. com direção $|100|$ ao longo do eixo longitudinal do cristal, acredita-se que as clivagens ocorrem principalmente nos planos do tipo (100) .

A isoterma da figura 5.3 nos dá o volume da primeira camada, $1,1 \text{ cm}^3 \text{ STP}$, correspondente ao primeiro degrau.

Se supusermos que em uma camada completa coexistem as fases sólida e líquida, podemos estimar a densidade média de uma camada. Densidade n , é definida como sendo a razão do número de átomos adsorvidos N pela área de adsorção A . A fase sólida ocorre para densidades acima de $0,091 \text{ \AA}^{-2}$ [11] e se usarmos o fato que a densidade de Hélio-4 líquido a pressão de vapor de saturação é de $0,0707 \text{ \AA}^{-2}$ então, encontramos a densidade média $n = 0,0808 \text{ \AA}^{-2}$.

Da figura 5.3, assumindo que para a segunda camada temos Hélio-4 líquido em equilíbrio, com densidade $n = 0,0707 \text{ \AA}^{-2}$, podemos estimar imediatamente a densidade da primeira camada.

A Lei de Henry diz que a completação de uma camada ocorre exatamente no ponto onde termina o comportamento linear. Isto é, a curva de isoterma, logo após completar um "degrau" assume um comportamento linear até o ponto que uma nova camada começa a se formar. Obtemos assim, os volumes da primeira e segunda camada, $V_1 = 1,1 \text{ cm}^3$ e $V_2 = 0,9 \text{ cm}^3$.

Desse modo fica determinado $n_1 = 0,0864 \text{ \AA}^{-2}$ em acordo com a sua posição anterior da coexistência das fases líquidas e sólida. Entretanto, nosso resultado é bastante inferior às densidades deduzidas para outros substratos, $0,112 \text{ \AA}^{-2}$ para "Vycor glass" [12], $0,115 \text{ \AA}^{-2}$ para grafoil [13], $0,110 \text{ \AA}^{-2}$ para nucleoporos [14]; porém é superior à densidade de área do zeólito, $0,078 \text{ \AA}^{-2}$, [15]

Assim, a amostra de Nb, com $5,704 \text{ g}$ dá uma área total para adsorção de $3,421 \text{ m}^2$ ou $0,600 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparando com a amostra preparada a partir de discos $3,97 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$, esta relação é um pouco mais que 1000 vezes menor que a anterior.

5.2 - Calor Específico

Da isoterma apresentada na secção anterior calculamos que o volume STP de uma monocamada é $1,1 \text{ cm}^3$. Partindo deste resultado estimamos a densidade da primeira camada completa, $0,086 \text{ \AA}^{-2}$. Apresentamos a seguir as curvas de calor específico para tres concentrações diferentes, calculadas a partir dos números acima (figura 5.4).

Por se tratar de medidas a muito baixas concentrações, fora das regiões dos picos e sensibilidade do nosso calorímetro não é suficiente para distinguir a contribuição do calor específico devido apenas ao filme. Isto é, nestas regiões, a diferença entre a capacidade térmica total e a capacidade térmica da célula vazia é menor que 5%, portanto, dentro do que consideramos erro experimental.

Uma série de experimentos realizados com grafite [13, 16] mostrou que para filmes com baixas densidades a aproximadamente 1 K ocorre uma condensação da fase gasosa 2-D para sólida.

Nossos dados mostram, na mesma região de temperatura, um pico essencialmente diferente do observado em grafite. Podemos entendê-lo com base na equação 3.3.9 que diz: na região de coexistência de fases na superfície, o calor específico é uma função linear do número de partículas N , e pela equação 3.3.10 observamos que é perfeitamente explicável a queda brusca observada, coincidindo com os últimos traços da primeira fase.

Um argumento mais quantitativo, analisando as possíveis posições dos átomos de Hélio no substrato vem nos confirmar a existência de uma fase sólida 2-D mesmo a temperaturas menores que 0,9 K.

Em recente publicação, o Dash [17] classifica o filme segundo tres classes de comportamento. Aqueles com espessura uniforme em toda a extensão, característicos de filmes tipo Van der Valls; outros formados de pequenas "ilhas" adsorvidas sobre um filme muito fino, e finalmente um terceiro grupo onde o filme é formado ainda por "ilhas" sem preadsorção.

Deposições em metais, isolantes e semicondutores são típicas dos dois últimos casos.

Assumindo que nesta experiência os filmes obtidos são do tipo II ou mais provavelmente tipo III, temos o seguinte argumento para justificar o pico a 0,9 K:

Um parâmetro de grande importância no ponto de fusão é o deslocamento quadrático médio atômico $\langle \delta u^2 \rangle$ como também a razão $\langle \delta u^2 \rangle^{1/2} / a$ onde a é a separação intermolecular.

⁴He EM NIOBIO

• $n = 0.223$

▲ $n = 0.232$

+ $n = 0.359$

C/NR

5

4

3

2

1

0

0.8

1.0

2.0

3.0

4.0

T(K)

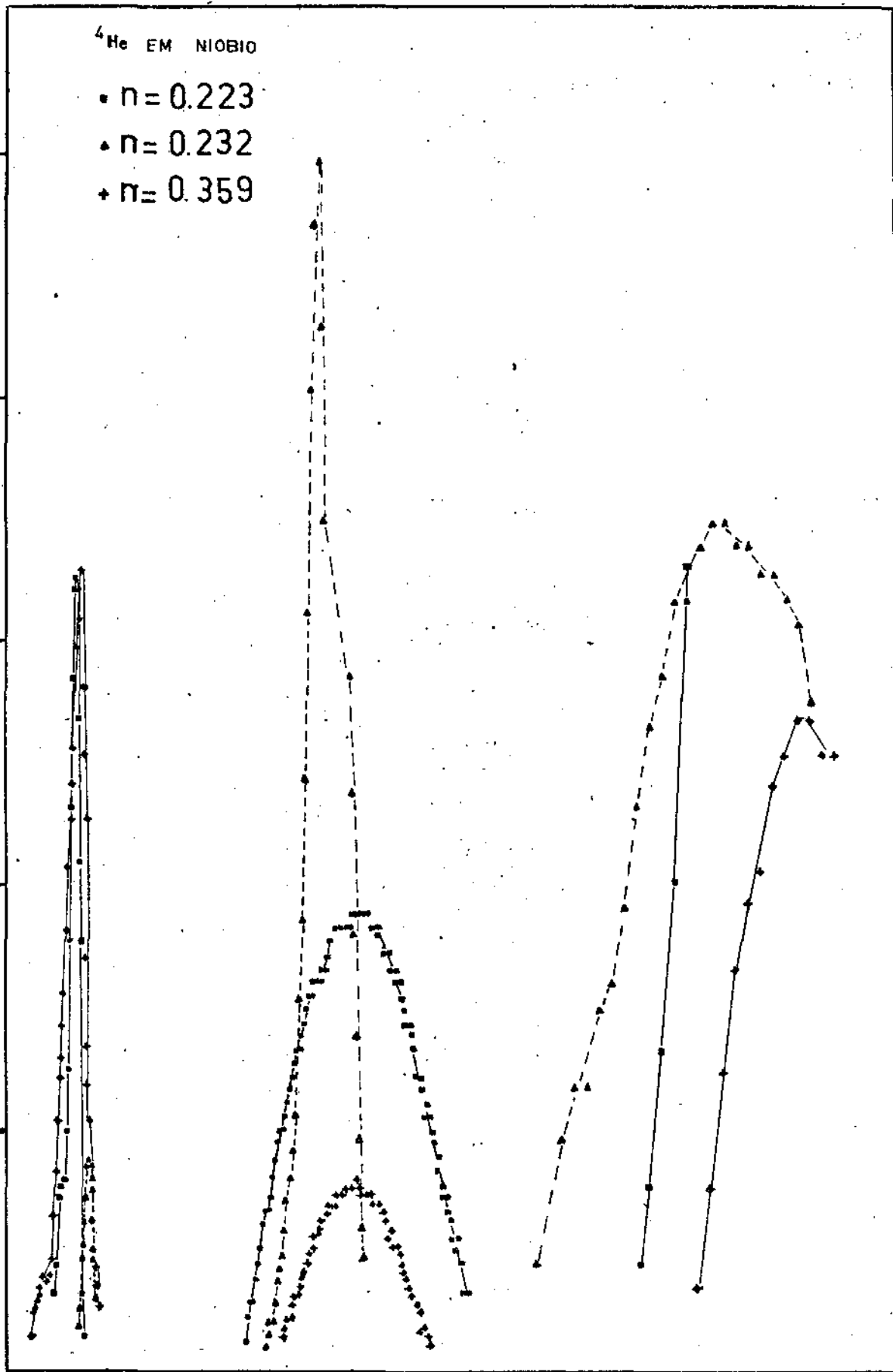


Fig. 5.4 - Calor específico de ^4He adsorvido em monocristal de Nióbio.

Usando uma fórmula aproximada [18]:

$$\langle \delta u^2 \rangle = \frac{2\hbar^2}{mK\theta} \left\{ 1 + 2 \left(\frac{T}{\theta} \right) \ln \left(\frac{N^{1/2} T}{\theta} \right) \right\}$$

calculamos vários $\langle \delta u^2 \rangle$, assumindo que o filme forma um arranjo quadrado contendo N átomos. Para uma cobertura de $1/3$ de camada com $a = 5,7 \text{ \AA}$ e $T = 0,9 \text{ K}$ encontramos:

N	$\langle \delta u^2 \rangle \text{ (\AA)}$	$\langle \delta u^2 \rangle^{1/2}/a$
10^3	1,61	0,22
10^6	2,19	0,26
10^{10}	2,97	0,30
10^{16}	4,14	0,36

$\theta = 16$; $T = 0,9 \text{ K}$; $\langle \delta u^2 \rangle$ é dado em $\text{\AA}$

Se para o ^4He sólido o valor do deslocamento relativo é $0,3$, isto significa que já para $N = 10^{10}$ temos a fase sólida.

Tomemos $N_0 = 10^{10}$ como sendo o limite acima do qual há fusão do sólido. Deste modo, se tivéssemos um filme perfeitamente uniforme como aqueles do tipo I descrito por Dash, o produto $N_0 \cdot a^2$ nos daria uma boa aproximação da área coberta pelo filme. O que vemos é uma grande disparidade, levando-nos a supor que na realidade temos um filme como o descrito anteriormente, composto de "ilhas", e o pico a $0,9 \text{ K}$ seria uma transição líquido-sólido de baixa densidade. Uma explicação mais detalhada está para ser publicada por nós [19].

Observamos outro pico a aproximadamente 2 K , o que pode ser

comparado à transição superflúida, não observada anteriormente em filme de tão baixas densidades.

Deve-se notar que para aproximadamente $1/4$ de camada, exatamente 0,232 monocamada, esse pico é essencialmente diferente dos outros para densidades diferentes. Esse comportamento distinto ainda não é perfeitamente entendido por nós.

As primeiras medidas de capacidade térmica de filmes finos de ^4He foram feitas por Frederikse em 1949 [20]. Usou como substrato pó de Fe_2O_3 e fez seu estudo no intervalo de aproximadamente 3 a 12 camadas atômicas.

Seus resultados mostram que o pico do ponto λ é progressivamente arredondado e deslocado para temperaturas mais baixas à medida que diminui a espessura do filme. Curvas semelhantes às de Frederikse foram obtidas por Mastrangelo e Aston [21] usando TiO_2 , em pó, como substrato e por Brewer e outros usando "Vycor glass" poroso [22].

Em substratos de grafite (grafoil), Bretz [23] obteve resultados qualitativamente diferentes. Os picos não são arredondados mas mostram plataformas que vão se alongando à medida que decresce a espessura do filme (figura 5.5).

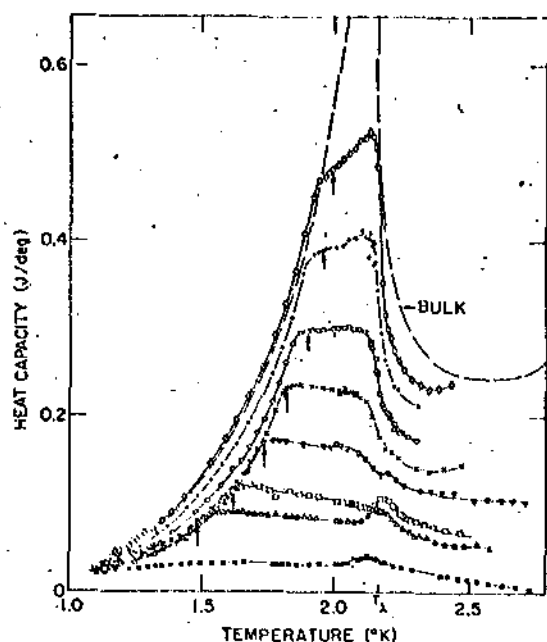


Fig. 5.5 - Calor específico de um filme de ^4He em grafite exfoliado medido por Bretz
 $n = (\diamond) 11.20; (+) 9.70;$
 $(o) 8.64; (x) 7.80;$
 $(\nabla) 6.77; (\square) 5.69;$
 $(\Delta) 5.25; (*) 3.62.$
 n é a espessura do filme nas camadas [25].

A figura 5.6 mostra em detalhe a região sob consideração. De certa forma temos um achatamento do pico à medida que aproximamos de 2 K.

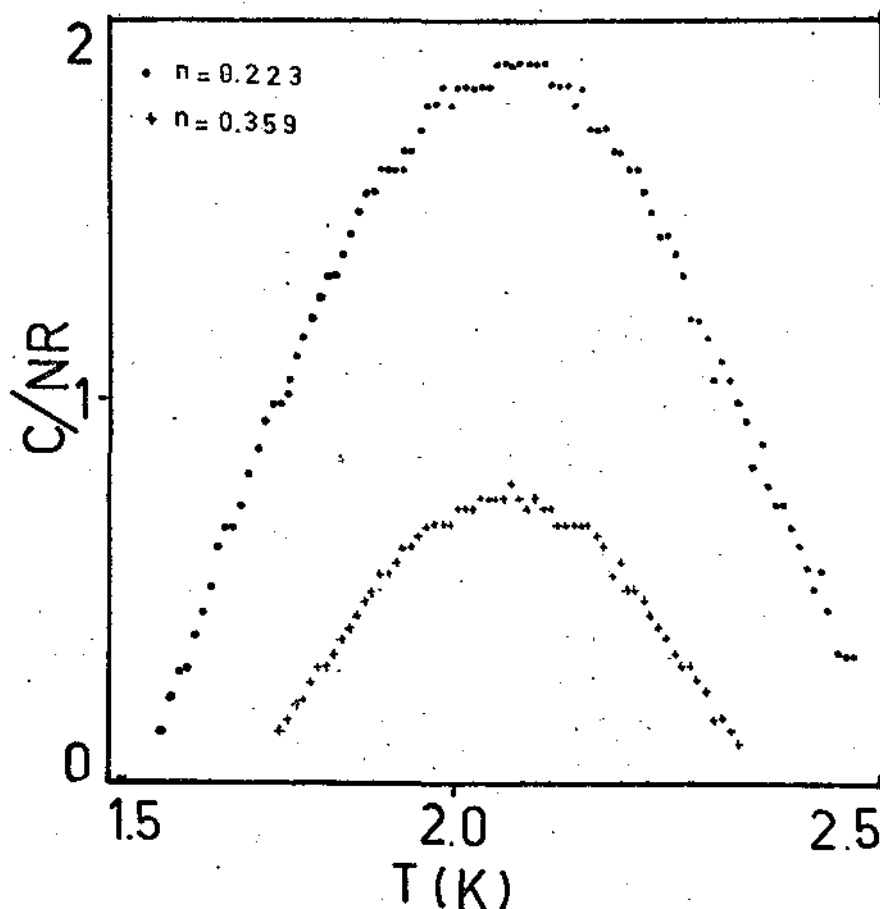


Fig. 5.6 - Calor específico do ^4He em Nióbio, mostrando o achatamento do pico a 2 K. Interpretado como sendo de transição superflúida.

Outro argumento qualitativo baseado na relação das amplitudes dos picos a 0,9 K, característico de transição sólido-líquido e a 2,0 K, indicador da fase líquida, nos vem, de certo modo, reafirmar nossa suposição da coexistência de fases na superfície.

Podemos observar pela figura 5.7 que há uma tendência inversa no comportamento dos picos a 0,9 K indicando um crescimento da área coberta por sólido, e do pico da transição λ , podendo indicar afinamento do filme líquido.

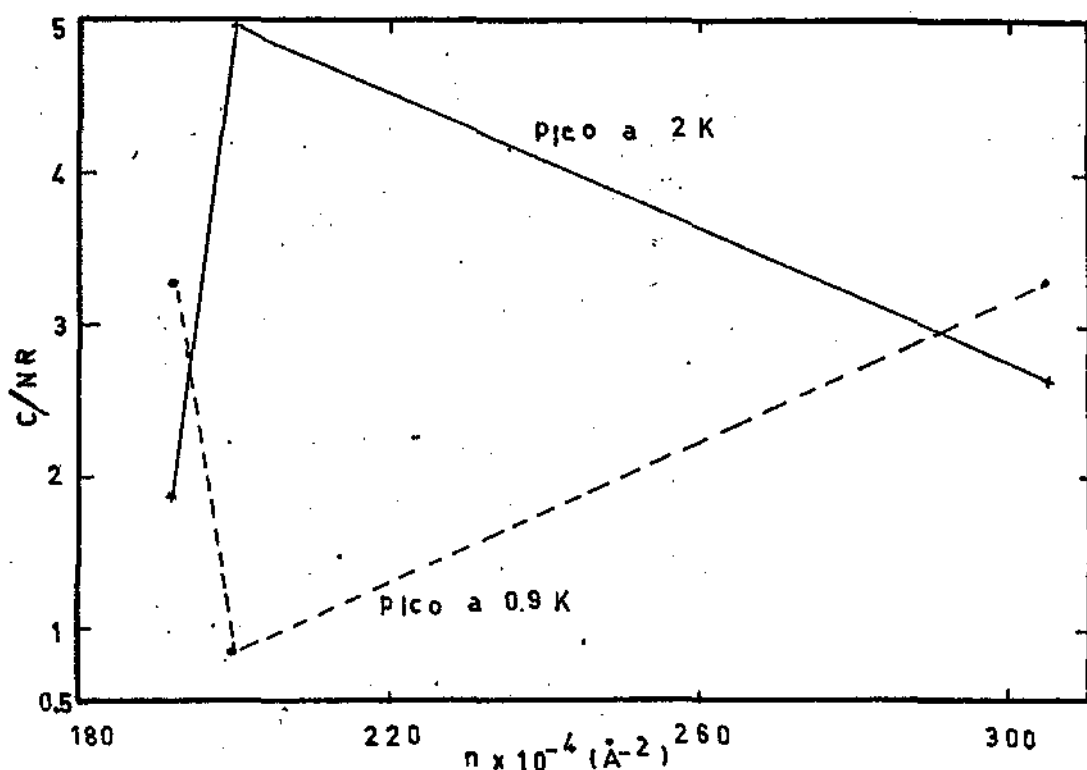


Fig. 5.7 - Variação da amplitude dos picos a 0,9 K e 2 K com a densidade do filme. Parece indicar coexistência das fases sólido - líquido.

Finalmente, entre 3 e 4 K aparece um novo pico possivelmente devido ao início da evaporação do filme. Este fato pode ser entendido como sendo devido ao termo que contém o fator de conversão (dN_v/dT) na equação 3.2.20.

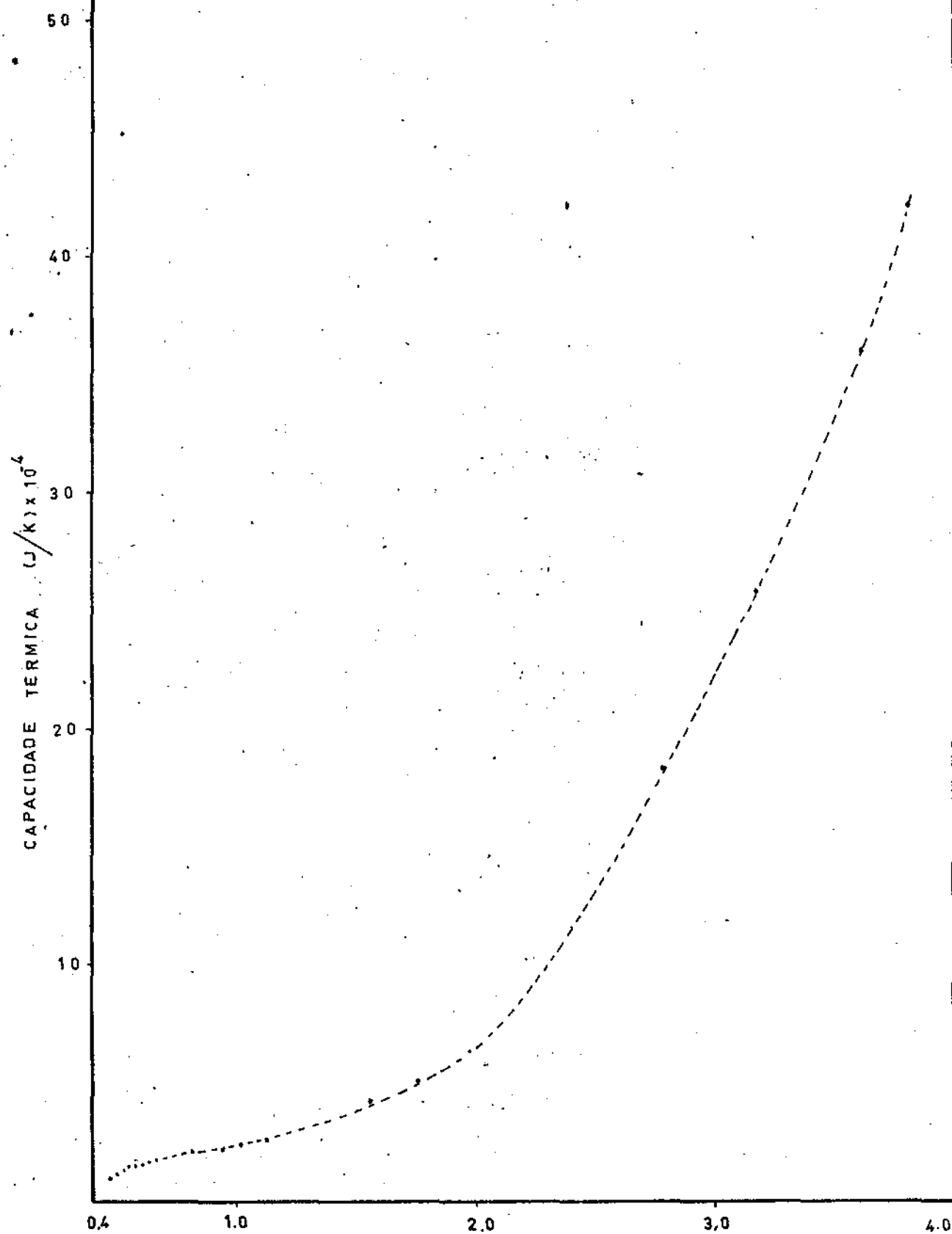
A título de informação mostramos a figura 5.8. Aqui foi plotado a capacidade térmica da célula vazia. Nota-se que a baixas temperaturas ($T < 1$ K) a capacidade térmica tem um comportamento quase linear com T e à medida que T cresce é observada uma tendência de maior ordem.

Estes fatos podem ser entendidos da seguinte maneira: a célula é constituída basicamente de um recipiente de cobre contendo o substrato de Níobio. Sabemos que para temperaturas abaixo de aproximadamente 9 K o Nb fica supercondutor, portanto deixa de existir a contribuição eletrônica para o calor específico. O calor específico de um metal típico é da forma:

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

Para $T < 1$ K é predominante a contribuição eletrônica, o que explica o comportamento quase linear devido ao cobre. Para $T > 1$ K as contribuições do cobre e Nb se somam, e pode ser observada uma variação cúbica.

CELULA VAZIA



REFERÊNCIAS - CAP. 5

- [1] - S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- [2] - M. Chestes, D.F. Brewer, L.C. Yang and K.A. Elinger J. Phys. C Solid State Phys. 7, 1949 (1974).
- [3] - M.W. Cole, J.G. Dash and J.A. Herb Phys. Rev. B 11, 163 (1975).
- [4] - B.B. Fisher and W.G. McMillan J. Am. Chem. Soc. 79, 2969 (1957).
- [5] - T. Takaishi and M. Saito J. Phys. Chem. 71, 453 (1967).
- [6] - J.H. Singleton and G.D. Halsey, Jr. Can. J. Chem., 33, 184 (1955).
- [7] - A. Tommy and X. Duval J. Chem. Phys. Physicochem. Biol. 66, 1966 (1969).
- [8] - Y. Larher J. Colloid Interface Sci. 37, 836 (1971).
- [9] - G. Ehrlich and F.G. Huda J. Chem Phys. 30, 493 (1959).
- [10] - T. Engel and R. Gomer J. Chem. Phys. 52, 5572 (1970).
- [11] - M.A. Lee, D.N. Lowy and Chia-Wei Woo Phys. Rev. B 14, 4874 (1976).
- [12] - D.F. Brewer, A.J. Symonds and A.L. Thonson Phys. Rev. Lett. 15, 182 (1965).
- [13] - M. Bretz, J.G. Dash, D.C. Hickernell, E.O. McLean and O.E. Vilches Phys. Rev. 8, 1589 (1973).
- [14] - T.P. Chen, M.J. DiPirro, A.A. Gaeta and F.M. Gasparini J. of Low Temp. Phys. 26, 927 (1977).
- [15] - J.G. Daunt and C.Z. Rosen J. Low Temp. Phys. 3, 89 (1970).
- [16] - M. Bretz and J.G. Dash Phys. Rev. Lett. 26, 963 (1971).
- [17] - J.G. Dash Phys. Rev. B 15, 3136 (1977).
- [18] - J.G. Dash J. of Low Temp. Phys. 3, 301 (1970).
- [19] - Trabalho em andamento.
- [20] - H.P.R. Frederike Physica 15, 860 (1949).
- [21] - S.V.R. Mastrangelo and J.G. Aston J. Chem. Phys. 9, 1370 (1951).
- [22] - D.F. Brewer, D.C. Champenoy and K. Mendelssohn Cryogenics 1, 1 (1960).
- [23] - M. Bretz Phys. Rev. Lett. 31, 1447 (1973).
- [24] - F. Millot These pour obtenir le grade de docteur es sciences, Universite de Nancy (1975).
- [25] - J.G. Dash Films on Solid Surface, Academic Press, N.Y. (1975).

CAP. 6 - NOVAS PROPOSIÇÕES

6.1 - Trabalhos a Realizar

Possivelmente a maior contribuição deste trabalho esteja no grande número de caminhos abertos para novas pesquisas. Com a primeira idéia de se construir uma célula para adsorção, composta de discos de Nióbio muito finos, na esperança de obter uma grande área com o maior grau de homogeneidade, isto é, mesma orientação cristalográfica na superfície, realizou-se um trabalho [1] sobre a recristalização do Nióbio onde se mostra a dependência da orientação da superfície com o tempo e temperatura de cozimento.

A utilização de um Monocristal Fraturado de Nióbio como substrato para adsorção é, certamente, uma inovação desde que, até agora, todos os substratos metálicos usados foram ou sob a forma de "esponja" [2] e pó [3] ou mesmo em monocristais [4] mas por técnicas de Microscopia.

Está em andamento um estudo [5], através de Isotermas de Adsorção de Hélio-4 a 4,2 K, do comportamento das microtrincas diante de diferentes tratamentos térmicos. Deseja-se saber se, uma vez hidrogenado um monocristal, pode ocorrer a "soldagem" das trincas, quando submetido a um tratamento térmico acima de 2000°C. Tal comportamento pode ser observado pelas variações nas isotermas; causadas pelo tratamento térmico.

Pelo fato de termos como substrato um supercondutor tipo II, planejamos um experimento que poderá vir a ser muito interessante. Procuramos observar alguma modificação no calor específico de filmes de ^3He devido as interações deste com as linhas de fluxo. Sendo o ^3He um Férmion, sua interação com um campo magnético pode ser de tal modo que na superfície se observe arranjos de "ilhas" ordenadas segundo a rede de fluxóides.

Finalmente, deseja-se estudar o calor específico do H_2 em Nióbio normal e supercondutor, tendo como parâmetro a temperatura e a densidade de H_2 .

Um teste geral do nosso calorímetro e método de medida pode ser realizado em prazo relativamente curto, bastando para isso substituir a célula de adsorção com substrato de Nióbio, por uma, já completamente montada, com substrato de grafite ("grafoil"). Os resultados poderão ser comparados com a vasta literatura existente [6, 7, 8].

6.2 - Conclusões

1) Acreditamos ter apresentado um novo substrato para estudos de adsorção, com características bastante singulares. As isotermas tipo "degraus", observadas em filmes de ^4He , não foram antes obtidas por outros pesquisadores.

2) O pico de transição- λ também não tinha sido observado anteriormente em filmes com frações de uma monocamada. Imaginamos que a baixa capacidade térmica da nossa célula tenha muito a ver com este fato.

3) O grande número de trabalhos decorrentes dos nossos resultados e principalmente da nossa experiência em lidar com tais sistemas, nos leva a crer, com um certo otimismo, que foram alcançados os objetivos propostos.

REFERÊNCIAS - CAP. 6

- [1] - Trabalho a ser concluído.
- [2] - W.D. McCormik, D.L. Goodstein and J.G. Dash Phys. Rev. 168, 209 (1967).
- [3] - D.C. Hickernell, E.O. McLean and O.E. Vilches J. of Low Temp. Phys. 13, 241 (1973).
- [4] - G. Ehrlich and F.G. Hudda J. Chem. Phys. 30, 493 (1959).
- [5] - Trabalho a ser concluído.
- [6] - M. Bretz and J.G. Dash Phys. Rev. Lett. 27, 647 (1971).
- [7] - G.J. Goellner, J.G. Daunt and E. Lerner J. of Low Temp. Phys. 21, 347 (1975).
- [8] - L.M. Sander, M. Bretz and M.W. Cole Phys. Rev. B 14, 61 (1976).