

902  
ADSORÇÃO DE HÉLIO EM "GRAFOIL" PRÉVIAMENTE COBERTO  
COM UMA CAMADA DE CRIPITÔNIO.

Olegário Ferreira

Tese apresentada ao Instituto de Física "GLEB WATAGLIN" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos a obtenção do grau de doutor em ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti

Dezembro/1978.

## RESUMO

Medimos o calor específico de filmes de  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$  adsorvidos em grafite esfoliado ("Grafoil") previamente coberto com uma camada de criptônio (Kr), para densidades atômicas superficiais variando de 0,01 a 0,11  $\text{\AA}^{-2}$  ( de 0,1 a 1,2 de uma camada completa), no intervalo de temperatura entre 0,1 e 5K. Observamos que a baixas densidades a temperatura de condensação do  $^4\text{He}/\text{Kr-Gr}$  se desloca de aproximadamente 1K para a região de altas temperaturas, em relação ao  $^4\text{He}/\text{Gr}$ . O  $^3\text{He}/\text{Kr-Gr}$  a baixas densidades apresenta um pico no calor específico a 1K análogo ao observado por Cray e Vilches em  $^3\text{He}/\text{Ar-Gr}$ . Acima da temperatura de condensação ambos os isótopos podem ser descritos como um gás quântico imperfeito bidimensional utilizando a expansão virial até o coeficiente de segunda ordem. A baixas temperaturas, abaixo das temperaturas de condensação, há possibilidade de que os filmes de ambos os isótopos possam coexistir em duas fases em equilíbrio. A densidades intermediárias, próximas de 0,0588  $\text{\AA}^{-2}$ , ambos os isótopos apresentam, aparentemente, uma fase epitaxial em que a metade dos lugares para adsorção está ocupada por átomos de He. A temperatura crítica nessa fase é de 4,3K para o  $^4\text{He}$  e 5K para o  $^3\text{He}$ . Os filmes de He em consideração foram adsorvidos numa camada de Kr de densidade de 0,0753  $\text{\AA}^{-2}$ . A uma densidade superficial de Kr igual a 0,0686  $\text{\AA}^{-2}$  (9% menos) a temperatura de condensação do  $^4\text{He}$  se desloca para a região de altas temperaturas e a temperatura crítica da fase epitaxial se desloca para a região de baixas temperaturas. As isotermas de pressão de vapor indicam que uma monocamada de  $^4\text{He}$  se completa a uma densidade próxima de 0,075  $\text{\AA}^{-2}$ . Acima dessa densidade os filmes de  $^4\text{He}$  se comportam, até a densidade 0,0800  $\text{\AA}^{-2}$ , como um sólido bidimensional a baixas temperaturas. As temperaturas de fu

são e de Debye e a densidade na fase sólida são consistentes com os dados de calor específico de  ${}^4\text{He}$  em Grafoil. A densidades acima de  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$  o calor específico apresenta picos a 1,2K devidos a condensação da segunda camada de  ${}^4\text{He}$  sobre a primeira sólida. A energia de ligação de um átomo de  ${}^3\text{He}$  no limite de densidade tendendo a zero é de 74K admitindo os filmes como um gás bidimensional perfeito e 78K admitindo os átomos localizados nos lugares de adsorção.

## ABSTRACT

We measured the specific heat of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  films absorbed on Kr-preplated Grafoil for densities ranged from 0.01 to  $0.11 \text{ \AA}^{-2}$  (from 0.1 to 1.2 of a completed layer) and the temperature range extended from 0.1 to 5K. We observed about 1K-shift of the condensation temperature of  $^4\text{He}$  films as compared with  $^4\text{He}$  absorbed on Grafoil. The  $^3\text{He}$  films at low densities show a specific heat peak at 1K similar to that observed by Cray and Vilches in  $^3\text{He}$  films absorbed on Ar-preplated Grafoil. Above the condensation temperature the films of both isotopes could be described as an imperfect two-dimensional quantum gas through the virial expansion taking into account only the second virial coefficient. There is indication of a two-phase coexistence, at low temperature, below the condensation temperature, for both isotopes. At intermediate densities, around  $0.0588 \text{ \AA}^{-2}$ , both isotopes show, apparently, an epitaxial phase with half the number of sites occupied by He atoms. The critical temperature in this phase is 4.3K for  $^4\text{He}$  and 5K for  $^3\text{He}$ . The films in consideration were absorbed on a Kr-layer of density  $0.0753 \text{ \AA}^{-2}$ . At a Kr-layer of density  $0.0686 \text{ \AA}^{-2}$  (9% less), the condensation temperature shifts to higher temperatures and the critical temperature of the epitaxial phase shifts to lower temperatures for  $^4\text{He}$  films. From the vapor pressure isotherms we estimated a density of  $0.075 \text{ \AA}^{-2}$  for the first  $^4\text{He}$  layer completion. Above this density the first layer behaves like a two-dimensional solid at low temperatures. The density, melting and Debye temperatures are essentially the same of  $^4\text{He}$  on Grafoil. At densities above  $0.0800 \text{ \AA}^{-2}$  the specific heat displays a peak at 1.2K due the second layer condensation on top of the first layer. The binding energy of  $^3\text{He}$  is between 74 and 78K.

INDICE

I	INTRODUÇÃO	1
II	OBJETIVO DO EXPERIMENTO	10
III	APARELHAGEM E TÉCNICAS DE MEDIDAS	15
III.1	A Cella Para Adsorção	15
III.2	O Refrigerador de Diluição de $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$	18
III.3	Medida de Temperatura	20
III.4	Medida de Calor Específico	23
III.5	Preparação da Quantidade de Gás Introduzida na Cella	27
III.6	Erros	29
IV	PREPARAÇÃO DA MONOCAMADA DE CRIPITÔNIO SOBRE GRAFOIL	30
V	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	36
V.1	Capacidade Térmica da Cella com Kr e do Filme de Kr	36
V.2	Calor Específico de $^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ - ( $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )	40
V.3	Calor Específico de $^3\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ - ( $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )	48
V.4	Calor Específico de $^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ - ( $n_{\text{Kr}} = 0,0686 \text{ \AA}^{-2}$ )	51
V.5	Pressão de Vapor	55
VI	DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÕES DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	58
VI.1	Introdução	58
VI.2	Monocamada de $^4\text{He}$	74
VI.3	Calor Específico de $^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ a Baixas Densidades ( $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )	76
VI.4	Calor Específico a Densidades entre 0,0376 e 0,0471 $\text{ \AA}^{-2}$	95
VI.5	Calor Específico a Densidade 0,0093 $\text{ \AA}^{-2}$	98
VI.6	Calor Específico a Densidades Intermediárias, Próximas de 0,0588 $\text{ \AA}^{-2}$	
VI.7	Calor Específico de $^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ a Altas Densidades ( $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )	111

VI.8	Calor Específico de $^3\text{He/Kr-Gr}$ a Baixas Densidades ( $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )	116
VI.9	Calor Específico de $^3\text{He/Kr-Gr}$ a Densidades Intermediárias	123
VI.10	Calor Específico de $^4\text{He/Kr-Gr}$ - Densidade de Kr $n_{\text{Kr}} = 0,0686 \text{ \AA}^{-2}$	126
VI.11	Considerações sobre Entropia	130
VI.12	Calor de Adsorção e Energia de Ligação	138
VII	DIAGRAMA DE FASE PROPOSTO	141
VIII	CONCLUSÕES	144
IX	REFERÊNCIAS	147
	APÊNDICE A	152
	APÊNDICE B	178
	APÊNDICE C	185

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a

"University of Washington" através de seu diretor, Dr. David Bodansky, por ter-me aceito como visitante durante a realização desse trabalho;

Ao Prof. O. E. Vilches, que não só me orientou durante minha permanência naquela universidade, como não me mediu esforços para que esse trabalho fosse realizado, colocando a minha disposição todas as facilidades de seu laboratório;

Ao Prof. D. G. Pinatti, orientador;

Ao Prof. S. B. Crary com quem adquiri as habilidades de manuseio dos equipamentos, tomada e processamento de dados;

Ao John Stoltenberg, por não medir esforços em conseguir líquidos criogênicos, não permitindo interrupções dos trabalhos;

Às Senhoras Lorie Lucky e Daris Mealy pelos trabalhos de desenhos;

À UNICAMP, por ter permitido meu afastamento durante a realização desse trabalho;

A FAPESP e CAPES pelos auxílios financeiros;

A todos das seções de desenho e gráfica da UNICAMP pelos excelentes trabalhos prestados.

A Minha Mãe

A Minha Esposa

A Meus Filhos

A Meus Irmãos

## I INTRODUÇÃO

O trabalho que apresentaremos consta de dados de calor específico de filmes de hélio adsorvido numa superfície de grafite esfoliado<sup>(1)</sup>, Grafoil<sup>†</sup>, previamente coberto com uma camada de criptônio (Kr).

Antes da apresentação citaremos alguns trabalhos de adsorção que serão úteis no entendimento desse trabalho e que sucintamente darão uma idéia da evolução e do estágio atual da adsorção física de gases nobres (<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He, Ne, Ar, Kr e Xe) em grafite esfoliado.

Trabalhos anteriores de adsorção de <sup>4</sup>He em outros substratos como o de Frederikse<sup>(2)</sup> em esponja metálica ("jeweller's rouge"), de Brewer e outros<sup>(3)</sup> em vidro poroso ("Vycor"), de Brewer<sup>(4)</sup> em "Vycor" precoberto com uma camada de N<sub>2</sub> e de Dash e outros<sup>(5)</sup> em cobre sinterizado precoberto com uma camada de Ar revelaram propriedades interessantes. O calor específico dos filmes de <sup>4</sup>He é proporcional a temperatura ao quadrado com temperatura característica (pseudo temperatura de Debye) da ordem de 25K. Isto levou a pensar que as propriedades estavam associadas aquelas de um sólido bidimensional perfeito e que a superfície, plana e uniforme, não significaria nada mais que um vínculo para o sistema bidimensional. Essas interpretações mostraram-se inadequadas após o trabalho de adsorção de <sup>4</sup>He e <sup>3</sup>He em cobre precoberto com uma camada de Ar por Stewart e Dash<sup>(6)</sup>. Seus trabalhos mostram que mesmo a baixas densidades de He, em torno de 0,1 de uma monocamada, e altas temperaturas, próximas de 4,2K, o calor específico ainda possui as características de um sólido bidimensional. De acor-

<sup>†</sup>Nome comercial do grafite esfoliado produzido por Carbon Products Division, Union Carbide Corp., EUA, patente nº 3404061.

do com cálculos teóricos os filmes de He a essas densidades e temperaturas deveriam comportar-se como um gás clássico bidimensional se a superfície de adsorção fosse perfeita. A partir daí começaram a surgir dúvidas quanto a uniformidade das superfícies. Medidas de calor específico de filmes de  $^4\text{He}$  a densidades ainda menores e temperaturas mais altas por Princehouse<sup>(7)</sup> e Daunt e outros<sup>(8)</sup> indicaram que heterogeneidades das superfícies são importantes na adsorção física. Uma explicação possível para a contri**bu**ição das inhomogeneidades das superfícies nas propriedades dos filmes foi apresentada por Roy e Halsey<sup>(9)</sup>. Segundo eles, as superfícies de adsorção, em geral não são uniformes. Propuseram um modelo em que a superfície é composta de regiões de diferentes potenciais de adsorção e que a variação do mesmo ao longo da superfície é de longo alcance. Isto faz com que os átomos de He adsorvidos prefiram, inicialmente, os lugares de menor potencial, e de vido as forças de longo alcance, os átomos podem se aglomerar formando, nessas regiões, filmes de altas densidades. Este argumento pode explicar porque os filmes se comportam como um sólido mesmo a baixas densidades e altas temperaturas mas não explica, necessariamente, porque o calor específico é proporcional a  $T^2$ . Medidas de isotermas de pressão de vapor e de calor de adsorção indicam que as energias de ligações são heterogêneas e que as variações são realmente de longo alcance<sup>(10)</sup>.

Em 1953, Polley, Schaeffer e Smith<sup>(11)</sup> descobriram que no carvão, após tratamento térmico a altas temperaturas, as isotermas de pressão de vapor de Ar apresentavam degraus bastante acentuados. A apresentação dos degraus foi relacionada com a formação de camadas distintas aproximando da forma ideal prevista por Fowler e Guggenheim<sup>(12)</sup>, Hill<sup>(13)</sup> e Halsey<sup>(14)</sup>. O aumento da homogeneidade da superfície foi verificado quando a amostra foi tratada

têrmicamente a temperaturas ainda mais altas. Isto foi verificado não só através da melhor nitidez dos degraus como também por raio-X<sup>(15)</sup> e microscopia eletrônica<sup>(16)</sup>. A homogeneidade crescente foi caracterizada pela cristalização dos átomos de carbono nos planos basais do grafite dispostos à adsorção. O carvão assim tratado é conhecido como carvão grafitizado.

Uma série de estudos de Ar e Kr adsorvidos em carbono grafitizado<sup>(17)</sup> realizados por Singleton e Halsey<sup>(18)</sup>, a temperatura do N<sub>2</sub> líquido, indicam que os degraus das isotermas são mais nítidos para o Kr. Isto indica que em relação ao potencial de adsorção, o Kr encontra-se a uma temperatura efetiva mais baixa acarretando menor pressão de vapor a 77K e conseqüentemente maior nitidez nos degraus das isotermas.

Um material relacionado com o grafite, denominado grafite esfoliado<sup>(19)</sup>, foi utilizado por Thomy e Duval<sup>(20)</sup> na adsorção de Ne, Ar, Kr e Xe. Seus trabalhos indicam que o grafite esfoliado é mais uniforme do que o carvão grafitizado. As isotermas, com postas de degraus e subdegraus, mostram que a formação dos filmes ocorrem por uma sucessão de eventos distintos, isto é, a formação de camadas sucessivas cada uma passando por diferentes estados. A Fig.1-a compara uma isoterma de Kr por eles obtida, em grafite esfoliado, a 77K, com uma isoterma obtida numa superfície heterogênea. A Fig.1-b mostra diversas isotermas de Kr em grafite esfoliado. O diagrama de fase proposto revela uma grande semelhança com os diagramas de fase de sistemas tridimensionais, apresentando as fases sólida, líquida e gasosa dependendo da densidade e da temperatura e uma epitaxial<sup>†</sup> induzida pela natureza da periodicidade do subs-

---

<sup>†</sup>Na literatura de adsorção em grafite a fase epitaxial é aquela em que 1/3 dos lugares para adsorção (hexágonos dos planos basais) está ocupado por átomos adsorvidos.

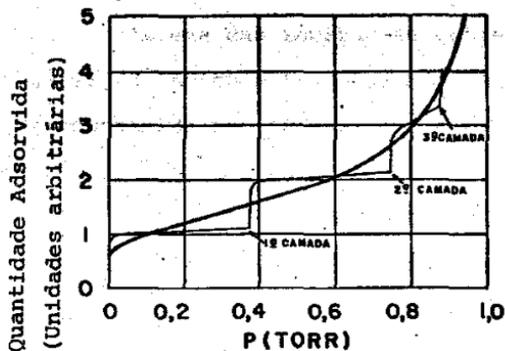


FIG. 1-a Compara duas isotermas de pressão de vapor. A curva sem degraus é característica de uma superfície heterogênea e a curva com degraus é de Kr em grafite esfoliado a 77K (Ref.20).

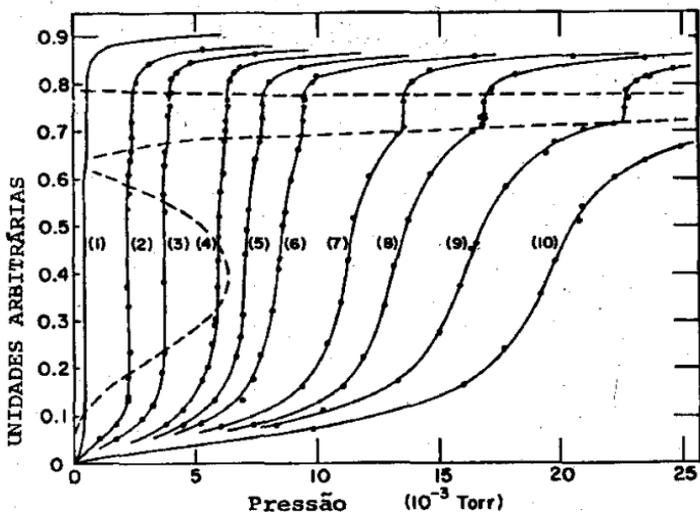


FIG.1-b Isotermas de adsorção de Kr em grafite esfoliado. Formação da primeira camada. (1) 77,3K; (2) 82,4K; (3) 84,1K; (4) 85,7K; (5) 86,5K; (6) 87,1K; (7) 88,3K; (8) 89,0K; (9) 90,1K; (10) 90,9K. (Ref.20).

trato e pela natureza das interações entre os átomos de Kr. O ponto "A<sub>1</sub>" na Fig.3 indica a transição da fase epitaxial para a fase sólida comprimida não epitaxial. A existência de diversas fases é uma indicação da grande uniformidade da superfície do grafite esfoliado. O trabalho de Bretz e outros<sup>(21)</sup> - um resumo de diversos trabalhos realizados na "University of Washington"<sup>(22-27)</sup> - de medidas de calor específico de filmes de He adsorvido em Grafoil revelam propriedades drasticamente diferentes daquelas até então observadas em outros substratos. Seu trabalho revela a existência de sistemas bidimensionais quase perfeitos. Essencialmente, estudaram filmes de <sup>3</sup>He e de <sup>4</sup>He com densidades variando de 5 a 115% de uma camada completa no intervalo de temperatura entre 0,04 e 10K. Os resultados mostram diversas fases, algumas em analogia com os sistemas tridimensionais e outras detetadas pela primeira vez. A medida que a temperatura decresce o calor específico dos filmes de <sup>4</sup>He a baixas densidades permanece praticamente constante ( $C/Nk_B = 1$ ) desde 4,2K até 3K. Em seguida começa a aumentar a medida que a temperatura continua decrescendo, apresentando um máximo em torno de 1,2K em seguida decrescendo com a temperatura até se anular a  $T = 0K$ . O calor específico do <sup>3</sup>He, também a baixas densidades, decresce continuamente com a temperatura desde 4,2K até 0,2K onde começa a aumentar formando um pequeno pico a 0,1K, em seguida decrescendo linearmente com a temperatura até zero graus. A densidades intermediárias, em torno de  $0,064\text{\AA}^{-2}$ , tanto o <sup>3</sup>He como o <sup>4</sup>He apresentam a fase epitaxial a uma temperatura crítica de 3K. A densidades maiores a fase epitaxial desaparece dando origem às fases fluidas e sólidas.

Para entender o comportamento desses filmes diversos modelos teóricos tem sido apresentados. A fase de baixas densidades

e altas temperaturas, denominada gasosa, foi explicada com grande sucesso por Siddon e Schick<sup>(28)</sup>. Admitindo a superfície uniforme e que os átomos de He interajam através do potencial de Lennard-Jones 6-12, obtiveram o coeficiente virial de segunda ordem de um gás quântico imperfeito bidimensional e conseqüentemente a contribuição no calor específico devida a essa interação. Seu modelo, em boa concordância com a experiência, não só mostra a importância das interações entre os átomos de He como das diferentes estatísticas no caso dos dois isótopos. A transição ordem-desordem da fase epitaxial pode ser entendida pelo modelo de Campbell e Schick<sup>(29)</sup>. Consideraram interação finita para dois átomos de He no mesmo lugar para adsorção, repulsiva entre os vizinhos mais próximos, atrativa entre os de segunda ordem e zero entre os de terceira ordem em diante. O sistema foi tratado em correspondência com o modelo de Ising do magnetismo bidimensional na presença de um campo externo. A fase sólida pode ser entendida usando o modelo de Debye em duas dimensões.

Em 1972, Rollefson<sup>(30)</sup>, usando técnicas de ressonância magnética nuclear em filmes de  $^3\text{He}$  adsorvido em carvão grafitizado, verificou a consistência do diagrama de fase proposto por Bretz e outros<sup>(21)</sup>.

Esses são alguns dos trabalhos fundamentais na área de adsorção física em grafite esfoliado empregando as técnicas de medidas de grandezas termodinâmicas, pressão de vapor, calor específico e suscetibilidade magnética. Essencialmente, esses trabalhos caracterizam o grafite esfoliado como um substrato relativamente uniforme onde os filmes na região de uma monocamada apresentam as fases sólida, líquida e gasosa, que podem ser colocadas em correspondência com um sistema tridimensional e outras fases induzidas pela natureza da periodicidade do substrato e pelas interações en

tre os átomos adsorvidos.

Além dos métodos termodinâmicos, há diversas técnicas microscópicas valiosas na determinação das estruturas de fase, parâmetro de rede, interações elásticas e inelásticas entre os átomos adsorvidos. Um dos trabalhos pioneiros utilizando neutrons lentos é o de Kjems e outros<sup>(31)</sup> no estudo de  $N_2$  adsorvido em Grafoil. As linhas observadas indicam a existência de pelo menos tres fases distintas. A baixas temperaturas uma fase ordenada, (epitaxial), uma fase comprimida não epitaxial de natureza sólida e uma ou mais fases desordenadas a altas temperaturas.

Taub e outros<sup>(32)</sup> estudaram, também através de neutrons lentos, Ar em Grafoil e os resultados mostram que a baixas temperaturas o Ar forma uma camada comprimida sólida para densidades acima de  $0,064 \text{ \AA}^{-2}$ , não apresentando a fase epitaxial.

Fain e Chinn<sup>33</sup> usando difração de elétrons de baixas energias e espectroscopia Auger em Kr adsorvido no plano basal de um monocristal de grafite, observaram que o Kr apresenta a fase epitaxial. Aumentando a densidade o filme é comprimido formando um sólido bidimensional não epitaxial e em seguida ocorre a condensação da segunda camada sobre a primeira. A constante de rede do Kr na fase epitaxial é de  $4,26 \text{ \AA}$  e na camada sólida, a  $77\text{K}$ ,  $(4,02 \pm 0,02) \text{ \AA}$ , a mesma do Kr sólido tridimensional a essa temperatura<sup>(34)</sup>.

Marti e outros<sup>(35)</sup> usando difração de neutrons lentos observaram que a primeira camada de Kr sobre Grafoil permanece epitaxial com o aumento da densidade, mesmo até a condensação da segunda camada. O parâmetro de rede na fase epitaxial é também de  $4,26 \text{ \AA}$ .

Além da procura de uma superfície mais uniforme, os interesses foram recentemente voltados para uma superfície periódica

ca e uniforme e com parâmetros de rede e profundidades dos poços de potenciais variáveis. Um dos trabalhos viáveis é o de grafite esfoliado coberto com uma camada sólida de gás nobre a baixas temperaturas. O estudo de filmes de He adsorvido nesses substratos começou a despertar interesses após o trabalho de Lerner e Daunt<sup>(36)</sup> de adsorção de  $^4\text{He}$  em Grafoil previamente coberto com uma camada de Ar. Através de isotermas de pressão de vapor deduziram o calor de adsorção e verificaram que ele é constante a medida que a densidade de  $^4\text{He}$  varia desde zero até quase o fim da primeira camada.

O estudo da segunda camada de He teve início com os trabalhos de Bretz e Polanco<sup>(37)</sup> e de Sciver<sup>(38)</sup> do comportamento da segunda camada de He sobre a primeira camada sólida em Grafoil. Os resultados mostram que a temperatura de condensação, comparada com os dados de calor específico de Bretz e outros<sup>(21)</sup> de He em Grafoil, desloca-se para a região de baixas temperaturas para o  $^4\text{He}$ , e praticamente nenhuma variação ocorre para o  $^3\text{He}$ , sendo ausente a fase epitaxial para ambos os isótopos. A transição da fase sólida para a fase líquida ocorre a densidades e temperaturas comparadas com as da primeira camada de He em Grafoil.

Crary e Vilches<sup>(39)</sup> estudaram He/Ar-Gr<sup>†</sup> e observaram 1K de aumento na temperatura de condensação de  $^4\text{He}$  e condensação ou efeitos de bandas em  $^3\text{He}$ . Os dados de calor específico de Koutso georgis e Daunt<sup>(40)</sup>, também de He/Ar-Gr, revelam os mesmos resultados que os de Crary e Vilches.

---

†Convencionaremos a seguinte notação para o He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de gás nobre, digamos Kr: He/Kr-Gr. Para o He adsorvido em Grafoil a convenção será He/Gr. A segunda camada de He na primeira sólida, He/He-Gr.

Crary e outros<sup>(41)</sup> mediram, recentemente, o calor específico de filmes de He/Ne-Gr. A temperatura de condensação do  $^4\text{He}$  é comparada a temperatura de condensação da segunda camada de  $^4\text{He}$  em Grafoil. O aumento da temperatura de condensação de  $^4\text{He}/\text{Ar-Gr}$  pode ser devido aos grandes poços de potenciais de adsorção. Os átomos de  $^4\text{He}$  ficam mais localizados em relação ao  $^4\text{He/Gr}$  comportando-se mais classicamente e conseqüentemente elevando a temperatura de condensação. No caso do  $^4\text{He/Ne-Gr}$  um resultado análogo era esperado. A aparente contradição pode ser explicada pela alta dessorção mesmo a baixas temperaturas. Isto se traduz pelo grande movimento dos átomos de He na direção perpendicular ao substrato, diminuindo a magnitude das interações entre os átomos de He. Este argumento foi empregado por Bretz<sup>(37)</sup>, Novaco<sup>(42)</sup> e Sander e outros<sup>(43)</sup>, no caso de  $^4\text{He}/^4\text{He-Gr}$ . Isto pode explicar a diminuição da temperatura de condensação de  $^4\text{He/Ne-Gr}$ . Dados de calor específico de  $^3\text{He/Ne-Gr}$  a baixas densidades são análogos aos dados de calor específico de  $^3\text{He/Gr}$ . Nenhuma transição do tipo epitaxial foi observada nos sistemas He/Ar-Gr e He/Ne-Gr.

Filmes de  $^4\text{He/Xe-Gr}$  foram estudados, através de medidas de calor específico, por Huff<sup>(44)</sup> e ele afirma que os dados são idênticos aos dados de calor específico de  $^4\text{He/Gr}$ , incluindo a transição ordem-desordem da fase epitaxial.

A literatura nessa área de adsorção é bastante extensa e os métodos empregados no estudo de filmes estão em contínuo desenvolvimento, principalmente os métodos de microscopia. Citamos apenas alguns trabalhos que de algum modo serão úteis na compreensão dos dados a serem apresentados. Referências adicionais poderão ser encontradas nos trabalhos citados ou em textos especializados<sup>(45)</sup>.

## II OBJETIVO DO EXPERIMENTO

O objetivo desse experimento é o estudo de filmes de He adsorvido em uma monocamada sólida de Kr sobre Grafoil através de medidas de calor específico para densidades atômicas superficiais menores do que uma monocamada e temperaturas abaixo de 5K. Esse trabalho é uma continuação dos trabalhos realizados na "University of Washington" de filmes de He adsorvido em uma superfície sólida, especialmente o Grafoil e o Grafoil previamente coberto com uma camada de gás nobre (He, Ne, Ar, Kr e Xe). Os trabalhos em adsorção de He em Grafoil revelaram que o Grafoil se comporta, frente aos filmes, como uma superfície quase uniforme. Diversas fases bidimensionais foram detetadas e um diagrama de fase foi proposto (21).

Lerner e Daunt (36) obtiveram isotermas de pressão de vapor de  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Ar e delas deduziram o calor de adsorção em função da densidade atômica superficial. Comparado com o calor de adsorção de  $^4\text{He}$  em Grafoil o sistema Ar-Gr é mais uniforme. O calor de adsorção permanece constante até quase o fim da condensação da primeira camada.

Motivados pela possibilidade de obter uma superfície uniforme de gás nobre sobre Grafoil e pelos trabalhos de Bretz e Polanco (37) e de Sciver (38) do comportamento da segunda camada de He sobre a primeira camada sólida, em Grafoil, Crary e Vilches se interessaram pelo estudo de filmes de He adsorvido numa camada sólida de gás nobre sobre Grafoil, através de medidas de calor específico na região de uma monocamada, tendo como objetivo verificar as influências de uma estrutura periódica bidimensional uniforme nas propriedades termodinâmicas de filmes de He, de maneira sistemática, utilizando Ne, Ar, Kr, Xe e mesmo He, já que a primeira

camada sólida tem ponto de fusão acima das temperaturas de interesse da adsorção de He.

Estudos parciais de He adsorvido em Ar sobre Grafoil foram realizados por Cray e Vilches<sup>(39)</sup>. Para o  $^4\text{He}$  a baixas densidades, observaram um deslocamento da temperatura de condensação para altas temperaturas em comparação com a temperatura de condensação de  $^4\text{He}/\text{Gr}$ . A fusão da monocamada de  $^4\text{He}$  sólida parece ocorrer a densidades e temperaturas comparadas com aquelas do  $^4\text{He}/\text{Gr}$ . Nenhuma transição do tipo epitaxial foi observada.

Recentemente Cray e outros<sup>(41)</sup> estudaram filmes de He adsorvido em Ne sobre Grafoil, também na região de uma monocamada e temperaturas abaixo de 4,2K. A temperatura de condensação a baixas densidades é inferior à temperatura de condensação de  $^4\text{He}/\text{Gr}$ . Aparentemente nenhuma fase epitaxial existe nesse sistema.

Interesses do ponto de vista prático e teórico em usar uma camada de gás nobre sobre grafite esfoliado como substrato na adsorção de He se justificam devido ao fato de que,

- (i) o gás nobre adsorvido no grafite esfoliado é sólido a temperaturas de interesse na adsorção física de He;
- (ii) o potencial de adsorção e as variações do mesmo ao longo da superfície são diferentes para cada gás nobre e
- (iii) a simetria da rede de adsorção é também diferente da rede de adsorção do grafite esfoliado.

Nesses substratos há possibilidades de o He formar super-redes quando a densidade de átomos de He for igual a 1/2 dos lugares de adsorção. Segundo Domany e outros<sup>(46)</sup> essa é a estrutura mais provável para uma super-rede. Há possibilidade de formação de uma super-rede com estrutura hexagonal ocupando 1/3 dos lugares de adsorção.

Hagen, Milford e Novaco<sup>(47)</sup> calcularam a energia potencial de um átomo de He como função da distância perpendicular a superfície do Grafoil e os resultados estão na Fig.3-a. A distância normal a superfície é expressa em unidades da distância entre dois hexágonos vizinhos do Grafoil ( $a = 2,45 \text{ \AA}$ ). Na Fig.3-b estão os resultados dos cálculos de Novaco e Milford<sup>(47)</sup> para a energia potencial de um átomo de He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de argônio. Seus cálculos mostram que a energia potencial mínima de um átomo de He sobre um lugar de adsorção é reduzida de  $-254\text{K} (^4\text{He/Gr})$ , para  $-112 \text{ K}$ , em He/Ar-Gr. A variação máxima da energia potencial ao longo do substrato aumenta de  $21\text{K} (\text{He/Gr})$  para  $47\text{K} (\text{He/Ar-Gr})$ . A diferença entre os mínimos da energia potencial e a energia do estado fundamental de um átomo de He é uma medida da energia cinética de ponto zero. Os cálculos mostram que no Grafoil um átomo de He deve ter alta mobilidade ao longo da superfície. No argônio, embora a variação do potencial ao longo de uma cela unitária seja maior, ainda pode haver grande mobilidade de um átomo de He pois a energia de ponto zero é relativamente grande. Isto faz com que possamos esperar certas transições de fases induzidas, a baixas densidades, pelas interações entre os átomos de He. As influências do substrato podem ser colocadas na massa efetiva de um átomo de He. A densidades intermediárias de He, certamente os efeitos da periodicidade do substrato poderão induzir transições de fases, do tipo ordem-desordem, associadas a formação de super-redes de He.

Para o He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr não existe cálculos semelhantes.

Propomos um estudo de filmes de He/Kr-Gr na região de uma monocamada e temperaturas abaixo de  $5\text{K}$ , explorando a região de baixas densidades onde se especula a existência de duas fases em

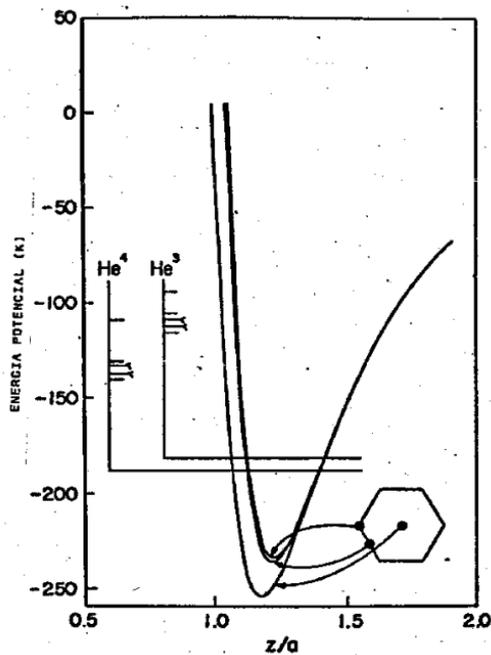


FIG.3-a Energia potencial de um átomo isolado de He/Gr em função da distância perpendicularmente a sua superfície, para tres pontos da cela unitária. Estão também indicados os estados fundamentais de energia dos dois isótopos de hélio. (Ref.47)

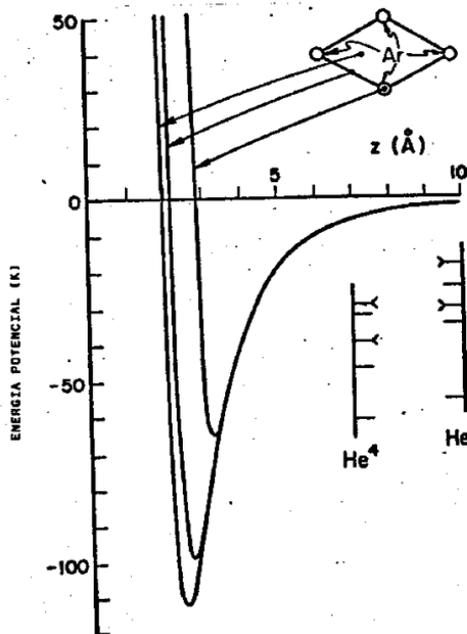


FIG.3-b Idem para o He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de argônio. (Ref.47)

equilíbrio a baixas temperaturas. Na região de densidades intermediárias investigando a existência de super-redes com uma das possíveis simetrias. Enfim, variar a densidade na região de uma monocamada e propor um diagrama de fase

### III APARELHAGEM E TÉCNICAS DE MEDIDAS

#### III.1 A Cella para Adsorção

A cela para adsorção utilizada nesse experimento é a mesma descrita por Bretz e outros<sup>(21)</sup>. Consta de 10,9 g de Grafoil cortadas em discos de 18,8 mm de diâmetro, 0,254 mm de espessura e densidade 1,1 g/cm<sup>3</sup>, encerrados num recipiente cilíndrico de cobre de 17,5 g. Análise química mostra um grau de impurezas de 40 ppm de Al, 30 ppm de Mn, 20 ppm de Fe e 80 ppm de Si. A difração de neutrons indica uma orientação parcial dos planos basais, em relação ao plano das folhas de Grafoil, com um ângulo de 30°<sup>(31)</sup>. As dimensões dos planos basais são da ordem de 100 Å. A distância entre dois planos cristalinos é de 4,57 Å e entre dois átomos de carbono nos planos basais é de 1,42 Å. A área para adsorção, medida através de isotermas de pressão de vapor e através da transição ordem-desordem da fase epitaxial, em que 1/3 dos hexágonos dos planos basais dispostos à adsorção está ocupado por átomos de He, é de aproximadamente 24 m<sup>2</sup>/g de Grafoil. A área total da cela é de 265 m<sup>2</sup>. A área de um hexágono dos planos basais é de 5,2361 Å<sup>2</sup>. Portanto, o número de hexágonos em 10,9 g de Grafoil é de 5,5x10<sup>23</sup> e a área total, se todos os planos fossem dispostos à adsorção, seria de 28800 m<sup>2</sup>. Logo, somente 1% dos hexágonos são dispostos à adsorção.

O Grafoil não é um bom condutor térmico a baixas temperaturas. Para melhorar esta propriedade, as folhas de Grafoil, antes de cortadas em discos, foram cobertas com uma fina camada de cobre por evaporação. Após cortados, os discos foram ligeiramente comprimidos num cilindro de cobre e entre os mesmos e a superfície interna do cilindro foi colocado pó de cobre. O conjunto foi levado a um forno e o cobre sinterizado. Detalhes adicionais da construção da cela e precauções para evitar futuras contaminações es-

tão descritas no trabalho de Bretz e outros (21).

Os motivos principais da escolha do Grafoil como substrato na adsorção física se deve a diversas propriedades importantes tanto no estudo de filmes através de propriedades termodinâmicas como através de métodos de microscopia.

Uma medida quantitativa da uniformidade da superfície do Grafoil foi feita indiretamente por Elgin e Goldstein (48) através de isotermas de pressão de vapor de  $^4\text{He}$ . Obtiveram uma expressão empírica da energia de ligação de um átomo de  $^4\text{He}$  colocado na superfície do Grafoil a 4,2K. Essa distribuição mede, basicamente, a fração da superfície  $dS$  onde um átomo de  $^4\text{He}$  possui energia de ligação entre  $E$  e  $E + dE$ , ou,

$$dS = S \cdot f(E) dE,$$

onde  $S$  é a área total da cela e

$$f(E) = 0,045 \cdot \{-(E + 134)\}^{-4/3}$$

De acordo com essa distribuição, um átomo de  $^4\text{He}$  na superfície de Grafoil a 4,2K terá 95% de chance de ter uma energia de ligação entre 143 e 149  $k_B$  e 90% de chance de ter uma energia de 143  $k_B$  dentro de 1%.

No estudo de filmes através de medidas de grandezas termodinâmicas, como calor específico, pressão de vapor e suscetibilidade magnética, o Grafoil é superior aos demais substratos, pois, a relação área de adsorção sobre volume é de  $2,5 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$  ou a relação entre a área de adsorção e a massa do Grafoil é de  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  de Grafoil. Isto permite que os sinais associados aos filmes nas técnicas de medidas possam ser facilmente separados daqueles da cela vazia.

Além dessas propriedades há outras de importância principalmente no uso de técnicas de difração e espalhamento de neutrons lentos no estudo de filmes. O Grafoil é relativamente transparen-

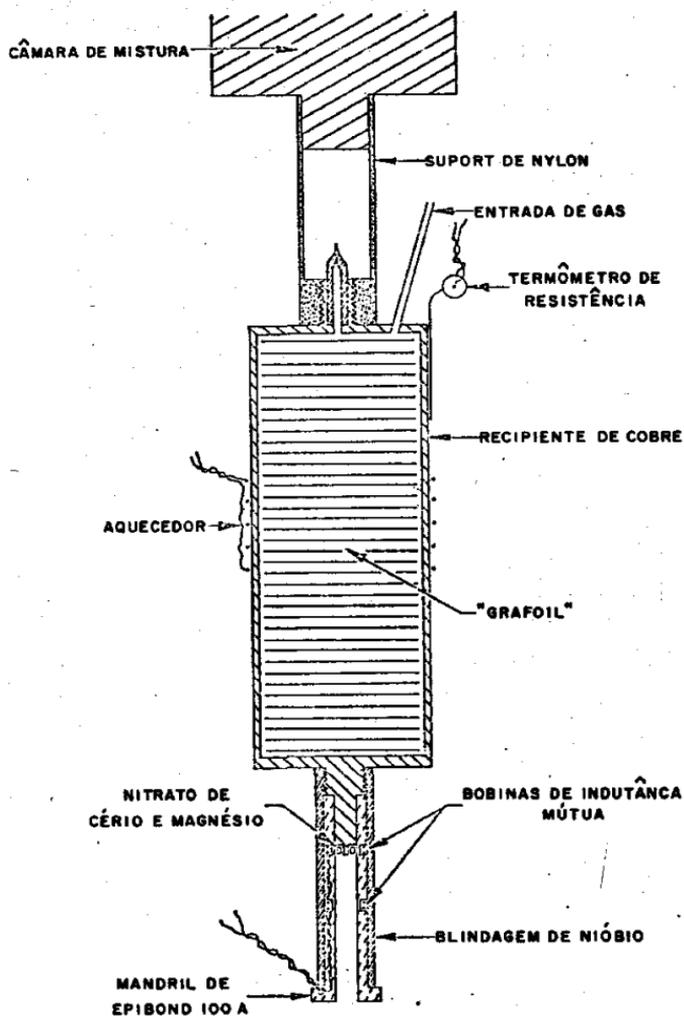


FIG. 4 Diagrama da cela para adsorção incluindo aquecedor, termômetros, etc.

te aos neutrons e possui alta densidade atômica nos planos basais de adsorção. Por essa razão os picos de difração devidos somente ao Grafoil são, em geral, bem separados dos picos produzidos pelos filmes (31).

A Fig.4 é um diagrama da cela para adsorção. Nela mostramos os diversos elementos empregados na termometria bem como o aquecedor da câmara de misturas do refrigerador de diluição e o suporte de nylon para resfriamento da cela.

### III.2 O Refrigerador de Diluição de $^3\text{He}-^4\text{He}$

para o resfriamento da amostra foi utilizado um refrigerador de diluição de  $^3\text{He}-^4\text{He}$  capaz de atingir 40 mK em operação contínua. Seu esquema está no Fig.5. A amostra é resfriada através do suporte de nylon e a temperatura mínima é de 0,12 K, sem conexão supercondutora. Para minimizar as perdas térmicas há uma blindagem a 1 K feita através do cilindro de cobre em contato térmico com o evaporador de  $^4\text{He}$  a 1 K e outra à temperatura da câmara de misturas. Para tomada de dados acima de 1 K o refrigerador não entra em operação como refrigerador de diluição. Enche-se o evaporador de  $^4\text{He}$  simplesmente abrindo uma válvula agulha. O  $^4\text{He}$  é transferido do banho para o evaporador durante 30 minutos. Fechada a válvula agulha o  $^4\text{He}$ , bombeado por uma bomba mecânica, abaixa a temperatura do evaporador de 4,2 K para 1 K. Introduce-se uma pequena quantidade de mistura de  $^3\text{He}-^4\text{He}$  no refrigerador de diluição. Após cerca de 3 horas a amostra é resfriada, por condução térmica, a 1,5 K. Em seguida a mistura é bombeada e a temperatura da câmara de misturas vai a 0,8 K em cerca de 15 minutos e a amostra é resfriada a 1 K cerca de 1 hora depois. Não é fácil utilizar o refrigerador de diluição acima de 1 K. As instabilidades do  $^4\text{He}$  superfluido provocadas por gradientes de temperatura em al

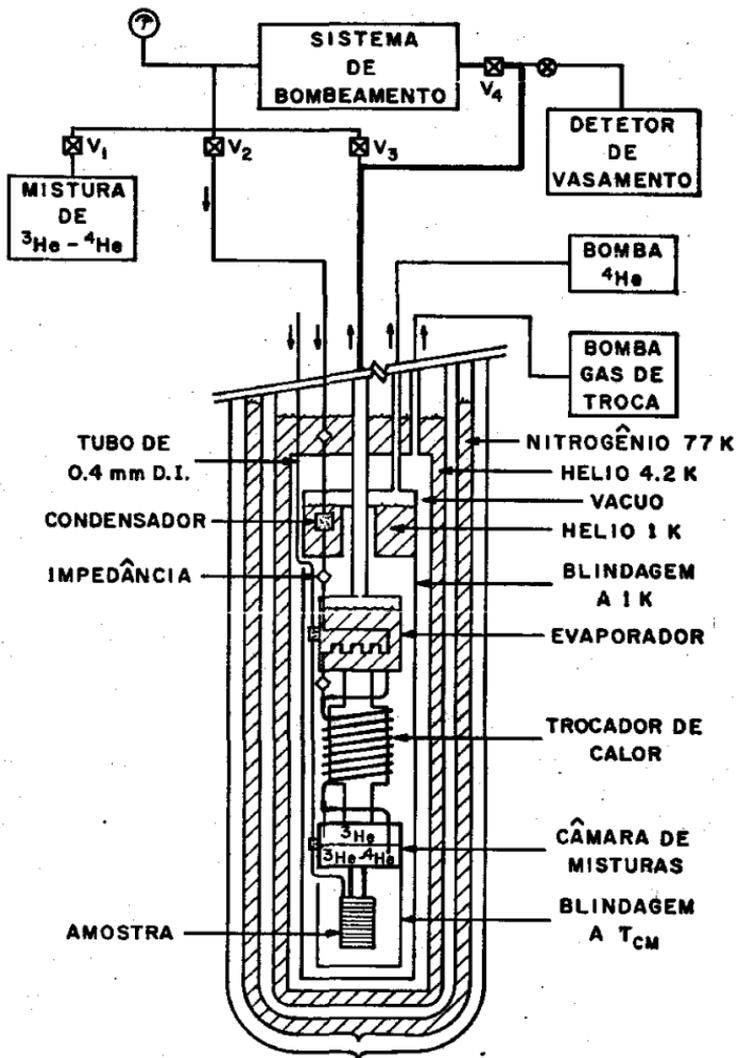


FIG.5 Diagrama do refrigerador de diluição de  $^3\text{He}-^4\text{He}$ .

guns pontos do refrigerador torna-o não operacional acima de 1K. Para o resfriamento da amostra abaixo de 1K introduz-se toda mistura no refrigerador de diluição e após 3 horas a mistura é circulada e a temperatura da câmara de misturas atinge 40 mK e a amostra 0,12K. A temperatura da amostra pode ser controlada a qualquer valor aplicando uma potência conveniente na câmara de misturas e esperando um certo intervalo de tempo até que sua temperatura seja igual à da câmara de misturas.

### III.3 Medida de Temperatura

Para medida de temperatura foram utilizados, como sensores, dois termômetros de resistência, um Allen-Bradley de 56 $\Omega$  utilizado acima de 1K, e um Speer de 100 $\Omega$  para medida de temperatura abaixo de 1K. O termômetro Allen-Bradley foi calibrado contra um resistor padrão da Cryocal entre 1K e 6K. O resistor Speer foi calibrado, abaixo de 1,2K, utilizando um termômetro magnético de nitrato de cério e magnésio (NCM). O NCM foi calibrado contra o termômetro Allen-Bradley entre 1 e 4,2K, e extrapolado a 0,1K usando a lei de Curie do paramagnetismo. As resistências foram medidas utilizando uma ponte A. C. de Wheatstone, esquematizada na Fig.6. Na alimentação e detecção da condição de equilíbrio foi utilizado um gerador-amplificador de chaveamento modelo 120 da PAR a uma frequência de 33 Hz. Para compensar a parte capacitiva foi incorporado um capacitor variável num dos braços da ponte. Para medida de temperatura usando o NCM foi utilizado um "SQUID". O circuito do SQUID está esquematizado na Fig.7. Duas bobinas estáticas de 10 espiras cada são enroladas em oposição de tal modo que o NCM fique no meio da superior. Um campo de 2 a 4 Gauss é retido no cilindro de nióbio em torno das bobinas. Uma variação de temperatura acarreta uma variação no momento magnético e consequentemente da suscetibilidade magnética. A variação do fluxo numa das bobinas

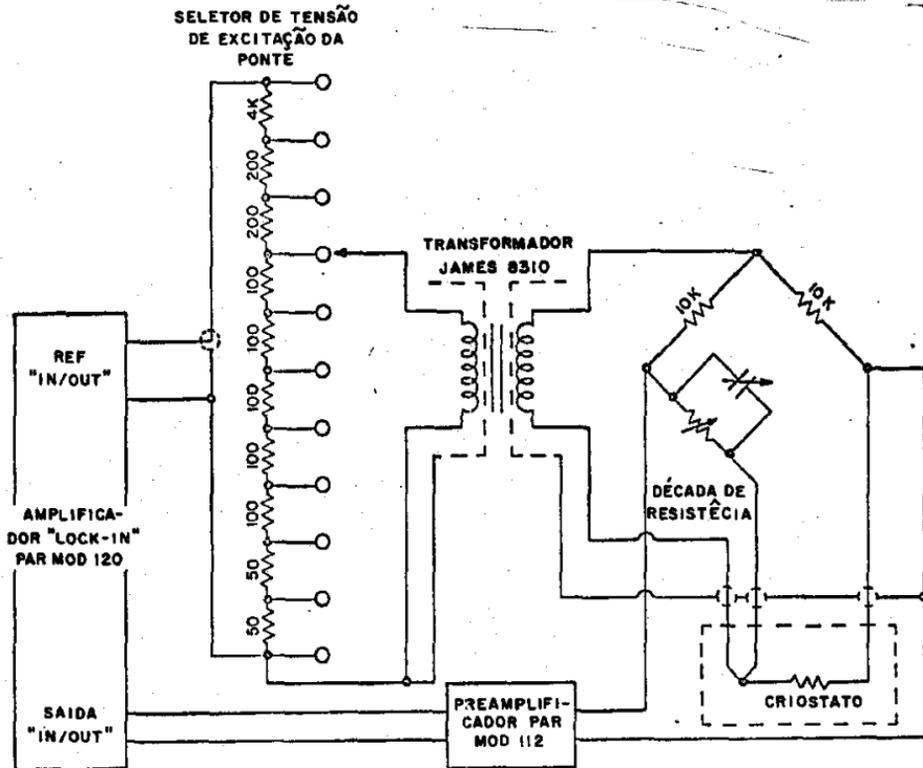
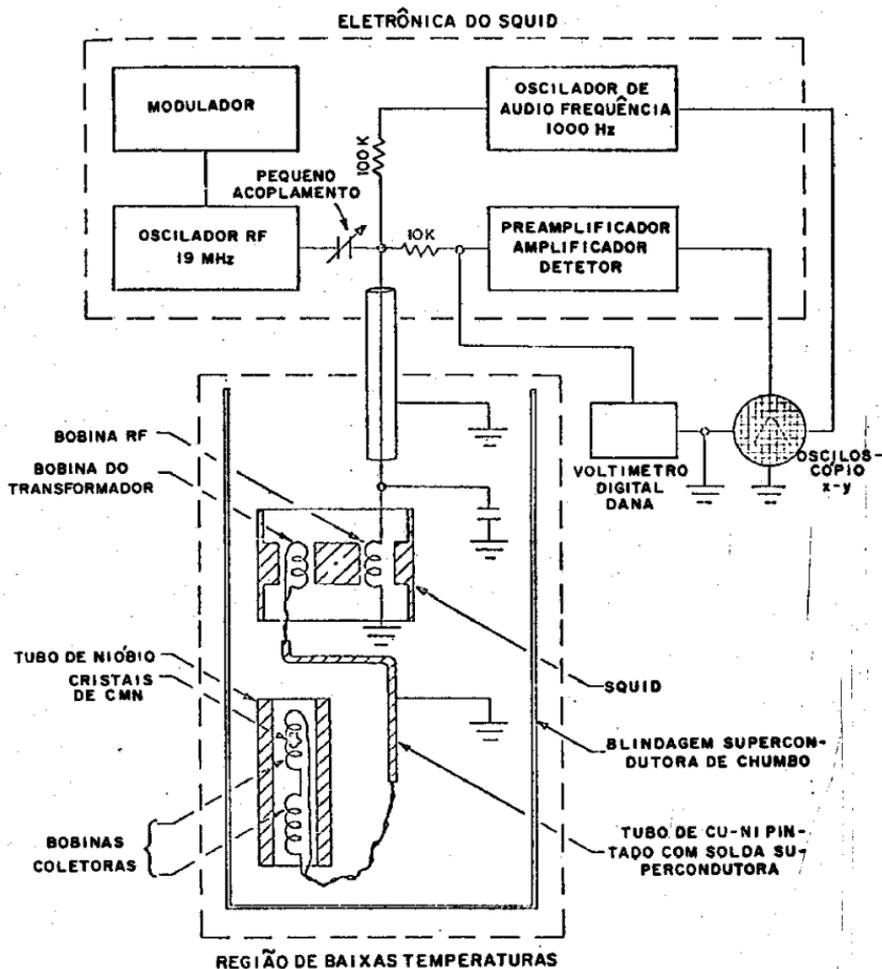


FIG. 6 Diagrama da ponte de Wheatstone empregada na termometria.



**FIG. 7** Diagrama do "SQUID" empregado na termometria.

nas não é compensada pela variação na outra acarretando uma variação de fluxo no corpo do SQUID e portando da voltagem de saída que é medida utilizando tanto um voltímetro digital como um registrador. A voltagem de saída é uma função linear da suscetibilidade magnética ou linear em  $T^{-1}$ , isto é,

$$V_s = V_0 + A \cdot \chi(T)$$

onde  $V_s$  é a voltagem de saída,  $V_0$  e  $A$  são constantes,  $\chi$  a suscetibilidade magnética, Ou,

$$V_s = V_0 + a/T$$

onde  $a$  é uma constante.

Utilizando o resistor Allen-Bradley, a voltagem de saída é medida para diversas temperaturas entre 1 e 4,2K. Ajustando os pontos a uma reta os coeficientes  $V_0$  e  $a$  são obtidos.

#### III.4 Medida de Calor Específico

O calor específico por átomo dividido pela constante de Boltzmann é definido como<sup>†</sup>,

$$C(n,T)/Nk_B = (1/Nk_B) \cdot (dQ/dT),$$

onde  $n$  é a densidade do filme ( $\text{\AA}^{-2}$ ).

Na prática a quantidade de calor introduzida  $dQ$  e a diferença de temperatura,  $dT$ , antes e após a aplicação do pulso de calor, não são arbitrariamente pequenas e estão limitadas, em geral, pela sensibilidade do termômetro e pela precisão na medida da temperatura.

A quantidade de calor foi introduzida na cela passando uma corrente elétrica  $I$  num resistor de Evanon de 104  $\Omega$ . A fonte de tensão empregada foi uma bateria de 9V. A corrente foi ob-

---

<sup>†</sup> Admitiremos a área de adsorção constante e o calor específico medido será, portanto, a área constante.

tida medindo a tensão num resistor padrão de 1000  $\Omega$  em série com a resistência de 104 $\Omega$ . A tensão foi medida por um voltímetro digital DANA e o tempo de duração de cada pulso, automaticamente, por um cronômetro digital MONSANTO. Portanto,

$$dQ = V_{104} \cdot I \cdot t = V_{104} \cdot (V_{1000}/1000) \cdot t$$

A técnica para obter a temperatura inicial, antes da aplicação do pulso de calor, e a temperatura final, após a aplicação do pulso, é tradicional. O sinal do amplificador de chaveamento da ponte de Wheatstone é registrado e a temperatura da câmara de misturas é controlada a uma temperatura  $T_{CM}$ , usando um aquecedor de 100 $\Omega$ , Fig.8. Após um certo intervalo de tempo a temperatura da cela será igual à temperatura da câmara de misturas ou alguns miligraus abaixo. Quando o deslocamento da pena do registrador indicar que a temperatura da cela não varia muito com o tempo, o que pode ser visto quando o deslocamento for linear e com pouca inclinação na escala mais sensível, registra-se a resistência inicial na década da ponte de resistência,  $R_{d,i}$ , em seguida aplica-se um pulso de calor medindo, ao mesmo tempo, a tensão  $V_{1000}$  no resistor de 1000 $\Omega$  e o tempo  $t$ . Durante o aquecimento varia-se a resistência na década de  $R_{d,i}$  para um valor previamente escolhido,  $R_{d,f}$ , e o deslocamento da pena é observado até que seja linear. As extrapolações das retas no registrador, antes e depois do pulso de calor, intersectam a reta que divide o intervalo de tempo ao meio e os pontos de interseção  $X_i$  e  $X_f$  são anotados, Fig.8. Conhecendo a sensibilidade da ponte em  $\Omega$ /Divisões, as resistências inicial e final são facilmente determinadas,

$$R_i = R_{d,i} + X_i \cdot (dR/dX)$$

$$R_f = R_{d,f} + X_f \cdot (dR/dX)$$

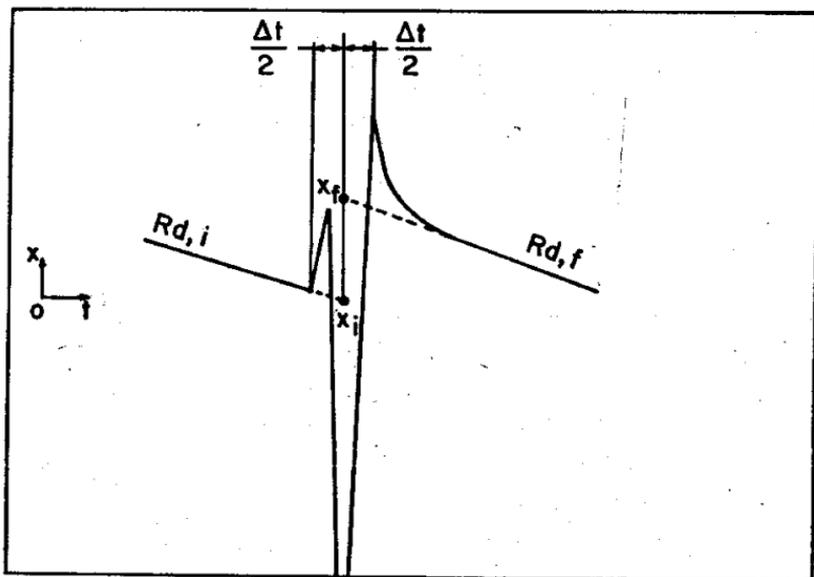


FIG. 8 Processo de extrapolação para obter os deslocamentos inicial,  $x_i$ , e final  $x_f$ , correspondentes às resistências inicial,  $R_i$ , e final,  $R_f$ .

Para isso precisaria uma curva de sensibilidade  $dR/dX$  em função de  $R$ . Em vez de obtermos a curva de sensibilidade procedemos de uma maneira um pouco diferente mas equivalente. O termômetro foi substituído por uma década auxiliar. Com a década da ponte no valor  $R_{d,i}$  a década auxiliar é ajustada até que o deslocamento da pena no registrador seja igual a  $X_1$ . A resistência indicada na década auxiliar é igual à resistência inicial do termômetro,  $R_1$ . Da mesma maneira é determinada a resistência final  $R_f$ .

A resistência do termômetro é função da temperatura e a conversão é feita através de uma expressão polinomial da forma,

$$(1/T) = \sum_{k=1}^7 a_k \cdot (\log_{10} R)^k$$

A temperatura em cada ponto de calor específico é definida como,

$$T = (T_1 + T_f) / 2$$

e o intervalo de temperatura,

$$\Delta T = (T_f - T_1)$$

A capacidade térmica total é dada por,

$$C_{tot}(T) = \frac{104 \cdot (V_{1000}/1000)^2 \cdot t}{\Delta T}$$

A capacidade térmica da cela com o filme de criptônio foi ajustada a um polinômio de sétima ordem em  $T$ ,

$$C_o(T) = \sum_{j=1}^7 b_j \cdot T^j$$

A capacidade do filme de He é a diferença entre a capacidade total menos a capacidade da cela com o filme de criptônio,

$$C(T) = C_{tot}(T) - C_o(T)$$

O Calor específico dividido por  $Nk_B$  é dado por,

$$C/Nk_B = \frac{(1/Nk_B) \cdot (104 \cdot (V_{1000}/1000)^2 \cdot t - \sum_{j=1}^7 b_j \cdot T^j)}{\Delta T}$$

### III.5 Preparação da Quantidade de Gás Introduzida na Cella

O He após passar por um filtro de carvão ativado à temperatura do  $N_2$  líquido é introduzido no sistema esquematizado na Fig.9. O gás é inicialmente armazenado no volume de  $422 \text{ cm}^3$  a uma pressão de lat. Em seguida a quantidade de gás que se deseja introduzir na cela é colocada no volume calibrado de  $114,1 \text{ cm}^3$ . A pressão é medida utilizando um manômetro BARATRON com cabeça para medida de pressão até  $1000 \text{ mmHg}$  e a temperatura é medida com um termômetro de mercúrio.

O número de átomos colocados de cada vez é medido através da lei dos gases ideais,

$$Nk_B = pV/T$$

A densidade atômica superficial é definida como,

$$n = N/S$$

onde  $S$  é a área disposta à adsorção.

Usando as grandezas conhecidas, a relação entre  $Nk_B$  e  $n$  é dada por,

$$n = 2,742 \times 10^{-3} \times Nk_B$$

A unidade de  $n$  é  $\text{\AA}^{-2}$  e a de  $Nk_B$   $\text{mJ/K}$ .

Uma vez medida a pressão e a temperatura, fecha-se a válvula do volume calibrado para o BARATRON e abre-se a válvula para a cela. À medida que o gás é adsorvido a cela vai aquecendo devido ao calor de adsorção. Após a adsorção do gás a cela é aquecida a  $10\text{K}$  e mantida nesse valor cerca de 2 horas e em seguida é resfriada lentamente a  $4,2\text{K}$ . Quando a pressão de vapor indicar que todo o gás foi adsorvido, fecha-se a válvula para o volume calibrado.

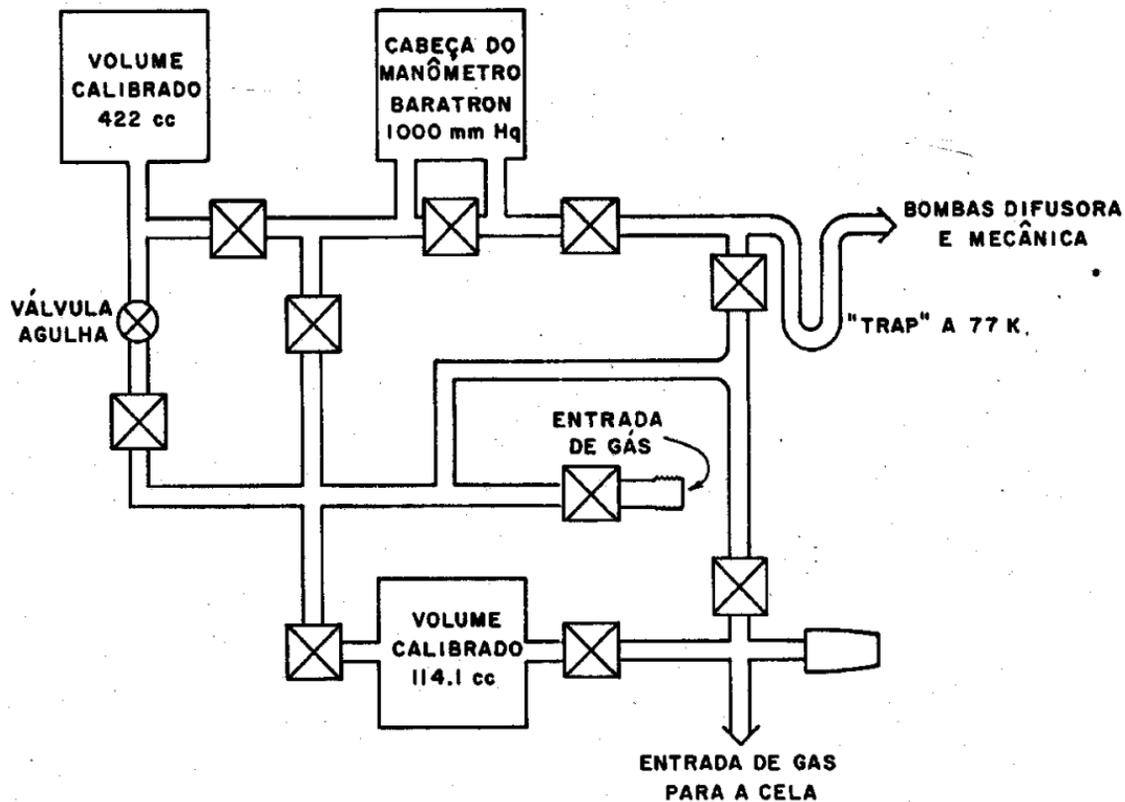


FIG. 9 Diagrama do sistema de preparação das amostras de gás.

### III.6 Erros

Uma descrição detalhada e completa dos erros associados a esse experimento de medida de calor específico foi feita por McLean (27). Citaremos apenas os erros associados a cada variável,

Calibração de temperatura	$\pm 0,4\%$ acima de 1,5K $\pm 1\%$ entre 0,1 e 1,5K
Medida de pressão	$\pm 0,2\%$
Quantidade de calor	$\pm 1\%$
Volume calibrado	$\pm 0,5\%$
Erros de extrapolações	$\pm 1\%$ acima de 1K $\pm 0,5\%$ abaixo de 1K
Temperatura ambiente	$\pm 0,1\%$

Essas fontes de erros quando combinadas produzem uma incerteza no calor específico de 3%.

### III PREPARAÇÃO DA MONOCAMADA DE CRIPITÔNIO SOBRE GRAFOIL

Para a obtenção de uma monocamada de Kr é necessário saber a área da cela disposta à adsorção e a estrutura da monocamada sólida, isto é, o parâmetro de rede do Kr.

A área para adsorção foi determinada através da transição ordem-desordem da fase epitaxial em que 1/3 dos hexágonos dispostos à adsorção está ocupado por átomos de He e seu valor é de  $265 \text{ m}^2$  com 1% de precisão<sup>(21)</sup>.

Para estimar a quantidade de Kr introduzida na cela tivemos os seguintes dados.

- (1) A distância entre dois átomos de Kr no estado sólido tridimensional é de  $3,99 \text{ \AA}$ , a zero graus Kelvin<sup>(34)</sup>.
- (2) De acordo com Novaco e Milford<sup>(47)</sup> a estrutura de uma camada de Ar e de Xe sobre uma superfície plana perfeita é triangular com a distância entre dois átomos vizinhos igual ao parâmetro do mínimo do potencial de Lennard-Jones 6-12. Segundo Pollack<sup>(34)</sup> esse parâmetro é de  $4,038 \text{ \AA}$  para o Kr.
- (3) Reginier, Thomy e Duval<sup>(20)</sup> deduziram, a partir de isotermas de pressão de vapor, que a distância entre dois átomos de Kr na primeira camada é de  $(3,97 \pm 0,05) \text{ \AA}$  a 90K.
- (4) Fain e Chinn<sup>(33)</sup>, utilizando técnicas de difração de elétrons de baixas energias em filmes de Kr adsorvido nos planos basais de monocristais de grafite, observaram que a distância mínima entre dois átomos de Kr numa monocamada sólida é de  $(4,02 \pm 0,02) \text{ \AA}$  a 47K. Extrapolando a zero graus Kelvin utilizando o coeficiente de expansão térmica do Kr sólido tridimensional encontraram  $3,99 \text{ \AA}$  que é a mesma distância entre os átomos de Kr no estado sólido tridimensional a zero graus Kelvin.

Admitimos a distância entre dois átomos de Kr na primeira camada sólida de  $3,99 \text{ \AA}$ . Portanto a área de uma cela unitária

é de  $13,79 \text{ \AA}$ . Dividindo a área da cela ( $265 \text{ m}^2$ ) pela área de uma cela unitária encontramos o valor de  $19,22 \cdot 10^{21}$  átomos de Kr, que corresponde a,

$$V_{\text{Kr, CNTP}} = 71,54 \text{ cm}^3$$

$$Nk_{\text{B, Kr}} = 26,53 \text{ mJ/K}$$

$$n_{\text{Kr}} = 0,0727 \text{ \AA}^{-2}$$

Adicionamos 3,5% a mais a esse valor. Portanto, a quantidade de Kr introduzida na cela corresponde a,

$$V_{\text{Kr, CNTP}} = 74,04 \text{ cm}^3$$

$$Nk_{\text{B, Kr}} = 27,46 \text{ mJ/K}$$

$$n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$$

Esses cálculos levam em considerações as situações ideais, isto é, estamos admitindo que o Kr forma uma monocamada perfeita com parâmetro de rede  $3,99 \text{ \AA}$ . Na realidade a situação pode ser mais complicada.

De acordo com Reginier, Thomy e Duval<sup>(20)</sup>, o Kr inicialmente forma, sobre o Grafoil, uma monocamada sólida epitaxial quando a densidade atômica for igual a  $1/3$  dos hexágonos dispostos à adsorção. O parâmetro de rede nessa fase por eles medido é de  $4,26 \text{ \AA}$ . Aumentando a densidade, a monocamada é comprimida dando lugar a uma fase sólida não epitaxial. O parâmetro de rede mínimo deduzido é de  $(3,97 \pm 0,05) \text{ \AA}$  a  $90 \text{ K}$ .

Fain e Chinn<sup>(33)</sup> verificaram que na fase epitaxial a distância entre dois átomos de Kr é de  $4,26 \text{ \AA}$ . Aumentando a densidade foi observada também a compressão da monocamada até o início da condensação da segunda camada. O parâmetro de rede mínimo a  $47 \text{ K}$  é de  $(4,02 \pm 0,02) \text{ \AA}$ .

Por outro lado Marti, Thorel e Coulomb<sup>(35)</sup>, usando téc-

nicas de difração de neutrons lentos, observaram que após a formação da fase epitaxial a monocamada não é comprimida mesmo até a formação da segunda camada. O parâmetro de rede na fase epitaxial é de 4,26 Å. Para explicar a persistência da fase epitaxial mesmo até a formação da segunda camada eles admitiram que imperfeições do substrato podem reter o Kr na estrutura epitaxial sem que seja comprimida após a adição de Kr. Para esclarecer a questão eles propuseram um estudo detalhado de difração de neutrons em diferentes amostras de grafite esfoliado e a evolução dos resultados à medida que cada amostra fosse tratada termicamente. Segundo eles, não há necessidade de que a fase epitaxial seja comprimida em todas as amostras de grafite esfoliado testadas até o presente.

A Fig.10 mostra isotermas de pressão de vapor de Kr adsorvido em Grafoil e no grafite MAT<sup>†</sup>, obtidas pelos Profs. Vilches e Dash da "University of Washington". As isotermas indicam que o grafite MAT é mais uniforme do que o Grafoil.

A Fig.11-a é um diagrama de uma superfície de Grafoil com uma camada sólida de Kr na fase epitaxial e a Fig.11-b na fase sólida comprimida.

A quantidade de Kr colocada na cela em relação à quantidade de Grafoil é de,

$$m_{Kr}/m_{Gr} = 10 \text{ mg de Kr/1 g de Gr}$$

ou,

$$V_{Kr,CNTP}/m_{Gr} = 6,5 \text{ cm}^3 \text{ de Kr/1 g de Gr.}$$

A cela para adsorção foi bombeada durante 3 dias antes de introduzido o Kr. O Kr foi preparado utilizando o sistema de distribuição de gás esquematizado na Fig.9. Após a abertura da

---

† O grafite MAT é um produto da Union Carbide Corp., EUA, não mais fabricado.

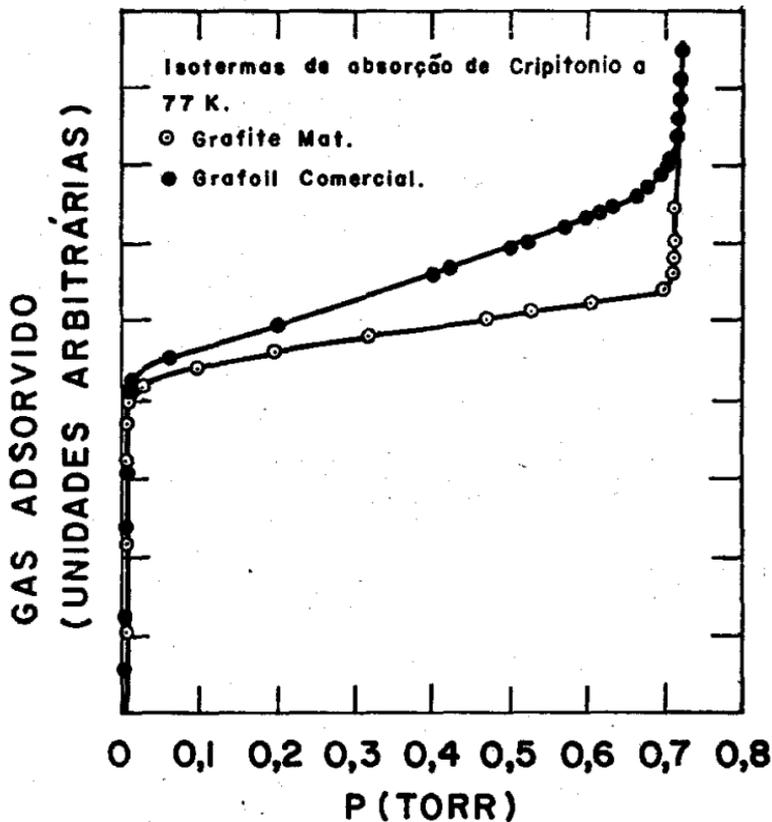
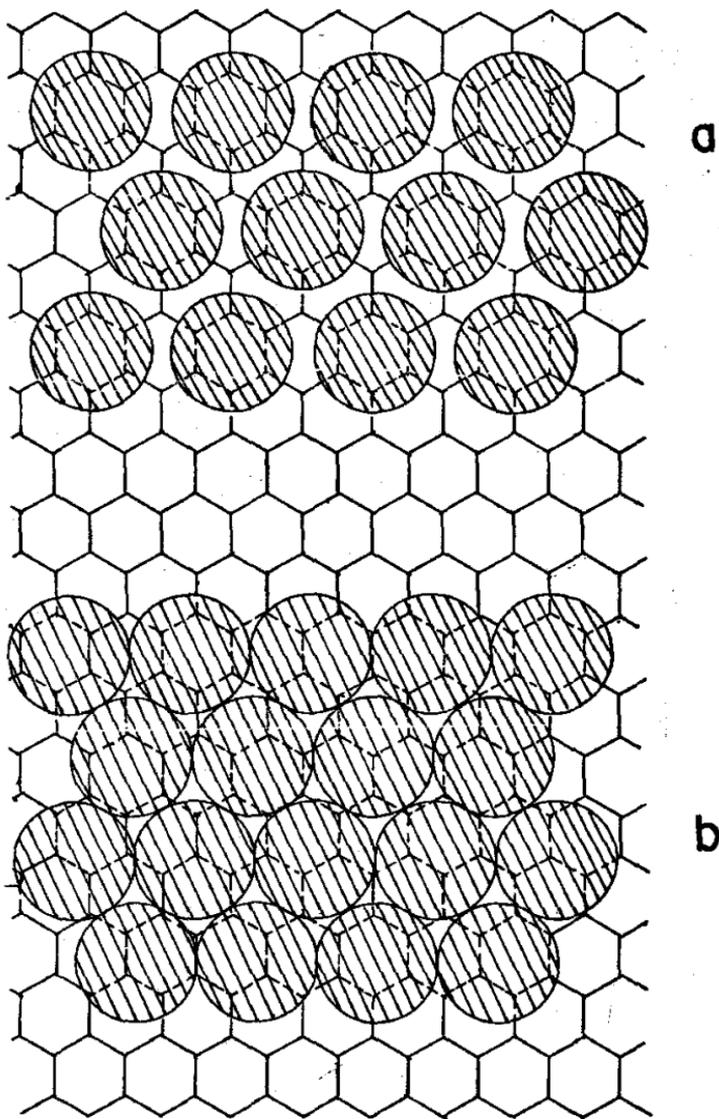


FIG.10 Isotermas de pressão de vapor de Kr ad-  
sorvido em grafite esfoliado (Vilches  
e Dash da "University of Washington")



**FIG. 11** Representação esquemática do Kr adsorvido em Grafoil (a) na fase epitaxial e (b) na fase sólida comprimida.

válvula para a cela o sistema começou a ser resfriado com nitrogênio líquido. A linha que liga o sistema de distribuição de gás e a cela não estava provido de um aquecedor. Para evitar condensação e eventual solidificação do Kr na linha de 0,4 mm de diâmetro o sistema foi resfriado lentamente de modo que a pressão de vapor do Kr fosse sempre menor do que a pressão de vapor do Kr sólido. Para isso a região de vácuo de isolamento do Dewar foi bombeada por uma bomba difusora durante todo o tempo e a região do banho de  $^4\text{He}$  foi bombeada com uma bomba mecânica. Assim a troca de calor foi reduzida e o tempo de resfriamento da cela, até a temperatura do nitrogênio líquido, foi de cerca de 70 horas e a pressão final do Kr foi de 0,41 mmHg a 77K.

Em seguida a válvula para a cela foi fechada e o sistema resfriado à temperatura do  $^4\text{He}$  líquido.

## V.1 Capacidade Térmica da Cella com Kr e do Filme de Kr

A Fig.12 mostra a capacidade térmica da cela com o filme de Kr em função da temperatura. As circunferências são pontos experimentais e a curva cheia é um ajuste dos pontos a um polinômio de sétimo grau em T,

$$C_0(T) = \sum_{j=1}^7 b_j \cdot T^j$$

A Fig.13 mostra a capacidade térmica do filme de Kr em função de  $T^2$ , isto é, o valor obtido subtraindo da capacidade total a capacidade térmica da cela vazia. As circunferências são pontos experimentais e a curva cheia é um ajuste utilizando o método dos mínimos quadrados. O gráfico mostra que a capacidade térmica do filme de Kr é proporcional a  $T^2$ . O calor específico de um sólido bidimensional isotrópico de Debye é dado por<sup>(45)</sup>,

$$C/Nk_B = 28,8 \cdot (T/\theta_{2D})^2$$

onde  $\theta_{2D}$  é a temperatura de Debye associada a um sólido bidimensional. Dessa expressão e do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais da Fig.13 obtivemos a temperatura de Debye associada ao filme de Kr,

$$\theta_{2D,Kr} = (53 \pm 3) K$$

A Fig.14 mostra o sinal devido a cela com o filme de Kr, curva (1), comparado com os sinais devidos somente aos filmes de He. A curva (2) é a capacidade térmica de um filme de  $^3\text{He}$  de densidade superficial  $0,0093 \text{ \AA}^{-2}$  e a curva (3) de um filme de  $^4\text{He}$  de mesma densidade. A medida que a densidade dos filmes de He aumentam, a razão entre a capacidade térmica dos filmes e da capacidade térmica total também aumenta.

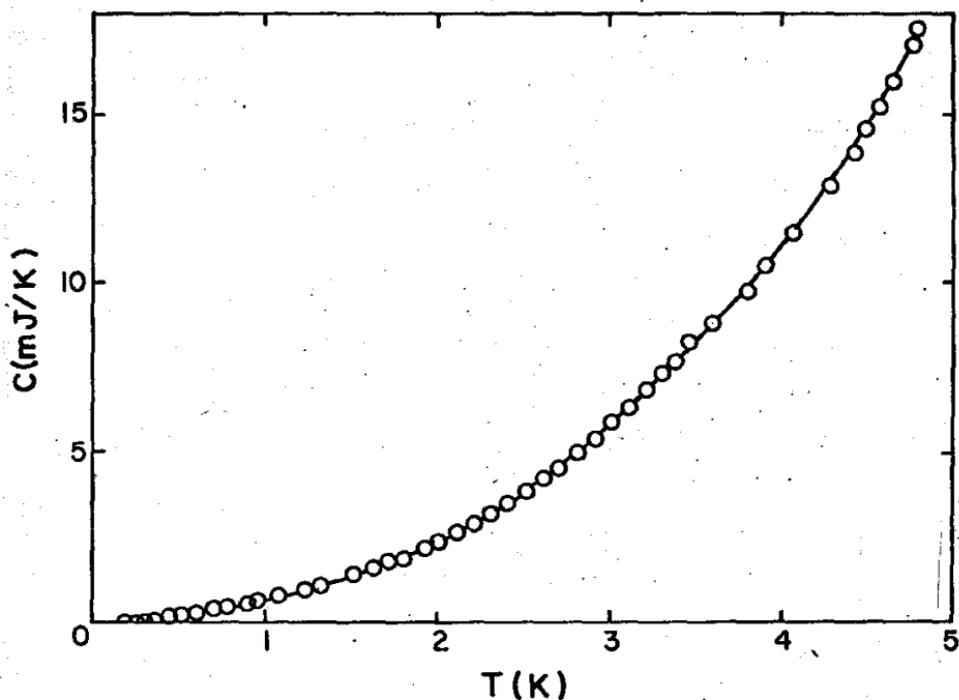


FIG.12 Capacidade térmica da cela com o filme de Kr, em função da temperatura. (Densidade de Kr,  $n_{Kr} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )

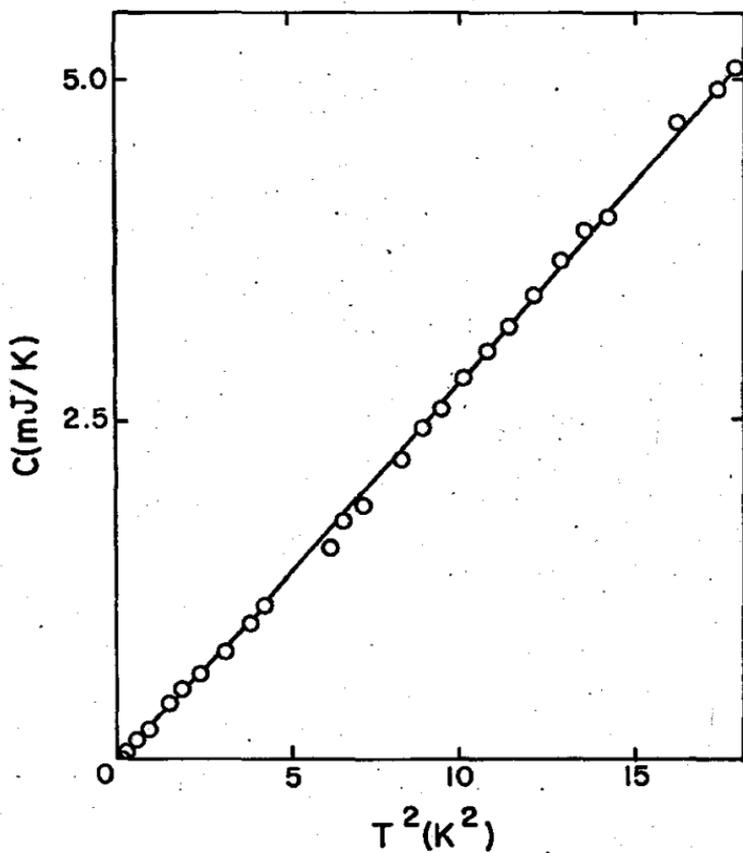


FIG. 13 Capacidade térmica do filme de Kr em função da temperatura ao quadrado.

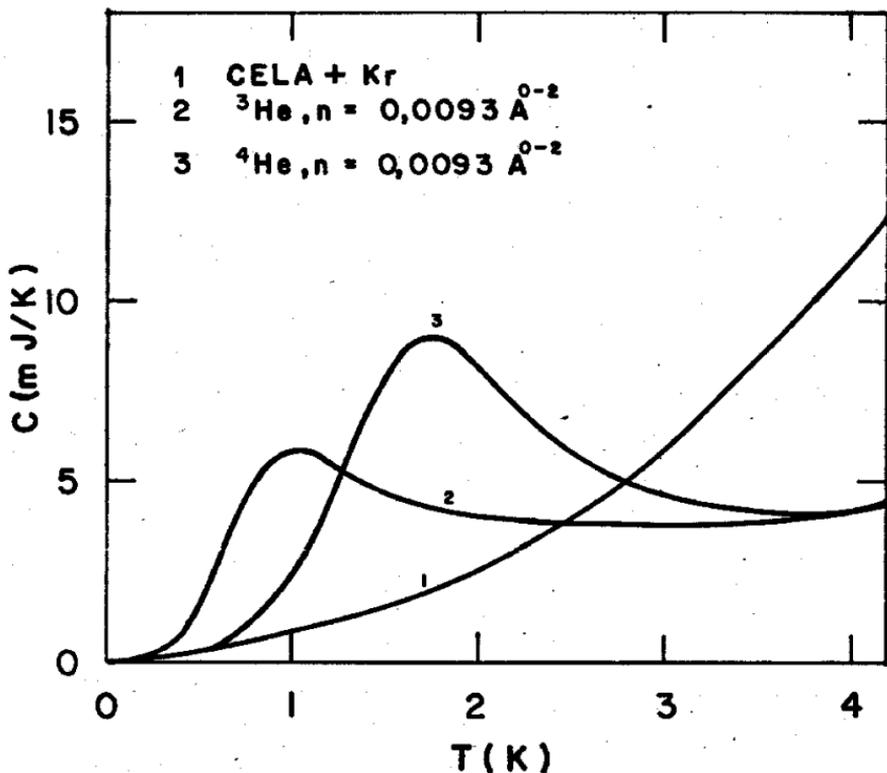


FIG.14 As curvas acima comparam a capacidade térmica da cela com o filme de Kr (1) e da capacidade de térmica dos filmes de baixas densidades de hélio, (2)  $^3\text{He}$  e (3)  $^4\text{He}$ , ambos filmes à densidade superficial  $n = 0,0093 \text{ \AA}^{-2}$ .

## V.2 Calor Específico de ${}^4\text{He}/\text{Kr-Gr}$ - ( $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )

Na Fig.15 mostramos o calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  em função da temperatura para dez densidades superficiais. Como referência, a densidade de  ${}^4\text{He}$  em uma monocamada completa é de aproximadamente  $0,075 \text{ \AA}^{-2}$ . O calor específico das quatro curvas de menores densidades, de  $0,0093$  a  $0,0251 \text{ \AA}^{-2}$ , aumenta monotonicamente com a temperatura até um valor máximo ( $C/Nk_B = 3$ ) à temperatura de condensação<sup>†</sup> de  $1,8\text{K}$  para a curva de menor densidade. Com o aumento da densidade, a temperatura de condensação se desloca para a região de altas temperaturas. Acima da temperatura de condensação, o calor específico decresce continuamente até um valor próximo de 1 ( $C/Nk_B = 1$ ) a  $4,2\text{K}$ . A curva de densidade  $0,0093 \text{ \AA}^{-2}$  não tende a 1. Apresenta um mínimo em torno de  $3,6\text{K}$  em seguida cresce até um valor próximo de 1,3 a  $4,2\text{K}$ . As curvas de maiores densidades, entre  $0,0301$  e  $0,0519 \text{ \AA}^{-2}$ , apresentam um comportamento mais complexo. Além dos picos diminuírem em altura, à medida que a densidade aumenta, a temperatura de condensação se desloca para a região de altas temperaturas mais rápido em relação as curvas de baixas densidades. Acompanhando a redução da altura há um achatamento progressivo dos picos, já vizível à densidade  $0,0301 \text{ \AA}^{-2}$ . As curvas de densidades  $0,0376$  e  $0,0426 \text{ \AA}^{-2}$  apresentam uma ligeira curvatura em torno de  $1,8\text{K}$  e em seguida uma região linear antes do máximo no calor específico. Nas duas últimas curvas, de densidades  $0,0471$  e  $0,0519 \text{ \AA}^{-2}$ , o calor específico cresce com a temperatura até  $2\text{K}$  aí apresentando uma curvatura mais acentuada. A curva de

<sup>†</sup> Denominaremos temperatura de condensação a temperatura em que ocorre o máximo nas curvas de calor específico a baixas densidades.

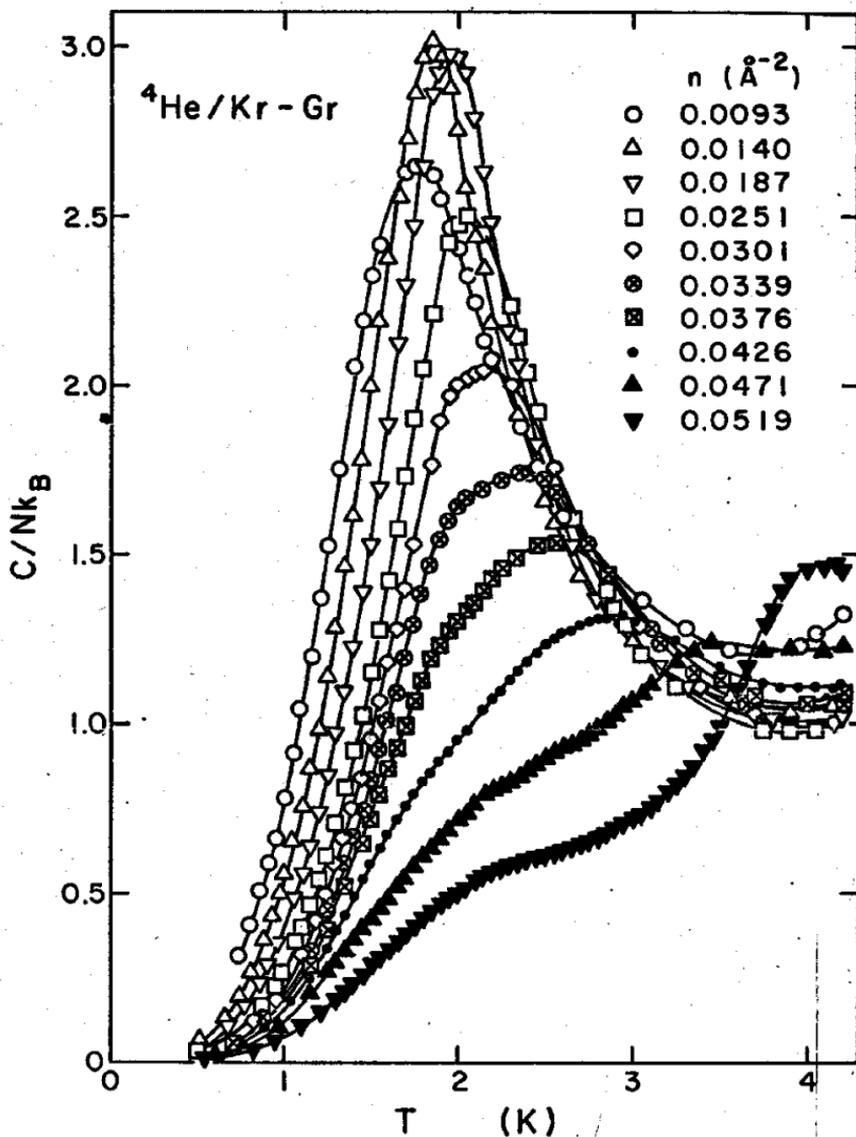


FIG.15 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr. (Densidade superficial de Kr,  $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{\AA}^{-2}$ ). ( $n$  é a densidade do filmes de He).

densidade  $0,0471 \text{ \AA}^{-2}$  apresenta um máximo em torno de  $3,3\text{K}$  e não tende a  $1$  a  $4,2\text{K}$ . A última curva mostra que o calor específico está tendendo, a altas temperaturas, a apresentar um novo pico não relacionado com os picos de baixas densidades.

Na Fig.16 mostramos o calor específico a densidades ainda maiores. A curva de densidade  $0,0519 \text{ \AA}^{-2}$  é a última apresentada na Fig.15. A densidade  $0,0565 \text{ \AA}^{-2}$  o calor específico apresenta também um ligeira curvatura a  $2,2\text{K}$  e em seguida crescendo até  $4,3\text{K}$  onde apresenta um pico arredondado de altura  $1,8$ , daí decrescendo até  $5,2\text{K}$ . A densidade  $0,0610 \text{ \AA}^{-2}$ , o calor específico não apresenta qualquer curvatura a baixas temperaturas, em torno de  $2,2\text{K}$ , como as duas curvas anteriores. Cresce continuamente desde  $0,1\text{K}$  até a temperatura crítica<sup>†</sup>  $4,1\text{K}$  onde apresenta um pico arredondado de altura  $1,55$ .

Na Fig.17 mostramos diversas curvas de calor específico a densidades próximas da densidade crítica  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$  onde ocorreu o máximo relativo no calor específico a  $4,3\text{K}$ . Na Fig.18 mostramos os mesmos dados da Fig.17 com mais detalhes. A diferença de densidade entre duas curvas vizinhas é de  $3\%$ . Os picos aumentam com a densidade e se deslocam para a região de altas temperaturas até a densidade crítica  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ . À medida que a densidade aumenta além da densidade crítica, o processo é inverso, os picos diminuem e se deslocam para a região de baixas temperaturas.

Na Fig. 19 mostramos diversas curvas de calor específico a densidades acima da densidade crítica, entre  $0,0650$  e  $0,0900 \text{ \AA}^{-2}$ . Na Fig.20 mostramos os mesmos dados da Fig.20 porém em função de  $T^2$ .

---

† O termo temperatura crítica será empregado para designar a temperatura em que ocorre o máximo nas curvas de calor específico a densidades próximas da densidade crítica  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ .

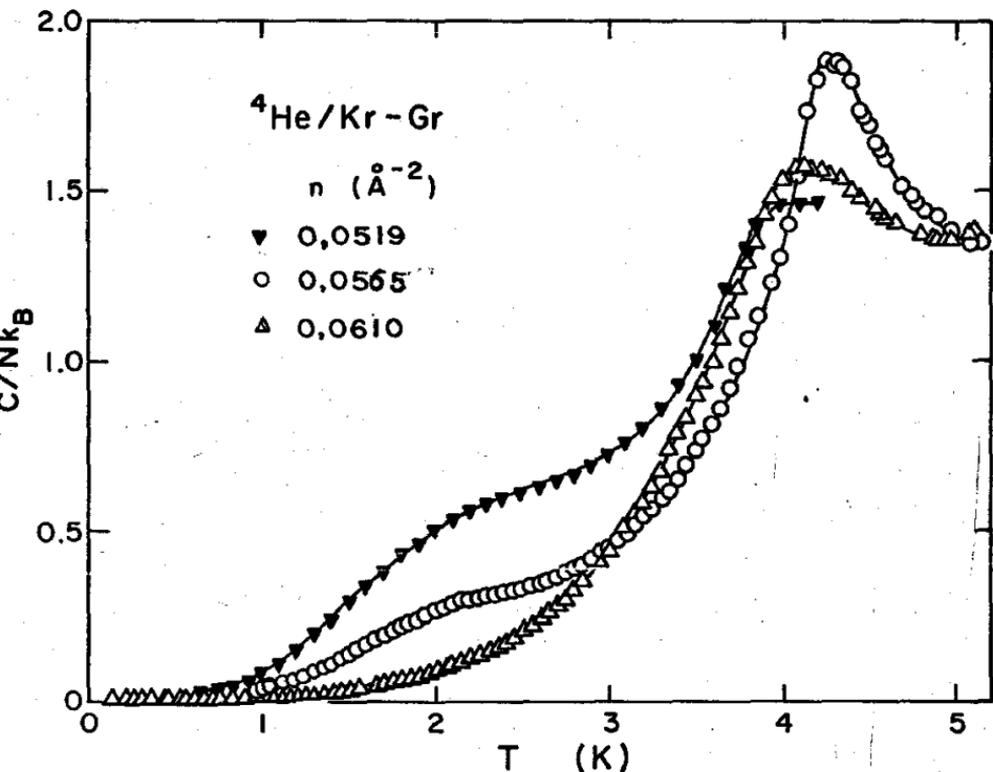


FIG. 16 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvido, em Grafoli previamente coberto com uma camada de Kr, em função da temperatura, para diversas densidades superficiais de  ${}^4\text{He}$ . (A densidade do filme de Kr é igual a  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ ).

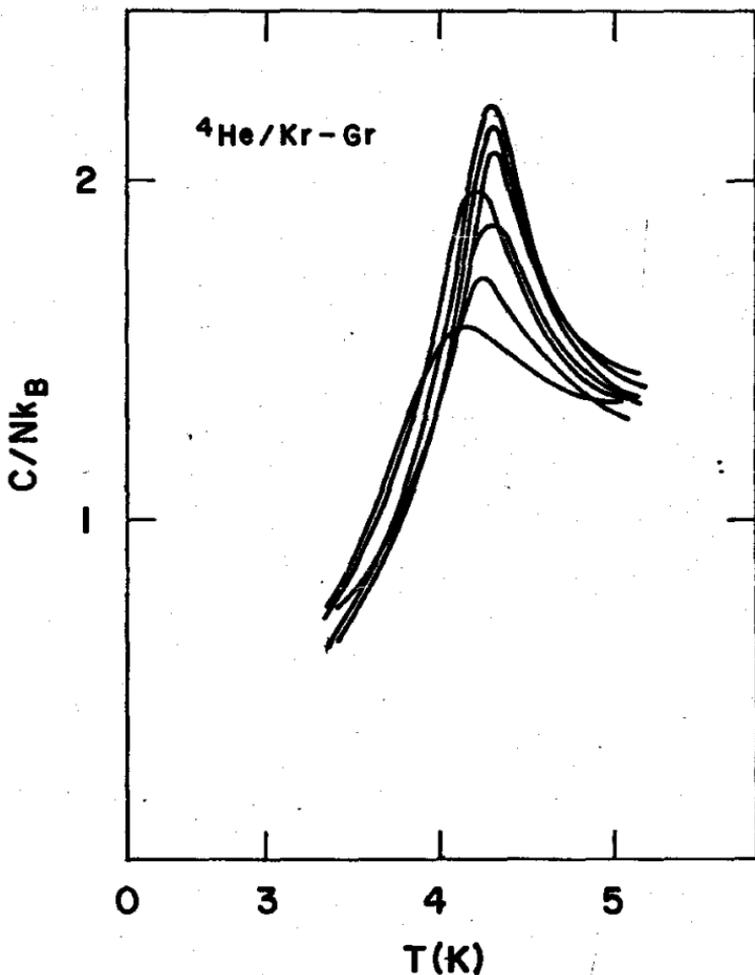


FIG.17 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr. (Os mesmos dados estão na Figura seguinte em escalas diferentes). O máximo no calor específico ocorre a uma densidade superficial de  ${}^4\text{He}$  igual a  $0,0588\text{\AA}^{-2}$ .

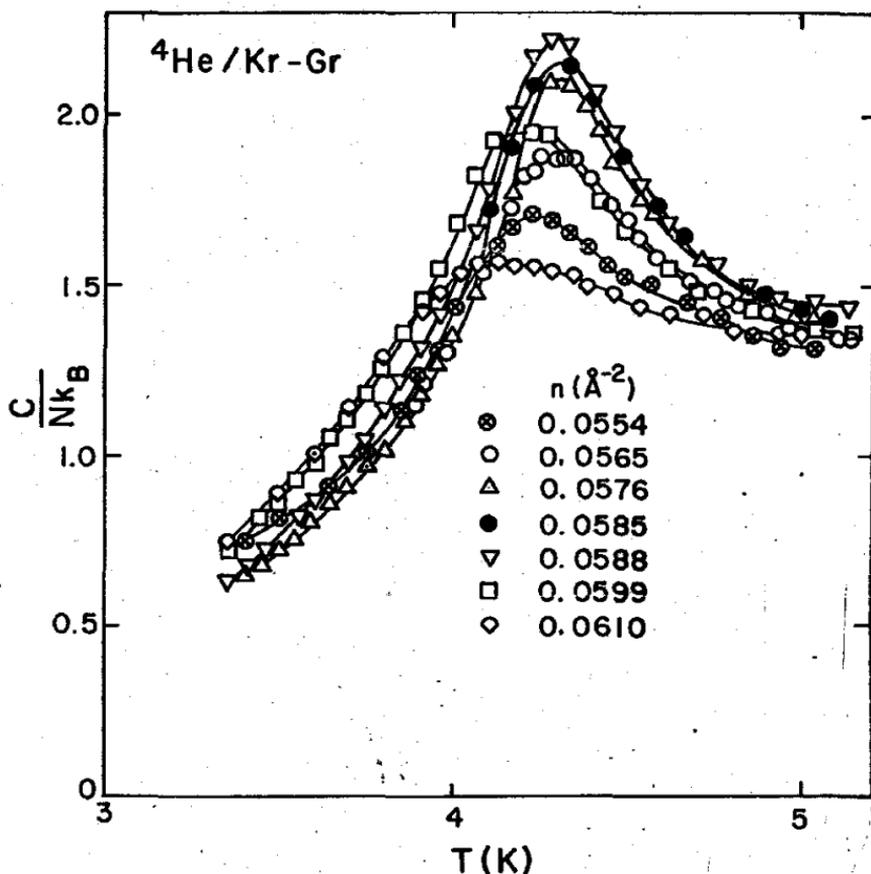


FIG. 18 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr de densidade  $0,0753 \text{\AA}^{-2}$ . As curvas exploram o comportamento do calor específico a densidade de  ${}^4\text{He}$ ,  $n$ , próxima da densidade crítica  $n_c = 0,0588 \text{\AA}^{-2}$ .

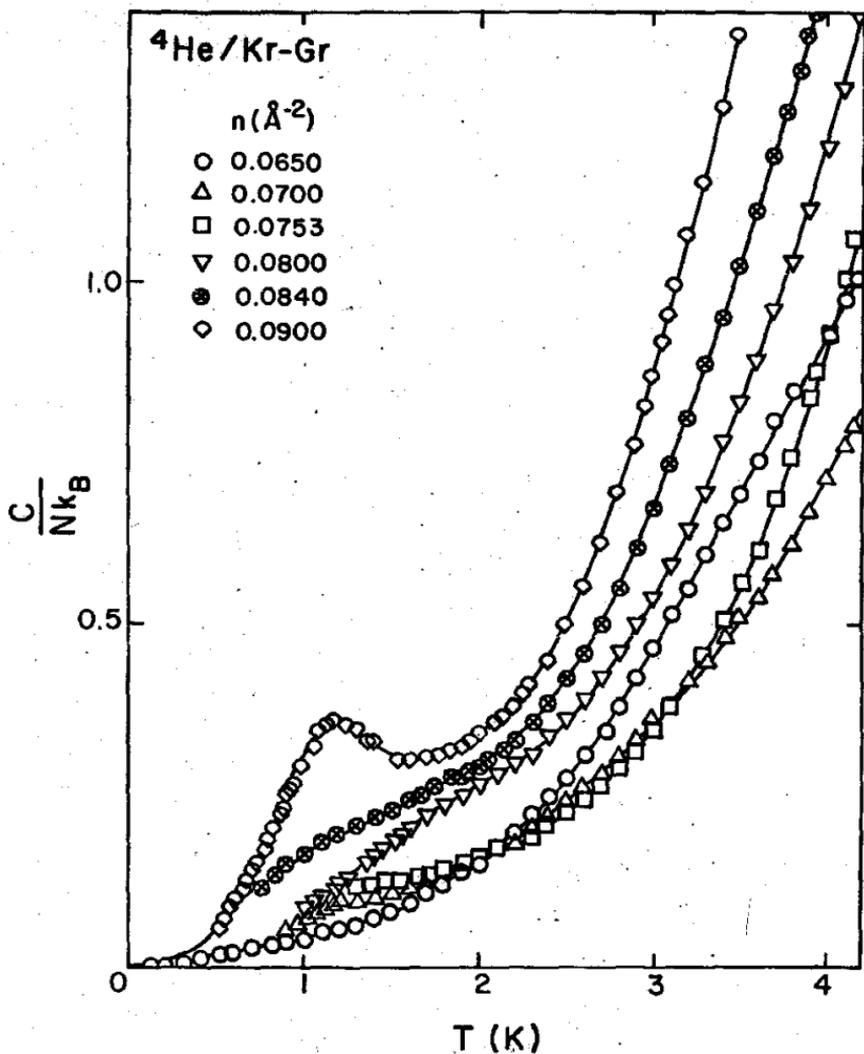


FIG. 19 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr de densidade  $0,0753 \text{\AA}^{-2}$ . A densidade de uma monocamada de  ${}^4\text{He}$  é de  $0,075 \text{\AA}^{-2}$ .

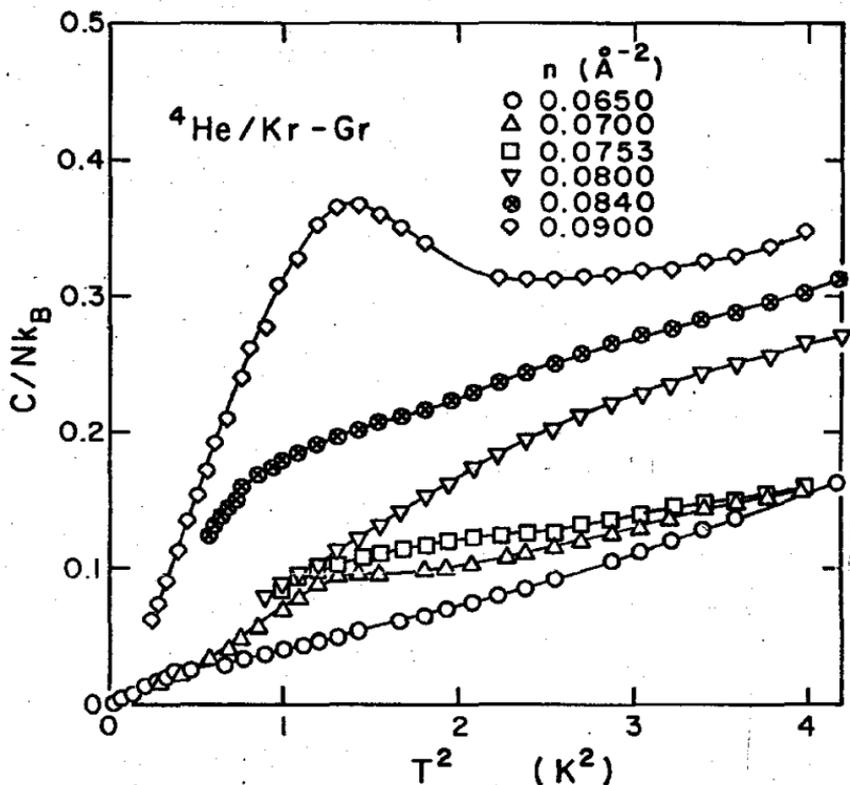


FIG. 20 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr de densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ , em função da temperatura ao quadrado. Os dados são os mesmos da Figura anterior, porém abaixo de  $2,05\text{K}$ .

para T menor do que 2K. A curva de densidade  $0,0650 \text{ \AA}^{-2}$  não apresenta qualquer peculiaridade. O calor específico cresce continuamente desde 0,1 até 4,2K. A densidade  $0,0700 \text{ \AA}^{-2}$ , apresenta um pequeno pico a 1,2K. A densidade  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$ , é linear em  $T^2$  abaixo de 1,5K. Na maior densidade medida,  $0,0900 \text{ \AA}^{-2}$ , ocorreu um pico acentuado a 1,15K.

### V.3 Calor Específico de $^3\text{He/Kr-Gr}$ - ( $n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ )

Na preparação do substrato Kr-Gr o procedimento foi o seguinte. O sistema  $^4\text{He/Kr-Gr}$  foi aquecido a 30K e mantido a essa temperatura durante 25 horas enquanto o  $^4\text{He}$  foi bombeado. Em seguida o sistema Kr-Gr foi resfriado à temperatura do He líquido. O calor específico da cela com o filme de Kr foi medido. Nenhuma variação da capacidade térmica foi verificada quando comparada com aquela obtida antes da introdução do  $^4\text{He}$ . Isto indica que a temperatura de 30K foi suficiente para bombear todo o  $^4\text{He}$  deixando o Kr adsorvido. Para obtenção da capacidade térmica dos filmes de  $^3\text{He}$  fizemos um novo ajuste da capacidade térmica da cela com o filme de Kr a um polinômio de sétimo grau em T.

Na Fig.21 apresentamos tres curvas de calor específico de  $^3\text{He}$ . As densidades  $0,0093$ ;  $0,0140$  e  $0,0187 \text{ \AA}^{-2}$  são as mesmas das tres primeiras curvas apresentadas na Fig.15. O calor específico cresce com a temperatura desde a temperatura mínima alcançada, de  $0,12\text{K}$ , até  $1\text{K}$ , onde apresenta um pico arredondado de altura 2,2, decrescendo até  $3\text{K}$  e em seguida crescendo até  $4,2\text{K}$ .

Na Fig.22 mostramos uma curva de calor específico de  $^3\text{He}$  a uma densidade  $0,0580 \text{ \AA}^{-2}$ , próxima da densidade crítica em que ocorreu o máximo no calor específico de  $^4\text{He}$  a  $4,3\text{K}$ . A curva apresenta uma pequena curvatura a  $2\text{K}$  em seguida crescendo continuamente até  $5\text{K}$ , apresentando um pico de altura 2,2.

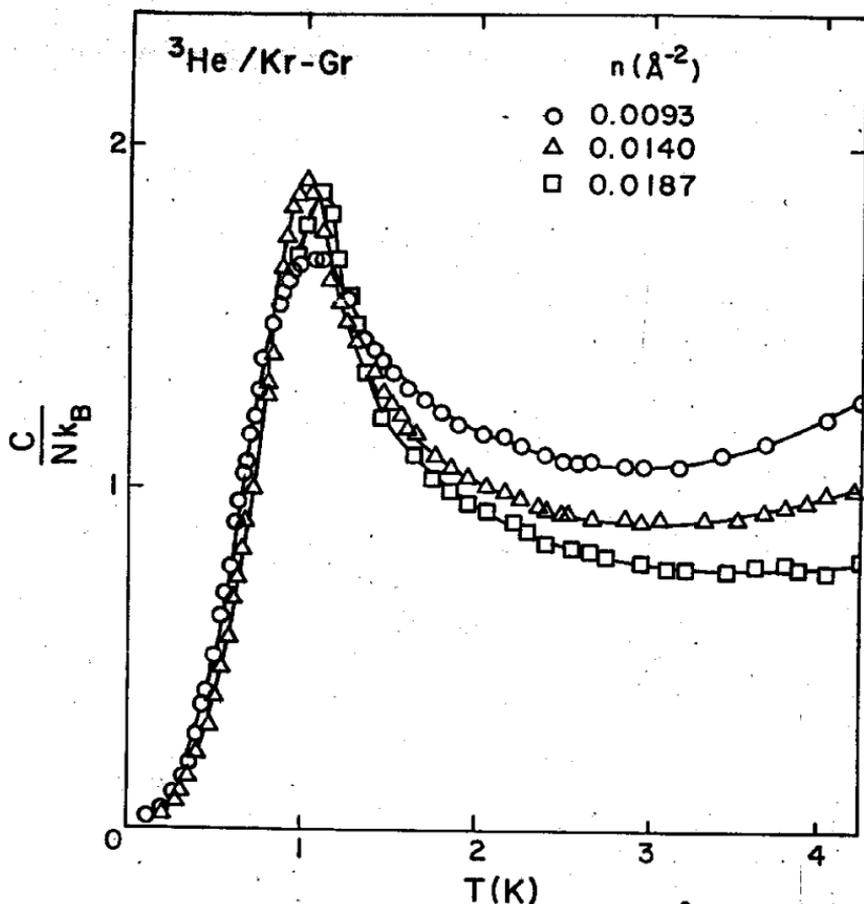


FIG. 21 Calor específico de filmes de  ${}^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr de densidade  $0,0753 \text{\AA}^{-2}$ , em função da temperatura. ( $n$  é a densidade superficial de  ${}^3\text{He}$ ).

$^3\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$   
 $n(\text{\AA}^{-2}) = 0,0580$

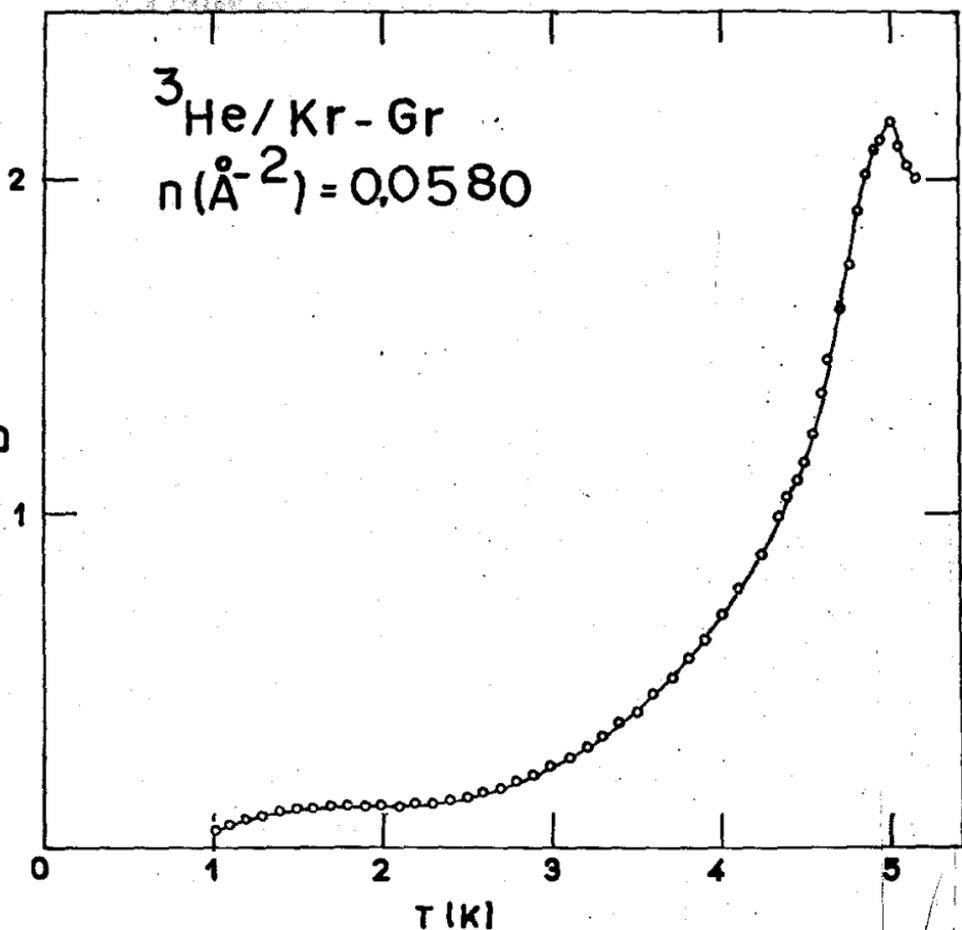


FIG. 22 Calor específico de  $^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr de densidade  $0,0753 \text{\AA}^{-2}$  e a densidade de  $^3\text{He}$  é  $0,0580 \text{\AA}^{-2}$

Na Fig.23 mostramos tres curvas de calor específico de  $^3\text{He}$  a densidades próximas da densidade  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ .

V.4 Calor Específico de  $^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$  - ( $n_{\text{Kr}} = 0,0686 \text{ \AA}^{-2}$ )

O sistema  $^3\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$  foi aquecido a temperatura ambiente e toda a mistura de gás foi bombeada. Em seguida uma nova quantidade de Kr foi preparada e introduzida na cela. A quantidade preparada foi de 9% a menos em relação a primeira vez,  $N_{\text{Kr}} = 1,81 \cdot 10^{21}$ ,

$$V_{\text{Kr}, \text{CNTP}} = 67,32 \text{ cm}^3$$

$$N_{\text{K}_B, \text{Kr}} = 25,02 \text{ mJ/K}$$

$$n_{\text{Kr}} = 0,0686 \text{ \AA}^{-2}$$

Algumas curvas de calor específico de  $^4\text{He}$  foram obtidas nesse novo substrato. Na Fig. 24 mostramos duas curvas de calor específico de  $^4\text{He}$  à mesma densidade superficial,  $0,0376 \text{ \AA}^{-2}$ , porém com diferentes densidades de Kr. As duas curvas não tem exatamente a mesma forma. Aquela obtida utilizando maior densidade de Kr apresenta uma pequena curvatura em torno de 1,8K e um máximo de 1,5 a 1,5K ao passo que a curva obtida no substrato de menor densidade de Kr cresce continuamente com a temperatura sem apresentar qualquer curvatura antes do pico de altura 1,6 a 1,7K.

Na Fig.25 apresentamos seis curvas de calor específico de  $^4\text{He}$  a densidades próximas da densidade crítica  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$  onde ocorreu o máximo no calor específico de  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$  adsorvidos no Kr de densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-3}$ . A diferença de densidade entre duas curvas vizinhas é de 3%. A curva de densidade  $0,0565 \text{ \AA}^{-2}$  apresenta um pico a 1,8K em seguida crescendo até 3,65K onde apresenta um máximo arredondado, de altura 1,4, e em seguida decrescendo até um valor de 1,15 a 5K. Variando a densidade, a posição dos picos não variam muito. A densidade  $0,0591 \text{ \AA}^{-2}$  o calor específico apre-

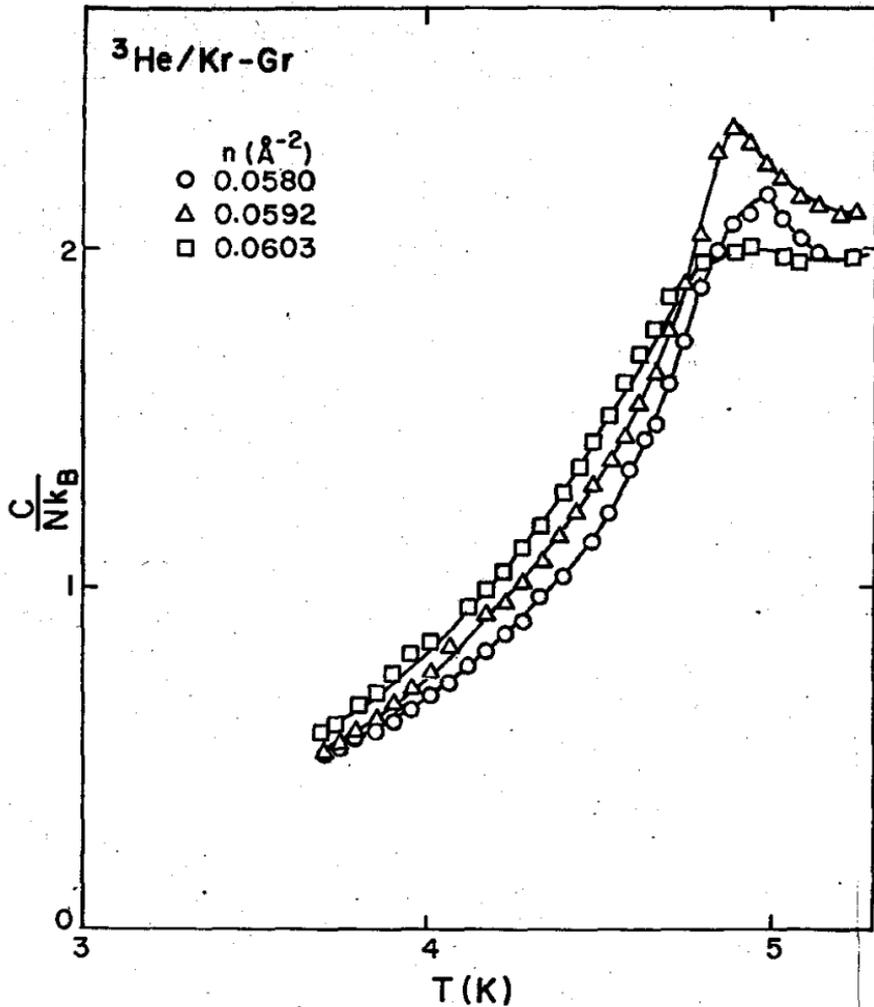


FIG. 23 Calor específico de  ${}^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr de densidade  $0,0753 \text{\AA}^{-2}$  ( $n$  é a densidade de  ${}^3\text{He}$ )  
 Em relação aos gráficos anteriores a escala de temperatura está ampliada de um fator 2.

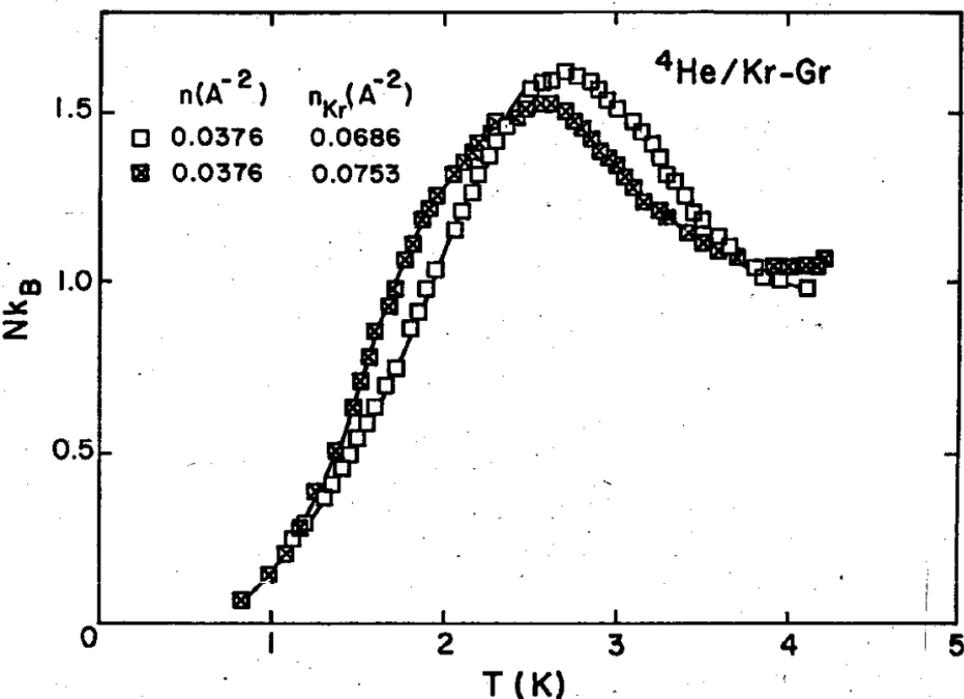


FIG. 24 Calor específico de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr de densidade  $0,0686 \text{ Å}^{-2}$  (quadrados) e de densidade  $0,0753 \text{ Å}^{-2}$  (quadrados cruzados). Ambos os filmes com a mesma densidade de  ${}^4\text{He}$ .

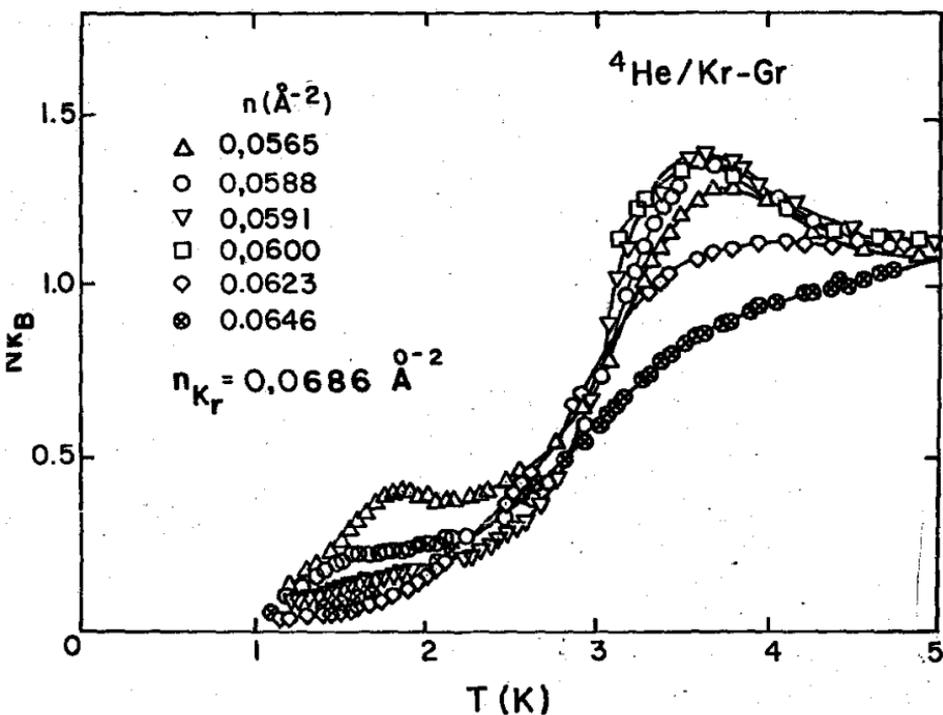


FIG. 25 Calor específico de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de criptônio de densidade  $n_{\text{Kr}} = 0,0686 \text{\AA}^{-2}$ . As densidades de  ${}^4\text{He}$  variam em torno da densidade crítica  $0,0591 \text{\AA}^{-2}$ .

sentam um máximo a 3,65K.

### V.5 Pressão de Vapor

A pressão de vapor foi medida utilizando um manômetro da LEYBOLD, Mod. TM 201, calibrado contra um manômetro de capacitância BARATRON. A linha que permite a entrada do gás na cela é um cano de Cu-Ni de 0,4 mm de diâmetro interno. Portanto, a pressão medida à temperatura ambiente difere da pressão na cela devido ao efeito termomolecular. As correções foram feitas utilizando os trabalhos de Roberts e Sydorik<sup>(49)</sup> e de McConville<sup>(50)</sup>.

Na Fig.26 mostramos diversas curvas de pressão de vapor de  $^4\text{He}$  em função da temperatura, isto é,  $\ln p$  versus  $T^{-1}$ .

Na Fig.27 mostramos as curvas de pressão de vapor de  $^3\text{He}$ .

Tanto as curvas de pressão de vapor de  $^4\text{He}$  como as de  $^3\text{He}$  foram obtidas quando a densidade do Kr na monocamada era de  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ .

Os pontos experimentais foram ajustados a uma expressão da forma,

$$p(T) = p_0 \cdot \exp(-Q_{st}/T) = p_0 \cdot \exp(-q_{st}/T)$$

onde  $q_{st}$  é o calor de adsorção à densidade constante,

$$q_{st} = Q_{st}/k_B = \frac{\partial \ln p(T)}{\partial (1/T)}$$

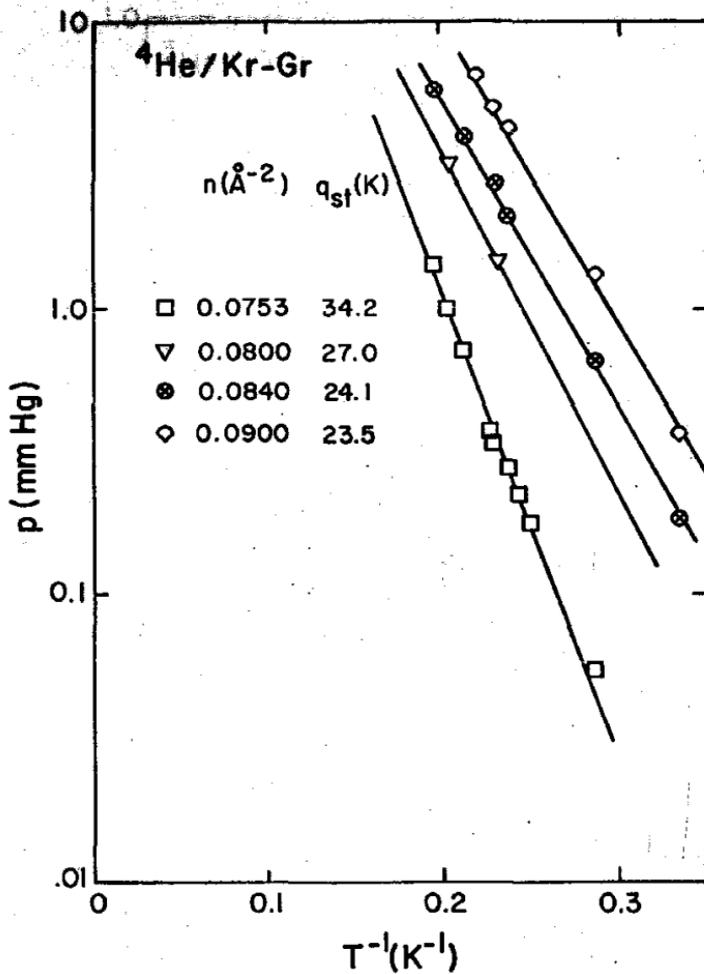


FIG.26 Pressão de vapor de filmes de <sup>4</sup>He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr. As curvas são ajustes a uma expressão da forma  $P(T) = \exp(-q_{st}/T)$ .

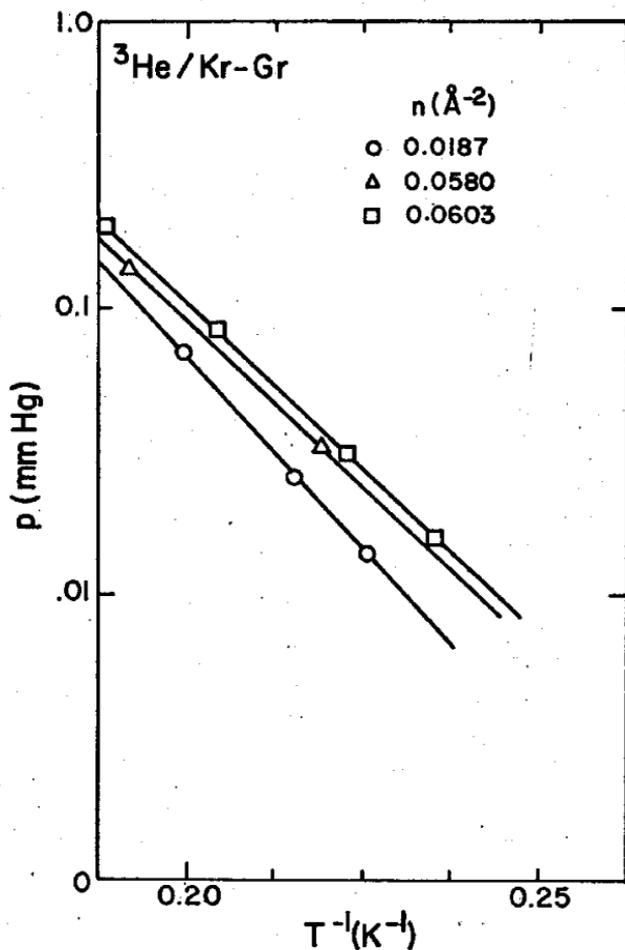


FIG. 27 Pressão de vapor de filmes de <sup>3</sup>He adsorvidos em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr. As curvas foram ajustadas a uma expressão da forma  $p(T) = \exp(-q_{st}/T)$ .

## VI DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÕES DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### VI.1 Introdução

Apresentaremos, como referência, alguns dados experimentais de calor específico de He adsorvido em Grafoil e em Grafoil previamente coberto com uma camada de gás nobre, para densidades menores do que uma camada.

As Figs.28 e 29 mostram dados de calor específico de  $^4\text{He}/\text{Gr}$ , de Bretz e outros<sup>(21)</sup>. A Fig.28 se refere a baixas densidades e a Fig.29 a densidades intermediárias. As Figs.30 e 31 mostram dados de calor específico, também de  $^4\text{He}/\text{Gr}$ , de Hering e outros<sup>(51)</sup>. A Fig.30 se refere a densidades em torno de  $0,075\text{\AA}^{-2}$  e a Fig.31 a altas densidades, porém menores do que uma camada completa.

A Fig.32 mostra o diagrama de fase proposto por Bretz e outros<sup>(21)</sup> de  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil. Os pontos  $(n,T)$  representam as coordenadas dos máximos nas curvas de calor específico

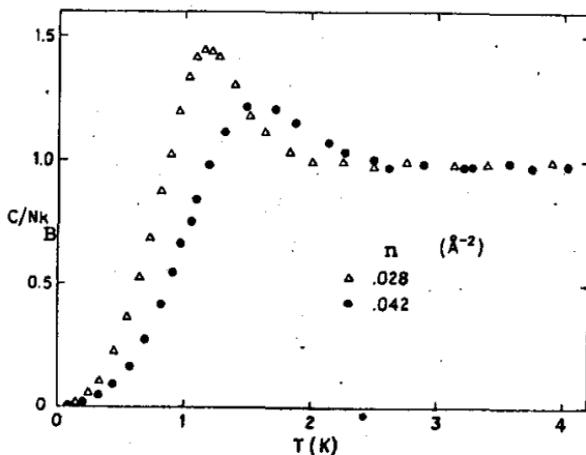


FIG.28 Calor específico de filmes de  $^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil, a baixas densidades (Ref.21).

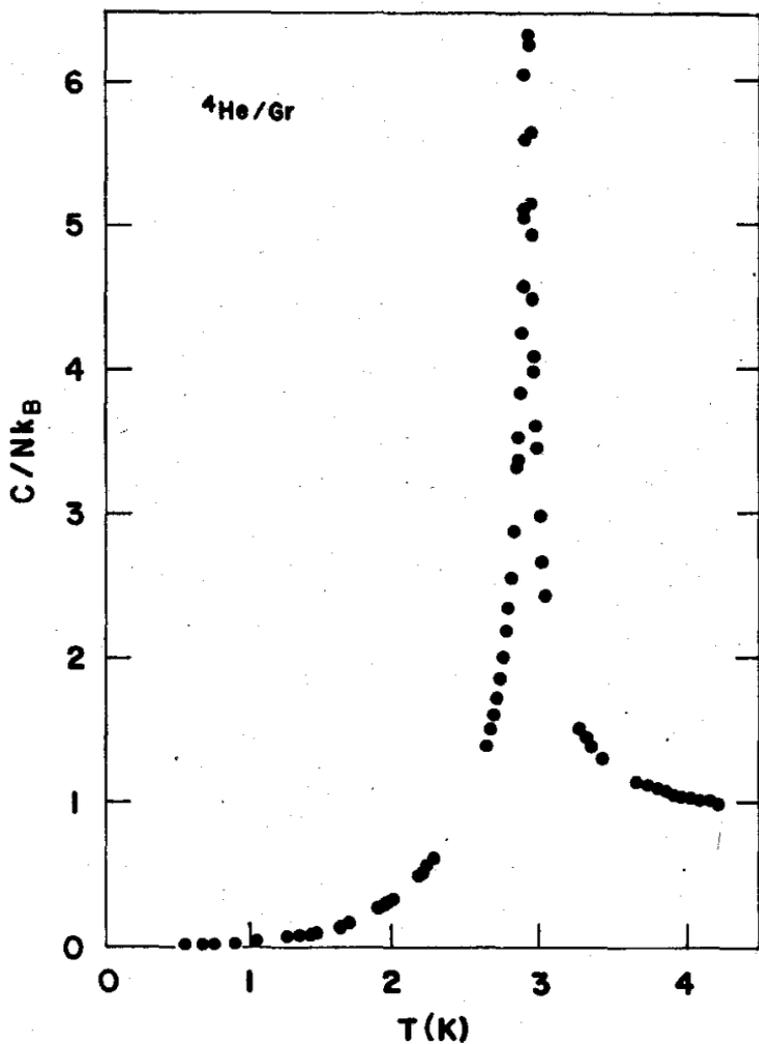


FIG. 29 Calor específico  $\sigma$  de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil com a densidade crítica da fase epitaxial "1/3" ( $n_c = 0,064 \text{ \AA}^{-2}$ ). (Ref. 21)

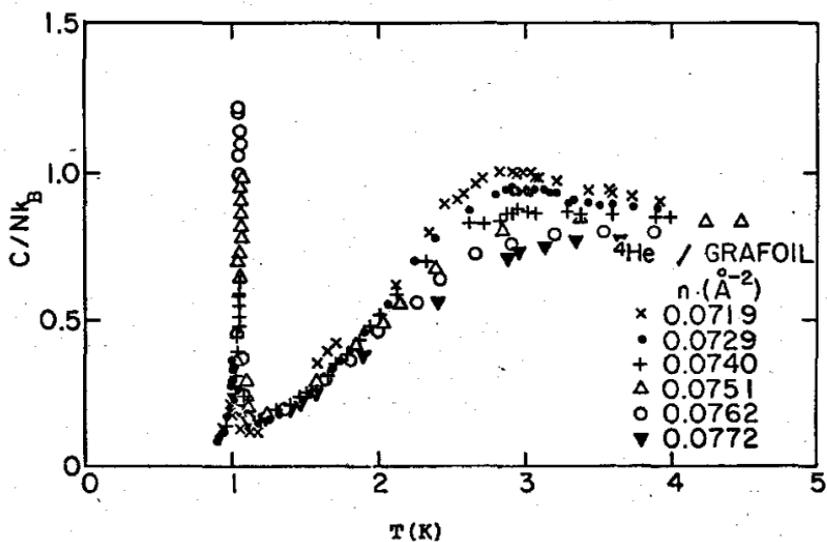


FIG30 Calor específico de filmes de  $^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil. O pico representa uma transição a uma densidade próxima de  $0,075 \text{\AA}^{-2}$ . (Ref.51.

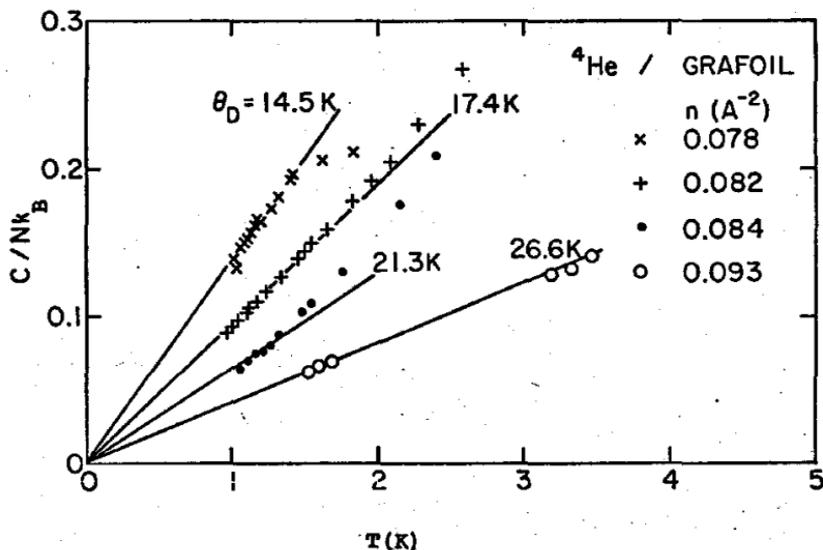


FIG.31 Calor específico de  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil a densidades próximas de uma monocamada, em função de  $T^2$ . (Ref.21).

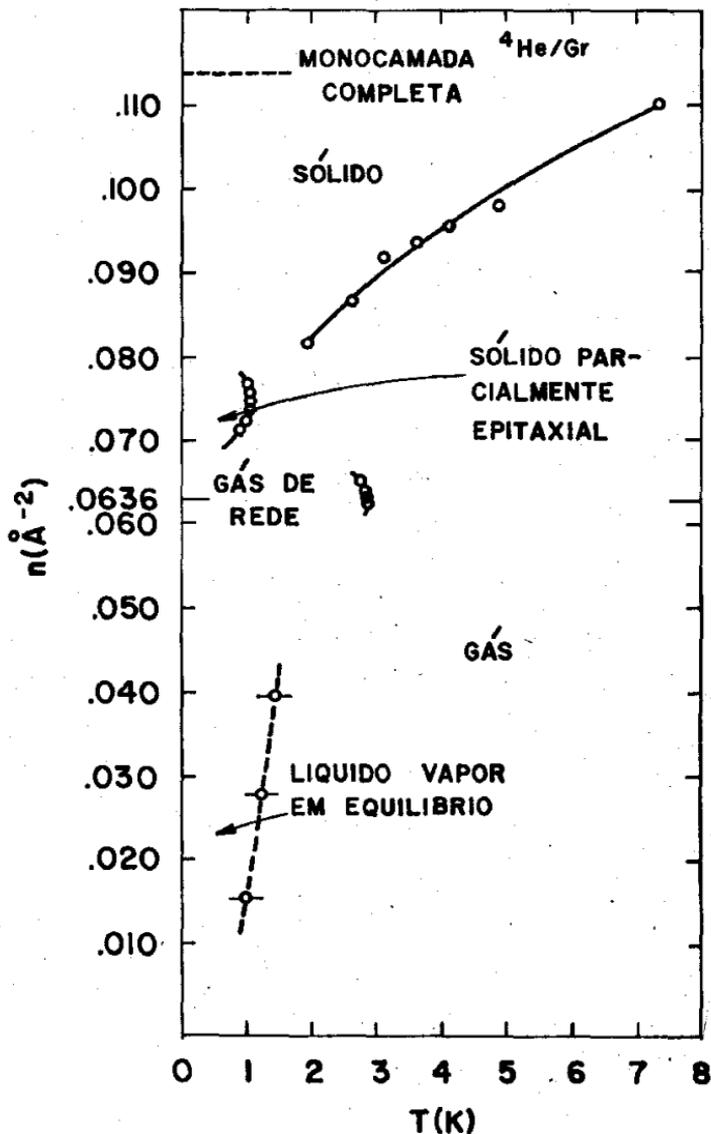


FIG.32 Diagrama de fase de filmes de <sup>4</sup>He adsorvidos em Grafoil proposto por Bretz e outros (Ref.21). Os pontos representam as coordenadas (T,n) em que ocorrem os máximos no calor específico.

co. A interpretação do diagrama é a seguinte. A direita do ramo inferior do diagrama o  ${}^4\text{He}$  está numa fase gasosa bidimensional. A curva representa uma fronteira onde a fase gasosa é instável e o sistema sofre um fenômeno análogo a uma condensação. A esquerda dessa curva o sistema coexiste em duas fases em equilíbrio, uma gasosa e outra condensada. A região do diagrama onde ocorre esse fenômeno de condensação é denominada região de baixas densidades. A densidades intermediárias, em torno de  $0,064 \text{ \AA}^{-2}$ , o  ${}^4\text{He}$  forma uma fase epitaxial ocupando 1/3 dos hexágonos dos planos basais dispostos a adsorção. O sistema a essas densidades foi identificado como um gás de rede isomorfo a um sistema de Ising bidimensional. A densidades em torno de  $0,075 \text{ \AA}^{-2}$  o sistema apresenta uma transição a 1K cuja natureza não foi ainda identificada. A densidades mais altas o  ${}^4\text{He}$  forma um sólido bidimensional não epitaxial. A curva superior do diagrama representa a fronteira em que o sólido é fundido transformando numa fase fluida.

A Fig.33 mostra diversas curvas de calor específico de  ${}^4\text{He}$  em Grafoil e em Grafoil previamente coberto com uma camada sólida de gás nobre. Para simplicidade, extraímos uma só curva experimental de cada trabalho. A curva (1) foi obtida por Bretz e outros<sup>(21)</sup> com  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$  a uma densidade superficial de  $0,0273 \text{ \AA}^{-2}$ ; a curva (2) por Bretz e Polanco<sup>(37)</sup> de  ${}^4\text{He}/{}^4\text{He}-\text{Gr}$  a uma densidade  $0,024 \text{ \AA}^{-2}$ ; a curva (3) por Crary e outros<sup>(41)</sup> de  ${}^4\text{He}/\text{Ne}-\text{Gr}$  a uma densidade  $0,0233 \text{ \AA}^{-2}$ ; a curva (4) por Crary e Vilches<sup>(39)</sup> de  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Gr}$  a uma densidade  $0,0280 \text{ \AA}^{-2}$ ; a curva (5) extraída da Fig.15 desse experimento, a uma densidade  $0,0251 \text{ \AA}^{-2}$  e a curva (6) de  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Cu}$  e uma densidade  $0,025 \text{ \AA}^{-2}$  obtida teoricamente por Milford e Novaco<sup>(52)</sup>,

A Fig.34 compara o diagrama de fase de  ${}^4\text{He}$  em diversos substratos, incluindo dados do presente experimento de  ${}^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ .

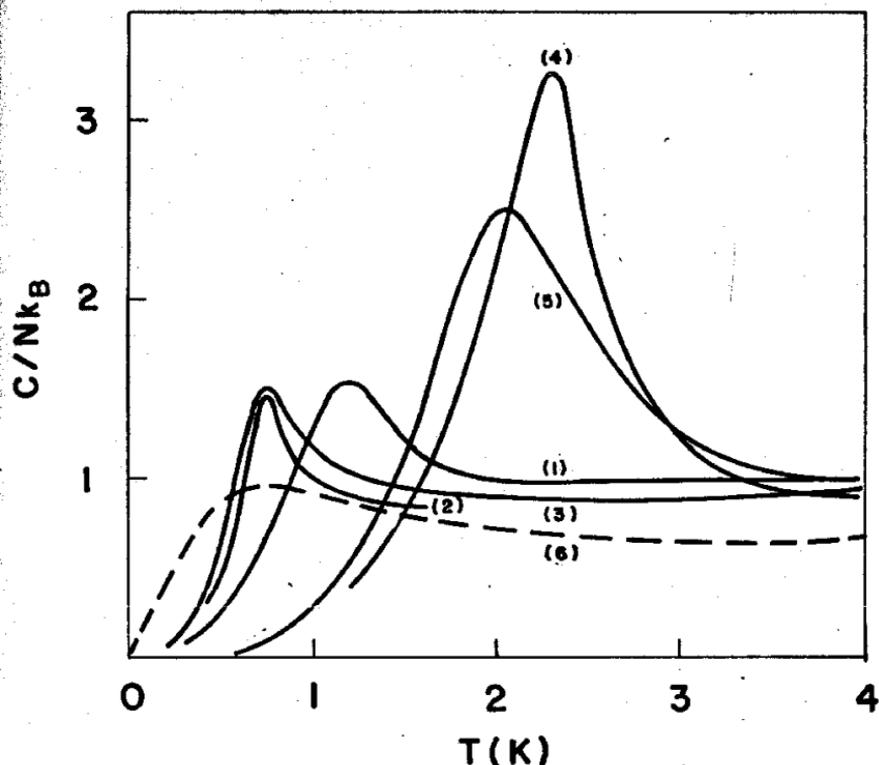


FIG. 33 Calor específico de  $^4\text{He}$  adsorvido em diversos substratos. (1)  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil, densidade  $n = 0,0273 \text{ \AA}^{-2}$  (Ref.21); (2)  $^4\text{He}$  na segunda camada em Grafoil,  $n = 0,024 \text{ \AA}^{-2}$  (Ref.37); (3)  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Ne,  $n = 0,0233 \text{ \AA}^{-2}$  (Ref.41); (4)  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com Ar,  $n = 0,0280 \text{ \AA}^{-2}$  (Ref.39); (5)  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil precoberto com Kr,  $n=0,0251 \text{ \AA}^{-2}$  (do presente experimento); (6)  $^4\text{He}$  adsorvido em Cu precoberto com uma camada de Ar,  $n=0,025 \text{ \AA}^{-2}$ , trabalho teórico de Milford e Novado (Ref.52).

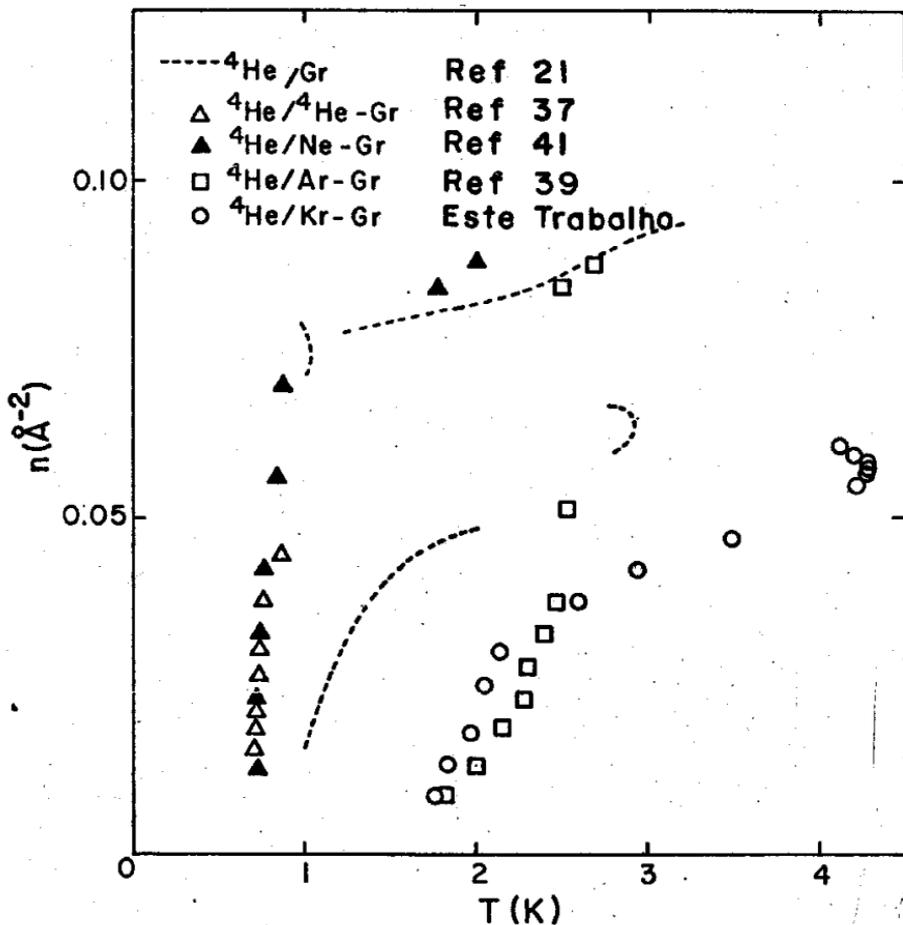


FIG.34 Diagrama de fase de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em diversos substratos, como explicado na Figura. Por exemplo,  ${}^4\text{He}/\text{Ne}-\text{Gr}$ , significa  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Gra foil precoberto com uma camada de neônio.

A curva interrompida é de  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$ . Os triângulos cheios representam o diagrama de fase de  ${}^4\text{He}/{}^4\text{He}-\text{Gr}$ , isto é, da segunda camada de  ${}^4\text{He}$  adsorvida na primeira sólida em Grafoil. Os triângulos cheios, o diagrama de fase de  ${}^4\text{He}/\text{Ne}-\text{Gr}$ . Os quadrados de  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Gr}$  e as circunferências o diagrama de fase de  ${}^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ . As temperaturas de condensação de  ${}^4\text{He}/{}^4\text{He}-\text{Gr}$  e de  ${}^4\text{He}/\text{Ne}-\text{Gr}$ , são menores do que as em  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$ . Nesses substratos o  ${}^4\text{He}$  não apresenta a fase epitaxial, mas apresenta as fases sólidas a temperaturas e densidades comparáveis com as do  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$ . Para o  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Gr}$  os máximos se deslocam para a região de altas temperaturas e baixas densidades, não apresentando a fase epitaxial, mas apresentando as fases sólidas a densidades e temperaturas comparáveis com as do  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$ . O diagrama de fase do  ${}^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$ , desse experimento, a baixas densidades, está entre o do  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$  e o do  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Gr}$ . A medida que a densidade aumenta as transições se deslocam para a região de altas temperaturas, apresentando, aparentemente, uma fase epitaxial a uma densidade crítica  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$  e temperatura crítica  $4,3\text{K}$ . As fases sólidas ocorrem a densidades e temperaturas comparadas com as do  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$ . A Fig. 35 mostra diversas curvas de calor específico de  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Gr}$  (39).

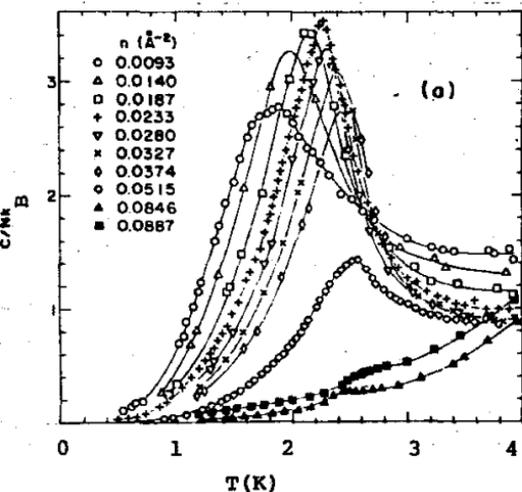


Fig 35 Calor específico de  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Gr}$  medido por Crary e Vilches (39).

A Fig.36 mostra duas curvas de calor específico de  ${}^3\text{He}/\text{Gr}$  de Bretz e outros<sup>(21)</sup> a baixas densidades. As curvas da Fig.37 são de calor específico de  ${}^3\text{He}/\text{Gr}$  a densidades intermediárias, em torno de  $0,064 \text{ \AA}^{-2}$ ; a Fig.38 a densidades em torno de  $0,075 \text{ \AA}^{-2}$  e a Fig.39 a altas densidades. Esses dados são de Hering e outros<sup>(51)</sup>.

A Fig.40 é o diagrama de fase de  ${}^3\text{He}/\text{Gr}$  proposto por Bretz e outros<sup>(21)</sup>. A baixas densidades, abaixo de  $0,064 \text{ \AA}^{-2}$ , o  ${}^3\text{He}$  se comporta como um gás de Fermi interagente bidimensional apresentando um pequeno pico a  $0,1\text{K}$ , cuja origem não foi ainda identificada. Portanto, a baixas densidades, a transição gás-"líquido" não foi observada. A densidades acima de  $0,064 \text{ \AA}^{-2}$  o diagrama é análogo ao diagrama de fase do  ${}^4\text{He}$ .

A Fig.41 mostra diversas curvas de calor específico de

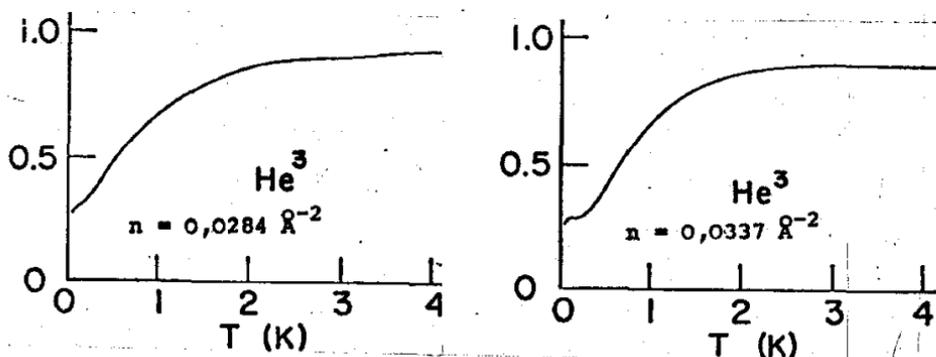


Fig.36 Calor específico de  ${}^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil a baixas densidades, medido por Bretz e outros (Ref.21).

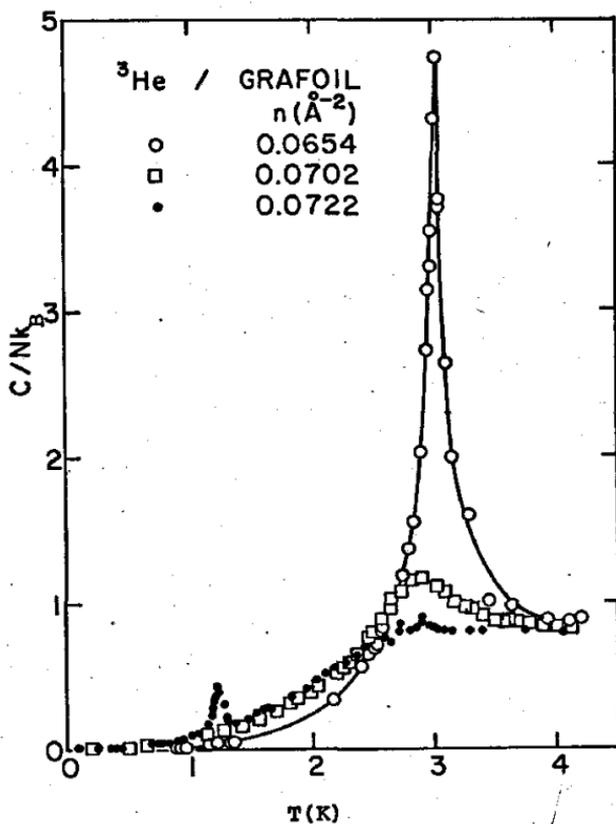


FIG. 37 Calor específico de filmes de  $^3\text{He}$  adsorvidos em Grafoil, a densidades próximas da densidade crítica da fase epitaxial "1/3". Os dados são de Hering e Outros (Ref.51)

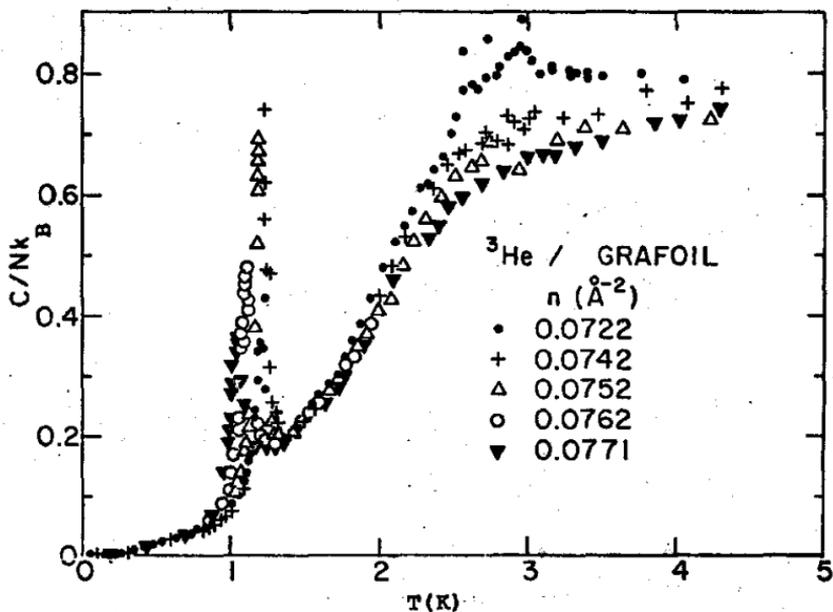


FIG. 38 Calor específico de  $^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil a densidades próximas da densidade crítica,  $n_c = 0,075 \text{\AA}^{-2}$ . Os dados são de Hering e Outros (Ref.51).

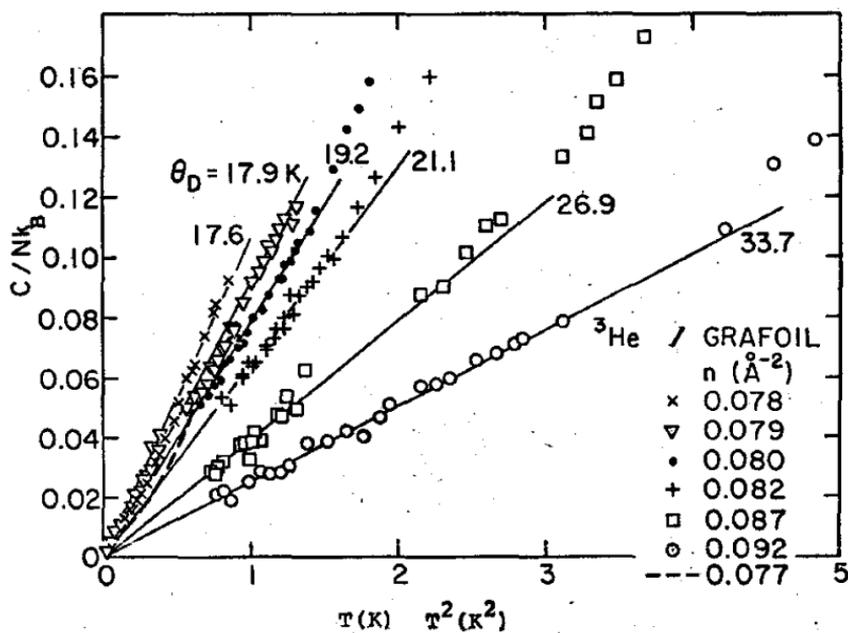


FIG. 39 Calor específico de  $^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil. Os dados foram obtidos por Hering e Outros<sup>51</sup>.

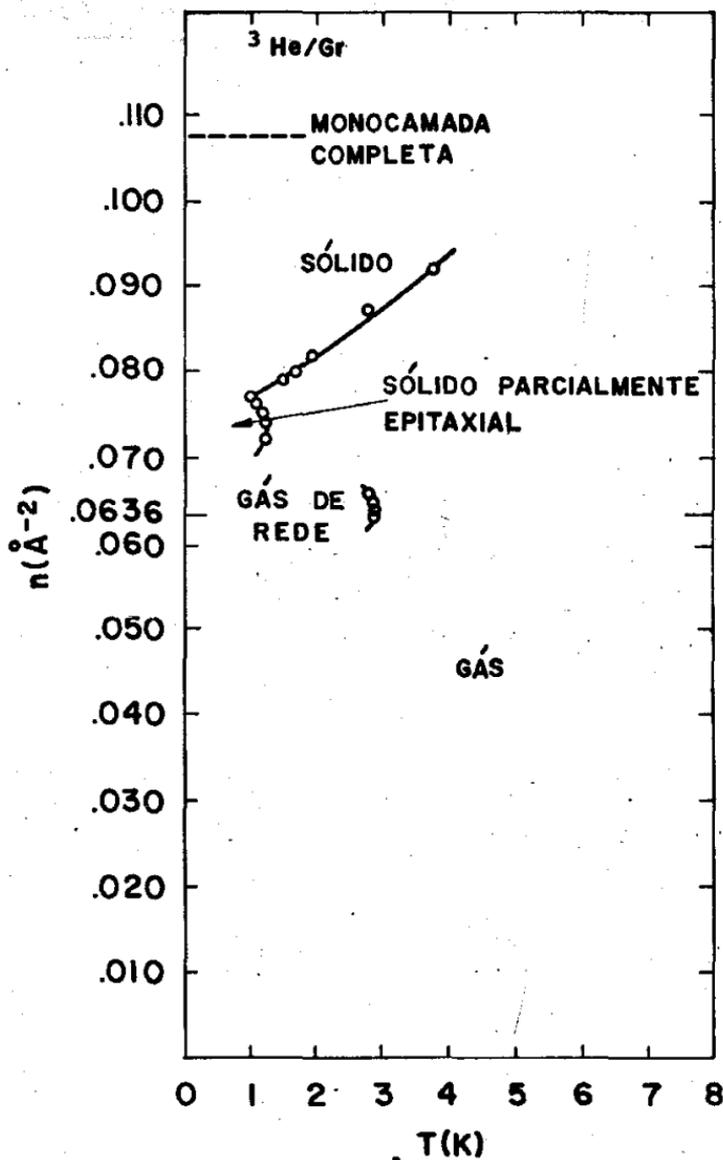


FIG. 40 Diagrama de fase proposto por Bretz e outros (Ref.21), de  $^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil. Os pontos indicam as coordenadas (T,n) em que ocorrem os máximos no calor específico.

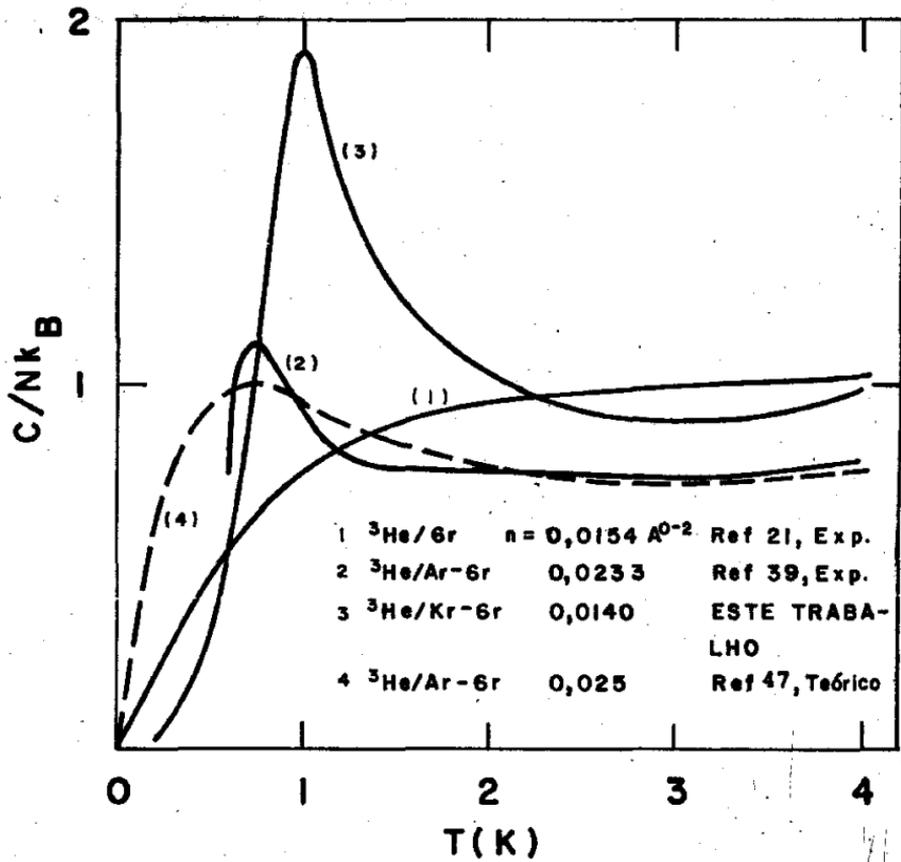


FIG. 41 Calor específico de  $^3\text{He}$  adsorvido em diversos substratos.

$^3\text{He}$  em diversos substratos, quais sejam: a curva (1) de  $^3\text{He}/\text{Gr}$  de Bretz e outros (21) e uma densidade  $0,0154 \text{ \AA}^{-2}$ ; a curva (2) de  $^3\text{He}/\text{Ar-Gr}$  de Crary e Vilches (39) a uma densidade  $0,0233 \text{ \AA}^{-2}$ ; a curva (3) de  $^3\text{He}/\text{Kr-Gr}$ , já apresentada na Fig.21 desse experimento, a uma densidade  $0,0140 \text{ \AA}^{-2}$  e a curva (4) de  $^3\text{He}/\text{Ar-Gr}$  a uma densidade de  $0,025 \text{ \AA}^{-2}$  obtida teoricamente por Novaco e Milford (48). O  $^3\text{He}/\text{Gr}$  a baixas densidades se comporta, essencialmente, como um gás de Fermi bidimensional, apresentando uma pequena anomalia a  $0,1\text{K}$ . Novaco e Milford (47) previram um pico no calor específico de  $^3\text{He}/\text{Ar-Gr}$  e de  $^3\text{He}/\text{Xe-Gr}$  a uma densidade  $0,025 \text{ \AA}^{-2}$  e temperatura de  $0,75\text{K}$ . Crary e Vilches (39) observaram um pico a densidade e temperatura próximas, porém a forma do pico é bem diferente, Fig.42. No  $^3\text{He}/\text{Kr-Gr}$  observamos um pico relativamente alto a  $1\text{K}$  nas densidades de  $0,0093$ ;  $0,0140$  e  $0,0187 \text{ \AA}^{-2}$  (Fig.21).

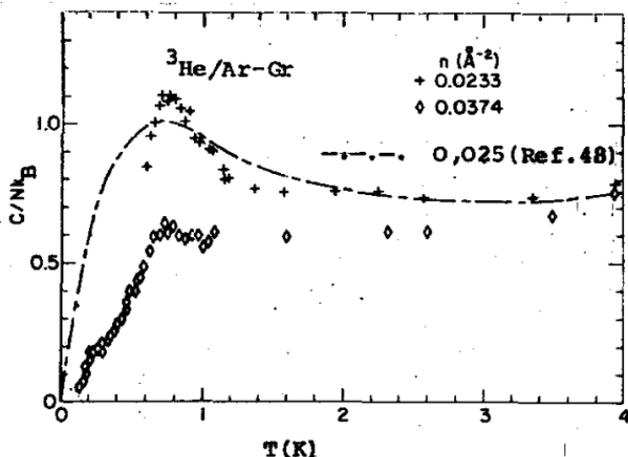


FIG. 42 Calor específico de  $^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil precoberto com uma camada de argônio, na região de baixas densidades, (Ref.39). A curva interrompida foi obtida teoricamente por Novaco e Milford (Ref.47).

## VI.2 Monocamada de $^4\text{He}$

Antes de prosseguirmos, é conveniente ter uma idéia de qual é a densidade de  $^4\text{He}$  numa monocamada completa sobre o Kr em Grafoil. Das curvas de pressão de vapor da Fig.26 construímos as isotermas mostradas na Fig.43. Uma monocamada de  $^4\text{He}$  se completa a uma densidade em torno de  $0,075 \text{ \AA}^{-2}$ . Essa é uma boa indicação, pois as previsões teóricas são de que uma monocamada de  $^3\text{He}$  ou  $^4\text{He}$ , adsorvida numa superfície sólida previamente coberta com uma camada de gás nobre (Ar, Kr, Xe), se completa quando o número de átomos adsorvidos for igual ao número de celas unitárias, ou equivalentemente, igual a metade dos lugares para adsorção. Isto pode indicar também que a monocamada de Kr possui realmente a densidade esperada, de  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ .

Para densidades menores do que  $0,0700 \text{ \AA}^{-2}$ , a pressão de vapor é muito pequena, mesmo a 5K, sendo da ordem de  $100 \mu\text{mHg}$ . Já na densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$  ela é bem maior, da ordem de  $1 \text{ mmHg}$  a 5K. A inclinação da curva de pressão de vapor de densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ , da Fig.26, é bem maior do que as inclinações das últimas curvas, que permanecem praticamente constantes. Isto pode indicar que a densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$  seja o limite entre o fim da formação da primeira camada e o início da segunda. A densidade em que se completa a monocamada não pode ser determinada com precisão porque o número de pontos é pequeno.

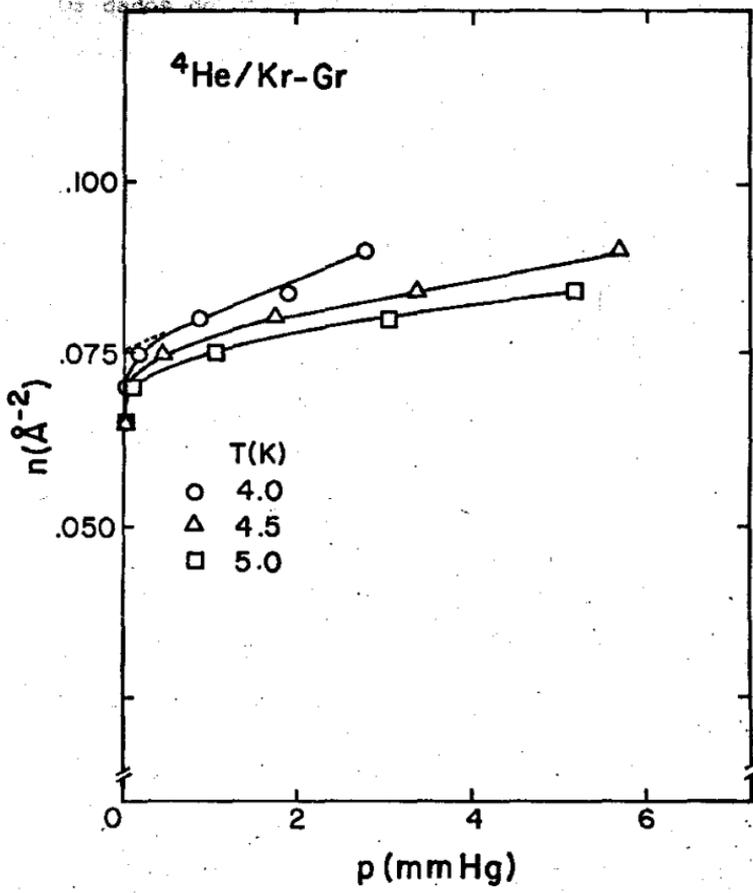


FIG. 43 Isotermas de pressão de vapor de <sup>4</sup>He.

### VI.3 Calor Específico de $^4\text{He/Kr-Gr}$ a Baixas Densidades

$$(n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2})$$

Os dados de calor específico de He/Gr a baixas densidades e altas temperaturas, acima das temperaturas de condensações, foram analisados teoricamente por Siddon e Schick<sup>(28)</sup> que aplicaram aos sistemas os métodos de expansão das grandezas termodinâmicas em função dos coeficientes viriais. A expansão virial é apresentada em detalhes em livros textos<sup>(53)</sup> e aqui apresentaremos alguns resultados associados a um sistema bidimensional, como obtidos por Siddon e Schick.

Uma condição de aplicabilidade da expansão virial em potências de  $\underline{n}$ , é que  $n\lambda^2 \ll 1$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda térmico de de Broglie, dado por:

$$\lambda = (2\pi\hbar/mk_{\text{B}}T)^{1/2} \quad (\text{VI.1})$$

Para o  $^3\text{He}$  e o  $^4\text{He}$  os comprimentos de ondas térmicos, em função da temperatura, são dados por,

$$\lambda_3(\text{\AA}) = 10,05/T^{1/2} \quad (\text{VI.2})$$

$$\lambda_4(\text{\AA}) = 8,72/T^{1/2} \quad (\text{VI.3})$$

A uma temperatura de 4K,

$$\lambda_3 = 5,03 \text{ \AA}$$

$$\lambda_4 = 4,36 \text{ \AA}$$

A expansão virial da pressão bidimensional  $\varphi$  em potências de  $\underline{n}$ , é definida como,

$$\varphi = \beta^{-1} \sum_{\ell=1}^{\infty} B_{\ell}(\beta) n^{\ell} \quad (\text{VI.4})$$

onde  $B_{\ell}(\beta)$  é o coeficiente virial de  $\ell$ -ésima ordem e é função só da temperatura.

A partir das funções de partição de uma partícula ( $Z_1$ ), duas partículas ( $Z_2$ ), tres partículas ( $Z_3$ ), etc., podem ser obtidos os coeficientes viriais de primeira ordem ( $B_1$ ), de segunda ordem ( $B_2$ ), de terceira ordem ( $B_3$ ), etc., As relações entre os coeficientes viriais e as funções de partição podem ser obtidas através da mecânica estatística<sup>(53)</sup>,

$$B_1(\beta) = 1 \quad (\text{VI.5})$$

$$B_2(\beta) = -S(Z_2/Z_1^2 - 1/2) \quad (\text{VI.6})$$

$$B_3(\beta) = -S^2(2Z_3/Z_1^3 + 2Z_2/Z_1^2 - 4Z_2^2 - 1/3) \quad (\text{VI.7})$$

⋮            ⋮

onde  $S$  é a área total do sistema.

As funções termodinâmicas são expressas em função dos coeficientes viriais da seguinte forma,

Energia livre,

$$F/N = \beta^{-1} \{ \ln(nS/Z_1) - 1 \} + \beta^{-1} \sum_{\ell=1}^{\infty} \ell^{-1} B_{\ell+1}(\beta) n^{\ell} \quad (\text{VI.8})$$

Energia interna,

$$E/N = \frac{d}{d\beta} \{ \ln(nS/Z_1) + \sum_{\ell} \ell^{-1} B_{\ell+1}(\beta) n^{\ell} \} \quad (\text{VI.9})$$

Entropia,

$$S/Nk_B = 1 - (1 - \beta \frac{d}{d\beta}) \{ \ln(nS/Z_1) + \sum_{\ell=1}^{\infty} B_{\ell+1}(\beta) n^{\ell} \} \quad (\text{VI.10})$$

Calor específico,

$$C/Nk_B = -\beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2} \{ \ln(nS/Z_1) + \sum_{\ell=1}^{\infty} \ell^{-1} B_{\ell+1}(\beta) n^{\ell} \} \quad (\text{VI.11})$$

Potencial químico,

$$\mu = \beta^{-1} \ln(nS/Z_1) + \beta^{-1} \sum_{\ell=1}^{\infty} \ell^{-1} (\ell+1) B_{\ell+1}(\beta) n^{\ell} \quad (\text{VI.12})$$

Pressão bidimensional,

$$\phi = \beta^{-1} n + \beta^{-1} \sum_{\ell=2}^{\infty} B_{\ell}(\beta) n^{\ell} \quad (\text{VI.13})$$

Coefficiente de compressibilidade isotérmica,

$$K_T^{-1} = \beta^{-1} \left\{ n + \sum_{\ell=2}^{\infty} \ell B_{\ell}(\beta) n^{\ell} \right\} \quad (\text{VI.14})$$

As expressões das funções termodinâmicas acima mostram a complexidade de sua aplicação porque no cálculo dos coeficientes viriais aparecem as funções de partições de muitos corpos. São raros os casos em que se consegue calcular a função de partição de tres corpos. O que se faz, na prática, é truncar as séries a partir do coeficiente virial de terceira ordem. Mesmo a função de partição de uma partícula pode apresentar dificuldades porque as superfícies reais não são planos perfeitos de adsorção. As interações entre uma partícula e a superfície podem ser difíceis de ser identificadas,

Siddon e Schick<sup>(28)</sup> aplicaram os métodos da expansão virial ao He adsorvido em Grafoil. Devido a grande uniformidade da superfície do Grafoil, consideraram-na perfeita, isto é, com um potencial de adsorção constante. Os níveis de energias são os de uma partícula livre bidimensional e a função de partição  $Z_1$  é dada por,

$$Z_1 = \sum_{\vec{k}, s} \exp(-\beta \hbar^2 k^2 / 2m) = (2s + 1) \cdot S / \lambda^2 \quad (\text{VI.15})$$

onde  $s$  é o "spin" associado à partícula.

Por exemplo, substituindo  $Z_1$  na expressão do calor específico e truncando a série a partir do coeficiente virial de terceira ordem,

$$C/Nk_B = 1 - n\beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2} B_2(\beta) \quad (\text{VI.16})$$

ou rearranjando os termos,

$$(C/Nk_B - 1)/n = -\beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2} B_2(\beta) \quad (\text{VI.17})$$

Vemos que a expressão da direita depende só da temperatura. Colocando num mesmo gráfico os pontos experimentais correspondentes a expressão da esquerda, em função da temperatura, eles deverão cair sobre uma mesma curva, universal, independente da densidade, se a expansão virial até segunda ordem descrever corretamente o sistema.

No cálculo do coeficiente virial de segunda ordem, Siddon e Schick<sup>(28)</sup> admitiram as interações entre os átomos de He descritas pelo potencial de Lennard-Jones 6-12,

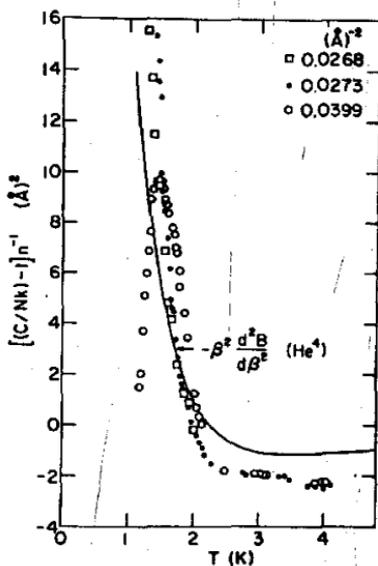
$$V(\tilde{r}) = 4\epsilon \left\{ (\sigma/\tilde{r})^{12} - (\sigma/\tilde{r})^6 \right\} \quad (\text{VI.18})$$

onde  $\sigma = 2,556 \text{ \AA}$  e  $\epsilon/k_B = 10,22\text{K}$ .

A diferença nos cálculos dos coeficientes viriais de segunda ordem para o  $^3\text{He}$  e o  $^4\text{He}$  está unicamente na diferença entre as estatísticas.

Siddon e Schick compararam seus cálculos com os dados de calor específico de Bretz e outros<sup>(21)</sup> e os resultados estão na figura abaixo (Fig.44).

Fig.44 Compara os cálculos de Siddon e Schick(Ref.28) com os dados experimentais de Bretz e outros (Ref.21), de  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil. B é o coeficiente virial de segunda ordem.



É razoável a concordância sem nenhum parâmetro ajustável.

Eles observaram que num grande intervalo de temperaturas, o coeficiente virial de segunda ordem poderia ser expresso numa forma simples,

$$B_2(\beta) = b - a\beta \quad (\text{VI.19})$$

onde  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  são constantes. Substituindo-se  $B_2$  na expressão virial de  $\beta\varphi$ , temos,

$$\beta\varphi = n + (b - a\beta)n^2 + \dots \quad (\text{VI.20})$$

Esta expressão é idêntica à obtida da equação de van der Waals em duas dimensões, definida como,

$$(\varphi + an^2)(n^{-1} - 1) = k_B T \quad (\text{VI.21})$$

A temperatura e densidade críticas estão relacionadas com as constantes  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  da seguinte forma,

$$T_c = 8a/27k_B b$$

$$n_c = 1/3b$$

Para o  ${}^4\text{He}$  Siddon e Schick obtiveram teoricamente,

$$a/k_B = 63,9 \text{ K}\text{\AA}^{-2}$$

$$b = 9,8 \text{ \AA}^{-2}$$

$$T_c = 1,93 \text{ K}$$

$$n_c = 0,0437 \text{ \AA}^{-2}$$

Kilpatrick e outros<sup>(54)</sup> usando o mesmo procedimento calcularam  $T_c$  e  $n_c$  para o  ${}^4\text{He}$  tridimensional e encontraram,

$$T_{c,3D} = 7,2 \text{ K}$$

$$n_{c,3D} = 0,0215 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Experimentalmente,

$$T_{c,3D} = 5,2K$$

$$n_{c,3D} = 0,0169 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Admitindo que a temperatura e densidade críticas teóricas e experimentais diferem de uma mesma constante, tanto nos sistemas tri como bidimensionais, a temperatura e densidade críticas esperadas por Siddon e Schick, são,

$$T_{c,2D} = 1,4K$$

$$n_{c,2D} = 0,034 \text{ \AA}^{-2}$$

Esses valores estão muito próximos dos experimentais,

$$T_{c,2D,exp} = 1,3K$$

$$n_{c,2D,exp} = 0,034 \text{ \AA}^{-2}$$

Com esses resultados Siddon e Schick propuseram que, a altas temperaturas e baixas densidades, os filmes possam ser descritos como um gás quântico imperfeito bidimensional. A baixas temperaturas, em torno de 1K, o sistema gasoso encontra uma fronteira onde sofre uma transição de fase análoga à liquefação em sistemas tridimensionais.

Para melhor visualização do comportamento do calor específico, isolamos da Fig.15, cinco curvas de baixas densidades (Fig.45). Observamos que a altas temperaturas, o calor específico se aproxima de 1, valor esperado para um gás clássico bidimensional. A medida que a temperatura decresce o calor específico aumenta até um máximo em torno de 2K. Até 2,5 a condição  $n\lambda^2 < 1$  está satisfeita para todas as densidades. Isto sugere a expansão do calor específico em termos do coeficiente virial de segunda ordem, utilizando a expressão (VI.11),

$$(C/Nk_B - 1)/N = -\beta^2 \frac{d^2}{d^2} B_2(\beta)$$

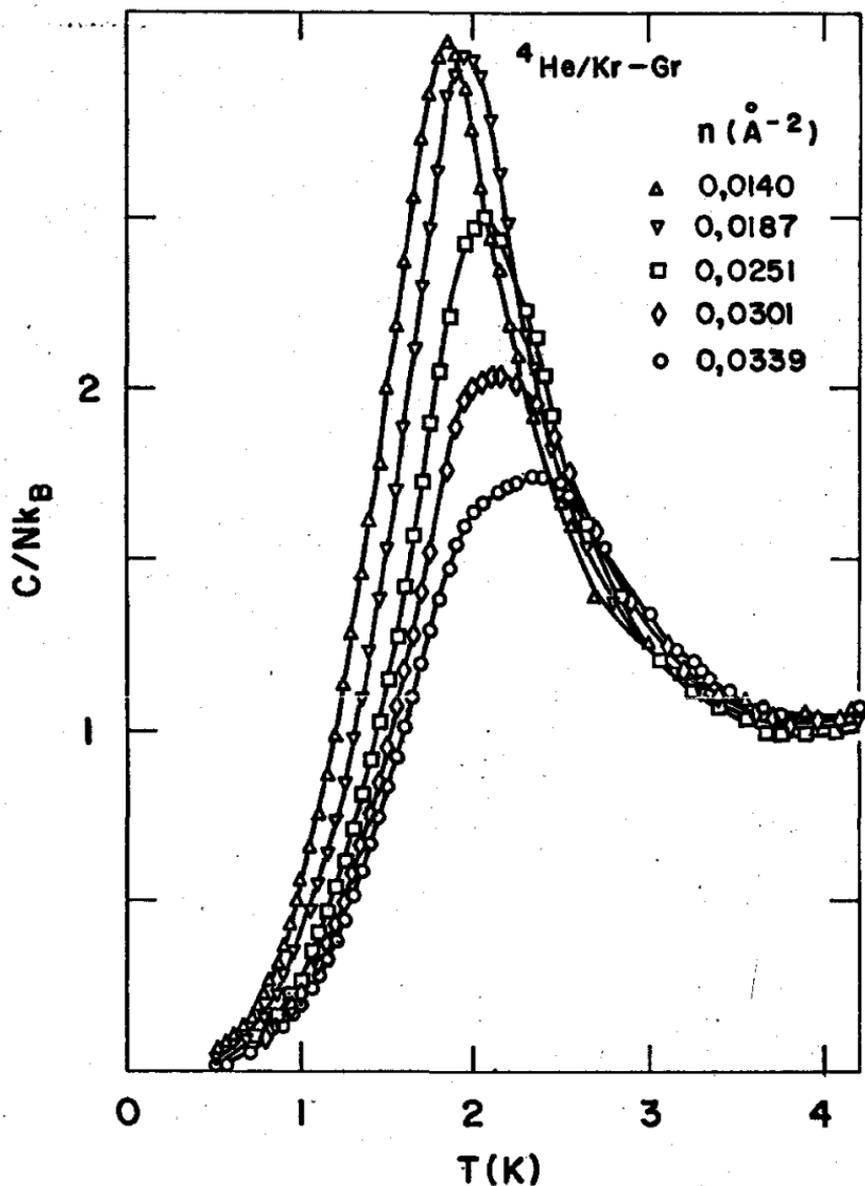


FIG. 45 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  de baixas densidades adsorvidos em Grafoil previamente coberto com uma camada de criptânio.

Colocamos num gráfico os pontos experimentais correspondentes a expressão da esquerda da equação acima, para diversas densidades, (Fig.46). Exceto para a curva de densidade mais baixa, as demais caem em torno de uma mesma curva. Isto pode indicar que uma expansão virial até segunda ordem possa descrever corretamente as propriedades termodinâmicas do sistema a altas temperaturas.

Milford e Novaco<sup>(52)</sup> calcularam a estrutura de bandas e a densidade de estados de  $^4\text{He}/\text{Ar-Gr}$  e  $^4\text{He}/\text{Xe-Gr}$ , considerando somente interações entre os átomos de  $^4\text{He}$  e o substrato. O potencial empregado foi o de Lennard-Jones 6-12. Seus cálculos previram que o calor específico deve apresentar um pico a 0,75K e a altas temperaturas deve ser independente da densidade. Crary e Vilches<sup>(39)</sup> mediram o calor específico de  $^4\text{He}/\text{Ar-Gr}$  e observaram um pico a 2,3K e também que o calor específico depende da densidade a altas temperaturas (Fig.47).

Na Fig.48 mostramos o calor específico a baixas temperaturas, abaixo das temperaturas de condensações. A dependência do calor específico em T é a mesma para todas as densidades e da forma,

$$C/Nk_B = a(n) \cdot T^{(3,3 \pm 0,2)} \quad (\text{VI.22})$$

onde  $a(n)$  depende só da densidade. Para o  $^4\text{He}/\text{Gr}$  a dependência é da forma,

$$C/Nk_B = a(n) \cdot T^{2,2}$$

A dependência em  $T^{3,3}$  indica que o  $^4\text{He}/\text{Kr-Gr}$  não é exatamente bi dimensional.

Indaguemos a possibilidade de coexistência de duas fases a temperaturas abaixo das temperaturas de condensações.

Dash<sup>(45)</sup> obteve uma expressão para a capacidade térmica

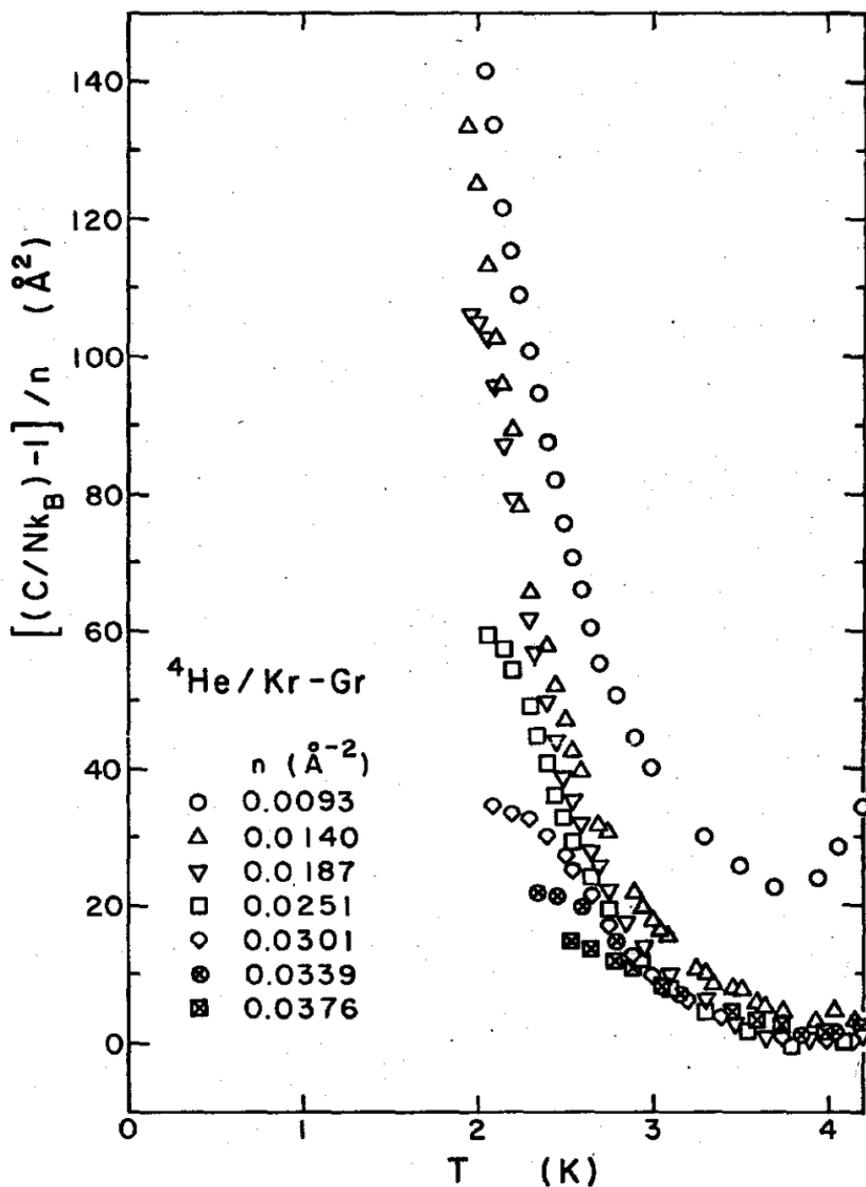


FIG. 46 Desvio do calor específico em relação a 1 dividido pela densidade para filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafiol precoberto com Kr, a baixas densidades e altas temperaturas-

de um filme na coexistência de duas fases,

$$C(n,T) = nF(T) + G(T) \quad \text{(VI.23)}$$

onde  $F(T)$  e  $G(T)$  são funções só da temperatura. A uma temperatura constante, a capacidade térmica deve ser uma função linear da densidade, na coexistência de duas fases. Na Fig.49 mostramos diversas isotermas de capacidade térmica em função da densidade. A curva indicada pode delimitar uma região onde haja coexistência de duas fases. Nessa região as isotermas são praticamente constantes com a densidade. Se a curva indicada realmente delimita uma região de coexistência de fases, então as coordenadas do ponto crítico  $(T_c, n_c)$  são  $(2K, 0,0251 \text{ \AA}^{-2})$ . Das interseções das isotermas com a curva que delimita a região de coexistência, podemos obter as coordenadas reduzidas  $(T/T_c, n/n_c)$  e construir o diagrama de coexistência de fases (Fig.50). Existem inúmeros sistemas tridimensionais que apresentam um diagrama semelhante a esse. Por exem

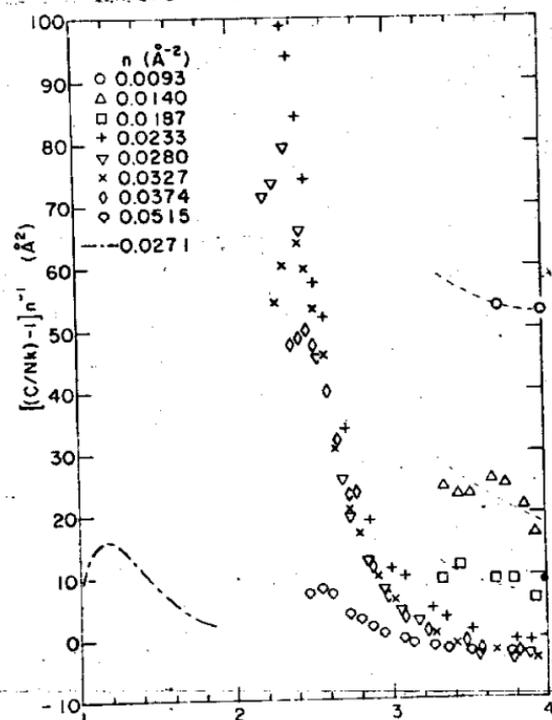


Fig.47 Dados de calor específico de Cray e Vilches(Ref.49) de  $^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de argônio.

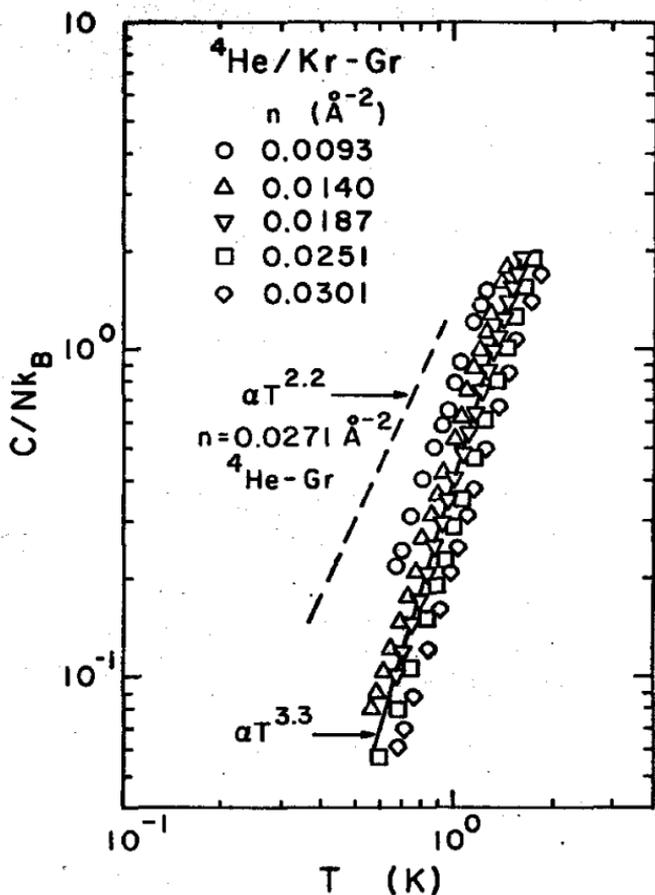


FIG.48 Calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil precoberto com uma camada de Kr, na região de baixas temperaturas e baixas densidades, em escalas logarítmicas.

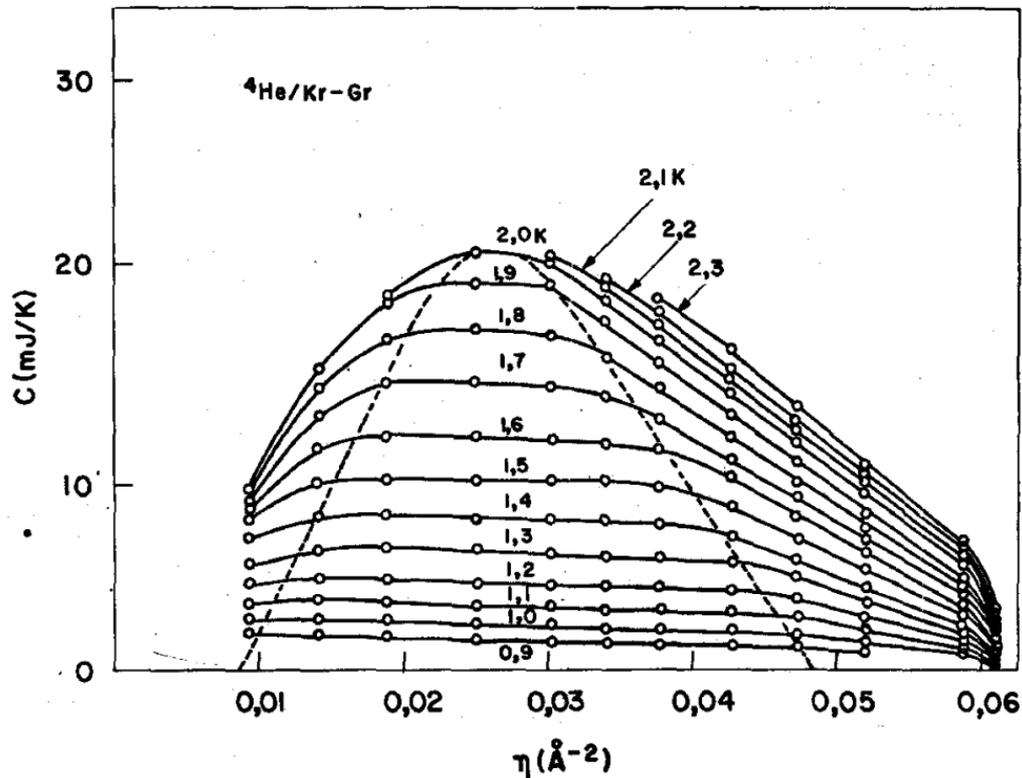


FIG 49 Isothermas da capacidade térmica dos filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil precoberto com uma camada de Kr em função da densidade.

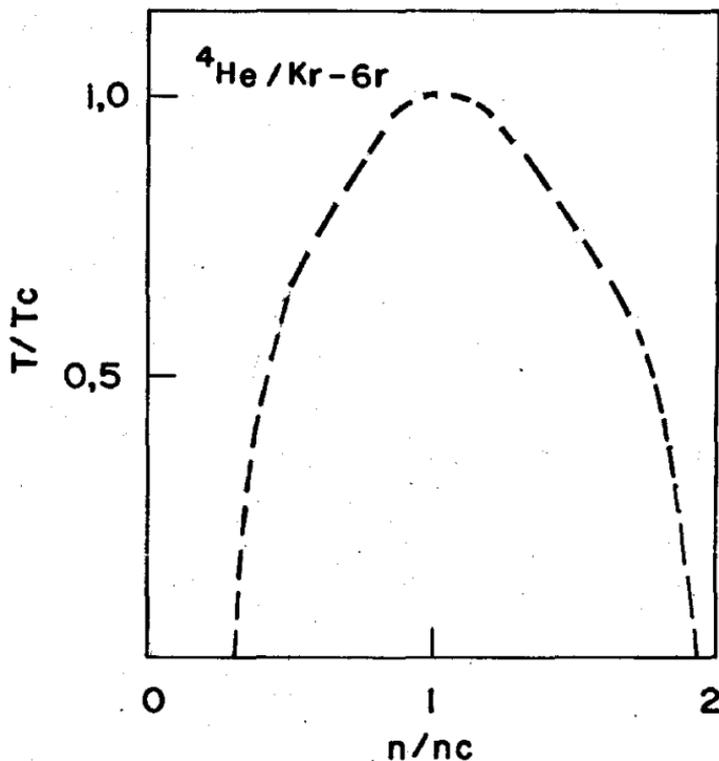


FIG. 50 O gráfico indica possibilidade de coexistência de duas fases nos filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil precoberto com uma camada de Kr.

plô, água e vapor em equilíbrio; uma gota líquida de excitons em equilíbrio com um gás de excitons.

Existem diversas substâncias que podem ser descritas por um potencial de mesma expressão matemática, variando, apenas os parâmetros característicos de cada espécie, como aquelas descritas pelo potencial de Lennard-Jones 6-12.

A lei dos estados correspondentes, obtida através da mecânica estatística clássica diz que,

- (1) se o potencial de interação entre as moléculas de uma substância depender somente da distância relativa entre os centros das moléculas com  $u(r_{ij}) = \epsilon f(r_{ij}/\sigma)$ , onde  $\epsilon$  e  $\sigma$  são os parâmetros característicos do potencial e
  - (2) se, para outra substância, o potencial de interação entre duas moléculas for da forma  $u'(r_{ij}) = \epsilon' f(r_{ij}/\sigma')$ , então a equação de estado, na forma reduzida, é a mesma para as duas substâncias,
- e,

$$p^* = p(V^*, T^*)$$

onde,

$$V^* = V/N\sigma^3$$

$$T^* = k_B T/\epsilon$$

$$p^* = p\sigma^3/\epsilon$$

Essa equação pode ser obtida utilizando os métodos da mecânica estatística clássica, se a forma do potencial  $u(r_{ij})$  for conhecida. Seja  $E$  a energia do sistema definida como,

$$E = \sum_i p_i^2/2m + \sum_{i>j} u(r_{ij})$$

Fazendo  $r^* = r/\sigma$ , a função de partição clássica pode ser obtida e é função de  $T^*$ ,  $V^*$  e de  $\Lambda^*$  (55)

$$z = (\Lambda^*)^{-3N} Q(V^*, T^*)$$

onde  $\Lambda^*$  é um parâmetro adimensional definido como,

$$\Lambda^* = h / (m\epsilon)^{1/2} \sigma$$

Então  $p^*$  é dada por,

$$p^* = (T^* / N) \frac{\partial \ln Q(V^*, T^*)}{\partial V^*}$$

A lei dos estados correspondentes tem diversas implicações. Uma delas é que o diagrama de fase, na coexistência de duas fases, deve ser uma curva universal para todas as substâncias que possuem a mesma equação de estado na forma reduzida. A Fig.51 mostra os dados experimentais de diversos gases<sup>(56)</sup>, em tres dimensões. A semelhança entre os diagramas de fase pode indicar que, embora o  $^4\text{He}$  seja adsorvido numa superfície periódica, as interações entre os átomos ainda possam ser descritas através de um potencial efetivo, com parâmetros efetivos,  $\epsilon^*$  e  $\sigma^*$ , ou simplesmente conservando os parâmetros e atribuindo aos átomos de  $^4\text{He}$  uma massa efetiva  $m^*$ . É importante observar que a massa de uma molécula não entra na equação de estado clássica.

A equação de estado obtida da mecânica estatística quântica passa a depender da massa através do parâmetro quântico  $\Lambda^*$ . Esse parâmetro foi introduzido pela primeira vez por Uhlenbeck e Beth<sup>(57)</sup>. Segundo De Boer e outros<sup>(58)</sup>  $\Lambda = h / (m\epsilon)^{1/2}$  representa o comprimento de onda de de Broglie associado ao movimento relativo de duas moléculas com energia  $\epsilon$ , e  $\Lambda^* = h / (m\epsilon)^{1/2} \sigma$ , o comprimento de onda reduzido. Esse parâmetro ao quadrado,

$$\Lambda^{*2} = h^2 / m\epsilon\sigma^2$$

é uma medida da importância dos efeitos de movimento de ponto zero nas propriedades da substância<sup>(59)</sup>.

De Boer e outros<sup>(57)</sup> obtiveram a equação de estado uti-

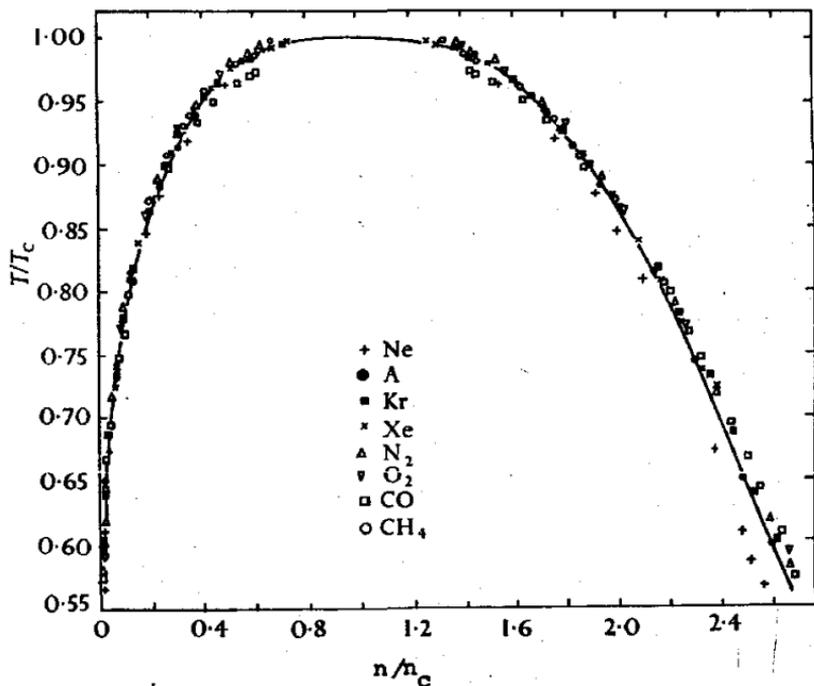


Fig.51 Diagrama de fase de diversas substância em tres dimensões. (Ref.56)

lizando a mecânica estatística quântica. Em linhas gerais, seja  $E$  a energia do sistema dada por,

$$E = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} u(r_{ij})$$

Seja  $E_n$  um autovalor de energia, então,

$$\left\{ - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} u(r_{ij}) \right\} \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_n \psi_n$$

Introduzindo,

$$u(r_{ij}) = \epsilon f(r_{ij}/\sigma) = \epsilon f(r_{ij}^*)$$

$$E_n^* = E_n / N\epsilon$$

$$r^* = r / \sigma$$

obtem-se,

$$\left\{ - (\hbar^2 / m\epsilon\sigma^2) \sum_i (\nabla_i^*)^2 / 8\pi^2 + \sum_{i>j} f(r_{ij}^*) - N E_n^* \right\} \psi_n = 0$$

onde

$$\psi_n = \psi_n(\vec{r}_1^*, \dots, \vec{r}_N^*)$$

Os autovalores  $E_n^*$  dependem de  $V^* (= V/N\sigma^3)$ , representando o contorno da superfície, e do parâmetro quântico  $\Lambda^*$ ,

$$E_n^* = E_n^*(V^*, \Lambda^*)$$

Então,

$$P^* = (T^* / N) \cdot \frac{\partial \ln Q(V^*, T^*, \Lambda^*)}{\partial V^*}$$

Para pequenos valores de  $\Lambda^*$ , a equação de estado se reduz a equação de estado clássica. Newton Bernardes<sup>(59)</sup> obteve a dependência das grandezas termodinâmicas em  $\Lambda^*$ , a partir de primeiros princípios e mostrou que elas são, a zero graus, expressas como séries em potências de  $\Lambda^*$ .

De Boer e outros<sup>(58)</sup> fizeram uma investigação da equação de estado quântica empregando o potencial de Lennard-Jones. Calcularam a variação de  $V^*$ ,  $p^*$ ,  $E_0^*$ ,  $T^*$  e de  $\theta_D^*$  (temperatura reduzida de Debye) em função do parâmetro quântico. Verificaram que o desvio, em relação ao valor clássico, cresce rapidamente para átomos leves. Por exemplo, os pontos ( $p_{CR}^*$ ,  $\Lambda^*$ ), para diversas substâncias estão numa curva bem definida. Por extrapolações, a temperatura e pressão críticas do  $^3\text{He}$  foram previstas com grande precisão. A Fig.52 mostra as temperaturas críticas de sistemas tridimensionais<sup>(58)</sup> bem como para sistemas bidimensionais, isto é, gases adsorvidos em Grafoil, em função do parâmetro quântico. O  $^3\text{He}$ , em Grafoil, aparentemente não se condensa.

Admitimos que o único efeito do substrato é a modificação da massa de um átomo de He, podendo associar, tanto ao  $^3\text{He}$  como ao  $^4\text{He}$ , massas efetivas  $m_3^*$  e  $m_4^*$ , respectivamente.

A temperatura crítica do  $^4\text{He/Kr-Gr}$  já foi estimada,

$$T_C = 2\text{K}$$

Então  $T^* = T_{CR}/\epsilon = 2/10,22 \text{ (K/K)} = 0,19$

O valor correspondente de  $\Lambda^*$  na Fig.52 é de aproximadamente,

$$\Lambda^* = 2,28$$

A massa efetiva correspondente é,

$$m_4^* = 5,92 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

ou,

$$m_4^*/m_4 = 1,48$$

Isto é, a massa efetiva do  $^4\text{He}$  aumenta de 48%. As hipóteses de considerar os parâmetros do potencial de Lennard-Jones os mesmos e a variação somente da massa de um átomo, pode ser uma simplificação muito grande.

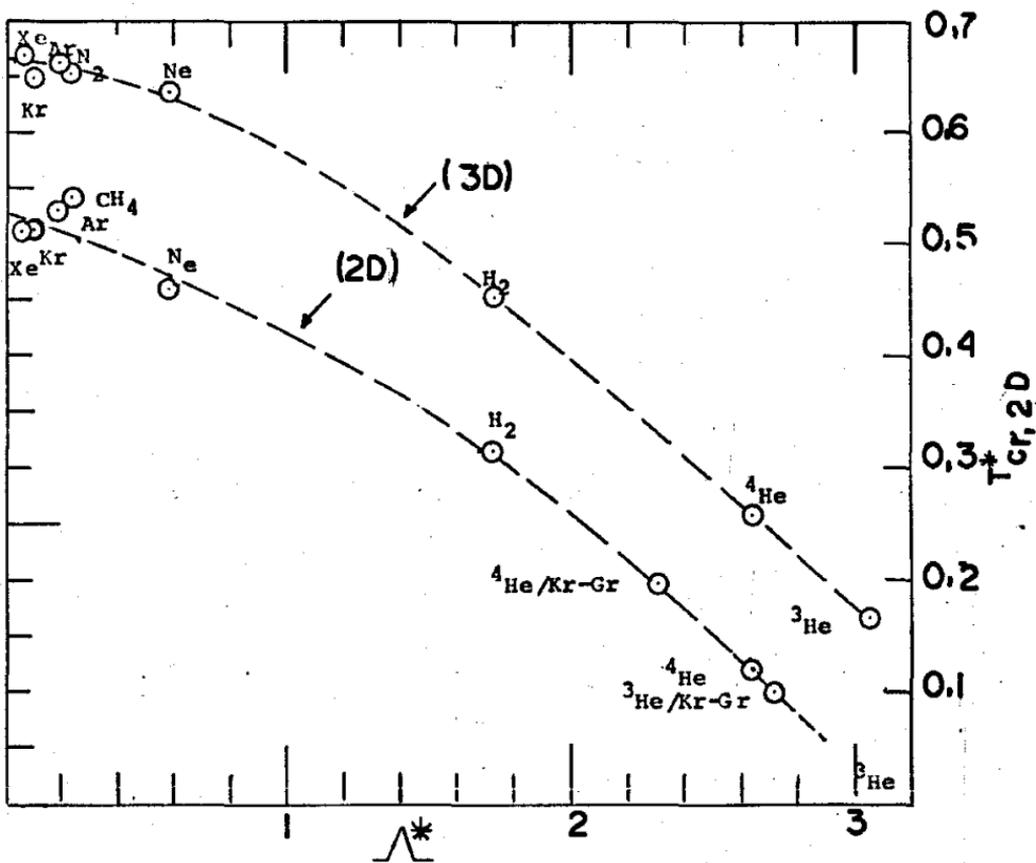


FIG.52 Temperaturas críticas reduzidas  $T^* (= T_{cr}/\epsilon)$ , em função do parâmetro quântico  $\lambda^*$ . (a) para sistemas tridimensionais (Ref.58) e (b) para sistemas bidimensionais (Ref.43). Os pontos referentes a <sup>4</sup>He/Kr-Gr e <sup>3</sup>He/Kr-Gr estão também indicados.

É difícil decidir somente por calorimetria se a fase condensada é de natureza líquida com alta mobilidade ao longo da superfície ou se os átomos de He estão localizados nos lugares de menor potencial de adsorção.

#### VI.4 Calor Específico a Densidades entre 0,0376 e 0,0471 Å<sup>-2</sup>

As curvas de densidade entre 0,0376 e 0,0471 Å<sup>-2</sup> apresentam um comportamento curioso (Fig.53). Sua dependência a baixas temperaturas ainda é  $T^{3,3}$ , e em torno de 1,8K apresentam uma curvatura e em seguida um trecho linear nas duas primeiras curvas e uma curvatura mais acentuada a uma densidade 0,0471 Å<sup>-2</sup> com um máximo a 3,7K. A curva cheia representa duas extrapolações. Na região antes do pico, extrapolamos a lei  $a(n) \cdot T^{3,3}$  para a curva de densidade mais baixa e acima do pico usamos a curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais da Fig. 46, excluindo os pontos da curva de menor densidade. As curvas (1) e (2) se referem ao <sup>4</sup>He/Gr obtidas por Bretz e outros (21), ambas à mesma densidade, 0,0475 Å<sup>-2</sup>. A curva (2) foi obtida um ano depois. Não se sabe qual é a origem desses picos e da diferença entre as duas curvas. Uma das hipóteses é que impurezas tenham ocorrido na cela nesse período de tempo.

Na Fig.54 rerepresentamos as isotermas de calor específico. As ramificações das curvas cheias por curvas interrompidas representam extrapolações do calor específico a baixas temperaturas, antes dos máximos, utilizando a lei  $a(n) \cdot T^{3,3}$ , como fizemos na Fig.53. Isto pode indicar que as curvas da Fig.53 deveriam apresentar um pico mais acentuado como a curva cheia e, como consequência, a região de coexistência de duas fases se estenderia a uma região maior. Não sabemos se isto está relacionado com imperfeições do substrato ou se o comportamento é uma evolução nor

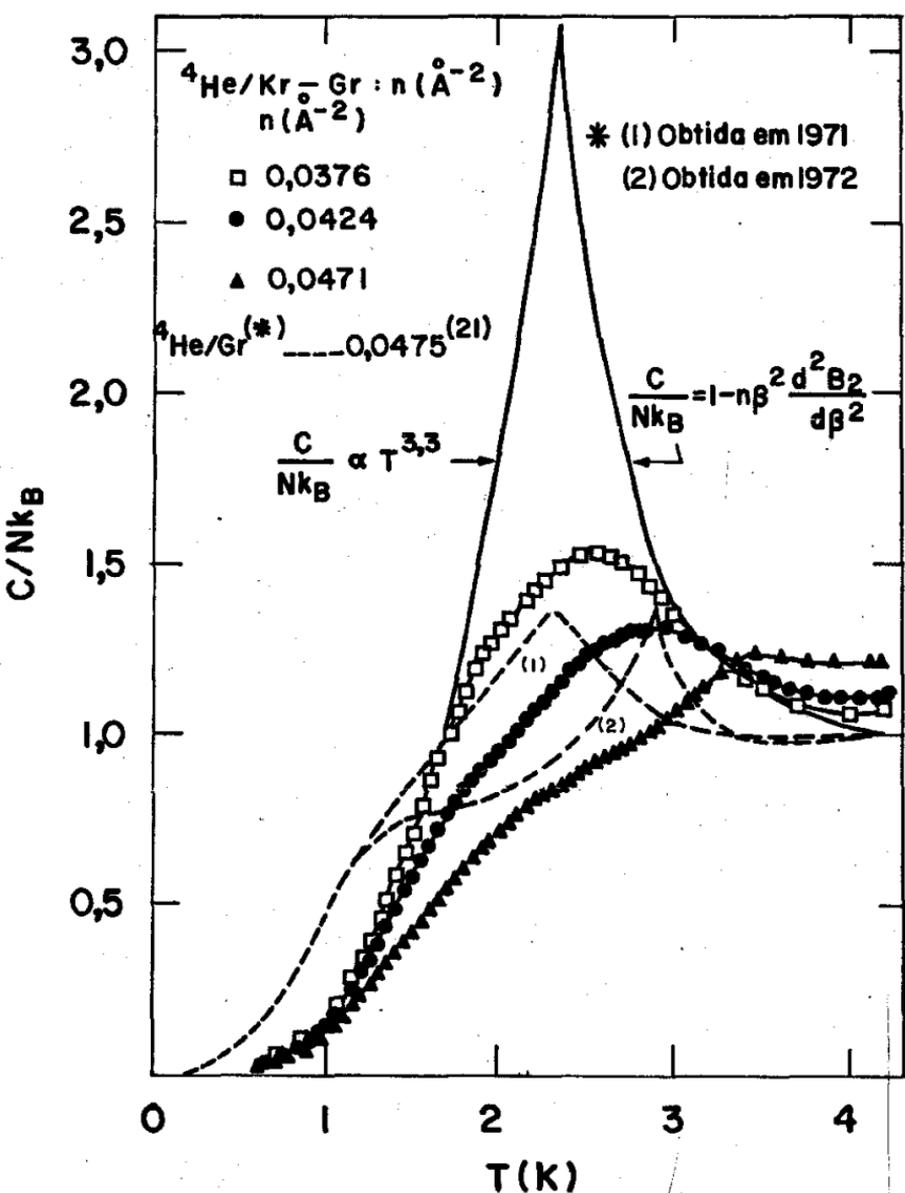


FIG. 53 A Figura indica tres curvas de calor específico de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil precoberto com uma camada de Kr. As curvas (1) e (2) são de filmes de  ${}^4\text{He}$  em Grafoil (Ref.21), a mesma densidade de  ${}^4\text{He}$  porém tomadas com intervalo de um ano. A curva cheia é a extrapolação indicada.

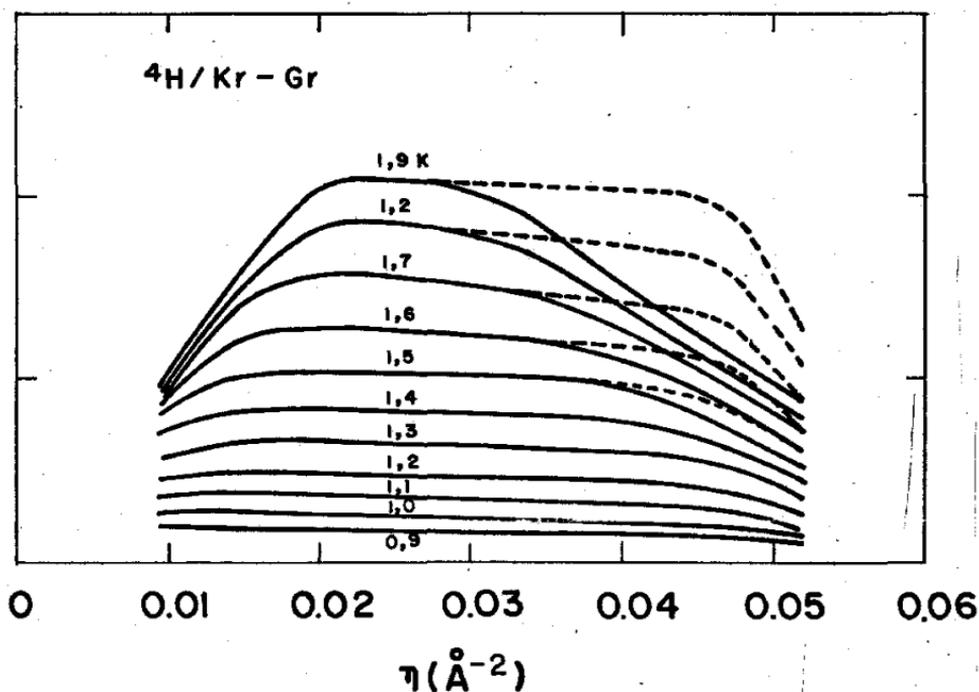


FIG.54 Isothermas da capacidade de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil precoberto com uma camada de Kr, em função da densidade. Os ramos formados por segmentos correspondem à extrapolação das curvas de calor específico a baixas temperaturas, utilizando a lei  $T^{3,3}$ .

mal do sistema afim de apresentar picos de outra natureza a altas temperaturas e densidades próximas de  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ .

#### VI.5 Calor Específico a Densidade $0,0093 \text{ \AA}^{-2}$

Os dados de calor específico de Bretz e outros<sup>(21)</sup> mostram que para densidades abaixo de  $0,01 \text{ \AA}^{-2}$  o comportamento do calor específico dos filmes de  $^4\text{He}$  é de um sólido bidimensional de Einstein. Isto indica que heterogeneidades da superfície do Grafoil são responsáveis pelo comportamento dos filmes de He a baixas densidades. O calor específico a uma densidade  $0,006 \text{ \AA}^{-2}$  de  $^4\text{He}$ , a 4K, é da ordem de 2 ( $C/Nk_B \approx 2$ ), igual ao calor específico de um oscilador clássico bidimensional.

Na Fig.55 a curva interrompida foi calculada utilizando a curva que melhor se ajusta aos dados da Fig.46. O excesso no calor específico pode estar relacionado com uma fração de átomos localizados em imperfeições do substrato de Kr. Admitindo que o calor específico dos átomos dominados por imperfeições, a 4K, seja da ordem de 2 ( $= C/N_1k_B$ ) sendo  $N_1$  o número de átomos localizados nesses defeitos, o excesso da capacidade térmica do filme de densidade  $0,0093 \text{ \AA}^{-2}$  de  $^4\text{He/Kr-Gr}$  é de (Fig.55),

$$\Delta C = 0,3(Nk_B) = 1 \cdot N_1 k_B$$

Então,

$$\Delta C/N_1 k_B = 1 = 0,3N/N_1$$

Ou,

$$N_1 = 0,3N$$

$$n_1 = 0,003 \text{ \AA}^{-2}$$

Nessas hipóteses, os efeitos de imperfeições do substrato serão importantes a densidades menores que  $0,003 \text{ \AA}^{-2}$ .

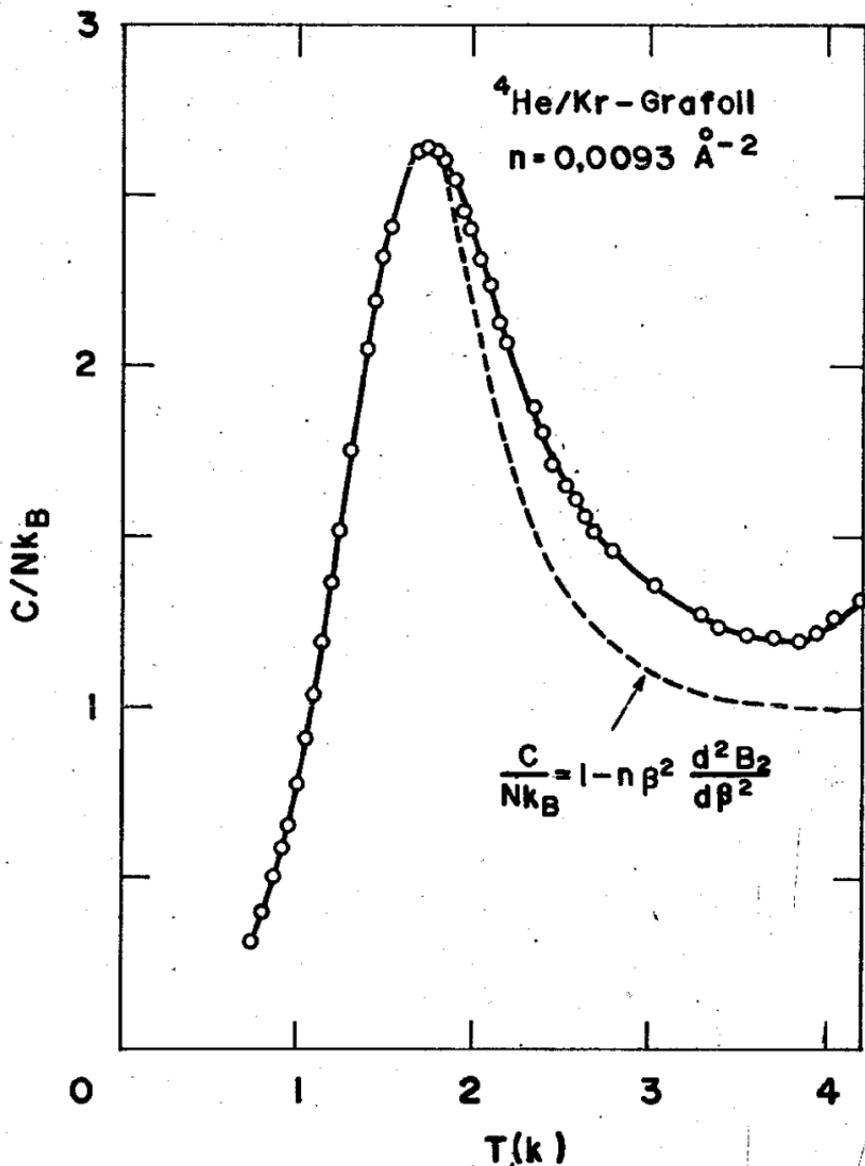


FIG. 55. Calor específico de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil precoberto com uma camada de Kr a baixa densidade de  ${}^4\text{He}$ . O ramo inferior do lado direito foi obtido da curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais da Fig. 46.

VI.6 Calor Específico a Densidades Intermediárias, Próximas de  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ .

Os picos no calor específico de  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}/\text{Gr}$ , a uma densidade  $0,064 \text{ \AA}^{-2}$  e temperatura crítica  $T_c = 3\text{K}$ , foram interpretados como uma transição ordem-desordem de uma fase epitaxial em que  $1/3$  dos hexágonos dos planos basais do Grafoil está ocupado por átomos de He. Campbell e Schick<sup>(29)</sup> fizeram um modelo em que consideraram interações infinitas entre dois átomos no mesmo lugar para adsorção, repulsiva entre vizinhos de primeira ordem, atrativa entre vizinhos de segunda ordem e zero entre os vizinhos de terceira ordem em diante. O sistema foi colocado em correspondência com um modelo de Ising em duas dimensões, na presença de um campo externo. A correspondência entre um gás de rede e um sistema magnético de Ising foi feita por Lee e Yang<sup>(60)</sup>. Em linhas gerais, a correspondência matemática entre os dois sistemas é feita da seguinte maneira. No sistema magnético, a cada átomo ou molécula na rede está associada uma das duas coordenadas de "spin" ( $-1/2$ ;  $+1/2$ ) e a magnetização média  $\bar{M}$ . No gás de rede, a cada lugar para adsorção são associados dois números (0; 1). Zero se está vazio e 1 se está ocupado por um átomo. A densidade atômica  $\underline{n}$  corresponde à magnetização. Lee e Yang<sup>(60)</sup> escreveram o hamiltoniano numa forma equivalente de tal modo que as soluções de um sistema de Ising possam ser aplicadas, desde que identificadas as variáveis, ao gás de rede. A primeira solução exata para um sistema de Ising foi apresentada em 1944 por Onsager<sup>(61)</sup> para uma rede quadrada. Sua solução prevê uma transição de segunda ordem com uma singularidade logarítmica no calor específico, na temperatura crítica,

$$C/N_s k_B = -A \ln t + B$$

onde  $\underline{A}$  e  $\underline{B}$  são constantes positivas,  $t = |(1 - T/T_c)|$  e  $N_s$

é o número de lugares para adsorção. A expressão acima mostra que o calor específico deve ser simétrico em torno da temperatura crítica  $T_c$ . A constante  $A$  deve estar entre 0,47 e 0,50.

Em 1945, Wannier<sup>(62)</sup> apresentou a solução exata para uma rede hexagonal e o resultado é,

$$C/N_s k_B = -A \ln t + B,$$

com  $A = 0,4781$ .

Em 1977, Domany e outros<sup>(46)</sup> previram que os filmes de He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr deveriam apresentar as propriedades de um sistema de Ising, de acordo com a solução exata de Wannier, isto é, o calor específico deveria apresentar uma singularidade logarítmica quando a densidade fosse igual a metade dos lugares de adsorção. O hamiltoniano proposto é da forma,

$$\hat{H} - \mu N = (1/2) \sum_{ij} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j) - \mu \sum_i \rho(\vec{r}_i)$$

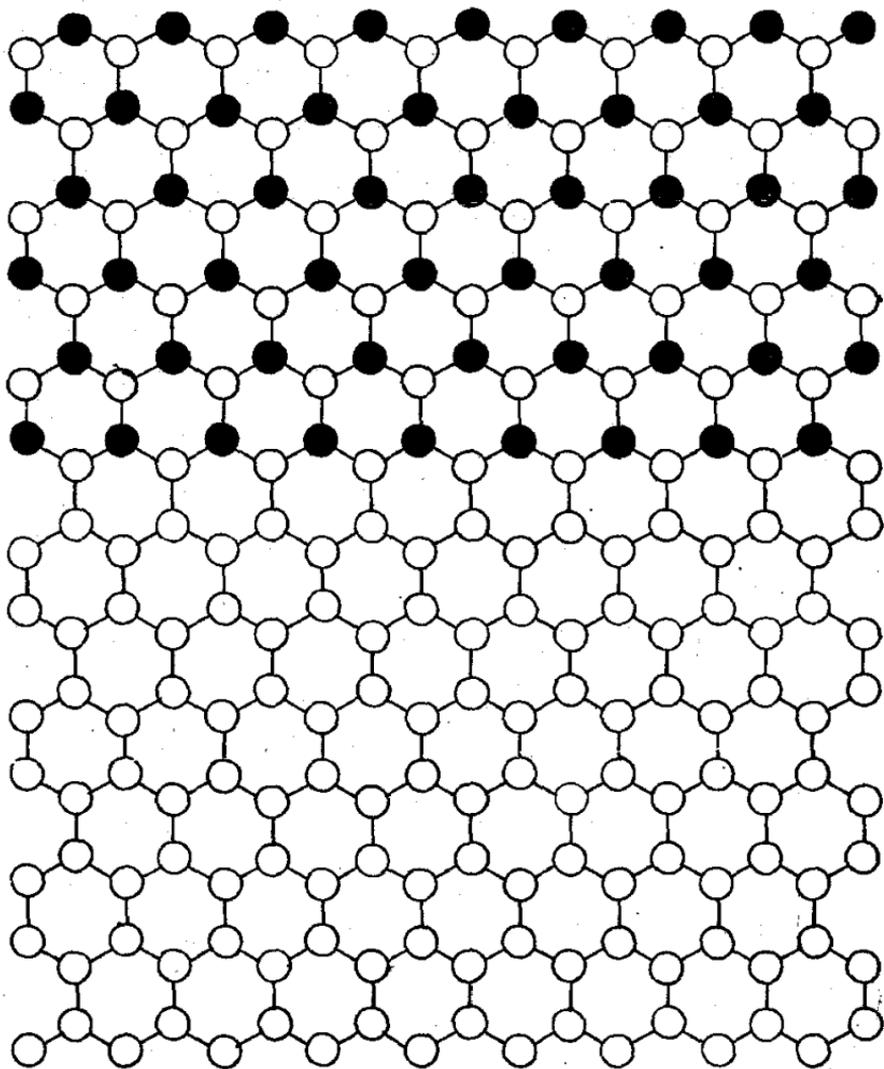
onde  $\rho(\vec{r})$  assume o valor 0 ou 1 e é o número de ocupação do lugar de adsorção na posição  $\vec{r}_i$ . O estado desordenado é caracterizado por,

$$\langle \rho(\vec{r}_i) \rangle = n$$

onde  $n$  é a densidade.

Usando a teoria de Landau e Lifshitz<sup>(63)</sup>, eles concluíram que a transição deve ser de Ising, portanto, de segunda ordem com uma singularidade no calor específico na temperatura crítica com densidade  $n$  igual a metade dos lugares para adsorção  $N_s$ ,  $(1 \times 1) (1/2)$ .

Na Figura 56 esquematizamos uma rede hexagonal criada quando se coloca uma camada sólida de gás nobre sobre Grafoil. As circunferências são lugares de adsorção (mínimo potencial), não ocupados, e os círculos, átomos de He localizados com densidade



**FIG. 56** Diagrama da rede de adsorção de He no Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr. As circunferências representam os lugares de potencial mínimo e os círculos átomos de He nesses lugares com densidade igual à metade dos lugares de adsorção.

igual à metade dos lugares de adsorção, ou, igual ao número de células unitárias da rede de Kr.

Os dados experimentais de  $^4\text{He}/\text{Kr-Gr}$  mostram (Figs.17 e 18), que a transição não é do tipo prevista. Não existe a singularidade logarítmica em torno da temperatura crítica e a densidade crítica  $n_c$  é 20% menor do que aquela prevista. A densidade de Kr é  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$  e a densidade de lugares para adsorção  $0,1506 \text{ \AA}^{-2}$ . A densidade crítica observada é de  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ .

Na Fig.57 mostramos  $C/Nk_B$  versus  $- \ln T$ , para valores de  $T$  menores do que  $T_c$  ( $=4,3\text{K}$ ). Não muito próximo da temperatura crítica a curva é linear com inclinação  $A = 0,3$ . Próximo da temperatura crítica a comparação não faz sentido pois não existe a singularidade no calor específico. A dependência da temperatura crítica e do máximo no calor específico na densidade tem a característica daquela apresentada em filmes de  $^4\text{He}/\text{Gr}$  (21). Na Fig.58-a mostramos a dependência da temperatura crítica na densidade e na Fig 58-b do máximo no calor específico  $C_m/Nk_B$  também em função da densidade.

A Fig. 59 mostra que, na densidade  $0,0610 \text{ \AA}^{-2}$ , pouco acima da densidade crítica, o calor específico, a baixas temperaturas, depende de  $T$  exponencialmente,

$$C/Nk_B = \alpha \exp(\beta T)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes positivas.

Não podemos afirmar que existe uma discordância entre a teoria e a experiência. Pode ser que os fenômenos observados sejam outros não relacionados com uma transição ordem-desordem com uma singularidade logarítmica no calor específico a uma densidade crítica igual à metade dos lugares disponíveis.

Admitamos que a transição deveria ser aquela prevista

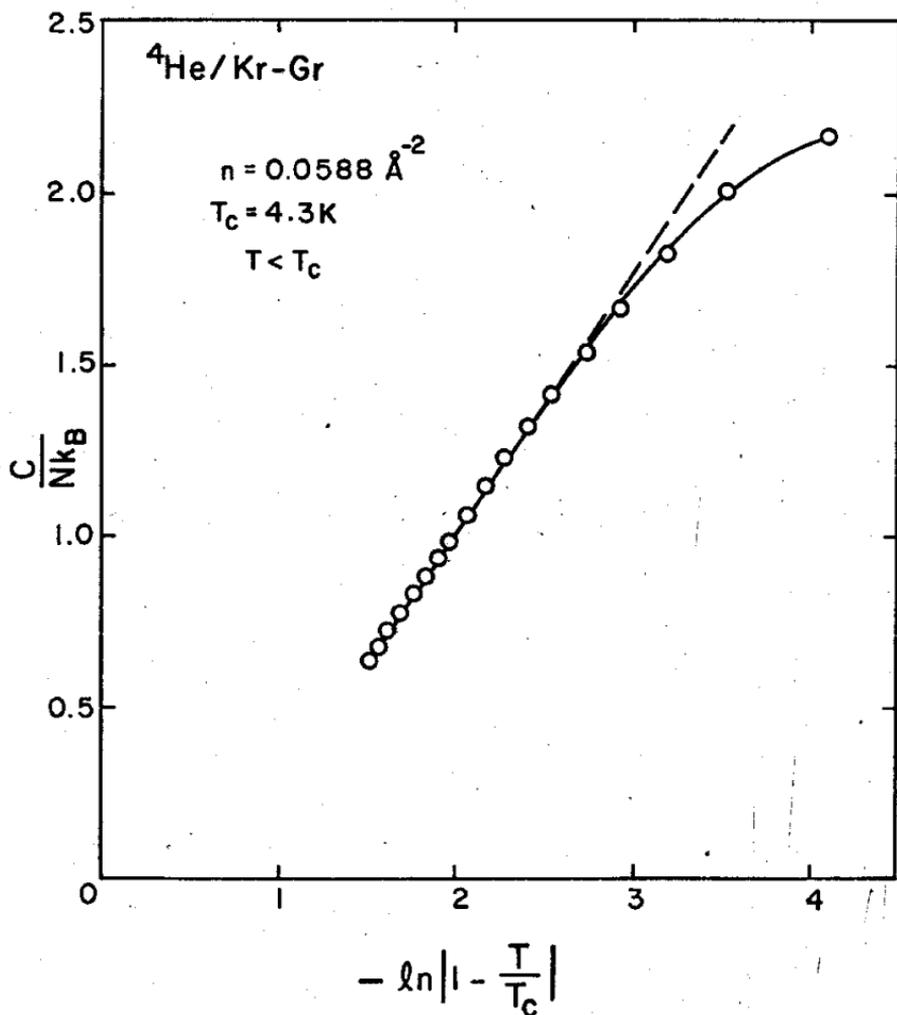


FIG.57 Calor específico de  ${}^4\text{He/Kr-Gr}$  em função de  $-\ln\left|1 - \frac{T}{T_c}\right|$ , onde  $T_c$  é a temperatura crítica.

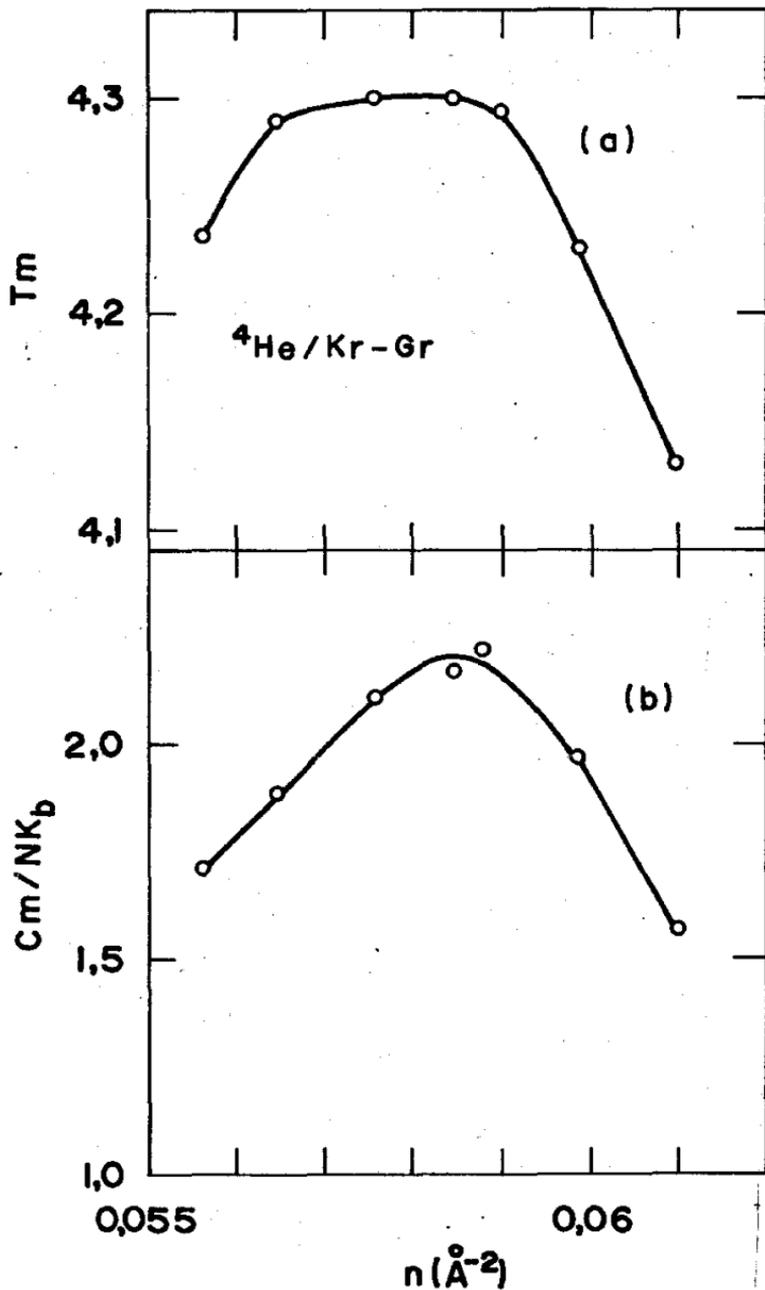


FIG. 58 (a) Variação da temperatura crítica em função da densidade; (b) variação do máximo no calor específico em função da densidade.

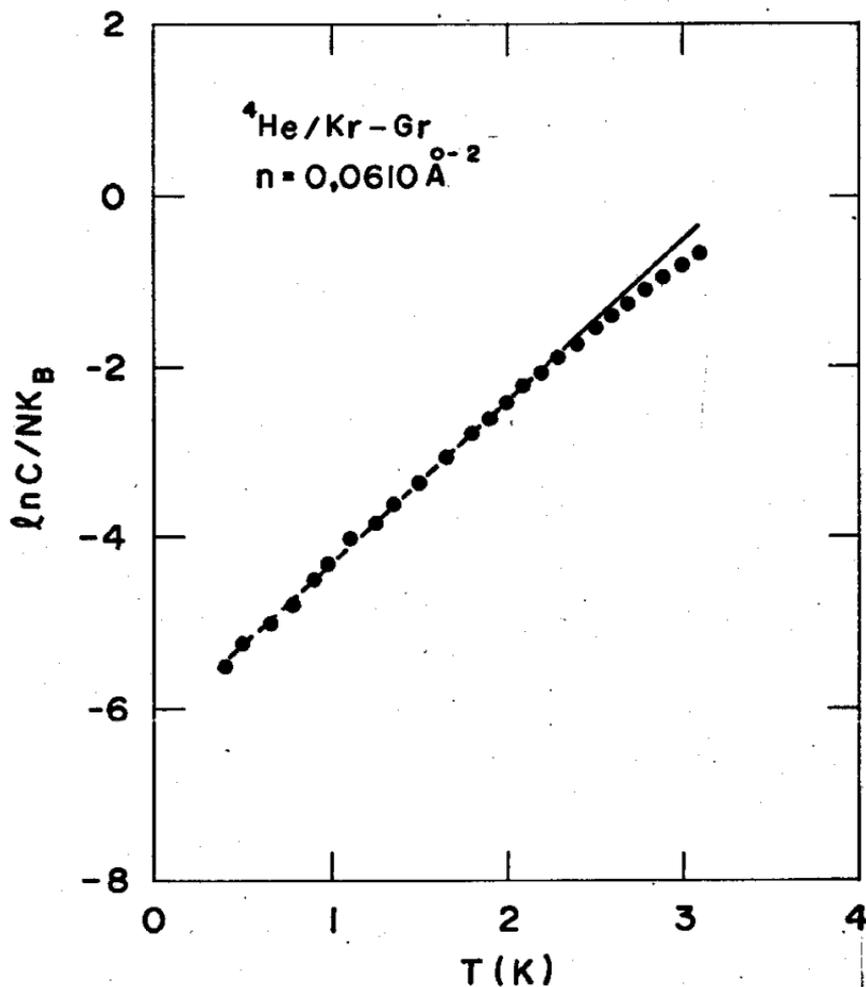


FIG. 59 Calor específico de  ${}^4\text{He/Kr-Gr}$  a uma densidade superficial  $0,061 \text{ \AA}^{-2}$ . O comportamento a baixas temperatura é exponencial.

$(C/Nk_B = \alpha \exp(\beta T))$ , onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes positivas.

teoricamente. Então quais são as possíveis causas

- (a) da não apresentação da singularidade no calor específico? e
- (b) da diferença entre a densidade crítica observada e aquela prevista?

Acreditamos que uma resposta definitiva só poderá ser dada através de um experimento de difração de neutrons.

Diversos fatores poderiam contribuir para que a transição não fosse aquela esperada, com uma singularidade no calor específico. Pode ser que a monocamada de Kr não seja uniforme, mas composta de regiões de diversos parâmetros de rede variando entre 3,99 e 4,26 Å. O primeiro valor corresponde a distância entre os átomos de Kr no estado sólido tridimensional a zero graus, que coincide com a distância mínima entre dois átomos de Kr na monocamada comprimida em um monocristal de grafite<sup>(33)</sup>. O segundo valor corresponde a distância entre dois átomos de Kr na fase epitaxial em Grafoil. Em cada região a temperatura crítica de transição seria diferente acarretando não só o alargamento dos picos como a redução na altura. Se a rede possui imperfeições limitando o tamanho das regiões cristalinas, a transição não apresenta a singularidade logarítmica de acordo com cálculos de Ferdinandi e Fisher<sup>(64)</sup>. Eles consideraram uma rede quadrada de dimensões  $(m,n)$ . Desprezando os efeitos de bordas, impondo condições de contorno periódicas, eles obtiveram a contribuição devida somente ao tamanho finito dos monocristais na altura dos picos. A Fig.60 mostra os resultados de seus cálculos para diversos valores de  $(m,n)$ . Para uma dimensão de  $(64,64)$  a altura dos picos é da ordem de 2,2, da mesma ordem que o máximo observado nesse experimento (Figs.17 e 18). Se os cristais tiverem essas dimensões, da ordem de 250 Å, isto poderia afetar drasticamente a altura dos picos.

Além do tamanho finito das regiões monocristalinas, nu-

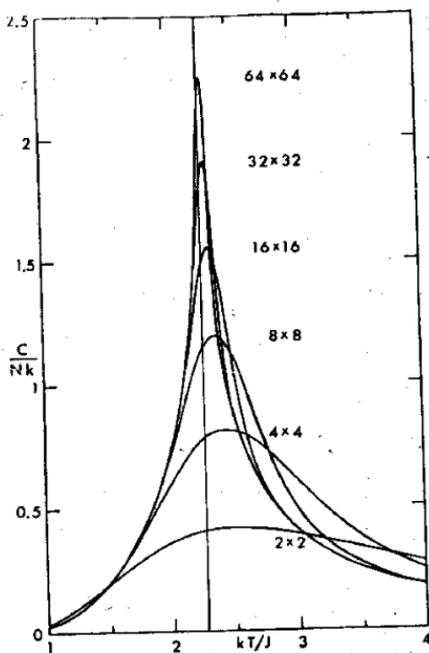


FIG. 60 Cálculos de Ferdinand e Fisher da dependência do máximo no calor específico em função do tamanho dos monocristais.

ma superfície real os efeitos de bordas, impurezas, defeitos pontuais aleatórios, dislocações, deformações, etc., podem influenciar nos resultados das grandezas termodinâmicas associadas a esse sistema, e, em especial, no calor específico. Essas influências foram estudadas separadamente numa série de artigos por Fisher e outros<sup>(65)</sup>.

Bretz<sup>(66)</sup> obteve dados de calor específico de He adsorvido em UCAR<sup>†</sup>. O UCAR apresenta monocristais de dimensões dez vezes maiores do que as do Grafoil e a orientação dos planos basais é também de uma ordem de grandeza superior.

† O UCAR é uma marca comercial de grafite esfoliado produzido por Union Carbide Corp.

Os dados indicam que o UCAR é mais uniforme do que o Grafoil. A altura máxima do pico no calor específico, na densidade crítica é o dobro em relação ao He/Gr.

Para a diferença de densidade admitamos que (1) a mono camada de Kr, após a fase epitaxial é comprimida linearmente com a pressão até o início da condensação da segunda camada e (2) se há Kr na segunda camada, formando aglomerados, a adsorção de He se dá preferencialmente na primeira camada.

Das isotermas de pressão de vapor de Kr adsorvido em Grafite esfoliado de Thomy e Duval<sup>(20)</sup> podemos estimar a pressão no início da compressão, após a fase epitaxial, e a pressão no início da formação da segunda camada pode ser obtida da isoterma de Kr em Grafoil da Fig.10.

A pressão de Kr introduzido na cela a 77K no final da adsorção foi de 0,41 mmHg ou menor porque não foi feita correção termomolecular. Com a hipótese (1) e das isotermas de Thomy e Duval<sup>(20)</sup> e da isoterma de Kr em Grafoil (Fig.10), a distância estimada entre dois átomos de Kr na primeira camada sólida é de 4,17 Å. A área de uma cela unitária correspondente é de 15,06 Å<sup>2</sup>. Como a área da cela é de 265 m<sup>2</sup>, a quantidade de Kr na primeira camada, correspondente ao parâmetro de rede 4,17 Å, é de,

$$(Nk_B)_{Kr,1a.} = 24,22 \text{ mJ/K}$$

$$N_{Kr,1a.} = 1,75 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

$$n_{Kr,1a.} = 0,0664 \text{ Å}^{-2}$$

A quantidade de Kr introduzida na cela corresponde a,

$$n_{Kr} = 0,0753 \text{ Å}^{-2}$$

$$Nk_B = 27,46 \text{ mJ/K}$$

$$N_{Kr} = 1,99 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

A diferença, que por hipótese, estaria na segunda camada, corresponde a,

$$(Nk_B)_{Kr,2a.} = 3,25 \text{ mJ/K}$$

$$N_{Kr,2a.} = 0,24 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

A quantidade de Kr na primeira camada, disponível à adsorção, seria,

$$(Nk_B)_{1a.} = 20,97 \text{ mJ/K}$$

$$N_{Kr,1a.} = 1,52 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

A área da primeira camada livre para adsorção de He seria de  $230 \text{ m}^2$ , ou 86,6% da área total, e a área coberta pela segunda camada de Kr seria de  $35 \text{ m}^2$ , ou 13,4%. A densidade de  ${}^4\text{He}$  em que ocorreu o máximo no calor específico está em torno de  $0,0575 \text{ \AA}^{-2}$  (Fig.58-b), o que corresponde a,

$$Nk_B = 20,97 \text{ mJ/K}$$

$$N = 1,52 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

$$n = 0,0663 \text{ \AA}^{-2}, \text{ na área de } 230 \text{ m}^2.$$

Nessas hipóteses a densidade crítica do  ${}^4\text{He}$  renormalizada é igual a densidade do Kr, considerando o parâmetro de rede  $4,17 \text{ \AA}$ .

Por outro lado, se a monocamada de Kr tiver realmente a densidade esperada,  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ , uma outra possibilidade é que o modelo de Ising não é adequado, ou é muito simplificado para descrever corretamente o sistema.

Como veremos, há a possibilidade de que a rede de adsorção não seja hexagonal, mas efetivamente triangular. Então o número efetivo de lugares para adsorção pode ser igual ao número de celas unitárias da rede de Kr. Isto implicaria num sistema drasticamente diferente, e as considerações sobre uma transição do tipo Ising poderá não ter mais sentido, como originalmente proposta.

Na Fig.61-a esquematizamos uma possível simetria para o sistema. Admitamos que dois lugares de mínimo potencial (dois lugares para adsorção) se comportam efetivamente como um lugar. A rede seria, então, triangular com uma base de lugares para adsorção. A distância entre dois lugares para adsorção na base é de  $2,3 \text{ \AA}$ , menor do que o diâmetro clássico de um átomo de He,  $2,87 \text{ \AA}$ . Portanto, a probabilidade de os dois lugares serem ocupados simultaneamente por átomos de He é pequena. Se o tunelamento entre os dois lugares for grande, a simetria pode ser possível.

Existe uma outra configuração possível com densidade  $1/3$  dos lugares ocupados (Fig.61-b). Nessa configuração a densidade deve ser  $0,0502 \text{ \AA}^{-2}$ . A densidade crítica observada é  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ , ou 17% maior.

#### VI.7 Calor Específico de $^4\text{He/Kr-Gr}$ a Altas Densidades

$$(n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2})$$

Vimos, anteriormente, através de isotermas de pressão de vapor, que uma monocamada de  $^4\text{He}$  está em torno de  $0,075 \text{ \AA}^{-2}$ .

As curvas de calor específico de densidades  $0,0753$  e  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$  estão bem separadas a  $2\text{K}$  (Figs. 20 e 21). Isto pode estar relacionado com as diferentes inclinações das isotermas de pressão de vapor (Fig.26). O calor de adsorção, a altas temperaturas, é menor para a curva de densidade  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$  o que corresponde a uma maior dessorção em relação à densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ .

Observamos também que o calor específico a baixas temperaturas e à densidade  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$  é linear em  $T^2$ . Admitindo essa camada como um sólido bidimensional isotrópico de Debye, o calor específico pode ser obtido em analogia com sistemas tridimensionais (45), (eq.(V.1)).

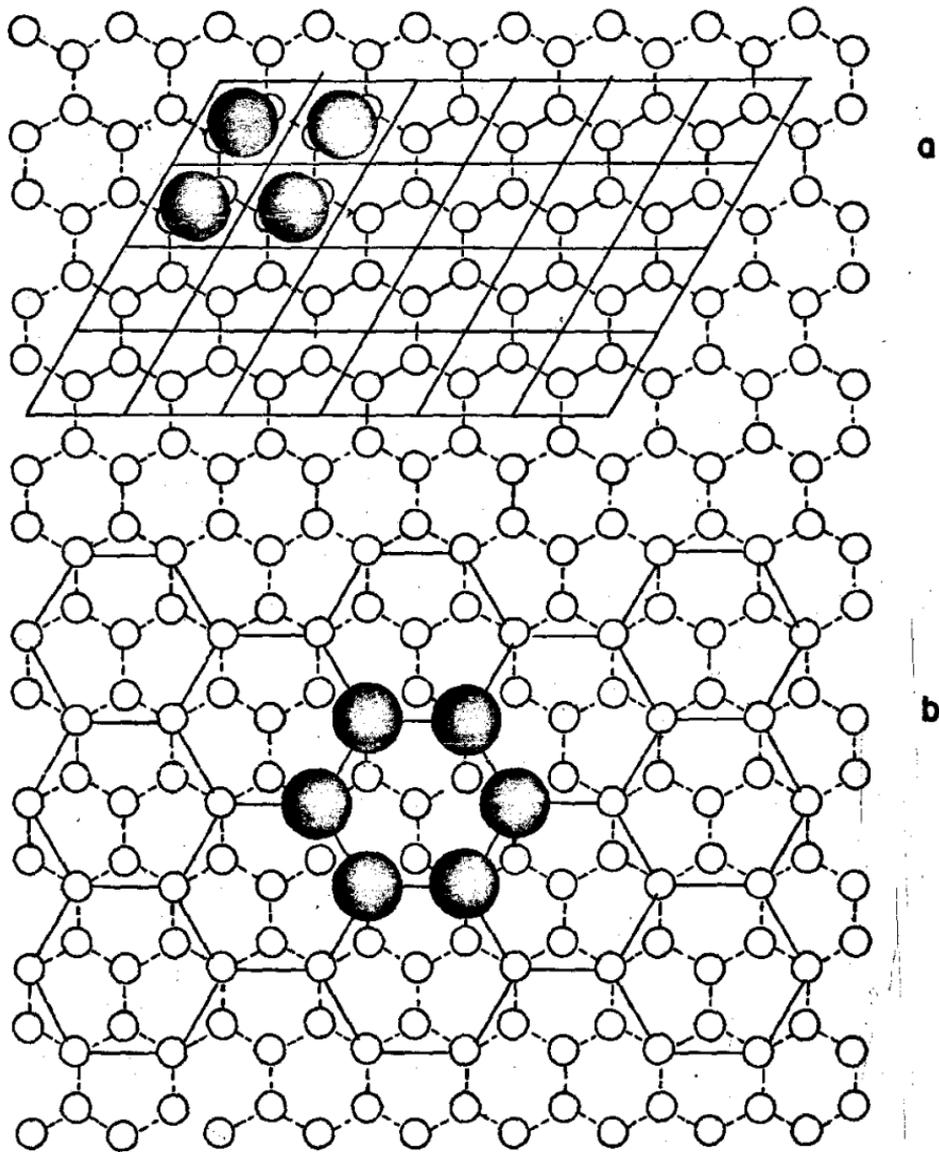


FIG.61 Possíveis configurações dos átomos de hélio na fase ordenada. (a) uma rede triangular com uma base de 4 lugares para adsorção. A densidade de He seria igual à densidade de células unitárias da rede de Kr. (b) uma configuração em que os átomos de He ocupam 1/3 dos lugares disponíveis formando uma rede hexagonal.

$$C/Nk_B = 28,8(T/\theta_{2D})^2$$

Do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais (Fig.21) e da expressão acima obtivemos a temperatura de Debye,

$$\theta_{2D, {}^4\text{He}} = (17 \pm 2) \text{ K}$$

A temperatura de fusão está em torno de 1,6K. Comparando com os dados de Bretz e outros<sup>(21)</sup> vemos que há uma consistência nos valores da densidade, temperatura de fusão e temperatura de Debye. No diagrama de fase da Fig.34 está indicado o ponto de densidade  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$ . Isto pode indicar que no sólido o substrato não altera significativamente as propriedades termodinâmicas do filme, sendo as interações He-He dominantes.

Na densidade  $0,0700 \text{ \AA}^{-2}$ , o calor específico apresenta um pequeno pico a 1,2K. Não temos qualquer interpretação para esse pico. Hering e outros<sup>(51)</sup> observaram tanto em  ${}^3\text{He}$  como em  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil, picos a densidades em torno de  $0,075 \text{ \AA}^{-2}$  a 1K (Figs. 30 e 38). A origem desses picos não foi explicada até o presente. Pode ser que o pico observado esteja relacionado com o mesmo fenômeno.

Na densidade de  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$  não obtivemos dados a baixas temperaturas, mas pelo comportamento da curva, comparada com a densidade  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$ , abaixo de 1,6K, há indicação de que ocorre a fase sólida a baixas temperaturas, fundindo a 1,1K.

A diferença do calor específico das curvas de densidades  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$  e  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ , acima das temperaturas de fusão é grande comparada com os valores absolutos (Figs.20 e 21). O filme de densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$  possivelmente funde transformando numa fase fluida ainda na primeira camada, a baixas temperaturas. No de densidade  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$ , a medida que funde, átomos podem ser promovidos para a segunda camada e a altas temperaturas para a fase de vapor.

Se os dois filmes são sólidos a baixas temperaturas há uma compressão além da densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$  da ordem de 6%.

Nas densidades  $0,0840$  e  $0,0900 \text{ \AA}^{-2}$  o calor específico é relativamente grande em relação as demais. Isto indica que mesmo a baixas temperaturas uma fração de átomos de  $^4\text{He}$  está na segunda camada. Admitindo que acima de  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$  não há mais compressão da monocamada sólida e que o excesso está na segunda camada, podemos subtrair as capacidades térmicas dos filmes de densidades  $0,0840$  e  $0,0900 \text{ \AA}^{-2}$  da capacidade térmica do filme de densidade  $0,0800 \text{ \AA}^{-2}$  e dividir pelas respectivas diferenças de  $Nk_B$ . Para a curva de densidade  $0,0840 \text{ \AA}^{-2}$  o excesso é de,

$$\Delta Nk_B = 1,46 \text{ mJ/K}$$

$$n_{2a.} = 0,004 \text{ \AA}^{-2}$$

e para a curva de densidade  $0,0900 \text{ \AA}^{-2}$ ,

$$\Delta Nk_B = 3,65 \text{ mJ/K}$$

$$n_{2a.} = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$$

As duas curvas assim obtidas estão na Fig. 62. Para efeito de comparação, na mesma figura, está uma curva de calor específico de  $^4\text{He}/^4\text{He-Gr}$  de Bretz e Polanco<sup>(37)</sup>. A uma densidade  $0,024 \text{ \AA}^{-2}$  a redução da temperatura de condensação da segunda camada de  $^4\text{He}$  em relação a condensação da primeira em Grafoil<sup>(21)</sup> é de 33%, isto é,

$$(1,12 \text{ K} - 0,75 \text{ K}) / 1,12 \text{ K} = 0,33$$

A redução da temperatura de condensação da segunda camada de  $^4\text{He}$  a uma densidade  $0,01 \text{ \AA}^{-2}$  em relação a condensação da primeira sobre Kr-Gr, é de 36%, isto é,

$$(1,82 \text{ K} - 1,16 \text{ K}) / 1,82 \text{ K} = 0,36$$

A variação relativa é essencialmente a mesma nos dois sistemas.

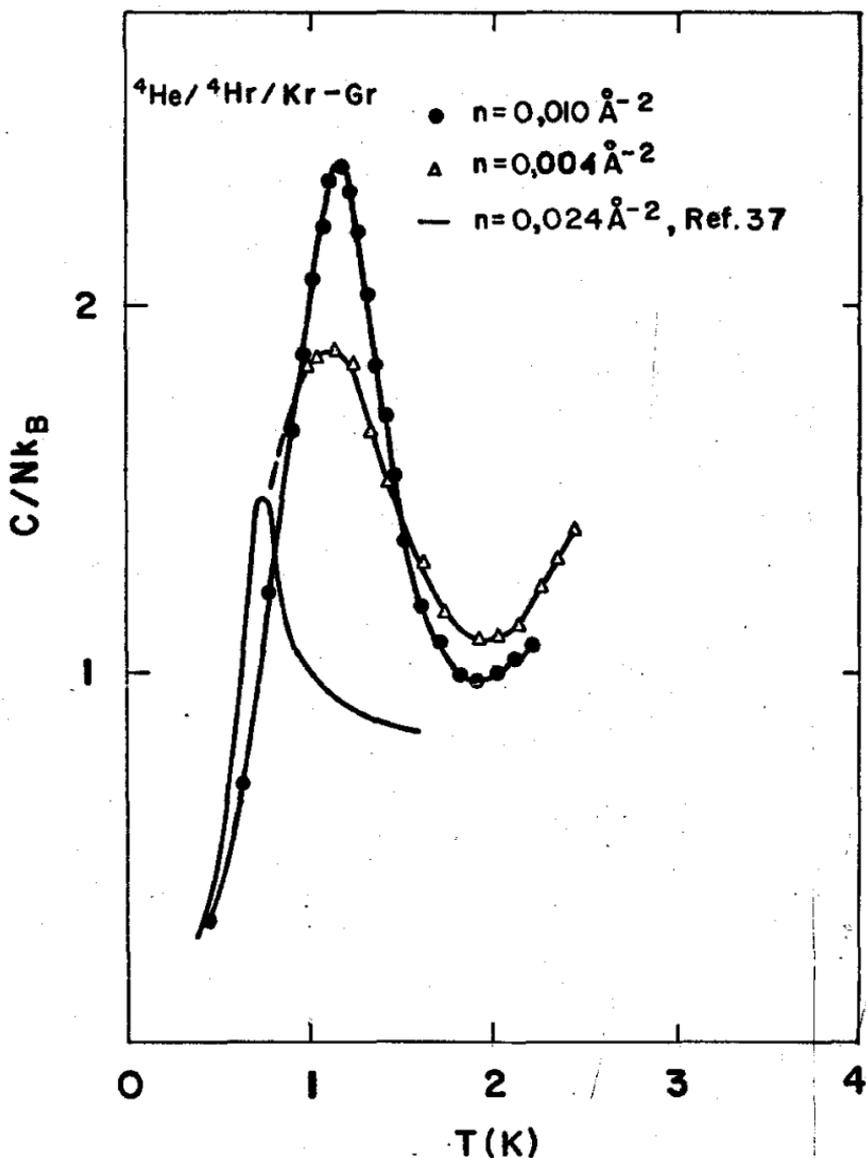


FIG.62 Calor específico da segunda camada de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de criptônio. Para comparação a figura mostra dados de calor específico de  ${}^4\text{He}$  na segunda camada, em Grafoil.

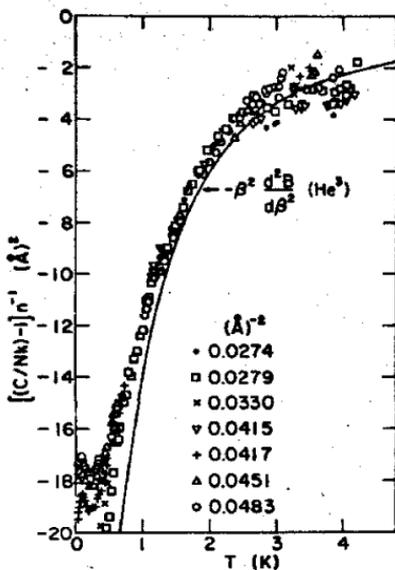
## VI.8 Calor Específico de ${}^3\text{He}/\text{Kr-Gr}$ a Baixas Densidades

$$(n_{\text{Kr}} = 0,0753 \text{ \AA}^{-2})$$

Os dados de calor específico de  ${}^3\text{He}/\text{Gr}$  de Bretz e outros<sup>(21)</sup> mostram que o calor específico cresce linearmente com a temperatura até 0,1K, aí formando um pequeno pico arredondado, e, em seguida decrescendo até 0,2K. Acima de 0,2K os filmes são semelhantes a um gás quântico imperfeito bidimensional de Fermi, (Fig.36) Até 0,5K os filmes foram descritos pelo modelo de Siddon e Schick<sup>(28)</sup> como um gás imperfeito bidimensional levando em conta o coeficiente virial de segunda ordem (Fig.63).

Milford e Novaco<sup>(49)</sup> e Novaco e Milford<sup>(52)</sup> fizeram um estudo teórico de filmes de  ${}^3\text{He}$  e  ${}^4\text{He}$  numa superfície de Ar e Xe sobre Grafoil. Considerando somente interações entre os átomos de He e o substrato, admitindo-as representadas pelo potencial de Lennard-Jones 6-12, calcularam a estrutura de bandas, a densidade de estados e o calor específico. Seus cálculos mostram que tanto o  ${}^3\text{He}$  como o  ${}^4\text{He}$  deve apresentar um pico arredondado no calor específico a 0,75K e a altas temperaturas deve independe da densidade. Cray e Vilches<sup>(39)</sup> mediram o calor específico de He/Ar-Gr. Para o  ${}^3\text{He}$  a densidade de  $0,0233 \text{ \AA}^{-2}$  o calor específico apresenta um pico na temperatura prevista 0,75K. Na outra densidade,  $0,0374 \text{ \AA}^{-2}$ , o calor específico se aproxima daquele medido em  ${}^3\text{He}/\text{Gr}$ . No  ${}^4\text{He}$  os picos ocorrem acima de 2K. Para ambos os isótopos o calor específico, a altas temperaturas é dependente da densidade. Cray e Vilches não concluíram qual é a origem do pico. Se é realmente efeito de estrutura de bandas ou um fenômeno de condensação análogo ao que ocorre em  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$ .

FIG. 6B Os dados de calor específico de filmes de  $^3\text{He}$  adsorvidos em Grafoil de Bretz e outros (Ref.21) são comparados com os cálculos do coeficiente virial de segunda ordem. (Ref.28)



Na Fig.64 comparamos o calor específico dos dois isótopos de He adsorvido numa camada de criptônio de densidade  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$  em Grafoil. A densidade dos filmes é a mesma,  $0,0140 \text{ \AA}^{-2}$ . Embora a altura dos picos e as temperaturas de condensações sejam diferentes, há uma certa semelhança entre as duas curvas. A 4,2K ambas tendem a um valor próximo de 1.

Se o fenômeno é essencialmente o mesmo nos filmes dos dois isótopos a diferença nas temperaturas de condensações é uma consequência da diferença entre as massas efetivas e dos parâmetros efetivos do potencial de Lennard-Jones 6-12.

Aplicando a lei dos estados correspondentes De Boer e outros (58) previram a pressão e temperatura críticas do  $^3\text{He}$  não levando em conta a estatística. Segundo Bretz e Polanco (37) a lei dos estados correspondentes, em duas dimensões só é aplicada a elementos regidos pela mesma estatística.

Admitamos que a diferença em estatística não seja levada em consideração. O parâmetro quântico efetivo pode ser obtido pela extrapolação da curva da Fig.52. A temperatura crítica do  $^3\text{He}/\text{Kr-Gr}$  é de 1K. Considerando a constante de acoplamento do potencial de Lennard-Jones 6-12 a mesma ( $\epsilon = 10,22\text{K}$ ), temos,

$$T_c^* = 0,1$$

o que corresponde, por extrapolação (Fig.52) a um parâmetro quântico,

$$\lambda^* = 2,72$$

A massa efetiva correspondente é de,

$$m_3^*/m_3 = 1,26$$

Comparada com a massa efetiva do  $^4\text{He}$ , estimada no item (VI.3)

$$m_4^*/m_3^* = 1,4.$$

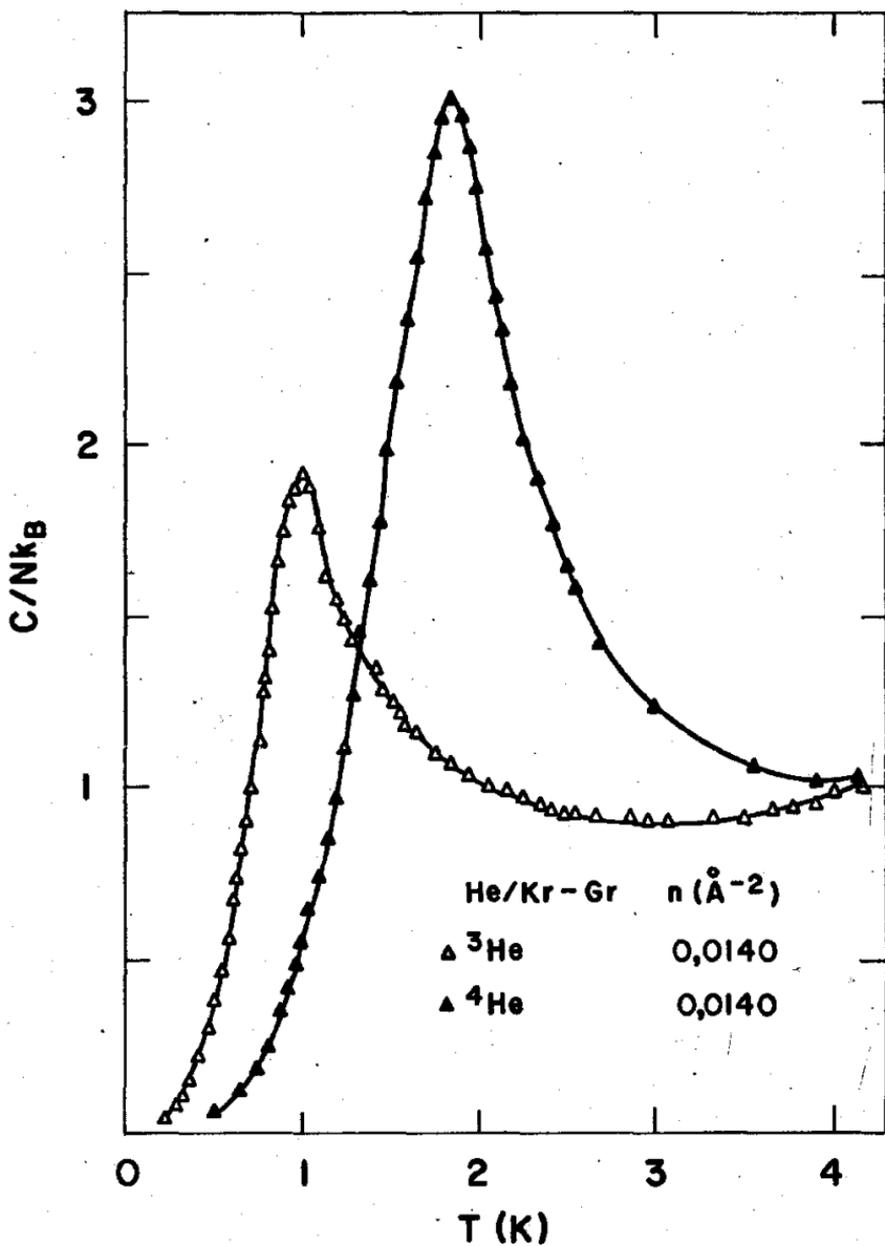


FIG 64 Compara o calor específico de  $^3\text{He}$  e de  $^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil previamente coberto com uma camada de criptônio.

Na Fig.65 mostramos os pontos experimentais calculados utilizando a expressão do lado esquerdo da eq. (VI.11), isto é,

$$(C/Nk_B - 1)/n = -\beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2} B_2(\beta)$$

As curvas são semelhantes àquelas dos filmes de  $^4\text{He/Kr-Gr}$ . A primeira curva, como as de  $^4\text{He}$ , pode ter uma contribuição significativa das imperfeições do substrato.

Na Fig.66 mostramos o calor específico a temperaturas abaixo das temperaturas de condensações, em função da temperatura, em escalas logarítmicas. Nessa região a dependência do calor específico em T é da forma,

$$C/Nk_B = a(n) \cdot T^{(2,6 \pm 0,2)}$$

onde  $a(n)$  é função da densidade. Na mesma figura está indicada uma curva referente a um filme de  $^4\text{He/Gr}$  a uma densidade  $0,0271 \text{ \AA}^{-2}$ .

Como já vimos, a dependência do calor específico do  $^4\text{He/Kr-Gr}$ , a baixas temperaturas, é proporcional a  $T^{3,3}$ . Isto mostra que o  $^3\text{He}$  se aproxima mais de um sistema bidimensional, isto é, o efeito da periodicidade do substrato é menor no  $^3\text{He}$ , acarretando maior mobilidade, e conseqüentemente menor energia de ligação. A pressão de vapor do  $^3\text{He}$  é bem maior do que a do  $^4\text{He}$  (Figs.26 e 27).

Se o fenômeno de condensação é essencialmente o mesmo nos dois sistemas não podemos afirmar. Porém, a possibilidade de o  $^3\text{He}$  poder ser, a altas temperaturas, descrito como um gás imperfeito bidimensional através de uma expansão virial análoga a do  $^4\text{He}$  e de a lei dos estados correspondentes de De Boer fornecer um valor razoável para a massa efetiva do  $^3\text{He}$ , são indicações de que os filmes de  $^3\text{He}$  possam coexistir em duas fases em equilíbrio a baixas temperaturas.

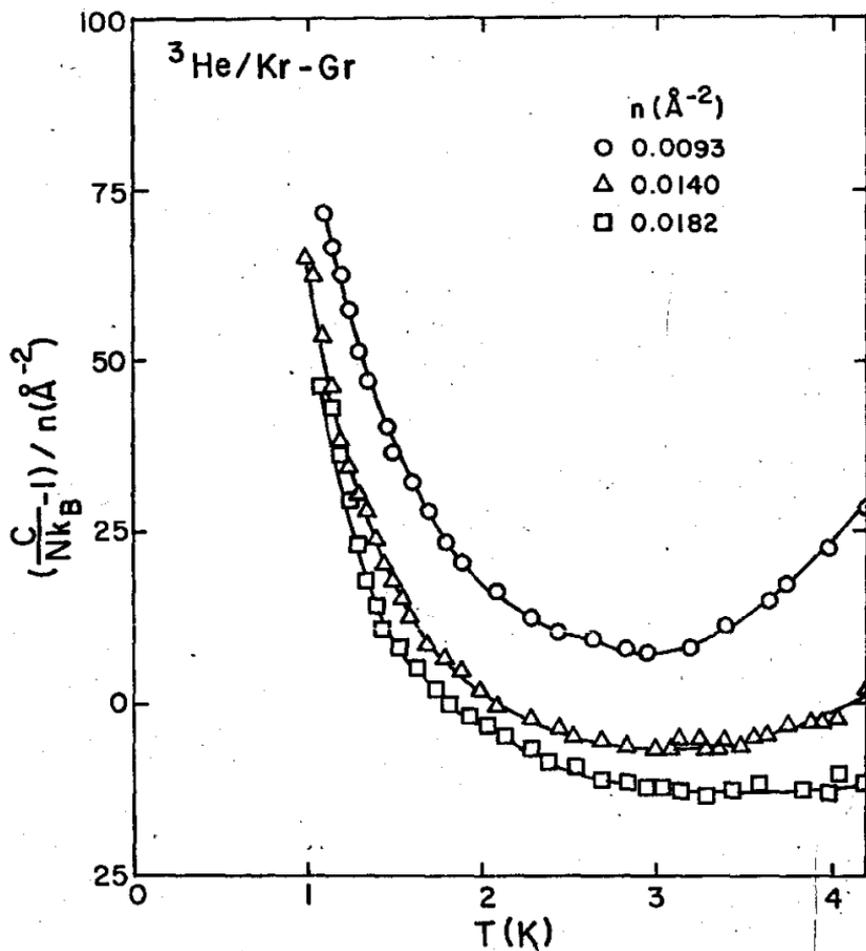


FIG. 65

Excesso do calor específico de filmes de  $^3\text{He}$  em relação ao valor clássico, dividido pelo densidade,  $(C/Nk_B - 1) / n$ .

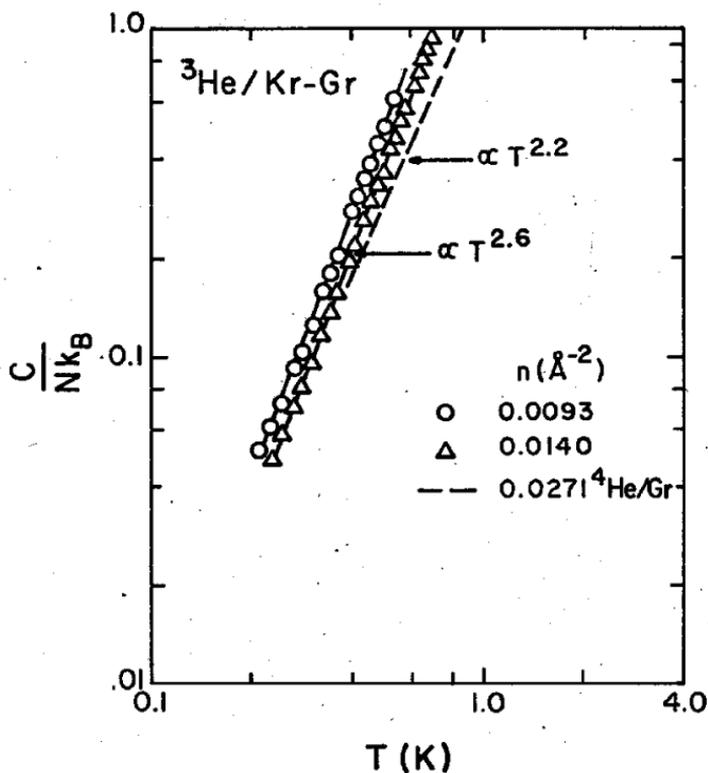


FIG. 66 Calor específico de filmes de  ${}^3\text{He/Kr-Gr}$  a baixas densidades e abaixo das temperaturas de condensações.  $(C/Nk_B = a(n) \cdot T^{2.6})$ .

## VI.9 Calor Específico de $^3\text{He}/\text{Kr-Gr}$ a Densidades Intermediárias

Os picos no calor específico em torno da densidade de  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$  mostrados nas Figs. 22 e 23 certamente estão relacionados com o mesmo fenômeno observado com  $^4\text{He}$ . A densidade crítica é essencialmente a mesma para os dois isótopos,  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ . A temperatura crítica se desloca para a região de altas temperaturas. Para o  $^3\text{He}$   $T_c = 5\text{K}$  e para o  $^4\text{He}$   $T_c = 4,3\text{K}$ .

Na Fig. 67 mostramos o calor específico da curva de densidade  $0,0580 \text{ \AA}^{-2}$  em função de  $t (= |1 - T/T_c|)$ , para  $T < T_c$ . Ajustando os pontos intermediários à expressão,

$$C/Nk_B = - A t^n + B$$

observamos que a constante  $A$  é aproximadamente a mesma obtida em  $^4\text{He}$ ,

$$A = 0,3$$

Se a transição é de Ising o coeficiente angular deveria estar entre 0,47 e 0,5. Um ajuste dos pontos experimentais a qualquer curva é difícil porque a baixas temperaturas há uma pequena curvatura no calor específico e a altas temperaturas o termo de desordem já é significativo.

Schick e Siddon (67) calcularam os efeitos de estatística, tunelamento quântico e interações entre os átomos de He numa rede quadrada, na temperatura crítica de transição da fase epitaxial, e aplicaram os resultados a uma rede triangular como a do Grafoil. A distância entre os mínimos nos lugares para adsorção em Grafoil é de  $2,46 \text{ \AA}$  e o parâmetro característico do potencial de Lennard-Jones 6-12 é de  $2,556 \text{ \AA}$ . Portanto as interações entre dois átomos de He em lugares vizinhos é repulsiva e em vizinhos de segunda ordem atrativa. No Grafoil a fase epitaxial ordenada ocorre quando 1/3 dos hexágonos estiver ocupado por átomos de He.

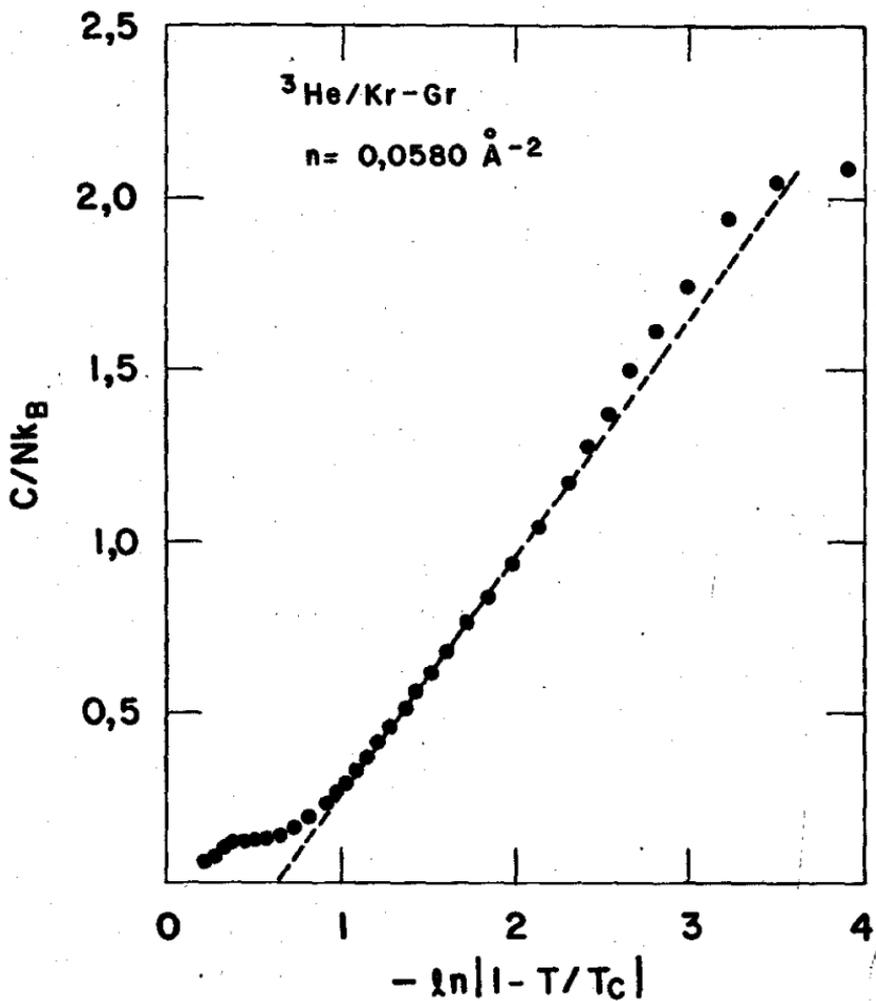


FIG. 67 Calor específico de  ${}^3\text{He}$  em função de  $t$ ,  
 sendo  $t = |1 - T/T_c|$  para  $T$  menor do que  $T_c$ .

Devido ao movimento de ponto zero as interações entre dois átomos em lugares vizinhos aumentam implicando numa maior localização do isótopo mais leve e conseqüentemente elevando a temperatura crítica  $T_c$ .

Os cálculos de Schick e Siddon indicam um potencial repulsivo efetivo entre os átomos de He em lugares vizinhos de

$$V_3/k_B = 70,9 \text{ K} \quad (\text{para o } ^3\text{He})$$

$$V_4/k_B = 65,3 \text{ K} \quad (\text{para o } ^4\text{He})$$

De acordo com seus cálculos a diferença de temperatura crítica dos dois isótopos é dada por,

$$(T_{c,3} - T_{c,4})/T_c = 0,082$$

Experimentalmente <sup>(21)</sup>,

$$(T_{c,3} - T_{c,4})/T_c = 0,027$$

Os cálculos estão qualitativamente corretos. Eles mostraram ainda que a temperatura crítica  $T_c$  depende, na ordem decrescente de importância, das interações entre os átomos de He, do tunelamento quântico e da estatística.

A diferença entre as temperaturas críticas de transição do  $^3\text{He}$  e do  $^4\text{He/Kr-Gr}$  é de,

$$(T_{c,3} - T_{c,4})/T_c = 0,15$$

A distância entre os lugares vizinhos na rede hexagonal formada pelos lugares de adsorção é de  $2,30 \text{ \AA}$ , um valor menor em relação ao Grafoil. Isto acarreta maior repulsão dos átomos de He/Kr-Gr nos lugares vizinhos, em relação ao Grafoil. Portanto, o isótopo mais leve sofrerá maior repulsão e conseqüentemente maior localização.

VI.10 Calor Específico de  $^4\text{He}/\text{Kr-Gr}$  - Densidade de Kr

$$\underline{n_{\text{Kr}} = 0,686 \text{ \AA}^{-2}}$$

Os dados de calor específico de  $^4\text{He}/\text{Kr-Gr}$  com menor densidade de Kr no substrato foram obtidos tendo em vista a esclarecer as seguintes questões,

- (1) a transição ordem-desordem, com uma singularidade logarítmica no calor específico, como prevista por Domany e outros<sup>(46)</sup> e com densidade crítica igual a densidade de Kr, isto é, igual a metade dos lugares de adsorção, não foi observada;
- (2) com menos Kr, o parâmetro de rede é maior e a temperatura de condensação deve se deslocar para a região de altas temperaturas e a temperatura crítica da transição ordem-desordem deve se deslocar para a região de baixas temperaturas.

Colocamos nova camada de Kr, dessa vez, com 9% a menos.

Comparamos duas curvas de filmes de  $^4\text{He}$  de mesma densidade, porém adsorvidos em substratos de Kr de diferentes densidades (Fig.24). Observamos que a temperatura em que ocorre a condensação a baixas densidades e baixas temperaturas é realmente deslocada para a região de altas temperaturas. A temperatura crítica em torno da densidade  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$  se desloca para a região de baixas temperaturas, porém a altura dos picos é reduzida significativamente (Fig.25).

Na Fig.68 comparamos as curvas de calor específico de densidades próximas da densidade crítica, cada curva se refere a um dos experimentos. As curvas (1) e (2) são de  $^4\text{He}$  adsorvido em Kr-Gr com diferentes densidades de Kr,  $0,0686$  e  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ , respectivamente. A curva (3) de calor específico de  $^3\text{He}$  a uma densidade de Kr de  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ . Notamos que em todas curvas aparece uma pequena curvatura no calor específico em torno de 2K. A natureza da transição certamente é a mesma nos tres experimentos. Na Fig.69

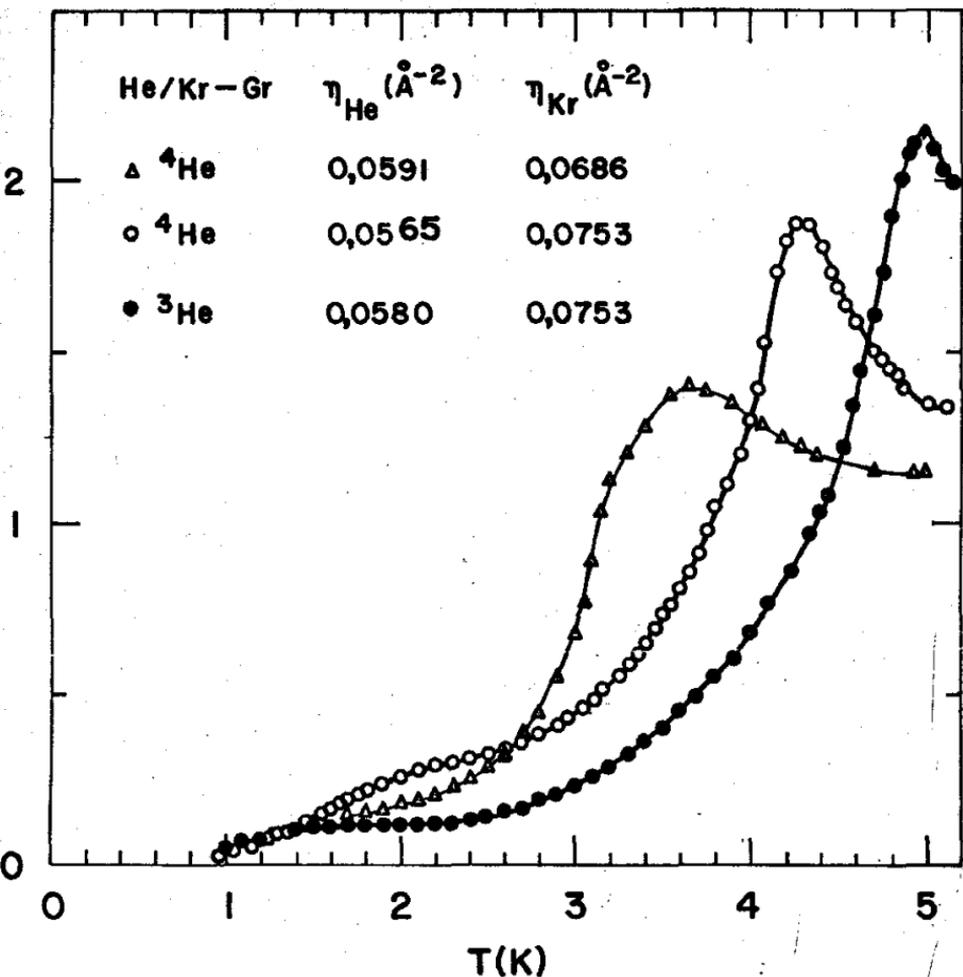


FIG. 68 Calor específico de He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de criptônio, para densidades de He próximas da densidade crítica.

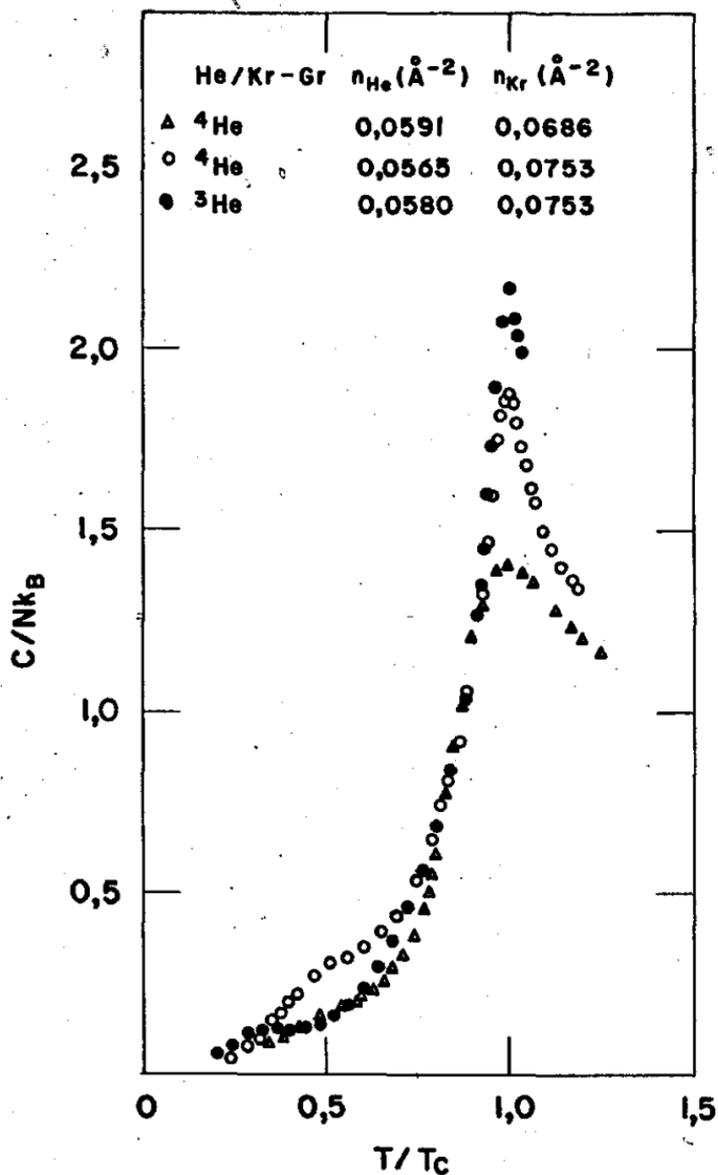


FIG. 69 Calor específico de He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de criptônio, em função de  $T/T_c$ , sendo  $T_c$  a temperatura crítica.

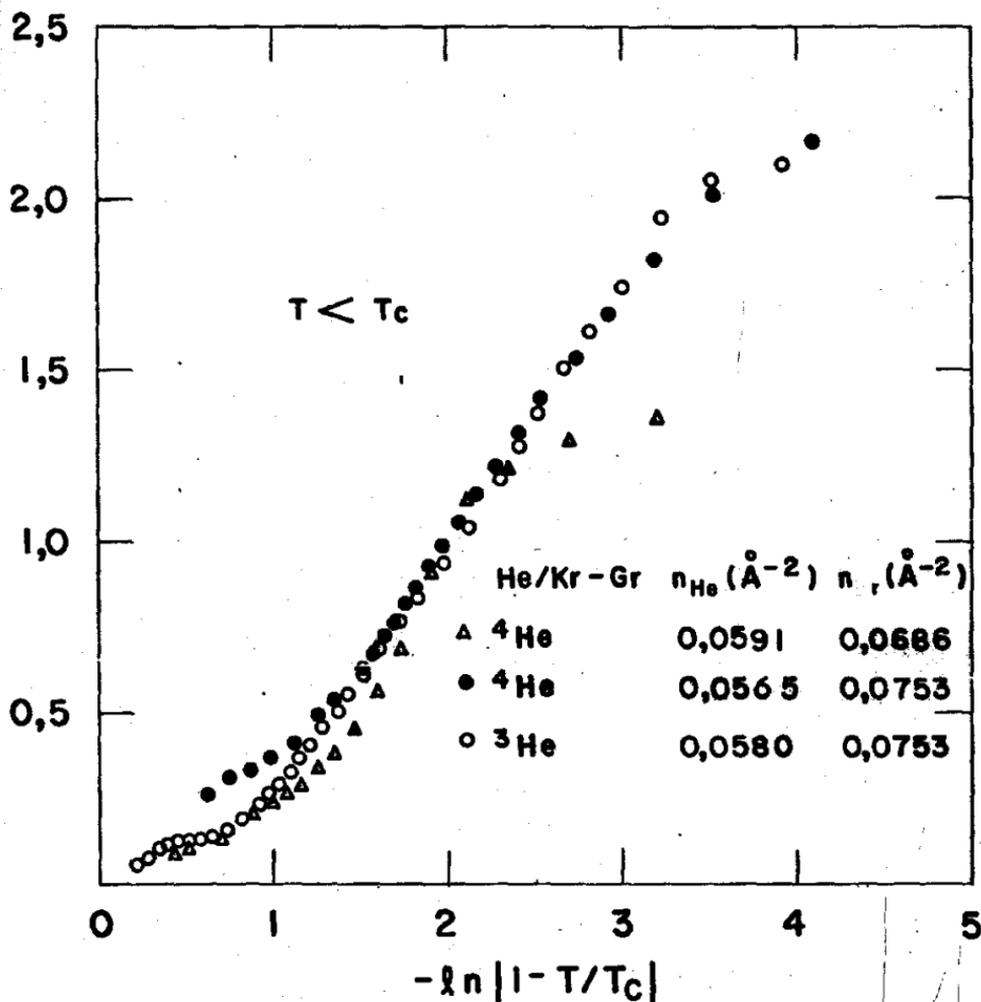


FIG. 70 Calor específico de filmes de He adsorvido em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr, em função de  $t (= 1 - T/T_c)$  onde  $T_c$  é a temperatura crítica. As densidades dos filmes de He e da camada de Cripit<sup>o</sup> estão indicadas na figura.

apresentamos as curvas em função da temperatura reduzida  $T/T_c$ . Esencialmente as curvas apresentam as mesmas características. O substrato de maior densidade de Kr certamente é mais uniforme. Num região intermediária de  $T/T_c$ , entre 0,7 e 0,9, os pontos caem sobre uma mesma curva. Isto fica mais claro na Fig. 70. A inclinação das curvas, nessa região, é a mesma ( $A = 0,3$ ). Isto leva a pensar que se o sistema evoluísse apresentado a singularidade logarítmica no calor específico, a constante  $A$ , da expressão abaixo permaneceria a mesma,

$$C/Nk_B = -A \ln t + B.$$

### VI.11 Considerações Sobre Entropia

A entropia do sistema foi calculada pela expressão abaixo,

$$S/Nk_B = \int_0^T (C/Nk_B T) dT$$

onde  $C/Nk_B$  é o calor específico a área constante. As extrapolações das curvas de calor específico até zero graus foram feitas usando a lei  $T^{3,3}$  para o  ${}^4\text{He}$  e  $T^{2,6}$  para o  ${}^3\text{He}$ ,

$$C/Nk_B = a(n) \cdot T^{3,3} \quad (\text{para o } {}^4\text{He})$$

$$C/Nk_B = a(n) \cdot T^{2,6} \quad (\text{para o } {}^3\text{He})$$

Na Fig. 71 mostramos diversas curvas de entropia de  ${}^4\text{He/Kr-Gr}$  em função da temperatura. Observamos que a entropia por partícula diminui com a densidade implicando num maior ordenamento do sistema a altas densidades.

A variação da entropia é calculada pela expressão,

$$\frac{d(S/Nk_B)}{dT} = C/Nk_B T$$

Na Fig. 72 mostramos a variação da entropia por partícula em função da temperatura, para diversas densidades de  ${}^4\text{He}$ . A densidade do substrato de Kr é de  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ . Utilizando a eq. (VI.10), ob

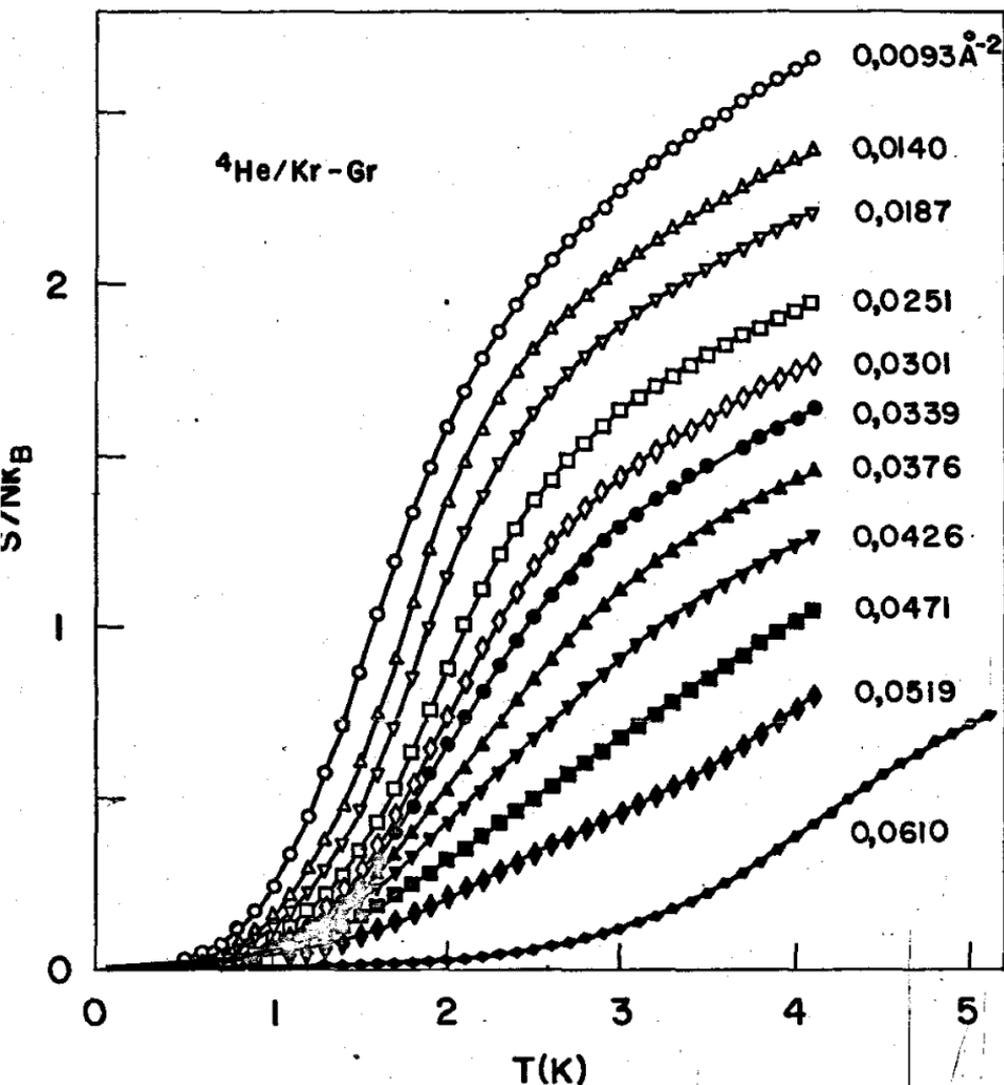


FIG.71 Entropia de  ${}^4\text{He/Kr-Gr}$ , em função da temperatura, para diversas densidades de He.

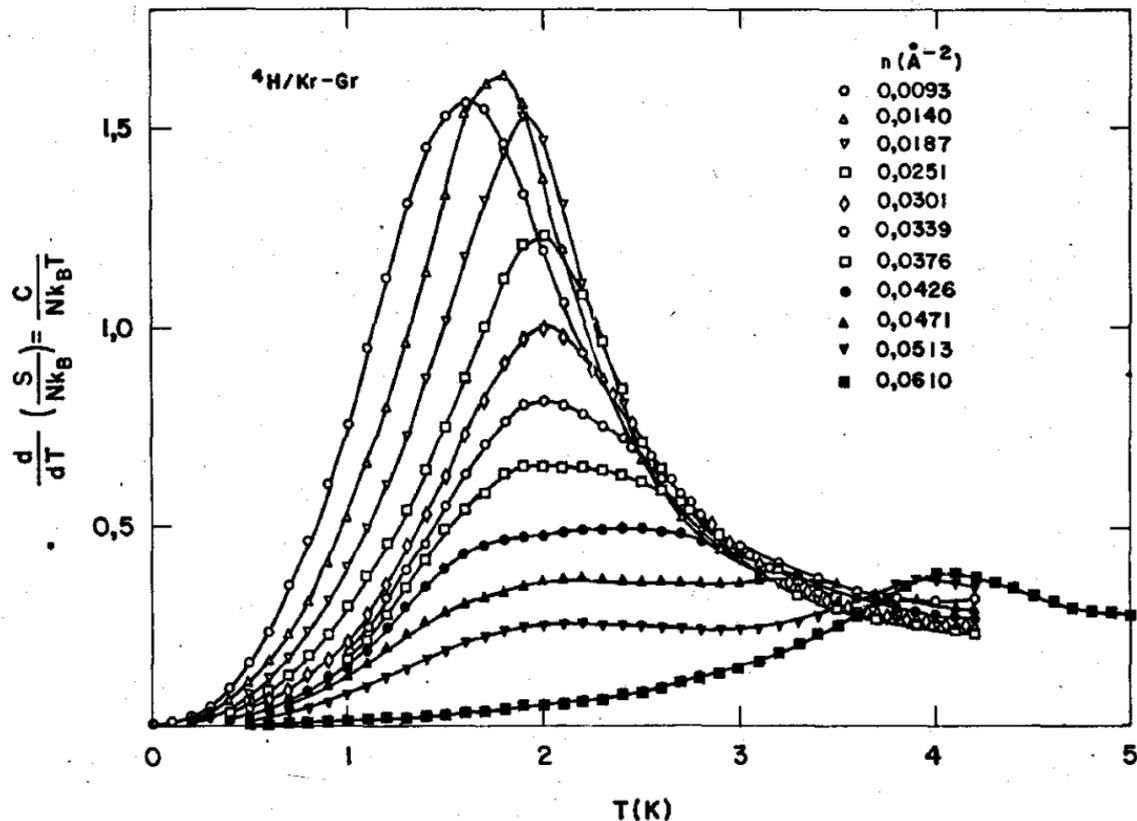


FIG. 72 Variação da entropia de filmes de  ${}^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil prviamente coberto com uma camada de Kr.

tivemos a variação da entropia em função da temperatura incluindo termos até o coeficiente virial de segunda ordem,

$$\frac{d(S/Nk_B)}{dT} = T^{-1} \left\{ 1 - n\beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2} B_2(\beta) \right\}$$

Como o calor específico tende a 1 a altas temperaturas e baixas densidades é de se esperar que a correção devida ao coeficiente virial de segunda ordem seja pequena, isto é, a expressão acima possa ser aproximada por,

$$\frac{d(S/Nk_B)}{dT} = T^{-1}$$

Este é exatamente o comportamento, a altas temperaturas e baixas densidades, como indica a Fig.72. A 4,1K, temos,

$$\frac{d}{dT} (S/Nk_B) = 0,244 \text{ K}^{-1}$$

Da Fig.71 encontramos um valor em torno de  $0,25 \text{ K}^{-1}$ .

Na Fig.73 apresentamos a entropia por partícula em função da densidade e a temperatura constante. A altas temperaturas a entropia é linear na densidade. A curva superior é de um gás ideal bidimensional de bosons,

$$S/Nk_B = 2 - \ln(n\lambda^2)$$

Na Fig. 74 apresentamos a entropia total dos filmes dividida por  $N_{Kr} k_B$ , onde  $N_{Kr}$  é o número de átomos de Kr no substrato, que é igual ao número de celas unitárias da rede de Kr. A curva superior é de um gás ideal bidimensional de bosons ( $^4\text{He}$ ). A curva interrompida inferior é a entropia de configuração de  $N$  átomos em  $N_{Kr}$  lugares,

$$S/N_{Kr} k_B = - \{ X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X) \}$$

onde

$$X = N/N_{Kr}$$

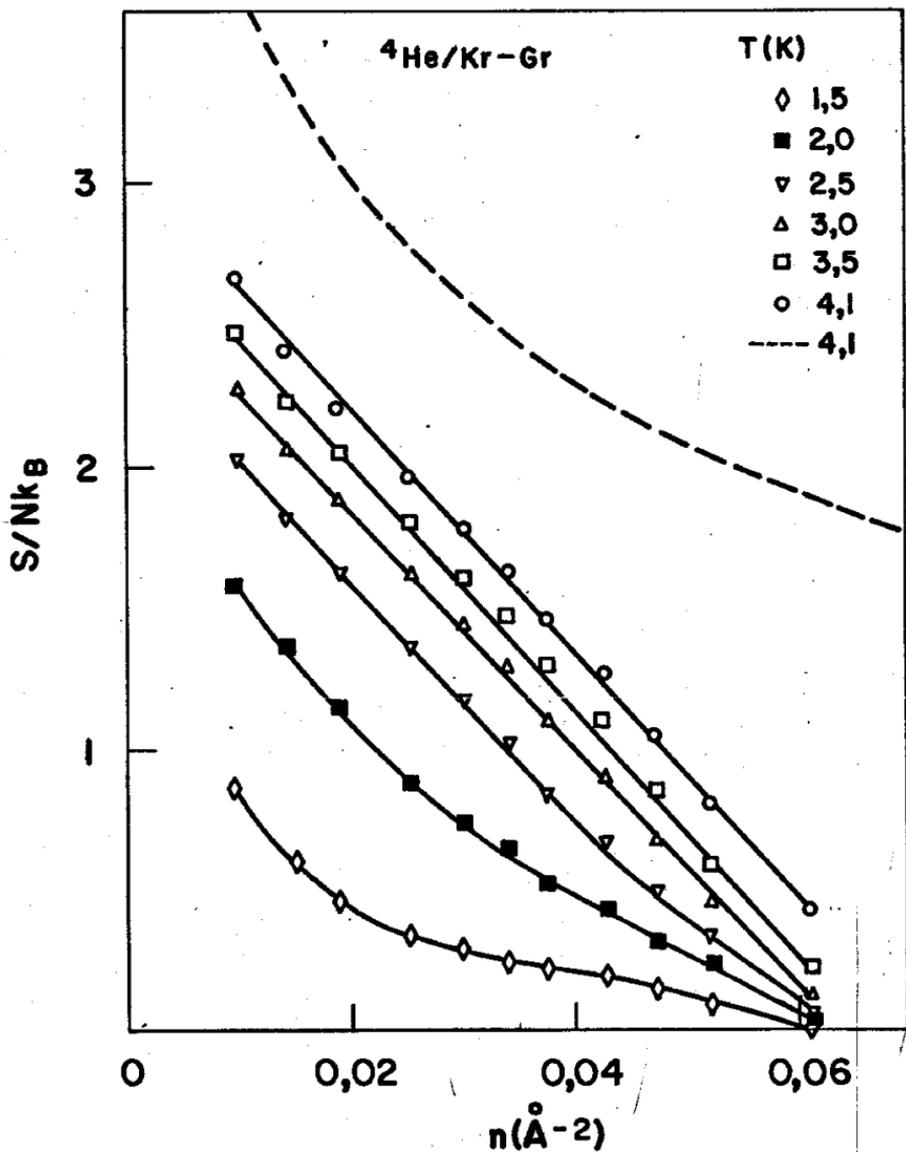


FIG.73 Entropia por partícula de  ${}^4\text{He/Kr-Gr}$ , em função da densidade, para T constante.

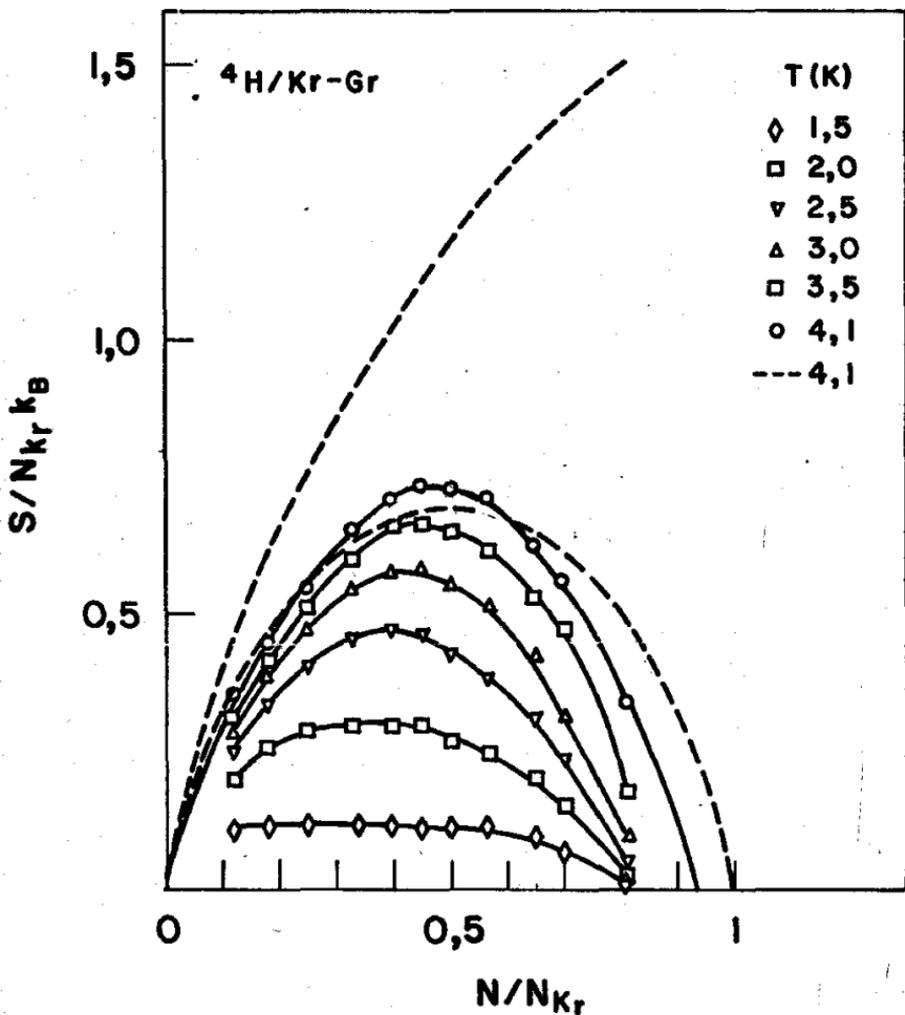


FIG. 74 Entropia de filmes de  ${}^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$  em função de  $N/N_{\text{Kr}}$ , onde  $N$  é o número de átomos de  ${}^4\text{He}$  no filme e  $N_{\text{Kr}}$  é o número de átomos de Kr na monocamada. A curva superior é de um gás ideal de bósons ( ${}^4\text{He}$ ).

A expressão acima independe se considerarmos o número de lugares de adsorção igual a  $N_{Kr}$  ou igual a  $2N_{Kr}$  ( $=N_S$ ), porque na expressão da direita a variável  $X$  permanece a mesma. Já no cálculo da entropia a partir dos dados experimentais a operação equivale a dividir por dois. A curva cheia a 4,1K, na Fig.74, foi obtida da Fig.73 ajustando os pontos a uma reta, e multiplicando por  $N/N_{Kr}$ ,

$$S/N_{Kr}k_B = (S/Nk_B) \cdot (N/N_{Kr})$$

Mas,

$$S/Nk_B = an + b$$

Portanto,

$$S/N_{Kr}k_B = (N/N_{Kr}) \cdot (an + b) = A(N/N_{Kr})^2 + B(N/N_{Kr})$$

A entropia é parabólica em  $X$  ( $=N/N_{Kr}$ ) e simétrica em relação a  $X = 0,47$ . Portanto, a entropia a 4,1K se aproxima da entropia de configuração de  $N$  átomos distribuídos em  $N_{Kr}$  lugares. Isto pode dar indicações de que o número efetivo de lugares para adsorção seja igual ao número de celas unitárias e a rede de adsorção pode possuir a simetria da rede da monocamada de Kr (Fig.61-a).

Na Fig.75 comparamos a entropia do  $^3\text{He}$  e do  $^4\text{He/Kr-Gr}$  a mesma densidade superficial  $0,0140 \text{ \AA}^{-2}$ . A entropia de um gás ideal de Fermi de massa efetiva  $m^*$  e "spin"  $1/2$  é dada por,

$$S_3/Nk_B = 2 - \ln(n\lambda_3^{*2}/(2s+1))$$

e para um gás de bosons,

$$S_4/Nk_B = 2 - \ln(n\lambda_4^{*2})$$

onde  $\lambda^*$  é o comprimento de onda térmico efetivo. A diferença das duas expressões acima é dada por,

$$S_3/Nk_B - S_4/Nk_B = \ln(2m_3^*/m_4^*)$$

Da Fig.75 obtemos a diferença de entropia a 4,1K,

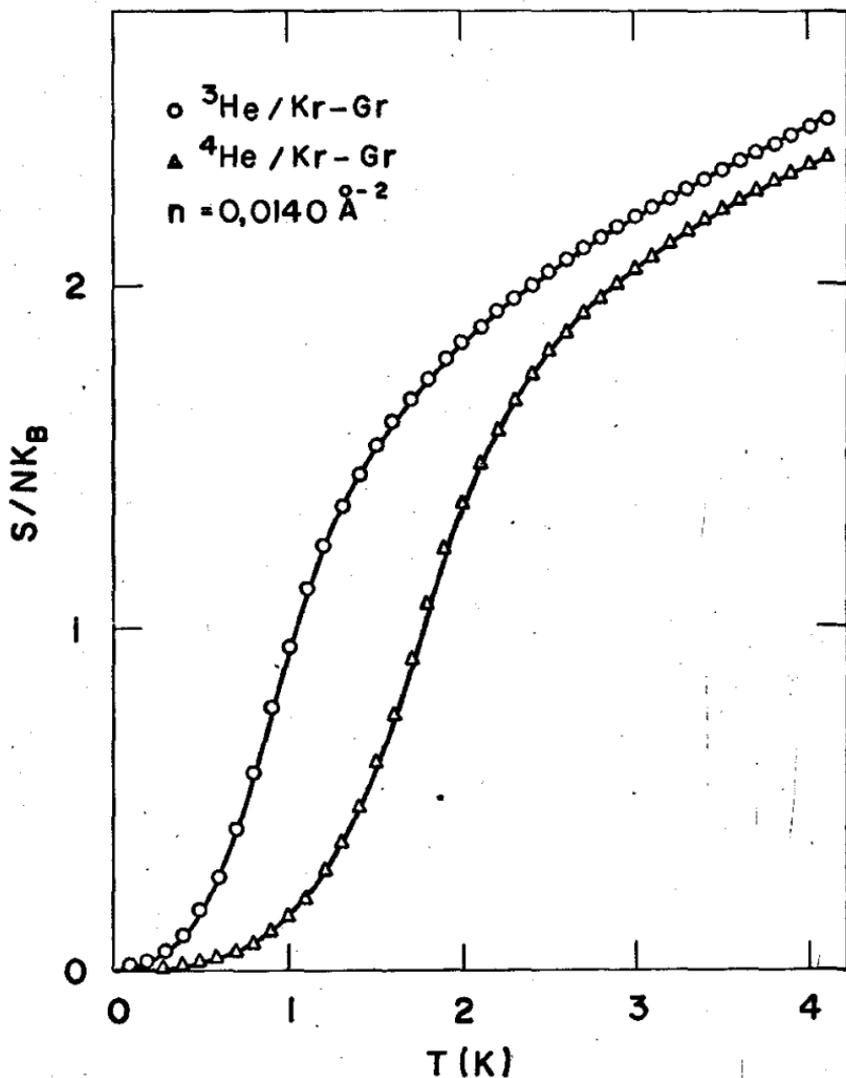


FIG.75 Entropia de  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$  adsorvidos em Grafoil previamente coberto com uma camada de Kr. A densidade de He é a mesma em ambas as curvas.

$$0,12 = \ln(2m_3^*/m_4)$$

ou,

$$m_4^*/m_3^* = 1,8$$

No ítem (VI.8) obtivemos, através da lei dos estados correspondentes, a relação entre as massas efetivas,

$$m_4^*/m_3^* = 1,4$$

No cálculo da relação entre as massas efetivas dos dois isótopos a partir das curvas de entropia admitimos que a densidade dos filmes seja a mesma. Como discutimos do ítem (VI.5), a densidades inferiores a  $0,003 \text{ \AA}^{-2}$  os efeitos de imperfeições da rede são dominantes e os átomos de hélio podem estar localizados nesses defeitos como osciladores bidimensionais. As densidades efetivas  $n_3^*$  e  $n_4^*$  podem ser diferentes de  $0,0140 \text{ \AA}^{-2}$ .

### VI.12 Calor de Adsorção e Energia de Ligação

A Fig. 76 mostra tres pontos de calor de adsorção,  $q_{st}$ , de  $^3\text{He}/\text{Kr-Gr}$ . Para estimar a energia de ligação no limite quando a densidade tende a zero, unimos os tres pontos por uma reta e extrapolamos até  $n = 0$ . Nessa extrapolação obtivemos,

$$q_{st, ^3\text{He}} = 82\text{K}$$

A energia de ligação  $E_0$  pode ser estimada nos casos limites. Se os átomos de  $^3\text{He}$  se comportam como um gás ideal bidimensional, a relação entre o calor de adsorção e a energia de ligação é dada por,

$$q_{st} = E_0 + (3/2)T$$

Portanto, a energia de ligação, tomando  $T = 4\text{K}$ , é igual a,

$$E_{0, ^3\text{He}, 2D} = 74\text{K}$$

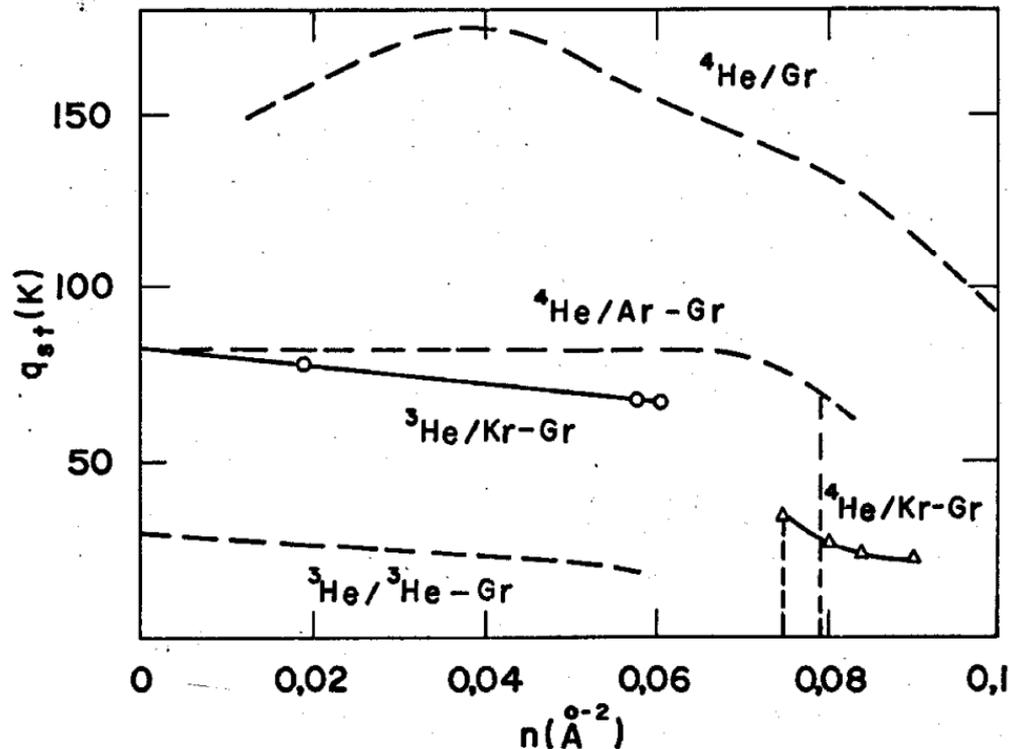


FIG.76 Calor de adsorção de He em diversos substratos, em função da densidade superficial.  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$  e  ${}^4\text{He}/\text{Ar}-\text{Gr}$  Ref.36 e  ${}^3\text{He}/{}^3\text{He}-\text{Gr}$  Ref.38.

No caso oposto em que os átomos estão localizados nos lugares de adsorção, a relação entre o calor de adsorção e a energia de ligação, a uma temperatura  $T$ , é dada por,

$$q_{st} = E_0 + (5/2)T \quad (\text{modelo de Langmuir})$$

A energia de ligação, nesse caso, tomando  $T = 4K$ , é igual a,

$$E_0, {}^3\text{He}, \text{ML} = 78K$$

Na Fig. 75 estão indicados, também quatro pontos obtidos com  ${}^4\text{He}$ . Os dois primeiros estão na região de transição da primeira para a segunda camada e os dois últimos estão na segunda camada. No limite de densidade igual a zero, na segunda camada, o calor de adsorção é de aproximadamente

$$q_{st}, {}^4\text{He}, 2a. = 25K$$

Considerando os átomos móveis ao longo da superfície,

$$E_0, {}^4\text{He}, 2a., 2D = 20K$$

Mostramos, para comparação, o calor de adsorção de  ${}^3\text{He}$  na segunda camada em Grafoil (38) e de  ${}^4\text{He}/\text{Ar-Gr}$  (36).

## VII. DIAGRAMA DE FASE PROPOSTO

Na Fig.77 mostramos o diagrama de fase de He/Kr-Gr, isto é, as coordenadas dos pontos (T,n) onde ocorrem os máximos no calor específico. Indicamos também o diagrama de fase de  ${}^4\text{He/Gr}$  (21).

A interpretação do diagrama é a seguinte. A altas temperaturas e baixas densidades os filmes de ambos os isótopos de He se comportam como um gás quântico imperfeito bidimensional, podendo serem descritos através de uma expansão virial até o coeficiente de segunda ordem. Na região de baixas temperaturas (ainda a baixas densidades) os filmes podem coexistir em duas fases em equilíbrio. Uma gasosa e outra condensada. Pelos dados de calor específico é difícil decidir se a fase condensada é líquida ou epitaxial. Os picos no calor específico nessa região de densidades representam a transformação da fase condensada para a fase gasosa. Evaporação se a fase for líquida ou sublimação se a fase for sólida. A forma dos picos não é semelhante a dos sistemas tridimensionais. O arredondamento dos picos pode estar relacionado com flutuações quânticas que são mais acentuadas em duas dimensões.

Na região intermediária, densidades próximas de  $0,0588\text{\AA}^{-2}$ , os filmes apresentam uma fase ordenada, possivelmente epitaxial, formando uma super-rede com densidade de He igual a metade dos lugares de adsorção. A transição é do tipo ordem-desordem em que o sistema se transforma de uma fase ordenada para uma fase desordenada, possivelmente gasosa.

A altas densidades, próximas de  $0,0800\text{\AA}^{-2}$ , os filmes de  ${}^4\text{He}$  apresentam um comportamento de um sólido bidimensional. A densidades acima de  $0,0800\text{\AA}^{-2}$  começa a formação da segunda camada sobre a primeira sólida.

Observamos que a temperatura de condensação do  ${}^3\text{He}$  a baixas temperaturas e baixas densidades, se desloca para a região

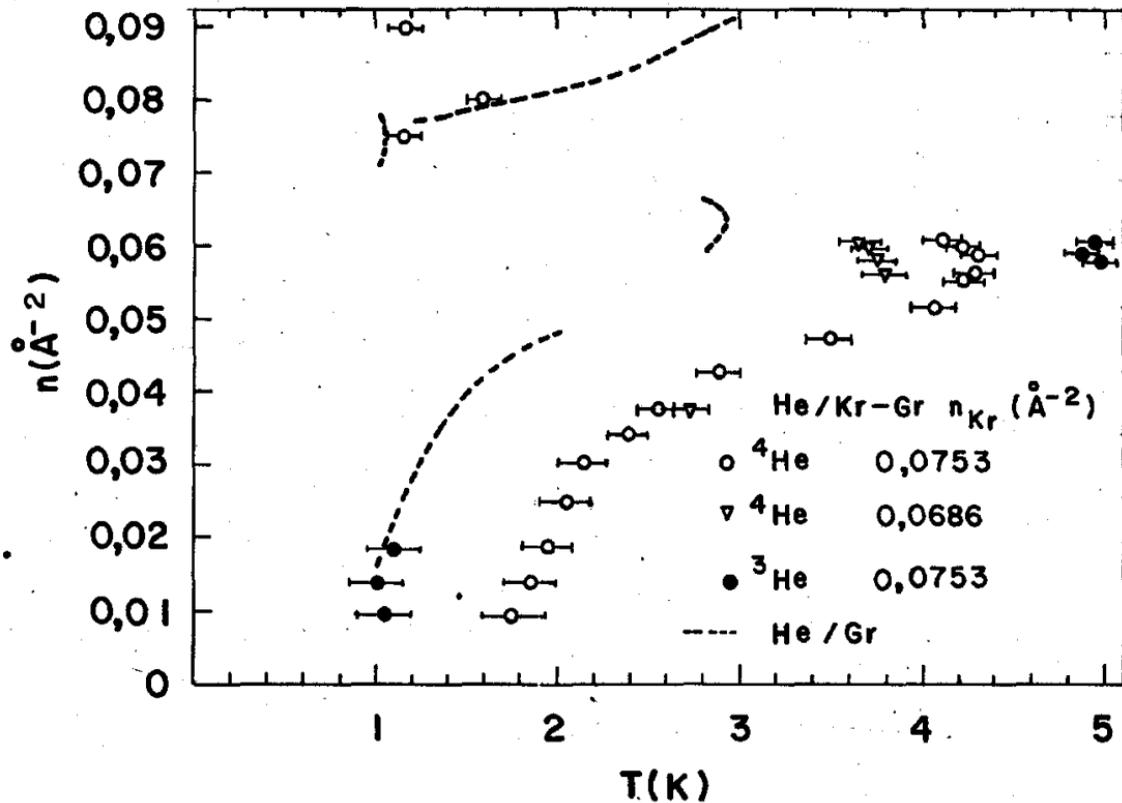


FIG. 77 Diagrama de fase de  ${}^4\text{He}$  adsorvido em Grafoil prèviamente coberto com uma camada de criptônio.

de baixas temperatura em relação ao  $^4\text{He}$  e a temperatura crítica de transformação da fase ordenada para a fase desordenada, se desloca para a região de altas temperaturas.

Para o  $^4\text{He}$  medimos o calor específico utilizando substratos de Kr de densidades 0,0686 e 0,0753  $\text{g}^{-2}$ . Na substrato de menor densidade de Kr, a temperatura de condensação dos filmes de  $^4\text{He}$  se desloca para a região de altas temperaturas e a temperatura crítica da fase epitaxial se desloca para a região de baixas temperaturas.

## VIII CONCLUSÕES

Os filmes de He/Ne-Gr e He/Ar-Gr<sup>(39,41)</sup> não apresentam transições do tipo ordem-desordem associados a formação de super-redes como no He/Gr<sup>(21)</sup> e na He/Kr-Gr. O fato de os filmes de He/Kr-Gr apresentarem uma transição ordem-desordem cuja densidade crítica não corresponde a nenhuma das super-redes possíveis, pode levantar dúvidas de como definir uma monocamada de gás nobre sobre o grafite, especialmente o Kr que apresenta uma fase epitaxial, quando a densidade for tal que 1/3 dos hexágonos dos planos basais estiverem ocupados.

Devida a essa incertaza na estrutura da monocamada de Kr, não pudemos dar interpretações rigorosas e definitivas dos dados apresentados, principalmente na região de densidades intermediárias, próximas de  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ , onde a transição ordem-desordem não ficou caracterizada. Tentativas de interpretações foram apresentadas.

A baixas densidades há evidências de que os filmes de He se comportam como um gás imperfeito bidimensional, podendo serem descritos empregando os métodos de expansão virial até o coeficiente de segunda ordem. Isto são indicações de que acima de 4K tanto as interações entre os átomos de He como entre os átomos de He e o subtrato não são importantes. A baixas temperaturas, certamente ambas as interações são importantes. Se uma expansão virial é adequada, as interações totais podem ser vistas como uma interação efetiva entre os átomos de He. Para empregar a lei dos estados correspondentes de De Boer, admitimos que os efeitos de interações dos átomos de He com o substrato podem ser colocados somente na massa efetiva dos átomos de He. Por interpolações obtivemos valores razoáveis para as massas efetivas dos dois isótopos. Para o  $^4\text{He}$  encontramos  $m_4^*/m_4 = 1,48$  e para o  $^3\text{He}$   $m_3^*/m_3 = 1,26$ . É bom ressaltar que a lei dos estados correspondentes de De Boer previu a temperatura

e pressão críticas do  $^3\text{He}$  tridimensional com grande precisão levando em consideração somente a diferença de massa em relação ao  $^4\text{He}$  (a diferença de estatística não foi sequer ressaltada). Já em duas dimensões pode ser que haja dois ramos, um correspondente a bosons e outro correspondente a fêrmions.<sup>(67)</sup>

A baixas temperaturas e baixas densidades, há indicações de que os filmes de ambos os isótopos coexistam em duas fases. Por calorimetria não pudemos afirmar se a fase condensada é líquida ou sólida (epitaxial). Se o fenômeno de condensação do  $^3\text{He}$  é análogo ao do  $^4\text{He}$ , a lei dos estados correspondentes de De Boer diz que o fenômeno de condensação depende mais da massa efetiva do que da estatística. Átomos muito leves não condensarão a menos que sob pressão, tanto para bosons como para fêrmions. Por exemplo  $\text{H}^+$  e  $\text{D}^+$ <sup>(67)</sup>. Uma indicação de que isso pode ser verdade é que o  $^3\text{He}$  adsorvido em Grafoil aparentemente não se condensa, ou se o faz a temperatura de condensação é inferior a 0,1K.

A densidades intermediárias, próximas de  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$ , a transição não ficou caracterizada. Há duas possíveis configurações dos átomos de He na fase ordenada. Uma mais provável é que os átomos de He formam uma super-rede de mesma simetria da rede do Kr ocupando 1/2 dos lugares de adsorção. Se essa configuração for a que corresponde a realidade, então o problema de como definir uma monocamada de gás nobre sobre grafite, especialmente o Grafoil, pode ser mais complexo do que aparentemente o é. Uma outra configuração possível é aquela em que os átomos de He formam uma super-rede de estrutura hexagonal ocupando 1/3 dos lugares de adsorção. Na primeira possibilidade a densidade crítica observada é 20% menor em relação ao valor esperado e na segunda de 17% maior.

A densidade de Kr foi calculada simplesmente dividindo o número de átomos introduzidos  $N$  pela área total da cela  $S$ .

Bretz e outros <sup>(21)</sup> estimaram que para o  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$  a densidades inferiores a  $0,005 \text{ \AA}^{-2}$  os efeitos de inomogeneidades do Grafoil são dominantes. A calibração da área, tanto por isotermas de pressão de vapor como pela transição ordem-desordem pode estar afetada pelas influências desses defeitos. Bretz e outros <sup>(21)</sup> verificaram também que as influências das imperfeições do Grafoil ainda persistem na segunda camada de  ${}^4\text{He}$ .

Essa questão ficará em aberto. A estrutura da super-rede poderá, certamente, ser identificada por microscopia, especialmente por espalhamento de neutrons.

Observamos que os filmes de He adsorvidos numa camada de Kr de menor densidade ( $0,0686 \text{ \AA}^{-2}$ ) são mais heterogêneos, pois os picos no calor específico a densidades próximas de  $0,0588 \text{ \AA}^{-2}$  foram significativamente reduzidos. Isto pode indicar que, se for possível obter um filme de Kr de duas ou mais camadas, a transição ordem-desordem poderá, talvez, ser identificada mais facilmente.

## VIII REFERÊNCIAS

- 1 O Grafoil é um produto da Carbon Products Division, Union Carbide Corp. É composto de partículas de grafite esfoliado por tratamento em um meio óxido, em seguida lavado e aquecido rapidamente. Após tratamento térmico as partículas expandidas são parcialmente comprimidas e laminadas formando folhas flexíveis e orientadas com densidade cerca da metade da densidade do grafite cristalino. Detalhes do processo de fabricação está na patente dos EUA nº 3404061. Veja Ref. 21.
- 2 H. P. R. Frederikse, *Physica (Utr.)* 15, 860 (1949).
- 3 D. R. Brewer, A. J. Symonds and A. L. Thomson, *Phys. Rev. Lett.* 15, 182 (1965); D. F. Brewer, A. Everson and A. L. Thomson, *J. Low Temp. Phys.* 3, 603 (1970).
- 4 D. F. Brewer, *J. Low Temp. Phys.* 3, 205 (1970) (Um trabalho de revisão de medidas de propriedades associadas a filmes de He em uma camada e multicamadas em vidro "Vycor").
- 5 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).
- 6 G. A. Stewart and J. G. Dash, *Phys. Rev. A* 2, 918 (1970).
- 7 D. W. Princehouse, *J. Low Temp. Phys.* 8, 287 (1972).
- 8 J. G. Daunt, *Phys. Lett. A* 41, 223 (1972); P. Mahadev, M. F. Panczyk, R. A. Scribner, and J. G. Daunt, *Phys. Lett. A* 41, 221 (1972).
- 9 N. N. Roy and G. D. Halsey, Jr., *J. Low Temp. Phys.* 4, 231 (1971).
- 10 D. M. Young and R. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases" (Butterworths, London, England, 1962).
- 11 M. H. Polley, W. D. Schaeffer, and W. R. Smith, *J. Phys. Chem.* 57, 469 (1953); W. D. Schaeffer, W. R. Smith, and M. H. Polley, *Ind. Eng. Chem.* 45, 172 (1953).

- 12 R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics" (Cambridge U. P., Cambridge, England, 1939), pp. 426-444.
- 13 T. L. Hill, J. Chem. Phys. 15, 767 (1947).
- 14 G. D. Halsey, Jr., J. Am. Chem. Soc. 73, 2693 (1951); J. Am. Chem. Soc. 74, 1082 (1952).
- 15 R. E. Franklin, Acta Crystallogr. 4, 253 (1951).
- 16 L. L. Ban and W. M. Hess, in "Proceedings of the Ninth Biennial Conference on Carbon", Boston 1969 (unpublished).
- 17 Denomina-se carbono grafitizado aquele obtido do carvão por sucessivos tratamentos térmicos.
- 18 J. H. Singleton and G. D. Halsey, Jr., J. Phys. Chem. 58, 1011 (1954).
- 19 A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, "Grafite and its Compounds" (Oxford U. P., Oxford, England, 1960).
- 20 X. Duval and A. Thomy, C. R. Sci. (Paris) 259, 4007 (1964); A. Thomy and Duval, J. Chim. Phys. 66, 1966; J. Chim. Phys. 67, 286 (1970); J. Chim. Phys. 67, 1101 (1970).
- 21 M. Bretz, J. G. Dash, D. C. Hickernell, E. O. Vilches, Phys. Rev. A8, 1589 (1973).
- 22 M. Bretz and J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 26, 963 (1971).
- 23 M. Bretz and J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 27, 647 (1971).
- 24 M. Bretz, G. B. Huff and J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 28, 729 (1972).
- 25 D. C. Hickernell, E. O. Mclean and E. O. Vilches, Phys. Rev. Lett. 28, 789 (1972).
- 26 M. Bretz, Ph. D. theses (University of Washington, 1971).
- 27 E. O. McLean, Ph. D. thesis (University of Washington, 1972).
- 28 R. L. Siddon and M. Schick, Phys. Rev. A9, 907 (1974).
- 29 C. E. Campbell and M. Schick, Phys. Rev. A5, 1919 (1972).
- 30 R. J. Rollefson, Phys. Rev. Lett. 29, 410 (1972).

- 31 J. K. Kjems, L. Passel, H. Taub, and J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 32, 724 (1974); J. K. Klems., L. Passel, H. Taub, J. G. Dash and A. D. Novaco, Phys. Rev. B13, 1446 (1976).
- 32 H. Taub, K. Carneiro, J. K. Kjems, and L. Passel, Phys. Rev. B16, 4551 (1977);
- 33 S. C. Fain, Jr., and M. D. Chinn, Journal de Physique, Colloque C-4 au, 10, 99 (1977).
- 34 G. L. Pollack, Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964).
- 35 C. Marti, B. Croset, P. Thorel and J. P. Coulomb, Surface Science, 65, 532 (1977); C. Marti and P. Thorel, Journal de Physique C-4, 10, 27 (1977).
- 36 E. Lerner and J. G. Daunt, Journal of Low Temp. Phys. 10, 299 (1973)
- 37 M. Bretz and S. Polanco, "Low Temperature Physics LT-14", edited by M. Krusius and M. Vuorio (North-Holland, Amsterdam, 1975), Vol.1, p. 451.
- 38 S. W. Van Sciver, "Low Temperature Physics LT-14", edited by M. Krusius and M. Vuorio (North-Holland, Amsterdam, 1975), Vol.1, p.368.
- 39 S. B. Crary and O. E. Vilches, Phys. Rev. Lett. 38, 973 (1977).
- 40 C. N. Koutsogeorgis and J. G. Daunt, Workshop on Physical Adsorption, Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., December 1976 (Unpublished).
- 41 S. B. Crary, O. Ferreira and O. E. Vilches, "Quantum Crystal Conference", Colorado State University, Fort Collins, Colorado, August 8-12, 1977.
- 42 A. D. Novaco, Phys. Rev. B15, 5217 (1977); Phys. Rev. B13, 3194 (1976).
- 43 L. M. Sander, M. Bretz and M. Cole, Phys. Rev. B14, 61 (1976).
- 44 G. B. Huff, Workshop on Physical Adsorption, Brookhaven National Laboratory, December 28-30, 1976 (unpublished).

- teraction of Gases with Solid Surface" (Pergamon, Oxford), 1974; J. G. Daunt and E. Lerner, Eds., "Monolayer and Submonolayer Helium Films (Plenum, New York, 1973); J. G. Dash, "Films on Solid Surfaces", (Academic, New York) 1975; Journal de Physique, Colloque, C-4, 10, (1977); Uzi Landman and George G. Kleiman, Rochester, New York.
- 46 Eytan Domany, M. Schick and J. S. Walker, Phys. Rev. 38, 1148 (1977)
- 47 D.E. Hagen, A.D. Novaco, and F. J. Milford, "In Proceedings of the Second International Conf. on Ads-Desorption Phenomena", Florence, Italy, 1971 ( Academic, New York, 1972); A.D. Novaco and Frederick Phys. Rev. af, 783 (1972).
- 48 Robert L. Elgin and David L. Goodstein, Phys. Rev. A9, 2657 (1974).
- 49 T. R. Roberts and S. G. Sydorik, Phys. Rev. 102, 304 (1956).
- 50 G. T. McConville, Cryogenics, April 1969, p. 122.
- 51 S. V. Hering, S. W. Van Sciver, and. O. E. Vilches, Journal of Low Temp. Phys., 25, 793 (1976).
- 52 F. J. Milford and A. D. Novaco, Phys. Rev. A4, 1136 (1972).
- 53 K. Huang, "Statistical Mechanics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- 54 J. E. Kilpatrick, W. E. Keller, E. F. Hammel, and. N. Metropolis, Phys. Rev. 94, 1103 (1954).
- 55 C. F. Squire, "Low Temperature Physics", McGraw-Hill Book Company Inc, New York, 1953.
- 56 E. A. Guggenheim, "Applications of Statistical Mechanics", Oxford, 1966.
- 57 G. Uhlenbeck and E. Beth, Physica, 3, 729 (1936); 4, 915 (1937).
- 58 J. De Boer, Physica 14, 139 (1948); J. De Boer and B. S. Blaisse, Physica 14, 149 (1948); J. De Boer and R. J. Lunbeck, Physica 14, 510 (1948); Idem, Idem, 14, 520 (1948).
- 59 Newton Bernardes, Physical Review 120, 807 (1960).
- 60 T. D. Lee and C. N. Yang, Phys. Rev. 87, 410 (1952).

- 61 L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944).
- 62 G. H. Wannier, Phys. Rev. 79, 357 (1945).
- 63 Landau and Lifshitz, "Statistical Physics", Vol.5, Addison Wesley  
1970.
- 64 A. E. Ferdinand and Michael Fisher, Phys. Rev. 185, 185 (1969).
- 65 M. E. Fisher and A. E. Ferdinand, Phys. Rev. Lett. 19, 169 (1967);  
M. E. Fisher in a lecture to the Nordita Symposium on Statistical  
Mechanics, N. T. H., Trondheim, Norway, 16 June 1967; C. Domb  
Prod. Soc. (London) 86, 933 (1965); P. G. Watson (a) Proc. Phys.  
Soc. (London) 91, 940 (1967); (b) 1, 268 (1968); T. T. Wu and  
B. M. McCoy, Phys. Rev. 162, 436 (1967); J. D. Gunton, Phys. Lett.  
26A, 406 (1968).
- 66 M. Bretz, Phys. Rev. Lett. 38, 501 (1977).
- 67 Schck and Siddon
- 68 M. D. Miller and L. H. Nosanow, J. of Low Temp. Phys. 32, 145 (1978)

## APÊNDICE A

Tabela do calor específico de  ${}^4\text{He}/\text{Kr}-\text{Gr}$  em função da temperatura para diversas densidades superficiais. A densidade do substrato de Kr é de  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ .

n = 0,0093

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,6050	0,1072	1,3970	2,0519	2,8040	1,4714
0,6143	0,1483	1,4466	2,1913	2,8512	1,4540
0,6290	0,1713	1,4950	2,3280	2,9051	1,4147
0,6497	0,1888	1,5465	2,4115	2,9542	1,3648
0,6621	0,2037	1,5961	2,6244	3,0005	1,3766
0,6768	0,2170	1,6453	2,6211	3,0507	1,3654
0,6946	0,2411	1,6958	2,6333	3,1007	1,2975
0,7064	0,2540	1,7474	2,6470	3,1550	1,3914
0,7276	0,2621	1,7978	2,6622	3,1999	1,2865
0,7405	0,3132	1,8504	2,6158	3,2503	1,2955
0,7574	0,3218	1,9009	2,5499	3,3048	1,2813
0,7789	0,3465	1,9492	2,4640	3,3521	1,2982
0,8044	0,3997	1,9984	2,4091	3,4008	1,2403
0,8274	,4853	2,0522	2,3195	3,4521	1,2620
0,8583	0,5127	2,1025	2,2425	3,4988	1,2414
0,8696	0,5079	2,1483	2,1321	3,5485	1,2195
0,8854	0,5471	2,1986	2,0753	3,5999	1,2577
0,9015	0,5797	2,2481	2,0192	3,6505	1,2199
0,9198	0,5916	2,3029	1,9399	3,6983	1,2102
0,9339	0,6216	2,3640	1,8806	3,7489	1,2296
0,9557	0,6678	2,4037	1,8152	3,8014	1,1699
1,0014	0,7824	2,4480	1,7627	3,8498	1,2021
1,0500	0,9097	2,4994	1,7057	3,9008	1,2005
1,0983	1,0412	2,5526	1,6573	3,9492	1,2256
1,1482	1,1927	2,6015	1,6156	4,0013	1,2539
1,1956	1,3624	2,6524	1,5653	4,0525	1,2690
1,2476	1,5227	2,7024	1,5193	4,1037	1,2763
1,3153	1,7587	2,7536	1,5046	4,2028	1,3223

$$n = 0,0140 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>(TK)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,5093	0,0646	1,1488	0,8697	2,6507	1,4386
0,5238	0,0702	1,1960	0,9897	2,7062	1,4431
0,5614	0,0818	1,2460	1,1361	2,7559	1,4302
0,5743	0,0876	1,2981	1,2809	2,9030	1,3071
0,5839	0,0899	1,3500	1,4592	2,9513	1,2791
0,6024	0,1015	1,3975	1,6145	3,0072	1,2492
0,6157	0,1035	1,4443	1,7796	3,0565	1,2312
0,6291	0,1110	1,4999	1,9943	3,1047	1,2128
0,6458	0,1224	1,5505	2,1874	3,1564	1,2271
0,6624	0,1276	1,5986	2,3683	3,2045	0,9132
0,6771	0,1447	1,6469	2,5573	3,2542	1,1539
0,7052	0,1597	1,6953	2,7274	3,3118	1,1449
0,7227	0,1772	1,7457	2,8604	3,3514	1,1203
0,7388	0,1957	1,7975	2,9796	3,4017	1,0876
0,7572	0,2105	1,8479	3,0149	3,4603	1,1108
0,7756	0,2229	1,8985	2,9780	3,5066	1,1038
0,8053	0,2685	1,9496	2,8719	3,5573	1,0800
0,8275	0,2907	1,9998	2,7566	3,6547	1,0777
0,8624	0,3182	2,0498	2,5873	3,7511	1,0672
0,8861	0,3627	2,1004	2,4385	3,8028	1,0304
0,9051	0,3656	2,1536	2,3436	3,8525	1,0737
0,9277	0,4197	2,2012	2,1818	3,9040	1,0350
0,9505	0,4219	2,2470	2,0939	3,9537	1,0369
0,9965	0,5328	2,2971	1,9972	4,0034	1,0252
1,0045	0,5610	2,3477	1,9188	4,0544	1,0665
1,0201	0,5601	2,3979	1,8091	4,1015	1,0360
1,0511	0,6557	2,4497	1,7258	4,1534	1,0494
1,0387	0,5820	2,4981	1,6622	4,2064	1,1053
1,0983	0,7531	2,5506	1,5939		
1,0638	0,6251	2,5993	1,5538		

$$n = 0,0187 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,6754	0,1069	1,3973	1,2314	2,8519	1,3235
0,6988	0,1186	1,4498	1,3852	2,9059	1,2983
0,7199	0,1270	1,4963	1,5364	2,9533	1,2586
0,7438	0,1440	1,5455	1,7088	3,0029	1,2201
0,7621	0,1629	1,5939	1,8908	3,0537	1,2154
0,7789	0,1704	1,6481	2,1160	3,1034	1,1880
0,7961	0,1778	1,6973	2,2897	3,1511	1,1675
0,8096	0,1917	1,7469	2,4720	3,2014	1,1326
0,8274	0,2062	1,7955	2,6472	3,2508	1,1521
0,8541	0,2336	1,8532	2,8540	3,3035	1,1165
0,8761	0,2523	1,8957	2,9176	3,3550	1,0801
0,9000	0,2873	1,9492	2,9801	3,4008	1,0778
0,9218	0,2895	1,9972	2,9629	3,4515	1,0482
0,9393	0,3032	2,0499	2,9167	3,4963	1,0644
0,9599	0,3449	2,0996	2,7868	3,5533	1,0391
0,9611	0,3532	2,1526	2,6321	3,6050	1,0185
1,0196	0,4229	2,2044	2,4840	3,6531	1,0224
1,0450	0,4509	2,2444	2,3081	3,7028	1,0021
1,0513	0,4806	2,2999	2,1573	3,7503	1,0332
1,0695	0,4823	2,3476	2,0638	3,8022	1,0094
1,1006	0,5559	2,4008	1,9311	3,8528	0,9990
1,1485	0,6404	2,4504	1,8251	3,9022	1,0107
1,1982	0,7385	2,5019	1,7304	3,9528	1,0081
1,2484	0,8493	2,5519	1,6619	4,0022	1,0056
1,3005	0,9775	2,6010	1,6039	4,0509	1,0283
1,3466	1,0925	2,6527	1,5245	4,1033	1,0331
0,9799	0,3710	2,7013	1,4822	4,1514	1,0335
0,9999	0,4173	2,7522	1,4231	4,2039	1,0229
1,0040	0,4096	2,8004	1,3652		

$$n = 0,0251 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,4998	0,0356	1,3986	0,9217	2,8512	1,3919
0,5100	0,0378	1,4467	1,0259	2,9036	1,3433
0,5389	0,0424	1,4987	1,1535	2,9520	1,2962
0,5734	0,0485	1,5453	1,2787	3,0066	1,2634
0,6040	0,0580	1,5971	1,4231	3,0555	1,2083
0,6241	0,0611	1,6461	1,5765	3,1026	1,1993
0,6440	0,0655	1,6958	1,7348	3,1513	1,1720
0,6683	0,0729	1,7473	1,9008	3,2012	1,1439
0,7425	0,1059	1,7960	2,0513	3,2510	1,1210
0,8272	0,1513	1,8493	2,2188	3,3028	1,1155
0,8608	0,1673	1,9475	2,4207	3,3544	1,0845
0,8861	0,1893	1,9987	2,4786	3,4039	1,0761
0,9103	0,2061	2,0494	2,5025	3,4521	1,0442
0,9345	0,2224	2,1014	2,4803	3,5028	1,0525
0,9473	0,2253	2,1496	2,4442	3,5552	1,0423
0,9652	0,2436	2,2007	2,3669	3,6043	1,0155
0,9877	0,2693	2,2471	2,3268	3,6522	1,0132
1,0093	0,2852	2,2999	2,2318	3,7024	0,9980
1,0531	0,3323	2,3477	2,1300	3,8025	0,9852
1,0618	0,3532	2,3995	2,0337	3,8513	0,9879
1,0814	0,3548	2,4488	1,9249	3,9000	0,9821
1,1025	0,4015	2,4992	1,8373	3,9527	0,9914
1,1087	0,3967	2,5492	1,7456	4,0013	1,0044
1,1495	0,4671	2,6001	1,6834	4,0524	0,988
1,1981	0,5394	2,6509	1,6050	4,1001	0,9938
1,2462	0,6128	2,7007	1,5587	4,1489	1,0935
1,2978	0,7071	2,7517	1,4937	4,2070	1,0390
1,3493	0,8172	2,8012	1,4489	3,7502	1,0123

$$n = 0,0301 R^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,4441	0,0252	1,0520	0,5064	2,3447	1,9521
0,4570	0,0279	1,0863	0,3082	2,3999	1,9143
0,4806	0,0288	1,0974	0,3204	2,4479	1,8528
0,5084	0,0324	1,1128	0,3262	2,5002	1,8174
0,5384	0,0365	1,1501	0,3796	2,5477	1,7577
0,5671	0,0392	1,1974	0,4290	2,5979	1,6996
0,5859	0,0440	1,2460	0,4987	2,6484	1,6496
0,6064	0,0475	1,2988	0,5847	2,6996	1,5801
0,6272	0,0499	1,3472	0,6677	2,7485	1,5150
0,6473	0,0560	1,3964	0,7573	2,7995	1,4880
0,6722	0,0621	1,4444	0,8444	2,8504	1,4299
0,6955	0,0686	1,4978	0,9529	2,9000	1,3845
0,7233	0,0757	1,5504	1,0695	2,9518	1,3425
0,7514	0,0877	1,5976	1,1796	2,9994	1,3041
0,7824	0,1005	1,6474	1,2869	3,0484	1,2600
0,8025	0,1059	1,6959	1,4087	3,0980	1,2487
0,8320	0,1214	1,7460	1,5287	3,1487	1,2264
0,8550	0,1298	1,8010	1,6862	3,2003	1,1770
0,9046	0,1616	1,8484	1,7680	3,2512	1,1629
0,9301	0,1764	1,9001	1,8921	3,3024	1,1439
0,9471	0,1818	1,9495	1,9658	3,3497	1,1208
0,9709	0,2058	1,9969	2,0518	3,4021	1,1093
0,9714	0,2083	2,0474	2,0190	3,4517	1,0923
0,9904	0,2233	2,0978	2,0404	3,5018	1,0598
1,0123	0,2330	2,1480	2,0434	3,5579	1,0401
1,0172	0,2486	2,1985	2,0122	3,6070	1,0408
1,0336	0,2512	2,2465	2,0141	3,6504	1,0586
1,0505	0,2742	2,2977	1,9984	3,6979	1,0337

$$n = 0,0301 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,7482	1,0327	3,8994	1,0201	4,0514	1,0306
3,7991	1,0823	3,9495	1,0240	4,0998	1,0210
3,8493	1,0374	4,0033	1,0133	4,1510	1,0085
4,2031	1,0486				

$$n = 0,0339 \text{ \AA}^{-2}$$

0,5104	0,0285	1,0026	0,1922	1,8473	1,4714
0,5312	0,0307	1,0216	0,2030	1,8976	1,5382
0,5523	0,0330	1,0428	0,2206	1,9479	1,5957
0,5743	0,0417	1,0576	0,2464	1,9985	1,6434
0,5975	0,0396	1,0643	0,2360	2,0479	1,6617
0,6206	0,0435	1,0915	0,2549	2,0997	1,7205
0,6477	0,0469	1,1018	0,2791	2,1464	1,7000
0,6757	0,0546	1,1516	0,3302	2,1973	1,7111
0,7024	0,0600	1,1984	0,3833	2,2442	1,7218
0,7305	0,0695	1,2475	0,4443	2,2944	1,7245
0,7574	0,0765	1,2973	0,5164	2,3479	1,7425
0,7841	0,0834	1,3462	0,5881	2,3978	1,7362
0,8042	0,0905	1,3954	0,6649	2,4515	1,7259
0,8236	0,0955	1,446	0,7456	2,5022	1,7089
0,8477	0,1089	1,4977	0,8380	2,5500	1,6818
0,8702	0,1226	1,5473	0,9251	2,6052	1,6674
0,8970	0,1322	1,5978	1,0116	2,6525	1,6161
0,9228	0,1490	1,6474	1,0904	2,7012	1,5767
0,9420	0,1554	1,6976	1,1964	2,7510	1,5317
0,9616	0,1729	1,7468	1,2908	2,8007	1,4899
0,9821	0,1825	1,7974	1,3795	2,8513	1,4535

$$n = 0,0339 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
2,9011	1,4057	3,4019	1,1050	3,9017	1,0244
2,9529	1,3746	3,4502	1,1166	3,9517	1,0307
3,0036	1,3381	3,5008	1,0961	4,0021	1,0397
3,0536	1,3217	3,5474	1,0637	4,0535	1,0427
3,1009	1,2624	3,6020	1,0750	4,1018	1,0164
3,1513	1,2363	3,6501	1,0587	4,1510	1,0308
3,1999	1,2041	3,6990	1,0423	4,2032	1,0514
3,2509	1,1953	3,7494	1,0382		
3,3034	1,1710	3,8011	1,0447		
3,3493	1,1443	3,8505	1,0463		

$$n = 0,0376 \text{ \AA}^{-2}$$

0,5874	0,0325	0,9701	0,1444	1,3468	0,5183
0,6070	0,0340	0,9924	0,1565	1,3946	0,5818
0,6384	0,0389	1,0184	0,1771	1,4445	0,6497
0,6710	0,0462	1,0426	0,1839	1,4944	0,7157
0,7004	0,0505	1,0631	0,2061	1,5477	0,7935
0,7303	0,0568	1,0560	0,2080	1,5982	0,8691
0,7567	0,0653	1,1018	0,2448	1,6497	0,9365
0,7889	0,0730	1,1496	0,2883	1,6951	0,9931
0,8204	0,0820	1,1981	0,3393	1,7481	1,0705
0,8503	0,0956	1,0,796	0,2183	1,7976	1,1267
0,8651	0,0996	1,1026	0,2329	1,8469	1,1953
0,9163	0,1227	1,1346	0,3250	1,8974	1,2317
0,8914	0,1086	1,1648	0,2817	1,9467	1,2716
0,9122	0,1167	1,1981	0,3393	1,9962	1,3033
0,9281	0,1193	1,2482	0,3973	2,0477	1,3293
0,9506	0,1372	1,2972	0,4541	2,0966	1,3576

$$n = 0,0376 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
2,1486	1,3918	2,8494	1,4365	3,5498	1,1152
2,1991	1,4268	2,9026	1,4079	3,6006	1,1180
2,2460	1,4549	2,9488	1,3733	3,6504	1,0900
2,3004	1,4751	3,0009	1,3541	3,6986	1,0859
2,3488	1,4942	3,0493	1,3177	3,7537	1,0823
2,3989	1,5125	3,0991	1,2863	3,8011	1,0555
2,4509	1,5314	3,1506	1,2442	3,8518	1,0528
2,4997	1,5305	3,1983	1,2466	3,9000	1,0580
2,5487	1,5386	3,2515	1,2232	3,9523	1,0482
2,5987	1,5368	3,3011	1,1993	4,0005	1,0578
2,6498	1,5190	3,3507	1,1794	4,0524	1,0738
2,6990	1,5098	3,4043	1,1586	4,1011	1,0581
2,7492	1,4801	3,4529	1,1723	4,1523	1,0683
2,8008	1,4584	3,5027	1,1320	4,2035	1,0816

$$n = 0,0426 \text{ \AA}^{-2}$$

0,4857	0,0210	0,8030	0,0640	1,0093	0,1478
0,5115	0,0227	0,8306	0,0727	1,0144	0,1472
0,5406	0,0247	0,8494	0,0775	1,0379	0,1654
0,5748	0,0278	0,8704	0,0855	1,0519	0,1757
0,6137	0,0318	0,8981	0,0960	1,0592	0,1738
0,6489	0,0357	0,9153	0,1031	1,0853	0,1858
0,6845	0,0428	0,9314	0,1088	1,1003	0,2095
0,7168	0,0457	0,9498	0,1168	1,1127	0,2118
0,7445	0,0520	0,9706	0,1290	1,1462	0,2384
0,7695	0,0575	0,9885	0,1364	1,1498	0,2506
0,7859	0,0591	0,9925	0,1372	1,2004	0,2942

$$n = 0,0426 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
1,2489	0,3419	2,4988	1,2314	2,9008	1,3180
1,2974	0,3886	2,4822	1,2255	2,9063	1,3078
1,3462	0,4392	2,5062	1,2373	2,9331	1,3110
1,3975	0,4902	2,5311	1,2553	2,9501	1,3121
1,4475	0,5421	2,5481	1,2437	2,9563	1,3043
1,4959	0,5890	2,5566	1,2516	2,9823	1,2947
1,5456	0,6345	2,5849	1,2695	3,0016	1,2985
1,5978	0,6849	2,5971	1,2685	3,0067	1,2979
1,6481	0,7236	2,6060	1,2724	3,0335	1,3028
1,6986	0,7643	2,6493	1,3107	3,0506	1,2873
1,7474	0,7989	2,6565	1,2724	3,0993	1,2798
1,7986	0,8358	2,6841	1,2898	3,1467	1,2670
1,8475	0,8639	2,6982	1,3100	3,1985	1,2566
1,8979	0,8945	2,7060	1,2849	3,2470	1,2376
1,9487	0,9213	2,7340	1,3079	3,2982	1,2167
1,9981	0,9528	2,7479	1,3744	3,3474	1,2053
2,0483	0,9825	2,7565	1,3041	3,3983	1,1946
2,1488	1,0428	2,7827	1,3001	3,4512	1,1949
2,1988	1,0700	2,8012	1,3774	3,5015	1,1694
2,2455	1,0953	2,8069	1,3085	3,5508	1,1636
2,2985	1,1271	2,8317	1,3104	3,5982	1,1376
2,3478	1,1561	2,8503	1,3264	3,6489	1,1349
2,3994	1,1858	2,8552	1,3131	3,6986	1,1386
2,4482	1,2084	2,8833	1,3102	3,7543	1,1253
3,8023	1,1069	3,9500	1,1103	4,1018	1,1303
3,8494	1,1065	4,0007	1,1086	4,1527	1,1067
3,8988	1,1138	4,0545	1,1132	4,2053	1,1161

$$n = 0,0471 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,4866	0,0183	1,1035	0,1284	2,0979	0,7611
0,5054	0,0191	1,0252	0,1311	2,1493	0,7824
0,5300	0,0205	1,0469	0,1397	2,1996	0,8035
0,5541	0,0212	1,0515	0,1471	2,2476	0,8221
0,5829	0,0240	1,0708	0,1523	2,2963	0,8370
0,6018	0,0253	1,0943	0,1656	2,3976	0,8688
0,6197	0,0262	1,0985	0,1734	2,4473	0,8863
0,6366	0,0284	1,1211	0,1753	2,5980	0,9314
0,6578	0,0310	1,1504	0,1960	2,4982	0,8999
0,6745	0,0328	1,1988	0,2382	2,5491	0,9172
0,6945	0,0355	1,2478	0,2690	2,6497	0,9429
0,7109	0,0392	1,2954	0,2987	2,6994	0,9598
0,7281	0,0410	1,3466	0,3306	2,7493	0,9680
0,7476	0,0444	1,3968	0,3641	2,7982	0,9897
0,7647	0,0463	1,4453	0,3930	2,8479	1,0079
0,7824	0,0500	1,4965	0,4242	2,8992	1,0266
0,8038	0,0561	1,5462	0,4543	2,9482	1,0493
0,8227	0,0597	1,5964	0,4867	3,0001	1,0687
0,8484	0,0659	1,6455	0,5163	3,0519	1,0894
0,8690	0,0717	1,6965	0,5474	3,1005	1,1149
0,8948	0,0813	1,7454	0,5783	3,1491	1,1392
0,9209	0,08784	1,7960	0,6038	3,1998	1,1635
0,9384	0,0923	1,8468	0,6342	3,2489	1,1773
0,9606	0,1042	1,8967	0,6606	3,3013	1,1955
0,9676	0,1105	1,9474	0,6879	3,3516	1,2130
0,9798	0,1088	1,9971	0,7131	3,4022	1,2134
1,0032	0,1231	2,0478	0,7398	3,4531	1,2384

$$n = 0,0471 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>(TK)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,5024	1,2404	3,8006	1,2121	4,0533	1,1991
3,5554	1,2307	3,8501	1,2244	4,1013	1,2174
3,6030	1,2180	3,9020	1,2234	4,1537	1,2181
3,6492	1,2096	3,9519	1,2303	3,7483	1,2131
3,6985	1,2181	4,0032	1,2322		

$$n = 0,0519 \text{ \AA}^{-2}$$

0,4862	0,0130	0,9045	0,0567	1,4469	0,2593
0,5057	0,0150	0,9339	0,0594	1,4972	0,2841
0,5302	0,0154	0,9487	0,0637	1,5472	0,3085
0,5507	0,0167	0,9530	0,0649	1,5965	0,3331
0,5780	0,0174	0,0969	0,0682	1,6470	0,3577
0,5993	0,0186	0,9867	0,0735	1,6974	0,3826
0,6229	0,0196	1,0067	0,0796	1,7467	0,4091
0,6415	0,0222	1,0121	0,0825	1,7969	0,4288
0,6591	0,0227	1,0291	0,0859	1,8472	0,4480
0,6835	0,0257	1,0600	0,0968	1,8983	0,4685
0,7011	0,0250	1,0539	0,0945	1,9500	0,4896
0,7146	0,0270	1,0802	0,0970	1,9993	0,5036
0,7277	0,0300	1,0998	0,1064	2,0498	0,5183
0,7510	0,0308	1,1027	0,1100	2,0996	0,5388
0,7675	0,0325	1,1497	0,1277	2,1519	0,5530
0,7872	0,0347	1,2020	0,1477	2,2011	0,5659
0,8179	0,0307	1,2500	0,1679	2,2478	0,5764
0,8296	0,0408	1,2981	0,1876	2,3006	0,5807
0,8498	0,0454	1,3473	0,2093	2,3491	0,5925
0,8789	0,0501	1,3973	0,2344	2,3977	0,5998

$$n = 0,0519 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
2,4485	0,6069	3,0533	0,7316	3,6488	1,1687
2,4989	0,6153	3,1007	0,7538	3,6992	1,2239
2,5491	0,6238	3,1514	0,7789	3,7486	1,2984
2,5966	0,6330	3,1998	0,8054	3,7972	1,3398
2,6476	0,6384	3,2491	0,8198	3,8481	1,3986
2,7008	0,6478	3,3000	0,8544	3,8986	1,4307
2,7487	0,6674	3,3472	0,8792	3,9488	1,4600
2,7978	0,6682	3,3990	0,9310	3,9997	1,4580
2,8471	0,6761	3,4476	0,9493	4,0556	1,4619
2,8995	0,6934	3,5006	0,9981	4,1021	1,4662
2,9501	0,6105	3,5543	1,0397	4,1499	1,4723
2,9999	0,7227	3,6009	1,1032	4,1998	1,4555

$$n = 0,0554 \text{ \AA}^{-2}$$

3,3545	0,7159	3,9596	1,3099	4,5781	1,5042
3,4014	0,7387	4,0121	1,4153	4,6217	1,4370
3,4478	0,7566	4,0643	1,5181	4,6657	1,4605
3,4980	0,8110	4,1160	1,6088	4,7564	1,4036
3,5483	0,8383	4,1719	1,6727	4,8012	1,3880
3,5956	0,8676	4,2284	1,7146	4,8461	1,3471
3,6464	0,9123	4,2839	1,6925	4,8915	1,3446
3,6980	0,9621	4,3339	1,6510	4,9379	1,3122
3,7500	1,0040	4,3850	1,6154	4,9855	1,2180
3,8026	1,0678	4,4377	1,5579	5,0327	1,3047
3,8546	1,1327	4,4912	1,5252	5,0835	1,3315
<del>3,9000</del>	<del>1,2284</del>	<del>4,5331</del>	<del>1,5236</del>	<del>5,1300</del>	<del>1,0205</del>

$$n = 0,0565 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,9728	0,0347	1,5980	0,1701	2,2489	0,3036
1,0092	0,0390	1,6477	0,1840	2,2989	0,3086
1,0548	0,0446	1,6984	0,1980	2,3490	0,3141
1,1038	0,0536	1,7490	0,2106	2,3978	0,3223
1,1526	0,0622	1,7983	0,2223	2,4481	0,3260
1,2033	0,0765	1,8472	0,2348	2,4986	0,3323
1,2509	0,0829	1,8994	0,2453	2,5496	0,3396
1,2992	0,0929	1,9497	0,2559	2,5981	0,3501
1,3492	0,1050	2,0027	0,2657	2,6514	0,3562
1,3980	0,1168	2,0506	0,2754	2,7010	0,3667
1,4482	0,1300	2,0999	0,2840	2,7502	0,3782
1,4976	0,1424	2,1514	0,2920	2,8020	0,3919
1,5461	0,1560	2,2024	0,2983	2,8512	0,4007
2,9019	0,4177	3,9345	1,2066	4,5881	1,5851
2,9559	0,4360	3,9842	1,3030	4,6185	1,5935
3,0012	0,4543	4,0353	1,3989	4,6503	1,4952
3,0509	0,4668	4,0875	1,5357	4,6837	1,5093
3,0981	0,5415	4,1927	1,8219	4,7155	1,4699
3,3048	0,6297	4,2549	1,8772	4,7486	1,4831
3,5013	0,7542	4,2949	1,8678	4,7846	1,4579
3,7027	0,9232	4,3222	1,8741	4,8193	1,4401
3,9077	1,1613	4,3486	1,8660	4,8549	1,4025
3,9573	1,2490	4,3722	1,8121	4,8942	1,4184
4,0138	1,3634	4,3964	1,8124	4,9300	1,3741
4,0619	1,4562	4,4481	1,7352	4,9696	1,3787
4,1163	1,6056	4,4759	1,7169	5,0091	1,3444

$$n = 0,0565 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
4,1728	1,7754	4,5038	1,6921	5,0513	1,3638
4,2285	1,8348	4,5315	1,6431	5,0936	1,3398
3,8864	1,1478	4,5593	1,6203	5,1362	1,3428

$$n = 0,0576 \text{ \AA}^{-2}$$

3,3690	0,6324	3,8027	1,0188	4,2830	2,0961
3,4137	0,6545	3,8567	1,1000	4,3810	2,0284
3,4517	0,6753	3,9104	1,1811	4,4215	1,9566
3,4967	0,7208	3,9610	1,2687	4,4579	1,8551
3,5463	0,7513	4,0114	1,3619	4,4965	1,8146
3,5970	0,8006	4,0681	1,4756	4,5376	1,7502
3,6473	0,8568	4,1185	1,6009	4,5776	1,7024
3,7007	0,9038	4,1741	1,7878	4,6217	1,6123
3,7499	0,9667	4,2330	1,9647	4,6661	1,6230
4,7135	1,5766	4,8901	1,4617	5,0315	1,3987
4,7558	1,4876	4,9365	1,4031	5,0818	1,3376
4,8030	1,5417	4,9835	1,4086	5,1341	1,3877
4,8469	1,4800				

$$n = 0,0585 \text{ \AA}^{-2}$$

3,3469	0,5949	3,9581	1,3358	4,5786	1,7368
3,3966	0,6387	4,0134	1,4323	4,6224	1,6027
3,4439	0,6733	4,0665	1,5836	4,6657	1,6514
3,4971	0,7110	4,1182	1,7299	4,7118	1,5775
3,5458	0,7681	4,1710	1,9095	4,7571	1,5126
3,5966	0,8160	4,2283	2,0856	4,8021	1,5377

$$n = 0,0585 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,6474	0,8706	4,2861	2,2002	4,8479	1,4747
3,6986	0,9265	4,3356	2,1411	4,8926	1,4723
3,7505	1,0023	4,3850	2,0480	4,9834	1,4255
3,8022	1,0612	4,4365	1,9667	5,0344	1,4350
3,8560	1,1504	4,4865	1,8760	5,0878	1,4065
3,9077	1,2346	4,5315	1,8034	5,1375	1,3900

$$n = 0,0588 \text{ \AA}^{-2}$$

3,3530	0,6299	4,5384	1,8012	4,5796	1,7548
3,4056	0,6680	4,0189	1,5278	4,6204	1,6919
3,4540	0,7185	4,0686	1,6582	4,6657	1,6460
3,5004	0,7602	4,0988	1,7816	4,7120	1,6216
3,5518	0,8157	4,1233	1,8163	4,7563	1,5661
3,5979	0,8437	4,1727	2,0059	4,8017	1,5240
3,6501	0,9260	4,2284	2,1704	4,8450	1,4980
3,6996	0,9766	4,2788	2,2219	4,8906	1,5031
3,7508	1,0480	4,3325	2,2084	4,9343	1,4681
3,8037	1,1377	4,3766	2,1051	4,9811	1,5101
3,8532	1,2171	4,4146	2,0742	5,0331	1,4586
3,9078	1,3121	4,4547	1,9542	5,0830	1,4177
3,9596	1,4100	4,4957	1,8546	5,1355	1,4398

$$n = 0,0599 \text{ \AA}^{-2}$$

3,3558	0,7199	3,7463	1,1733	4,1165	1,9251
3,4515	0,8145	3,8005	1,2512	4,1731	1,9827
3,4975	0,8612	3,8544	1,3513	4,2280	1,9674
3,5491	0,9293	3,9066	1,4516	4,2813	1,9456
3,5974	0,9725	3,9592	1,5492	4,3345	1,8616
3,6477	1,0433	4,0134	1,6828	4,3775	1,8053
3,6978	1,1075	4,0662	1,8242	4,4161	1,7564

$$n = 0,0599 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
4,4547	1,7387	4,6209	1,5521	4,8549	1,4255
4,4953	1,6639	4,6652	1,5170	4,8004	1,4392
4,5369	1,6395	4,7090	1,4842	4,9441	1,4260
4,5788	1,5754	4,7566	1,4951	4,9921	1,4071
5,0911	1,3840	4,8065	1,4785	5,0398	1,4160
5,1474	1,3752				

$$n = 0,0610 \text{ \AA}^{-2}$$

0,1541	0,0002	0,2801	0,0022	0,7463	0,0078
0,1589	0,0003	0,2906	0,0023	0,7805	0,0081
0,1644	0,0004	0,3036	0,0024	0,8187	0,0090
0,1693	0,0004	0,3157	0,0027	0,8752	0,0102
0,1735	0,0005	0,3302	0,0029	0,8907	0,0105
0,1784	0,0006	0,3446	0,0030	0,9227	0,0107
0,1838	0,0007	0,3618	0,0033	0,9463	0,0144
0,1882	0,0012	0,3799	0,0036	1,0143	0,0118
0,1937	0,0008	0,4007	0,0038	0,9736	0,0139
0,1991	0,0009	0,4238	0,0040	1,0143	0,0118
0,2051	0,0010	0,4454	0,0048	1,0539	0,0157
0,2109	0,0011	0,4701	0,0053	1,0522	0,0126
0,2168	0,0012	0,4996	0,0054	1,1122	0,0140
0,2245	0,0013	0,5289	0,0054	1,1033	0,0175
0,2316	0,0014	0,5594	0,0062	1,1122	0,0140
0,2420	0,0015	0,5949	0,0058	1,1553	0,0187
0,2503	0,0016	0,6271	0,0066	1,2505	0,0219
0,2586	0,0017	67,44	0,0067	1,2994	0,0248
0,2684	0,0020	0,7121	0,0075	1,3503	0,0272

$$n = 0,0610 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
1,4000	0,0303	2,3968	0,1703	3,3995	0,7882
1,4496	0,0321	2,4477	0,1857	3,4483	0,8330
1,5005	0,0351	2,4969	0,2070	3,4981	0,8853
1,5492	0,0386	2,5472	0,2204	3,5475	0,9274
1,6491	0,0472	2,5966	0,2399	3,5988	0,9982
1,7006	0,0514	2,6481	0,2596	3,6489	1,0626
1,7504	0,0563	2,6979	0,2787	3,6981	1,1408
1,7995	0,0617	2,7479	0,2986	3,7495	1,2122
1,8489	0,0672	2,7969	0,3277	3,8017	1,2879
1,8998	0,0750	2,8462	0,3510	3,8557	1,3446
1,9500	0,0824	2,9484	0,4072	3,9085	1,4271
1,9995	0,0887	2,9971	0,4395	3,9595	1,4807
2,0483	0,0966	3,0500	0,4694	4,0137	1,5276
2,1005	0,1074	3,0984	0,5094	4,0678	1,5622
2,1495	0,1146	3,1499	0,5473	4,1224	1,5678
2,2002	0,1244	3,1978	0,5823	4,1764	1,5529
2,2478	0,1331	3,2506	0,6264	4,2320	1,5544
2,2974	0,1460	3,3030	0,6791	4,2851	1,5433
2,3469	0,1583	3,3532	0,7407	4,3364	1,5337
4,3778	1,4933	4,6206	1,4169	4,8920	1,3861
4,4157	1,4952	4,6659	1,3983	4,9375	1,3552
4,4545	1,4772	4,7113	1,4148	4,9821	1,3556
4,4956	1,4791	4,7567	1,4161	5,0328	1,3830
4,5377	1,4388	4,8045	1,3632	5,0811	1,3692
4,5768	1,4271	4,8470	1,3540	5,1325	1,3807

$$n = 0,0650 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,1265	0,0001	0,4177	0,0105	1,4469	0,0745
0,1328	0,0002	0,4433	0,1184	1,4960	0,0790
0,1378	0,0004	0,4651	0,0133	1,5457	0,0850
0,1474	0,0006	0,4914	0,0145	1,5970	0,0915
0,1529	0,0007	0,5187	0,0162	1,6470	0,0972
0,1574	0,0009	0,5530	0,0179	1,6965	0,1051
0,1626	0,0010	0,5820	0,0194	1,7470	0,1119
0,1680	0,0012	0,6151	0,0217	1,7956	0,1190
0,1726	0,0013	0,6873	0,0253	1,8478	0,1275
0,1770	0,0014	0,7258	0,0269	1,8969	0,1352
0,1883	0,0017	0,7625	0,0289	1,9459	0,1495
0,1932	0,0018	0,8100	0,0295	2,0473	0,1627
0,1987	0,0020	0,8418	0,0329	2,0982	0,1738
0,2037	0,0021	0,8803	0,0346	2,1479	0,1831
0,2108	0,0023	0,9477	0,0376	2,1971	0,1954
0,2161	0,0025	0,9842	0,0392	2,2477	0,2044
0,2375	0,0031	1,0000	0,0414	2,2978	0,2207
0,2454	0,0034	1,0194	0,0426	2,3465	0,2315
0,2635	0,0039	1,0469	0,0424	2,3969	0,2497
0,2740	0,0044	1,0528	0,0429	2,4468	0,2594
0,2843	0,0047	1,0761	0,0464	2,4956	0,2749
0,2971	0,0052	1,100	0,0465	2,5455	0,2914
0,3095	0,0058	1,1074	0,0477	2,5953	0,3072
0,3237	0,0061	1,1492	0,0495	2,6466	0,3253
0,3388	0,0069	1,1971	0,0530	2,6967	0,3447
0,3558	0,0074	1,2964	0,0616	2,7469	0,3620
0,3737	0,0084	1,3467	0,0657	2,7971	0,3783
0,3952	0,0097	1,3965	0,0703	2,8488	0,4027

$$n = 0,0650 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
2,8993	0,4243	3,6993	0,7999	4,3986	1,0453
2,9488	0,4482	3,7492	0,8101	4,4478	1,0621
3,0002	0,4664	3,7986	0,8438	4,4903	1,0872
3,1015	0,5140	3,8551	0,6498	4,5341	1,1123
3,1517	0,5334	3,8991	0,8899	4,5757	1,1054
3,1999	0,5530	3,9507	0,9029	4,6156	1,1028
3,2496	0,5790	3,9997	0,9284	4,6602	1,1203
3,3004	0,6024	4,0556	0,9453	4,7094	1,5982
3,3494	0,6298	4,1013	0,9797	4,7473	1,1486
3,4004	0,6498	4,1502	1,0020	4,7913	1,1419
3,4515	0,6802	4,2058	1,0024	4,8360	1,1675
3,5006	0,6918	4,2504	1,0199	4,8802	1,2036
3,6025	0,7434	4,3066	1,0297	4,9259	1,2049
3,6500	0,7713	4,3508	1,0364	4,9748	1,2268
5,0250	1,2374	5,0808	1,2489		

$$n = 0,0700 \text{ \AA}^{-2}$$

0,4829	0,0110	0,7288	0,0285	0,9526	0,0593
0,5045	0,0121	0,7467	0,0294	0,9633	0,0598
0,5478	0,0144	0,7643	0,0326	0,9837	0,0629
0,5725	0,0160	0,7845	0,0356	0,9961	0,0684
0,5946	0,0166	0,8049	0,0363	1,0056	0,0677
0,6233	0,0195	0,8273	0,0397	1,0251	0,0757
0,6391	0,0204	0,8578	0,0228	1,0466	0,0783
0,6562	0,0218	0,8713	0,0482	1,0511	0,0771
0,6780	0,0234	0,8983	0,0512	1,0772	0,0819
0,6983	0,0256	0,9268	0,0566	1,0974	0,0875
0,7113	0,0268	0,9442	0,0576	1,1321	0,0854

$$n = 0,0700 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
1,1482	0,0932	2,3974	0,2193	3,6468	0,5543
1,1979	0,0950	2,4472	0,2308	3,6987	0,5785
1,2484	0,0952	2,4983	0,2387	3,7478	0,5921
1,2995	0,0946	2,5470	0,2485	3,7991	0,6170
1,3480	0,0973	2,5974	0,2623	3,8496	0,6392
1,3976	0,0996	2,6461	0,2736	3,9020	0,6642
1,4480	0,1027	2,6972	0,2815	3,9496	0,6894
1,4964	0,1067	2,7473	0,2942	4,0022	0,7134
1,5474	0,1110	2,7989	0,3066	4,0523	0,7416
1,5989	0,1152	2,8495	0,3199	4,0994	0,7619
1,6460	0,1188	2,9008	0,3336	4,1472	0,7921
1,6962	0,1238	2,9511	0,3468	4,2012	0,8035
1,7457	0,1284	3,0015	0,3610	4,2506	0,8435
1,7957	0,1344	3,0526	0,3701	4,3017	0,8712
1,8462	0,1418	3,1037	0,3878	4,3533	0,8980
1,8967	0,1456	3,1526	0,3951	4,4006	0,9182
1,9471	0,1525	3,2002	0,4186	4,4473	0,9570
1,9968	0,1550	3,2494	0,4300	4,4921	0,9805
2,0486	0,1661	3,2996	0,4430	4,5346	0,9680
2,0962	0,1716	3,3496	0,4565	4,5757	1,0648
2,1470	0,1797	3,3990	0,4807	4,6160	1,0446
2,1974	0,1873	3,4482	0,4884	4,6591	1,1061
2,2525	0,1945	3,4968	0,5115	4,7047	1,1164
2,2968	0,2038	3,5465	0,5166	4,7482	1,1575
2,3463	0,2135	3,5973	0,5400	4,7926	1,2139

$$n = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,9962	0,0824	2,3459	0,2030	3,6982	0,6820
1,0438	0,0906	2,3965	0,2106	3,7468	0,6954
1,0960	0,0976	2,4467	0,2193	3,8001	0,7460
1,1490	0,1023	2,4952	0,2275	3,8494	0,7881
1,1974	0,1072	2,5468	0,2386	3,8992	0,8343
1,2489	0,1103	2,5967	0,2453	3,9487	0,8767
1,2985	0,1129	2,6463	0,2553	4,0491	0,9529
1,3474	0,1154	2,6979	0,2666	4,0989	1,0013
1,3970	0,1188	2,7481	0,2802	4,1507	1,1133
1,4464	0,1216	2,7995	0,2903	4,0034	1,2591
1,4955	0,1221	2,8489	0,3034	4,0476	0,9470
1,5472	0,1256	2,8969	0,3146	4,0979	0,9880
1,5959	0,1235	2,9475	0,3327	4,1505	1,0443
1,6462	0,1311	2,9988	0,3463	4,2009	1,0811
1,6982	0,1351	3,0497	0,3636	4,2548	1,0996
1,7489	0,1393	3,0990	0,3820	4,3009	1,1316
1,7966	0,1430	3,1521	0,4029	4,3519	1,1888
1,8478	0,1473	3,2002	0,4266	4,4001	1,0772
1,8955	0,1512	3,2515	0,4409	4,4464	1,2800
1,9457	0,1551	3,3019	0,4518	4,4886	1,3344
1,9971	0,1608	3,3516	0,4983	4,5318	1,3971
2,0467	0,1651	3,3991	0,5058	4,5751	1,4010
2,0966	0,1700	3,4508	0,5355	4,6166	1,4445
2,1491	0,1759	3,5010	0,5615	4,7012	1,5244
2,1983	0,1823	3,5480	0,5840	4,7497	1,5860
2,2465	0,1881	3,6000	0,6101	4,7929	1,6137
2,2960	0,1960	3,6474	0,6525	4,8416	1,6318

$$n = 0,0753 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
4,8851	1,6985	4,9787	1,7977	5,0805	1,8865
4,9313	1,7529	5,0288	1,8541		

$$n = 0,0800 \text{ \AA}^{-2}$$

0,9492	0,0784	2,0989	0,2817	2,1498	0,2913
0,9979	0,0872	2,1999	0,2962	3,2496	0,6624
1,0489	0,0953	2,2474	0,3078	3,2989	0,6971
1,0984	0,1028	2,2975	0,3151	3,3487	0,7265
1,1463	0,1121	2,3482	0,3271	3,3999	0,7680
1,1969	0,1219	2,3976	0,3402	3,4484	0,7920
1,2473	0,1310	2,4491	0,3490	3,5003	0,8257
1,3458	0,1524	2,4975	0,3630	3,5496	0,8511
1,3966	0,1620	2,5488	0,3768	3,5990	0,8884
1,4475	0,1732	2,5979	0,3893	3,6472	0,9262
1,4943	0,1829	2,6478	0,4025	3,6993	0,9604
1,5443	0,1942	2,6999	0,4213	3,7511	1,0011
1,5952	0,2028	2,7480	0,4347	3,7993	1,0353
1,6445	0,2117	2,7978	0,4571	3,8489	1,0761
1,6968	0,2206	2,8471	0,4723	3,9010	1,1120
1,7477	0,2280	2,8974	0,4962	3,9493	1,1556
1,7977	0,2356	2,9489	0,5181	3,9985	1,2018
1,8469	0,2439	2,9989	0,5410	4,0524	1,2460
1,8970	0,2499	3,0487	0,5654	4,1002	1,2862
1,9477	0,2571	3,0995	0,5894	4,1493	1,3442
1,9976	0,2657	3,1491	0,6137	4,2028	1,3934
2,0493	0,2707	3,2027	0,6406	4,2516	1,4420

$$n = 0,0840 \lambda^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,4968	0,0614	1,0308	0,3298	2,2478	0,4043
0,5128	0,0667	1,0455	0,3278	2,2964	0,4195
0,5306	0,0736	1,0695	0,3393	2,3471	0,4304
0,5496	0,0790	1,0926	0,3523	2,3971	0,4542
0,5745	0,0910	1,1009	0,3588	2,4469	0,4802
0,5995	0,1030	1,1412	0,3640	2,4967	0,5072
0,6261	0,1127	1,1963	0,3649	2,5478=	0,5311
0,6414	0,1207	1,2462	0,3604	2,5969	0,5630
0,6576	0,1260	1,2944	0,3503	2,6480	0,5941
0,6744	0,1338	1,3459	0,3393	2,6967	0,6259
0,6966	0,1470	1,3985	0,3368	2,7480	0,6601
0,7140	0,1541	1,4466	0,3082	2,7975	0,6998
0,7292	0,1597	1,4954	0,3135	2,8483	0,7363
0,7490	0,1711	1,5463	0,3124	2,9016	0,7715
0,7662	0,1766	1,5961	0,3111	2,9485	0,8339
0,7847	0,1905	1,6467	0,3148	2,9997	0,8710
0,8047	0,2030	1,6969	0,3143	3,0482	0,9156
0,8251	0,2335	1,7464	0,3180	3,0992	0,9627
0,8749	0,2382	1,7962	0,3201	3,1490	1,0049
0,8988	0,2613	1,8463	0,3260	3,2033	1,0820
0,9245	0,2676	1,8966	0,3301	3,2532	1,1110
0,9417	0,2747	1,9472	0,3370	3,3011	1,1575
0,9440	0,2769	1,9962	0,3483	3,3491	1,2164
0,9626	0,2957	2,0463	0,3477	3,3975	1,2663
0,9865	0,3050	2,0971	0,2669	3,4463	1,3110
0,9897	0,3074	2,1479	0,3744	3,4964	1,3740
1,0053	0,3062	2,1977	0,3885	3,5479	1,4199

$$n = 0,0840 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,5983	1,4823	4,1502	1,9295	4,6609	2,0768
3,6473	1,5049	4,2007	1,9636	4,7516	2,1093
3,6975	1,5569	4,2510	1,9607	4,7953	2,0954
3,7472	1,6065	4,3016	1,9780	4,8399	2,1111
3,7983	1,6474	4,3498	2,0034	4,8850	2,1410
3,8486	1,7110	4,4000	1,9932	4,9337	2,1708
3,8986	1,7423	4,4472	2,0456	4,9833	2,1555
3,9481	1,7787	4,4898	2,0154	5,0337	2,2589
3,9995	1,8112	4,5325	2,0342	5,0832	2,1656
4,0492	1,8630	4,5801	2,0496	4,7061	2,1160
4,0985	1,8820	4,6191	2,0773		

$$n = 0,0900 \text{ \AA}^{-2}$$

0,7426	0,1239	1,0755	0,1835	1,4957	0,2355
0,7726	0,1315	1,1031	0,2166	1,5462	0,2432
0,7954	0,1393	1,1344	0,2081	1,5964	0,2515
0,8203	0,1453	1,1630	0,2089	1,6464	0,2577
0,8487	0,1494	0,9926	0,1777	1,6961	0,2647
0,8721	0,1591	1,0410	0,1842	1,7463	0,2713
0,8964	0,1587	1,0950	0,1922	1,7963	0,2770
0,9235	0,1682	1,1451	0,1971	1,8466	0,2837
0,9428	0,1687	1,1960	0,2021	1,8966	0,2875
0,9617	0,1716	1,2442	0,2065	1,9465	0,2959
0,9837	0,1727	1,2963	0,2121	1,9961	0,3027
1,0034	0,1827	1,3455	0,2162	2,0477	0,3124
1,0263	0,1858	1,3971	0,2233	2,0968	0,3198
1,0509	0,1838	1,4450	0,2285	2,1462	0,3313

$$n = 0,0900 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
2,1462	0,3313	3,3486	0,9172	4,5309	1,7133
2,1970	0,3387	3,3983	0,9560	4,5721	1,7533
2,2461	0,3496	3,4470	1,0001	4,6150	1,7612
2,2968	0,3630	3,4985	1,0344	4,6595	1,7685
2,3462	0,3749	3,5476	1,0635	4,7018	1,8580
2,3956	0,3907	3,5967	1,1091	4,7455	1,8894
2,4466	0,4082	3,6467	1,1578	4,7903	1,9212
2,4966	0,4276	3,7479	1,2692	4,8350	1,9277
2,5461	0,4428	3,6966	1,1969	4,8779	1,9898
2,5965	0,4644	3,7980	1,2761	4,9218	2,0104
2,6470	0,4844	3,8488	1,3164	4,9707	1,9762
2,6968	0,5090	3,8993	1,3489	5,0208	2,0165
2,7467	0,5346	3,9479	1,3984	5,0727	2,0456
2,7967	0,5584	3,9987	1,4419		
2,8468	0,5887	4,0496	1,4826		
2,8968	0,6157	4,0983	1,5133		
2,9469	0,6411	4,1481	1,5585		
2,9975	0,6762	4,1993	1,6009		
3,0473	0,7080	4,2509	1,5865		
3,0968	0,7405	4,3009	1,6161		
3,4174	0,7765	4,3493	1,6553		
3,1976	0,8086	4,3976	1,6647		
3,2480	0,8426	4,4446	1,7024		
3,2988	0,8837	4,4873	1,7133		

APÊNDICE B

Tabela do calor específico de  $^3\text{He/Kr-Gr}$  em função da temperatura para diversas densidades superficiais. A densidade do substrato de Kr é de  $0,0753 \text{ \AA}^{-2}$ .

$$n = 0,0093 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,1229	0,0307	0,7128	1,2069	1,3461	1,4386
0,1365	0,0324	0,7300	1,2812	1,3962	1,4057
0,1576	0,0372	0,7477	1,3324	1,4450	1,3740
0,1830	0,0439	0,7664	1,3686	1,4967	1,3390
0,2033	0,0523	0,7865	1,4597	1,5464	1,3095
0,2205	0,0622	0,8081	1,4727	1,5959	1,2978
0,2359	0,0720	0,8302	1,5233	1,6457	1,2748
0,2616	0,0937	0,8541	1,5351	1,6955	1,2615
0,2782	0,1045	0,8765	1,5753	1,7463	1,2507
0,2967	0,1260	0,9034	1,6030	1,7958	1,2201
0,3219	0,1566	0,9368	1,6349	1,8452	1,1859
0,3389	0,1799	0,9433	1,6135	1,8956	1,1886
0,3607	0,2111	0,9592	1,6792	1,9460	1,1759
0,3945	0,2723	0,9818	1,6518	1,9949	1,1790
0,4130	0,3046	0,9908	1,6327	2,0454	1,1624
0,4325	0,3500	1,0055	1,6875	2,0965	1,1528
0,4548	0,3939	1,0262	1,6655	2,1462	1,1540
0,4746	0,4480	1,0392	1,6561	2,1957	1,1425
0,4964	0,5028	1,0512	1,6505	2,2451	1,1297
0,5354	0,6168	1,0735	1,6358	2,2951	1,1157
0,5591	0,6851	1,0935	1,6645	2,3953	1,1025
0,5847	0,7631	1,1251	1,6354	2,4450	1,1045
0,6139	0,8955	1,1440	1,6185	2,4956	1,0858
0,6343	0,9586	1,1444	1,5912	2,5458	1,1373
0,6578	1,0400	1,1949	1,5800	2,5952	1,1074
0,6735	1,0692	1,2453	1,5321	2,6451	1,0850
0,6973	1,1517	1,2959	1,4794	2,6959	1,0873

$$n = 0,0093 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
2,7452	1,0936	3,2954	1,1169	3,8470	1,1416
2,7957	1,0883	3,3460	1,1230	3,8967	1,2165
2,8452	1,0748	3,3962	1,1053	3,9462	1,2386
2,8957	1,0706	3,4449	1,1391	3,9985	1,2107
2,9461	1,0689	3,4951	1,1265	4,0497	1,2107
2,9952	1,0937	3,5460	1,1476	4,0968	1,1857
3,0459	1,0598	3,5962	1,1574	4,1477	1,2674
3,0955	1,0991	3,6465	1,1384	4,1990	1,2689
3,1468	1,0666	3,6975	1,1214		
3,1982	1,0775	3,7467	1,1605		
3,2449	1,0923	3,7978	1,1282		

$$n = 0,0140 \text{ \AA}^{-2}$$

0,2028	0,0399	0,4949	0,3648	0,8086	1,3870
0,2236	0,0486	0,5204	0,4319	0,8294	1,4784
0,2404	0,0580	0,5381	0,4643	0,8524	1,5590
0,2623	0,0710	0,5575	0,5253	0,8761	1,6408
0,2792	0,0814	0,5820	1,5698	0,8990	1,7358
0,2963	0,0960	0,6111	0,6704	0,9147	1,7615
0,3213	0,1158	0,6316	0,7317	0,9332	1,8234
0,3393	0,1320	0,6544	0,8151	0,9559	1,8523
0,3614	0,1567	0,6785	0,8830	0,9776	1,8691
0,3838	0,1889	0,6959	0,9489	1,0003	1,9254
0,4085	0,2196	0,7121	1,0051	1,0030	1,9074
0,4335	0,2610	0,7291	1,0736	1,0203	1,8903
0,4555	0,2972	0,7475	1,1569	1,0403	1,8719
0,4751	0,3292	0,7870	1,3043	1,0425	1,8206

$$n = 0,0140 R^{-2}$$

<u>(TK)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
1,0712	1,8139	1,9972	1,0282	3,1499	0,9260
1,0952	1,7507	2,0470	1,0130	3,1992	0,8749
1,0936	1,7793	2,0954	0,9993	3,2495	0,9250
1,0942	1,7472	2,1479	0,9913	3,2993	0,9075
1,1510	1,6329	2,1971	0,9766	3,3494	0,9054
1,1441	1,6408	2,2466	0,9732	3,4035	0,9243
1,1510	1,6329	2,2966	0,9704	3,4514	0,9550
1,1946	1,5389	2,3468	0,9694	3,4992	0,9117
1,2464	1,4835	2,3960	0,9360	3,5495	0,9282
1,2954	1,4316	2,4470	0,9459	3,5980	0,9516
1,3462	1,3925	2,4945	0,9530	3,6522	0,9338
1,3972	1,3350	2,5454	0,9293	3,6978	0,9574
1,4477	1,2791	2,5964	0,9112	3,7487	0,9501
1,4970	1,2448	2,6471	0,9464	3,7992	0,9530
1,5460	1,2162	2,6965	0,9250	3,8492	0,9253
1,5970	1,1742	2,7466	0,9106	3,8981	0,9595
1,6469	1,1506	2,7976	0,9194	3,9488	0,9580
1,7028	1,1172	2,8469	0,9123	4,0512	0,9675
1,7535	1,0988	2,8970	0,9295	4,0977	1,0022
1,8024	1,0910	2,9486	0,8992	4,1501	1,0035
1,8473	1,0617	2,9985	0,9085	4,2010	1,0213
1,8969	1,0639	3,0489	0,9151		
1,9465	1,0408	3,1005	0,9048		

$$n = 0,0187 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
0,9729	1,6799	1,9472	0,9596	2,9993	0,7813
1,0033	1,7702	1,9969	0,9450	3,0503	0,7696
1,0389	1,8584	2,0474	0,8385	3,0999	0,7674
1,0915	1,8652	2,0983	0,9179	3,1504	0,7603
1,1455	1,8056	2,1482	0,9110	3,2003	0,7648
1,1948	1,6772	2,1979	0,9015	3,301=	0,7493
1,2434	1,5495	2,2967	0,8760	3,3518	0,7745
1,2975	1,4339	2,3462	0,8590	3,4016	0,7826
1,4372	1,3368	2,3979	0,8386	3,4518	0,7584
1,3990	1,2674	2,4479	0,8357	3,4981	0,7796
1,4468	1,2074	2,4966	0,8397	3,5488	0,7879
1,4976	1,1906	2,5473	0,8273	3,5997	0,7801
1,5478	1,1507	2,5962	0,8282	3,8012	0,7822
1,5969	1,1086	2,6473	0,8145	3,8501	0,7634
1,6469	1,0930	2,6984	0,7933	3,9009	0,7386
1,6977	1,0578	2,7485	0,8045	4,0024	0,7580
1,7458	1,0331	2,7972	0,8144	4,0478	0,8026
1,7975	1,0131	2,8490	0,7820	4,0995	0,7391
1,8460	0,9944	2,8989	0,7740	4,1478	0,7448
1,8965	0,9812	2,9488	0,7775	4,1974	0,8014

$$n = 0,0580 \text{ \AA}^{-2}$$

1,0115	0,0564	1,2456	0,0926	1,4952	0,1186
1,0500	0,0619	1,2961	0,0987	1,5471	0,1208
1,0977	0,0701	1,3462	0,1060	1,5958	0,1232
1,1458	0,0779	1,3958	0,1105	1,6461	0,1239
1,1961	0,0852	1,4454	0,1142	1,6967	0,1241

$$n = 0,0580 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
1,7471	0,1257	2,8988	0,2163	4,1202	0,7739
1,7980	0,1229	2,9479	0,2304	4,1745	0,8186
1,8975	0,1229	2,9983	0,2414	4,2329	0,8696
1,9481	0,1245	3,0485	0,2506	4,2833	0,9075
1,9983	0,1284	3,0986	0,2670	4,3359	0,9812
1,8465	0,1275	3,1492	0,2807	4,3901	1,0384
2,0490	0,1255	3,2000	0,2987	4,4364	1,0885
2,0983	0,1263	3,2499	0,3164	4,4872	1,1437
2,1479	0,1291	3,3008	0,3336	4,5311	1,2291
2,1991	0,1312	3,3510	0,3505	4,5841	1,3487
2,2472	0,1306	3,3999	0,3740	4,6291	1,4450
2,2974	0,1344	3,4530	0,3930	4,6658	1,4892
2,3473	0,1367	3,4989	0,4071	4,7078	1,6079
2,3967	0,1425	3,5502	0,4364	4,7544	1,7355
2,4469	0,1471	3,5970	0,4628	4,7983	1,8935
2,4968	0,1510	3,6978	0,4984	4,8802	2,0780
2,5464	0,1581	3,7496	0,5306	4,9354	2,1079
2,5969	0,1656	3,8036	0,5600	4,9821	2,1655
2,6475	0,1703	3,8568	0,5915	5,0297	2,0028
2,6980	0,1783	3,9090	0,6125	5,0832	2,0351
2,7481	0,1883	3,9623	0,6491	5,1357	1,9902
2,7977	0,1986	4,0158	0,6874		
2,8473	0,2090	4,0664	0,7255		

$$n = 0,0592 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,6986	0,5170	4,2842	1,1052	4,8001	2,0500
3,7488	0,5390	4,3363	1,0817	4,8454	2,1896
3,8030	0,5855	4,3881	1,1529	4,8889	2,2618
3,8558	0,6197	4,4369	1,2163	4,9361	2,3138
3,9086	0,6620	4,4875	1,3086	4,9818	2,2485
3,9611	0,7068	4,5320	1,3761	5,0305	2,2136
4,0144	0,7508	4,5767	1,4489	5,0838	2,1564
4,0684	0,8317	4,6206	1,5433	5,1363	2,1316
4,1174	0,9789	4,6627	1,6416	5,1898	2,1068
4,1741	0,9026	4,7095	1,7614	5,2454	2,1032
4,2324	0,9621	4,7542	1,9017		

$$n_h = 0,0603 \text{ \AA}^{-2}$$

0,9570	0,0005	1,6461	0,0240	2,3467	0,0713
1,0022	0,0010	1,6960	0,0255	2,3971	0,0825
1,0492	0,01100	1,7464	0,0269	2,4453	0,0872
1,0984	0,1223	1,7982	0,0302	2,4960	0,0983
1,1478	0,0121	1,8468	0,0295	2,5468	0,1077
1,1983	0,0139	1,8974	0,0326	2,5969	0,1152
1,2480	0,0150	1,9478	0,0366	2,6471	0,1267
1,2971	0,0160	1,9974	0,0402	2,6966	0,1375
1,3478	0,0176	2,0476	0,0443	2,7470	0,1535
1,3971	0,0175	2,0977	0,0467	2,7969	0,1635
1,4474	0,0181	2,1480	0,0511	2,8472	0,1773
1,4945	0,0182	2,1977	0,0571	2,8974	0,1912
1,5462	0,0206	2,2457	0,0619	2,9474	0,2080
1,5963	0,0217	2,2960	0,0655	2,9983	0,2264

APÊNDICE C

Tabela do calor específico de  $^4\text{He/Kr-Gr}$  em função da temperatura para diversas densidades superficiais. A densidades do substrato de Kr é de  $0,0686 \text{ \AA}^{-2}$ .

$$n = 0,0376 \text{ \AA}^{-2}$$

1,1175	0,2553	1,7951	0,8680	2,4951	1,5737
1,1562	0,2782	1,8439	0,9222	2,5450	1,5879
1,1946	0,3018	1,8936	0,9331	2,5955	1,6060
1,2445	0,3169	1,9440	1,0410	2,6433	1,6261
1,2951	0,3778	1,0947	1,1367	2,6060	1,6226
1,3444	0,4124	2,0450	1,1549	2,7446	1,6152
1,3950	0,4558	2,0955	1,2175	2,7952	1,6056
1,4482	0,5467	2,1445	1,2682	2,8470	1,5993
1,5450	0,5927	2,1961	1,3174	2,8957	1,5683
1,5949	0,6443	2,2452	1,3738	2,9457	1,5437
1,6450	0,6984	2,2955	1,4254	2,9058	1,5179
1,6944	0,7554	2,3445	1,4629	3,0465	1,4955
1,7463	0,6553	2,3952	1,4966		

$$n = 0,0565 \text{ \AA}^{-2}$$

1,2449	0,1280	1,8951	0,3933	2,4955	0,4313
1,2942	0,1448	1,9451	0,3964	2,5460	0,4487
1,3453	0,1675	1,9962	0,3883	2,5961	0,4667
1,3946	0,1883	2,0454	0,3928	2,6462	0,4843
1,4954	0,2339	2,0057	0,3760	2,6966	0,5067
1,5452	0,2594	2,1458	0,3753	2,7468	0,5314
1,5957	0,2858	2,1980	0,3735	2,7963	0,5547
1,6449	0,3149	2,2466	0,3991	2,8460	0,5918
1,6943	0,3417	2,2956	0,3861	2,8962	0,6223
1,7448	0,3629	2,3458	0,3946	2,9457	0,6591
1,7954	0,3843	2,3956	0,4065	2,9954	0,7066
1,8447	0,2950	2,4457	0,4198	3,0453	0,7599

$$n = 0,0565 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,0955	0,7078	3,8024	1,3030	4,5779	1,1276
3,1473	0,8802	3,8540	1,2927	4,6216	1,1870
3,1937	0,9190	3,9109	1,3147	4,6640	1,1481
3,2419	0,9713	4,0105	1,2574	4,6002	1,5553
3,2924	1,0286	4,0662	1,2572	4,7562	1,1391
3,3410	1,0775	4,1182	1,2676	4,8018	1,1154
3,3997	1,1290	4,2287	1,2117	4,8475	1,1206
3,4425	1,1690	4,2809	1,1758	4,8923	1,1131
3,4932	1,2184	4,3352	1,2176	4,9390	1,1377
3,5455	1,2657	4,3862	1,1954	4,9851	1,1731
3,6468	1,2900	4,4370	1,1667	5,0364	1,1273
3,6973	1,2952	4,4862	1,1463	5,0862	1,1670
3,7488	1,2997	4,5324	1,1235	5,1353	1,1736

$$n = 0,0582 \text{ \AA}^{-2}$$

1,2459	0,0876	1,8465	0,2246	3,3423	1,1953
1,2940	0,1228	1,8957	0,2276	3,3940	1,2457
1,3457	0,1398	1,9458	0,2357	3,4427	1,2722
1,3956	0,1559	1,9960	0,2373	3,4935	1,3049
1,4440	0,1713	2,0459	0,2442	3,5451	1,3588
1,4953	0,1863	2,0955	0,2487	3,5959	1,3580
1,5460	0,2009	2,1457	0,2554	3,6466	1,3624
1,6459	0,2136	2,1957	0,2636	3,6970	1,3736
1,6960	0,2121	2,2462	0,2726	3,7491	1,3659
1,7454	0,2153	3,2443	1,0533	3,8019	1,3733
1,7954	0,2198	3,2936	1,1325	3,8534	1,3580

$$n = 0,0582 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,9060	1,3560	2,6465	0,3845	3,1939	0,9830
3,9591	1,3150	2,6961	0,4078	4,2813	1,2144
4,0139	1,3016	2,7457	0,4369	4,3339	1,2147
4,0662	1,2752	2,7957	0,4716	4,3852	1,2042
4,1722	1,2413	2,8458	0,5086	4,4365	1,1797
2,2965	0,2714	2,8952	0,5432	4,5301	1,1569
2,3454	0,2805	2,9460	0,6056	4,5768	1,1390
2,4454	0,3130	2,9956	0,6665	4,6634	1,1412
2,4954	0,3270	3,0466	0,7476	4,7002	1,1371
2,5452	0,3452	3,0958	0,8323	4,8000	1,1578
2,5960	0,3637	3,1447	0,9118	4,8452	1,1561
4,9360	1,1341	5,0314	1,1213	5,1336	1,1984
4,9816	1,1514	5,0826	1,1982		

$$n = 0,0591 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,2938	1,2423	3,9599	1,3230	4,5770	1,1618
3,3441	1,2741	4,0151	1,3000	4,6210	1,2116
3,3937	1,2870	4,0638	1,2953	4,6656	1,1253
3,4444	1,3449	4,1198	1,2828	4,7118	1,1552
3,4934	1,3606	4,1757	1,2666	4,7580	1,1539
3,5445	1,3865	4,2312	1,2537	4,8029	1,1312
3,6471	1,4003	4,2825	1,2333	4,8481	1,1215
3,6976	1,3956	4,3365	1,2406	4,8933	1,1496
3,7496	1,3846	4,3834	1,2300	4,9383	1,1459
3,8017	1,2860	4,4370	1,1996	4,9842	1,1546
3,8541	1,3676	4,4850	1,1915		
3,9067	1,3569	4,5322	1,1904		

$$n = 0,0591 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T (K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T (K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T (K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
1,2468	0,0834	1,8950	0,1757	2,5955	0,3259
1,2957	0,0917	1,9454	0,1893	2,6452	0,3532
1,3460	0,0995	1,9957	0,1852	2,6955	0,3769
1,3940	0,1072	2,0458	0,1893	2,7453	0,4157
1,4460	0,1155	2,0060	0,1853	2,7958	0,4475
1,4953	0,1224	2,1458	0,2021	2,8450	0,4989
1,5456	0,1305	2,1955	0,2111	2,8961	0,5486
1,5954	0,1337	2,2448	0,2184	2,9453	0,5980
1,6457	0,14573	2,2954	0,2289	2,9958	0,6796
1,6054	0,1495	2,3454	0,2404	3,0456	0,7732
1,7453	0,15884	2,3949	0,2496	3,0939	0,8960
1,7954	0,1614	2,4446	0,2692	3,1448	1,0350
1,8454	0,1686	2,4950	0,2884	3,1940	1,1100

$$n = 0,0600 \text{ \AA}^{-2}$$

3,0465	1,1247	3,8503	1,0619	4,6221	1,2659
3,1396	1,1511	3,9091	1,3377	4,6661	1,1635
3,1942	1,1147	3,9612	1,3113	4,7138	1,1843
3,2439	1,2444	4,0135	1,2925	4,7583	1,1691
3,2947	1,2712	4,0674	1,2704	4,8024	1,1420
3,3451	1,2999	4,1193	1,2493	4,8469	1,1520
3,3990	1,3190	4,1739	1,2385	4,8924	1,1603
3,4467	1,3346	4,2284	1,2222	4,9401	1,1589
3,4948	1,3488	4,2800	1,1981	4,9856	1,1644
3,5459	1,3690	4,3357	1,1844	5,0333	1,1628
3,5965	1,3855	4,3862	1,1836	5,0838	1,1966

$$n = 0,0600 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
3,6480	1,3849	4,4369	1,1719	5,1345	1,2128
3,6965	1,3788	4,4863	1,1705	5,1855	1,2336
3,7493	1,3636	4,5312	1,1962	5,2315	1,2735
3,8023	1,3421	4,5775	1,1542	5,2315	1,2735

$$n = 0,0603 \text{ \AA}^{-2}$$

3,0491	0,2422	3,8025	0,6569	4,5761	1,6068
3,1032	0,2614	3,8561	0,6828	4,6187	1,6907
3,1498	0,2785	3,9091	0,7416	4,6631	1,7661
3,1992	0,3022	3,9610	0,8067	4,7083	1,8653
3,2516	0,3269	4,0151	0,8383	4,7543	1,9307
3,3003	0,3468	4,0697	0,8038	4,8000	1,9721
3,3502	0,3922	4,1210	0,9447	4,8477	2,0168
3,4017	0,4034	4,1757	0,9925	4,8913	2,0067
3,4499	0,4301	4,2295	1,0586	4,9364	2,0181
3,4965	0,4538	4,2821	1,1210	4,9835	1,9774
3,5470	0,4781	4,3358	1,1882	5,0332	1,9724
3,5951	0,5216	4,3882	1,2639	5,0828	1,9695
3,6465	0,5562	4,4369	1,3280	5,1338	1,9773
3,6980	0,5714	4,4869	1,4288	5,1870	2,0046
3,7500	0,6066	4,5305	1,5078	5,2438	1,9801

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
$n = 0,0623 \text{ \AA}^{-2}$					
1,2007	0,0275	2,5443	0,4029	3,8535	1,1370
1,2476	0,0294	2,5944	0,4303	3,9063	1,1333
1,3468	0,0328	2,6445	0,4675	3,9588	1,1423
1,3962	0,0365	2,6942	0,4996	4,0118	1,1502
1,4459	0,0400	2,7441	0,5403	4,1180	1,1500
1,4955	0,0446	2,7935	0,5714	4,1725	1,1342
1,5448	0,0485	2,8442	0,6170	4,2282	1,1352
1,5956	0,0558	2,8944	0,6587	4,2815	1,1282
1,6453	0,0631	2,9455	0,6090	4,3343	1,1373
1,6954	0,0557	2,9952	0,7264	4,3854	1,1424
1,7457	0,0789	3,0452	0,7703	4,4365	1,1108
1,7948	0,0887	3,0925	0,8324	4,4838	1,1212
1,8455	0,1019	3,1427	0,8719	4,5305	1,1168
1,8075	0,1382	3,1932	0,9010	4,6627	1,1235
1,9454	0,1281	3,2443	0,9468	4,7005	1,1500
1,9942	0,1400	3,2938	0,9809	4,7540	1,1325
2,0447	0,1594	3,3432	1,0001	4,7085	1,1303
2,0945	0,1762	3,3943	1,0278	4,8450	1,1354
2,1434	0,1965	3,4441	1,0525	4,8801	1,1180
2,1937	0,2121	3,4931	1,0854	4,9358	1,1771
2,2451	0,2361	3,5433	1,0997	4,9818	1,1796
2,2951	0,2607	3,5945	1,1024	5,0292	1,2261
2,3448	0,2853	3,6447	1,1184	5,0820	1,1773
2,3949	0,3124	3,6945	1,1104	5,1326	1,2087
2,4440	0,3383	3,7473	1,1082		
2,4940	0,3664	3,8009	1,1257		

$$n = 0,0646 \text{ \AA}^{-2}$$

<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>	<u>T(K)</u>	<u>C/Nk<sub>B</sub></u>
1,1592	0,0469	2,6963	0,4374	4,0683	0,9757
1,1967	0,0488	2,7454	0,4604	4,1204	0,9792
1,2465	0,0523	2,7951	0,4806	4,1752	0,9882
1,2963	0,0557	2,8469	0,5060	4,230	1,0000
1,3465	0,0500	2,8963	0,5392	4,2820	1,0068
1,3960	0,0645	2,9465	0,5595	4,3355	1,0259
1,4466	0,0695	2,9963	0,5810	4,4870	1,0175
1,4972	0,0759	3,0477	0,6089	4,4379	1,0360
1,5472	0,0801	3,0984	0,6394	4,4781	1,0302
1,59556	0,0892	3,1466	0,6652	4,5315	1,0400
1,6454	0,0973	3,1974	0,6911	4,5773	1,0440
1,6950	0,1065	3,2479	0,7443	4,6214	1,0686
1,8951	0,1479	3,2970	0,7384	4,663	1,0547
1,9452	0,1611	3,3492	0,7694	4,7548	1,0734
1,9944	0,1722	3,3412	0,7594	4,8008	1,0593
2,0460	0,1887	3,3974	0,7989	4,8469	1,0254
2,0945	0,2015	3,4505	0,8210	4,8803	1,0907
2,1451	0,2184	3,4985	0,8341	4,9361	1,1185
2,1961	0,2364	3,5514	0,8551	4,9808	1,1073
2,2446	0,2518	3,6001	0,9822	5,0264	1,1634
2,2951	0,2705	3,6501	0,8840	5,0825	1,1681
2,3455	0,2896	3,7019	0,9016	5,1317	1,4311
2,3950	0,3090	3,7514	0,9089	5,1842	1,2312
2,4451	0,3258	3,8004	0,9219		
2,4950	0,3460	3,8559	0,9334		
2,5455	0,3690	3,0985	0,9475		
2,5964	0,3910	3,9602	0,9644		
2,6471	0,4136	4,0145	0,9514		