

Construção e Caracterização de um Calorímetro pelo Método de Relaxação para Amostras Pequenas

Lobato Shigueru Azechi
Orientador: Flávio César Guimarães Gandra

(11) 372

Tese apresentada no Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de
Campinas para obtenção do título de Mestre em Física.

Este exemplar corresponde à versão
final da tese de Mestrado defendida
pelo Sr. Lobato Shigueru Azechi e aprovada
pela banca examinadora.

26/7/95

Flávio Gandra

Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP

Campinas, 26 de julho de 1995

UNIDIFF	IFGW
T/UNICAMP/	AZ 21C
28140	
667/96	
0	X
R\$ 11,00	
25107/96	
MP 090	

CM-00092279-8

IF/1032

A21c

Azechi, Lobato Shigueru

Construção e caracterização de um calorímetro pelo método de relaxação para pequenas amostras / Lobato Shigueru Azechi. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995

Orientador: Flávio César Guimarães Gandra
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin. *Calorimetria*

✓ 1. Calor específico. 2. Método de relaxação. 3. Energia interna. I. Gandra, Flávio César Guimarães. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Construção e caracterização de um calorímetro pelo método de relaxação para pequenas amostras.



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
LOBATO SHIGUERU AZECHI

DATA: 26 / 07 / 95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Flávio Cesar Guimarães Gandra (Orientador)

- Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz

- Prof. Dr. Sérgio Gama

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com suporte financeiro da FAPESP, FAEP-UNICAMP, CNPq E CAPES, através de projetos de pesquisa e concessão de bolsas.

Sumário

Resumo	1
Introdução	2
Capítulo 1 - Medidas de Capacidade Térmica pelo Método de Relaxação	
1.1 - Introdução	3
1.2 - Método de Medida por Tempo de Relaxação	6
1.3 - Descrição do Calorímetro	8
1.4 - Exemplos	12
Capítulo 2 - Aspectos Teóricos	
2.1 - Introdução	14
2.2 - Calor Específico de Elétrons de Condução	19
2.3 - Calor Específico de Fônons	25
2.4 - Contribuição de Campo Cristalino	32
2.5 - Outras Contribuições	42
Capítulo 3 - Resultados Experimentais	45
Capítulo 4 - Conclusões e Perspectivas	51
Referências	52

Abstract

In this study we describe the development of a calorimeter for small samples that uses the thermal relaxation method. This method allows precise measurements of small samples in the whole temperature range (from 2 K to 300 K) using an AuFeChromel thermocouple as temperature sensor. The calorimeter was characterized using niobium and La_3Al , where the superconducting transition was observed, and Ce_3Al .

Resumo

Neste trabalho relatamos a construção de um calorímetro baseado no método de relaxação de temperatura, um método ainda não muito difundido, que apresenta algumas vantagens em relação a outros métodos como, por exemplo, permitir medidas em amostras pequenas. Como sensor de temperatura da amostra usamos um termopar tipo AuFeCromel (0.07% Fe) com o qual podemos, a princípio, medir capacidade térmica em todo o intervalo de temperatura (2 a 300 K). Testamos este calorímetro medindo capacidade térmica de várias amostras a partir de 2 K. Caracterizamos a transição supercondutora de uma amostra de nióbio e estudamos várias outras transições em La_3Al e Ce_3Al .

Introdução

O objetivo deste estudo é a construção e caracterização de um calorímetro. Precisamos, antes de mais nada, definir o que medir e em que intervalo de temperatura para só então escolhermos o método mais apropriado para nossas intenções. Queremos medir calor específico, em função da temperatura, em compostos metálicos principalmente na região de baixa temperatura (<30 K), embora o objetivo ideal fosse conseguir medidas até temperatura ambiente (300 K). Devido à pouca quantidade de amostra que em geral dispomos, o calorímetro deve ser apropriado para pequenas amostras (< 300 mg). Um método conveniente para medidas de calor específico em pequenas amostras é o método que utiliza o tempo de relaxação de temperatura da amostra com relação a um ceto reservatório de calor. Em tese a limitação com relação ao intervalo de temperatura mensurável é dada somente pelo sensor de temperatura da amostra, já que estes em geral só possuem sensibilidade suficientes num intervalo limitado. O sensor escolhido foi um termopar AuFeCromel (0.07% Fe), cuja sensibilidade não muda muito com a temperatura. Desse modo teremos um calorímetro por tempo de relaxação, adequado para pequenas amostras, que funcionaria, a princípio, em todo o intervalo de temperatura (2K a 300 K).

Discutimos, no capítulo 1, o método de medidas de calor específico por tempo de relaxação e relacionamos suas vantagens e desvantagens com relação a outros métodos. No capítulo 2 descrevemos a teoria de calor específico e que tipo de informação podemos obter de nossas medidas. No capítulo 3 e 4 mostramos e discutimos resultados para várias curvas obtidas.

Capítulo 1

Medidas de Capacidade Térmica pelo Método de Relaxação

1.1 Introdução

Existem diferentes métodos para se medir capacidade térmica. Dependendo do intervalo de temperatura de interesse, da quantidade de amostra disponível, da sensibilidade às variações no valor de capacidade térmica e da precisão absoluta desejada, um dos vários métodos existentes acaba sendo preferível em relação aos demais. Contudo um fato comum a todos os métodos é a necessidade de medirmos primeiramente um substrato (composto por porta-amostra, "heater", sensor de temperatura, graxas ou pastas térmicas e fios). Após isso colocamos uma amostra junto ao substrato e medimos a capacidade térmica total. Descontando deste total o valor do substrato, obtemos a capacidade térmica só da amostra.

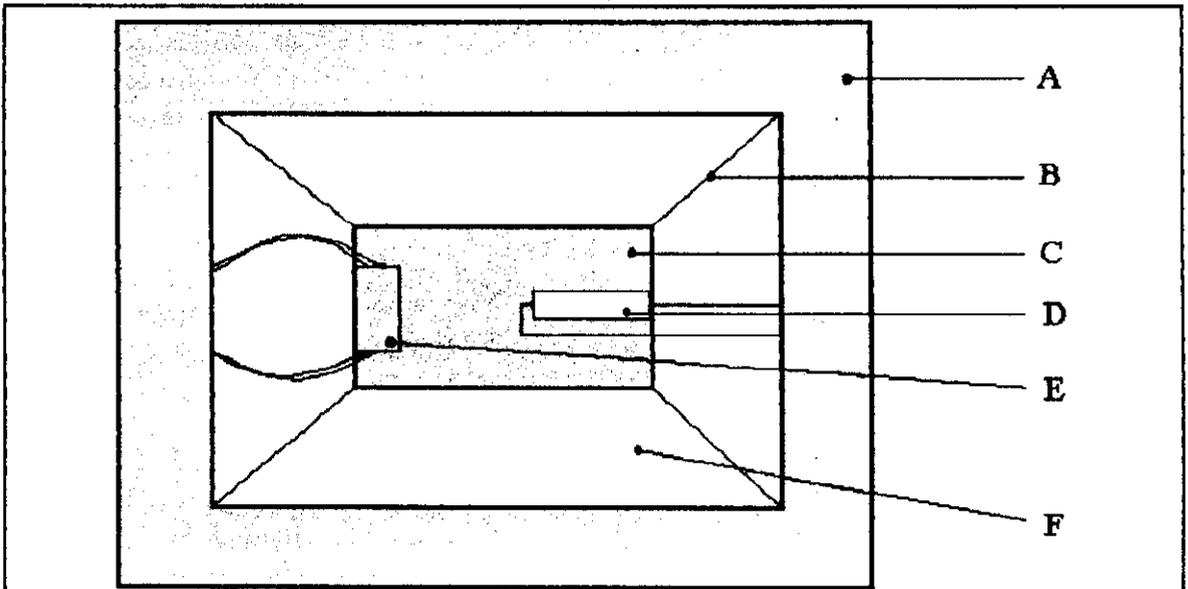


Figura 1.1 : Diagrama esquemático do sistema utilizado em medidas de capacidade térmica pelo método adiabático.

A - Reservatório de calor

B - Fios de sustentação (cujas condutâncias térmicas são consideradas desprezíveis)

C - Suporte de amostra

D - Resistência de aquecimento ("heater")

E - Sensor de temperatura

F - Vácuo

Para baixas temperaturas são três os diferentes métodos de medida utilizados os quais são sempre à pressão constante. O mais óbvio de todos, do ponto de vista teórico, é o **método adiabático** (também conhecido como método de pulsos), o qual utiliza a própria definição de capacidade térmica (à pressão constante) dada por :

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad (1.1)$$

A figura 1.1 mostra um diagrama esquemático do sistema utilizado.

Aplicando um pulso de potência P por um tempo Δt , a quantidade de calor fornecida à amostra será $\Delta Q = P\Delta t$. Um sensor de temperatura registra a consequente variação de temperatura ΔT da amostra, a qual é, em todos os métodos, suficientemente baixa para que a capacidade térmica possa ser considerada constante dentro de ΔT e suficientemente alta para que possa ser detectada. São três os principais problemas com relação à este método :

#1 : A dificuldade em se conseguir um recipiente adiabático. Na prática não existe tal recipiente. Aplicado o pulso de calor, a temperatura da amostra cai exponencialmente até que sua temperatura seja igual à de suas vizinhanças. O tempo de decaimento desta temperatura é denominado tempo de relaxação térmica τ entre amostra e reservatório térmico. Do mesmo modo existe um tempo de relaxação interno da amostra τ_i . A condição para que se tenha um erro pequeno na medida é que a amostra aqueça muito mais rapidamente do que a razão de perda de calor para a vizinhança. Quantitativamente, para que o erro nas medidas seja menor que 1%, devemos ter ^[1]:

$$5\tau > \Delta t > 5\tau_i \quad (1.2)$$

#2 : Uma vez que se tenha conseguido um recipiente adiabático (no sentido acima) resta o problema de variar a temperatura do sistema (reservatório térmico + substrato + amostra), em tempo hábil. Para tal finalidade Taylor e Smith^[2], por exemplo, adotaram o seguinte procedimento:

A : realizar uma medida numa temperatura inicial.

B : introduzir um gás de troca no recipiente (geralmente hélio).

C : variar a temperatura do sistema para o valor desejado (uma vez que o recipiente não é mais adiabático, o sistema entrará rapidamente em equilíbrio térmico).

D : fazer vácuo no sistema.

E : realizar a medida na nova temperatura.

#3 : Necessita-se de uma grande quantidade de amostra para se obter medidas precisas.

Muitas variações foram propostas por diferentes pesquisadores, sem entretanto modificar a filosofia do método.

Foi somente em 1968 que Sullivan e Seidel^[3] propuseram um método inovador, o qual ficou conhecido como **método AC**, cuja montagem está esquematizada na figura 1.2. A diferença fundamental com relação ao método adiabático é a existência de um vínculo térmico entre substrato e reservatório térmico. O substrato, como sempre, é composto de um suporte de amostra, "heater" e sensor de temperatura (além de graxa ou pasta térmica).

Sullivan e Seidel mostraram que, aplicando uma corrente ac de frequência $\omega/2$ no "heater", aparecia como resposta uma temperatura ac de frequência ω dada por :

$$T_{ac} = \frac{P}{2\omega C} \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{2K_b}{3K_s} \right)^{-1/2} \quad (1.3)$$

onde :

P é a potência rms dissipada no "heater".

τ_1 é o tempo de relaxação da amostra para o reservatório de calor.

τ_2 é o tempo de resposta da amostra+heater+sensor de temperatura à entrada de calor.

K_b é a condutância térmica do vínculo ligando o substrato ao reservatório de calor.

K_s é a condutância térmica do suporte de amostra.

C é a capacidade térmica total (substrato + amostra, se houver).

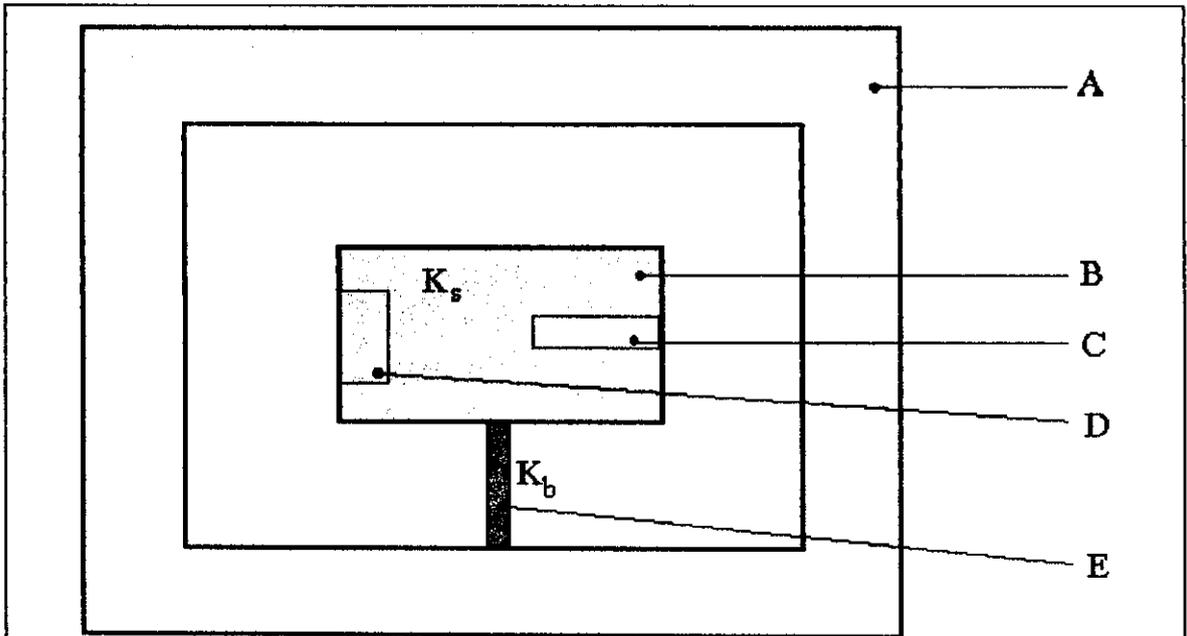


Figura 1.2 : Diagrama esquemático do sistema utilizado em medidas de capacidade térmica pelo método AC.

A - Reservatório térmico

B - Suporte de amostra

C - "Heater"

D - Sensor de temperatura

E - "link" térmico entre substrato e reservatório de calor

Sullivan e Seidel mostraram ainda que a condição para 1% de erro é que :

$$\frac{\omega\tau_1}{10} > 1 > 10\omega\tau_2 \quad (1.4)$$

Nestas condições a capacidade térmica, calculada a partir da expressão acima, reduz-se a:

$$C = \frac{P}{2\omega T_{ac}} \left(1 + \frac{2K_b}{3K_s} \right)^{-1/2} \quad (1.5)$$

Portanto se K_s for suficientemente maior que K_b teremos um método simples para medir capacidade térmica.

A grande desvantagem deste método é que ele não dá o valor absoluto da capacidade térmica de maneira precisa (Sullivan e Seidel mediram calor específico de uma amostra de berílio ($m=82\text{mg}$) com erro de 8%). Entretanto variações muito pequenas podem ser detectadas (algo como variações de 0.01%) tornando o sistema extremamente atraente para medidas de capacidade térmica em função de campo magnético, por exemplo. Além disso torna-se possível usar-se massas bastante pequenas. Uma outra vantagem é que, devido à existência de um vínculo térmico entre substrato e reservatório térmico, não há grande dificuldade em uniformizar a temperatura do sistema todo, ao contrário do método adiabático.

Um outro calorímetro apropriado para amostras pequenas e usando uma filosofia diferente foi proposto por Bachman et al^[4] em 1972. Trata-se do método de medidas por tempo de relaxação, o qual passaremos a descrever em detalhes por tratar-se do método adotado neste trabalho.

1.2 Método de Medida por Tempo de Relaxação

Neste método, tal como no método AC, necessitamos de um vínculo com o reservatório térmico. O substrato, que não difere substancialmente dos demais métodos, é formado por um suporte de amostra no qual enrolamos um "heater" e acoplamos um sensor de temperatura adequado (este define o intervalo de temperatura no qual são feitas as medidas). A figura 1.3 mostra o esquema de um suporte de amostra utilizado.

Supomos o sistema inicialmente a uma temperatura uniforme. Através do "heater" dissipamos uma potência P no substrato. Parte desta potência é conduzida, pelo vínculo térmico, para o reservatório térmico (P_{con}). A outra parte é absorvida pelo substrato (P_{abs}). Temos então :

$$P = P_{con} + P_{abs} \quad (1.6)$$

A potência conduzida pelo vínculo térmico é dada pela equação de resfriamento de Newton:

$$P_{\text{con}} = \kappa \Delta T \quad (1.7)$$

onde:

κ é a condutância térmica do vínculo

ΔT é a diferença de temperatura entre as extremidades do vínculo térmico, ou seja entre o substrato e o reservatório térmico, no instante t .

Calculamos a potência absorvida pelo substrato utilizando a própria definição de capacidade térmica :

$$Q_{\text{abs}} = C \Delta T \quad (1.8)$$

onde C é a capacidade térmica do substrato e Q_{abs} é a quantidade de calor absorvida.

Derivando com relação ao tempo obtemos :

$$\frac{dQ_{\text{abs}}}{dt} = C \frac{d\Delta T}{dt} \quad (1.9)$$

Portanto, substituindo (1.9) e (1.7) em (1.6) obtemos :

$$P = \kappa \Delta T + C \frac{d\Delta T}{dt} \quad (1.10)$$

Após um tempo suficientemente longo a diferença de temperatura entre a amostra e suas vizinhanças atinge um valor máximo ΔT_{max} , pois toda a potência dissipada no heater passa a ser conduzida para o reservatório térmico. Teremos então :

$$P = \kappa \Delta T_{\text{max}} \quad (1.11)$$

Conhecendo-se a potência P dissipada no heater e medindo-se ΔT_{max} determinamos a condutância térmica κ . Desligamos então o heater (definimos este instante como sendo $t=0$) e ficamos com a seguinte equação diferencial :

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + \kappa \Delta T = 0 \quad (1.12)$$

com a condição inicial $\Delta T(t=0) = \Delta T_{\text{max}}$.

A solução desta equação é dada por :

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (1.13)$$

onde $\tau=C/\kappa$ é o tempo de relaxação do sistema. Como já medimos o valor da condutância térmica κ basta determinarmos τ a partir dos pontos experimentais (ΔT_{xt}) para obter a capacidade térmica:

$$C = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \quad (1.14)$$

Este método, devido à necessidade de vínculo térmico, não apresenta os problemas com relação à variação de temperatura, como acontece no método adiabático. Além disso, ao contrário do método ac, há uma boa precisão no valor absoluto da capacidade térmica, embora não seja tão sensível a variações como é o método ac.

1.3 Descrição do Calorímetro

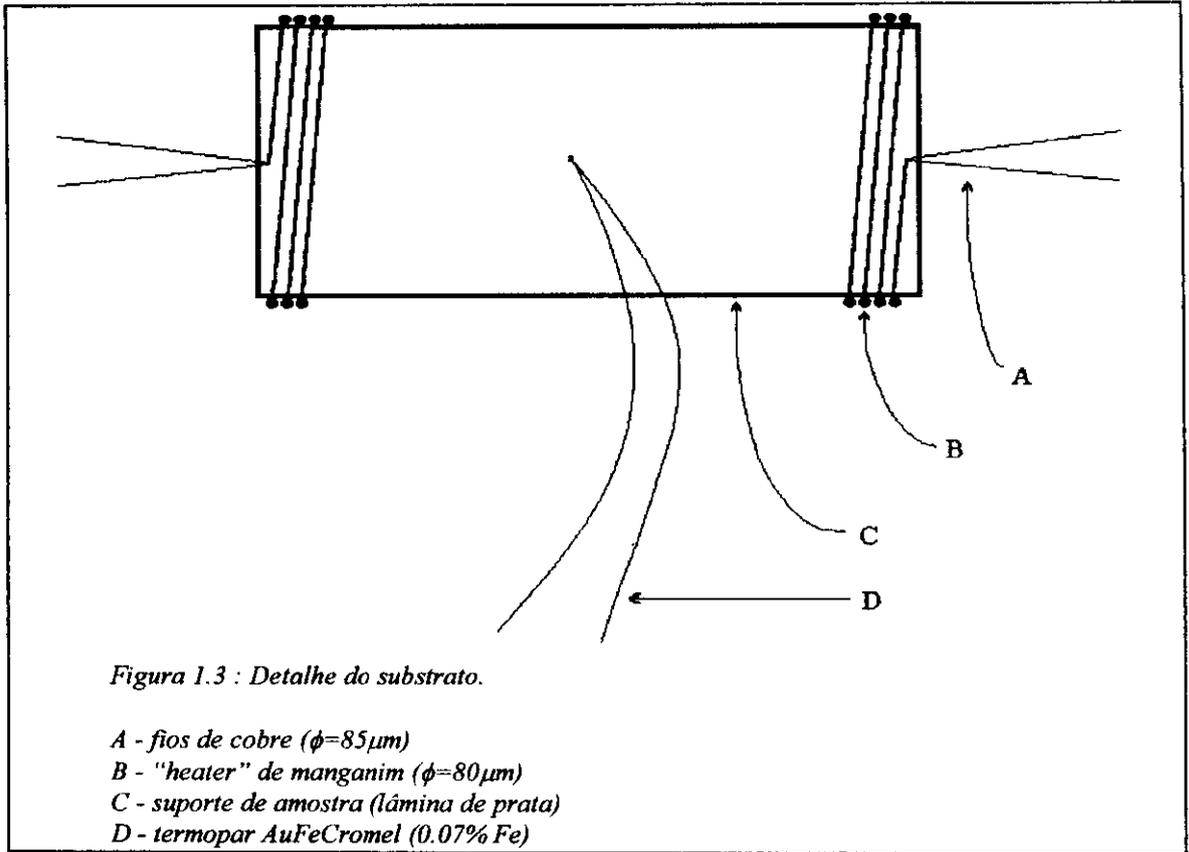
Utilizamos um substrato (figura 1.3) formado por uma lâmina de prata medindo aproximadamente $9 \times 5 \times 0.2$ mm (comprimento x largura x espessura), no qual enrolamos um fio de manganin ($\phi=80 \mu\text{m}$) formando um “heater” ($R \sim 11 \Omega$ em $T=300$ K). O sensor de temperatura utilizado foi um termopar tipo AuFeCromel (.07% Fe), $\phi=127 \mu\text{m}$, o qual, em princípio, permite realizarmos medidas em todo o intervalo de temperatura.

Este substrato é preso a um reservatório térmico por fios de cobre ($\phi=85 \mu\text{m}$), os quais ainda levam corrente ao “heater” e medem a ddp neste. A temperatura do reservatório térmico é monitorada por um sensor tipo “carbon-glass”. Este sensor mais um heater (feito também com fios de manganin, $\phi=160 \mu\text{m}$, enrolados no reservatório), são acoplados a um controlador de temperatura (Lake Shore - modelo DRC 91CA), o qual garante estabilidade de temperatura (pelo menos na região de baixa temperatura, $T < 60$ K)

A corrente de aquecimento do “heater” (no substrato) é gerada por uma fonte de corrente (Keithley - modelo 224). Numa primeira varredura em temperatura medimos também a tensão no “heater”, cuja leitura foi feita por um nanovoltímetro (Keithley - modelo 181) determinando assim a resistência do “heater” de manganin em função da temperatura com a qual podemos calcular a potência P dissipada no substrato sem a necessidade de usarmos novamente o nanovoltímetro (181), economizando assim um aparelho.

O reservatório térmico, cuja temperatura é controlada, é acoplado a um recipiente via um “link” térmico de cobre semi-ajustável. Este recipiente está mergulhado em hélio líquido e no seu interior faz-se vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr). A vedação de vácuo é feita utilizando-se “orings” de índio. Todos os fios são termicamente ancorados num poste de cobre

soldado ao recipiente, mantido a 4.2K, de modo que o calor conduzido por estes fios, com uma extremidade em 300 K, é dissipado no hélio líquido.



A figura 1.4 mostra em detalhes a cabeça do calorímetro com todos os seus componentes e a figura 1.5 mostra o sistema completo.

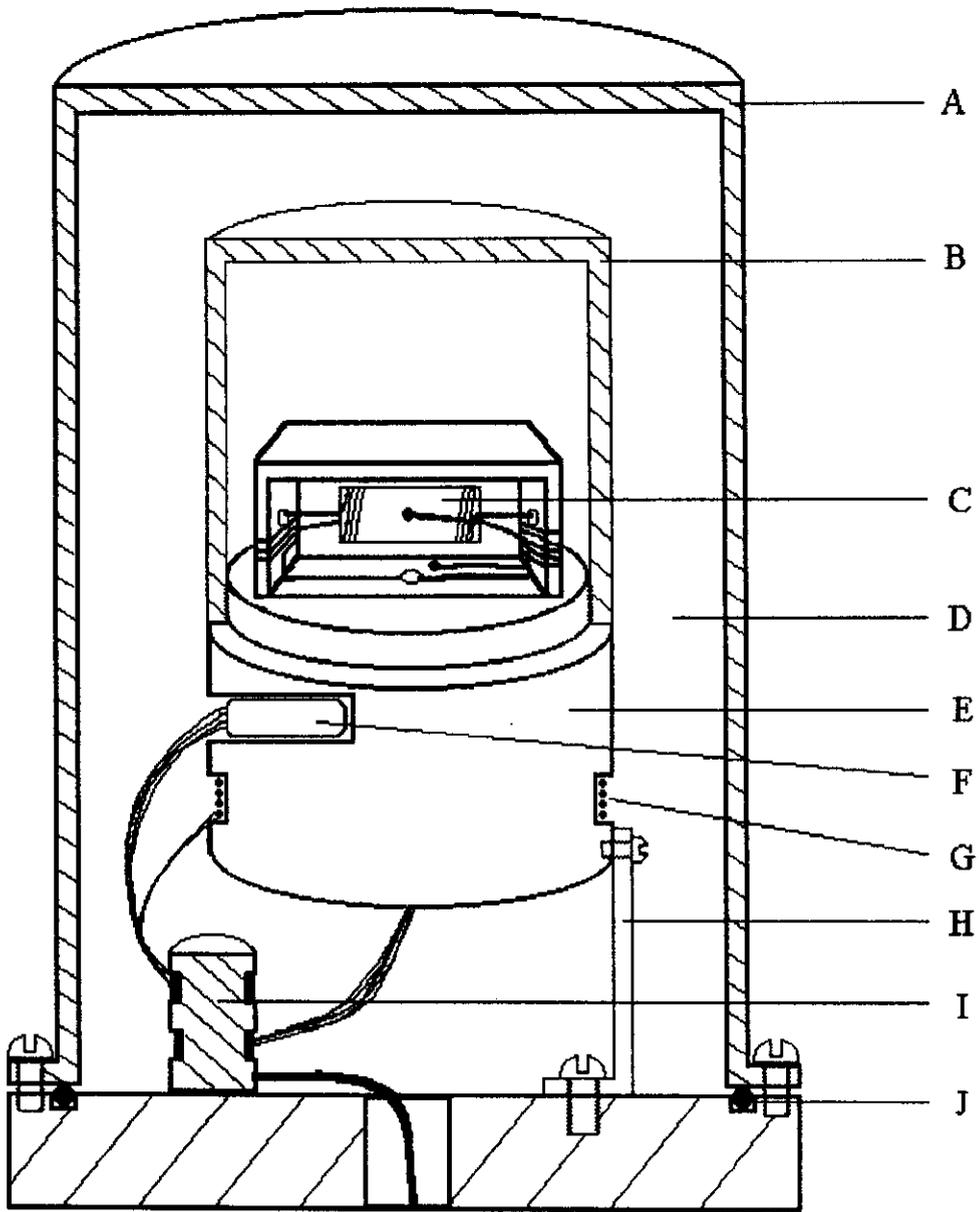


Figura 1.4 : Cabeça do calorímetro mostrada em detalhes.

- A - "shield" externo (é também o recipiente de vácuo)
- B - "shield" interno
- C - substrato
- D - vácuo
- E - reservatório de calor
- F - sensor de temperatura ("carbon glass")
- G - "heater"
- H - "link" térmico entre recipiente e reservatório térmico
- I - ancoradouro para os fios de ligação
- J - "orings" de índio

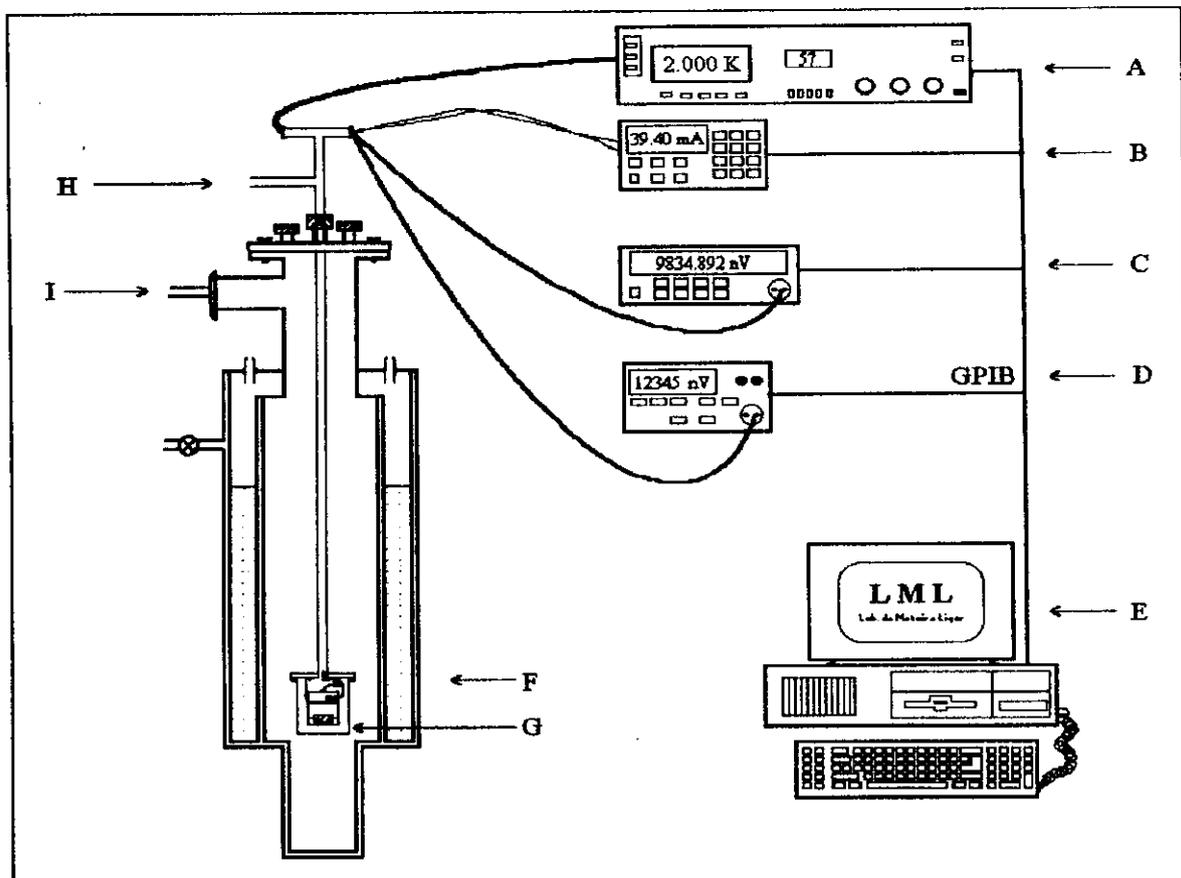


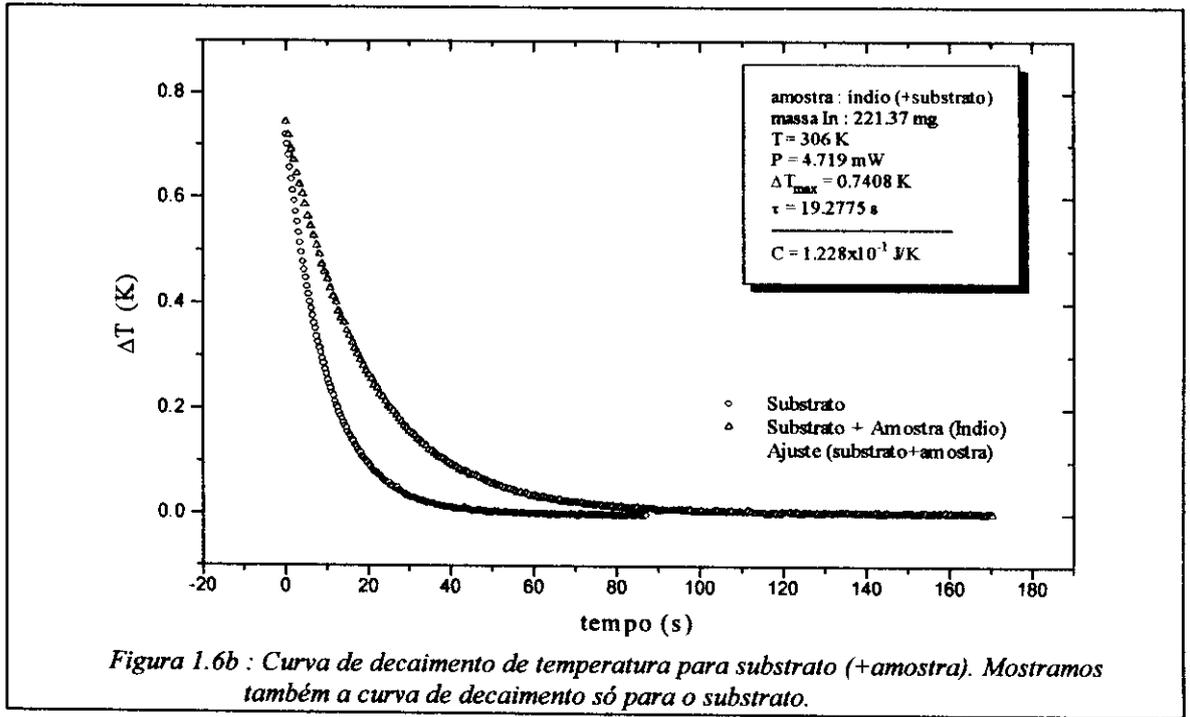
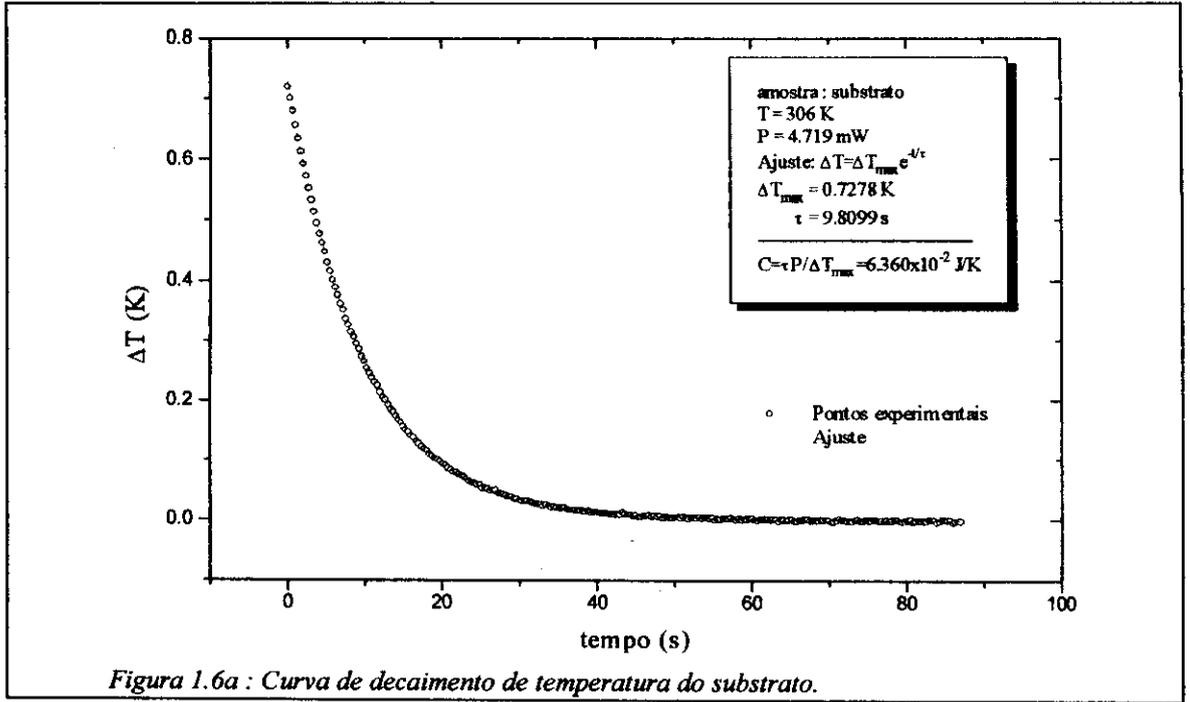
Figura 1.5 : Ilustração dos equipamentos utilizados na montagem experimental do sistema.

- A - Controlador de temperatura (Lake Shore - modelo DRC 91CA)
- B - Fonte de corrente (Keithley - modelo 224)
- C - Nanovoltímetro (Keithley - modelo 182)
- D - Nanovoltímetro (Keithley - modelo 181)
- E - Computador (Leading Edge - 386 SX)
- F - Criostato de hélio
- G - Cabeça do calorímetro (ver figura 4)
- H - Saída para vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr - difusora)
- I - Saída para recuperação de hélio

Todos os equipamentos de medida foram conectados a um computador (Leading Edge 386SX) via comunicação GPIB, o qual controla toda a aquisição de dados via programas dedicados desenvolvidos no laboratório.

1.4 Exemplos

A figura 1.6a mostra a curva de decaimento de temperatura do substrato ($\Delta T \times t$).
A figura 1.6b mostra a curva para substrato+amostra de índio ($m=221.37 \text{ mg}$).



As medidas tanto para substrato (figura 1.6a) quanto para substrato + amostra (figura 1.6b) foram feitas a temperatura $T=306$ K. Para o substrato dissipamos uma potência $P=4.719$ mW. Um ajuste da curva $\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau}$ nos dá $\Delta T_{\max} = 0.7278$ K e $\tau = 9.8099$ s. Assim a capacidade térmica do substrato a 306 K é $C_{\text{sub}} = \tau P / \Delta T_{\max} = 6.360 \times 10^{-2}$ J/K.

Colocamos então uma amostra de índio ($m=221.37$ mg) junto ao substrato e medimos a capacidade térmica do conjunto. Neste caso obtivemos $P=4.719$ mW, $\Delta T_{\max}=0.7408$ K e $\tau = 19.278$ s de modo que $C_{\text{total}} = 1.228 \times 10^{-1}$ J/K.

O calor específico do índio c_{in} é dado por :

$$c_{\text{in}} = \frac{C_{\text{total}} - C_{\text{sub}}}{m}$$

Ou seja $c_{\text{in}} = 2.67 \times 10^{-1}$ J/gK.

O valor tabelado é 2.3×10^{-1} J/gK.

Na tabela 1.1 abaixo listamos medidas de outros materiais, em temperatura ambiente, a título de ilustração :

Amostra	massa (mg)	calor específico medido (J/gK)	calor específico tabelado (J/gK)
Alumínio	15.16	0.91	0.90
Paládio	41.05	0.23	0.24
Ouro	57.82	0.13	0.13
Platina	175.58	0.15	0.13
Cobre	46.56	0.40	0.38

Tabela 1.1 : calor específico medido no laboratório e tabelado para alguns elementos.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2.1 Introdução

Iniciaremos o estudo de calor específico analisando algumas de suas propriedades termodinâmicas do ponto de vista macroscópico. Consideramos para tal um sistema cujo estado seja determinado por sua temperatura T e um ou mais parâmetros externos (como pressão, volume, campo magnético, etc.) denominado(s) genericamente por y . Adicionando uma quantidade de calor dQ ao sistema (de maneira suficientemente lenta para que o processo possa ser considerado quase-estático) e mantendo y constante, observamos um aumento dT na temperatura do sistema. Definimos *capacidade térmica C_y do sistema, a y constante*, pela relação :

$$C_y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (2.1.1)$$

A capacidade térmica é uma grandeza física proporcional à quantidade de material do sistema. É conveniente definirmos uma grandeza que depende somente da *natureza* do material sendo analisado e não da quantidade sendo usada. Podemos fazê-lo dividindo a capacidade térmica por uma grandeza que expresse a quantidade de material contida no sistema. Definimos, então:

Calor específico do sistema por unidade de massa dado em J/gK :

$$c_y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (2.1.2)$$

Calor específico molar do sistema dado em J/mol K :

$$c_y = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (2.1.3)$$

onde m é a massa total do sistema e ν é o número de moles correspondente.

Existem ainda outras unidades usadas por alguns autores de acordo com respectivas conveniências. Isto, porém, não constitui um problema, pois, ao invés de dividir a capacidade térmica pela massa ou número de moles, tais autores o fazem com alguma outra grandeza indicativa de quantidade de material e na maioria das vezes é bastante trivial passarmos de uma unidade para outra. Os parâmetros externos y mais comuns são pressão P e volume V . Doravante estes serão os únicos parâmetros externos considerados.

Pela primeira lei da termodinâmica, na ausência de campos externos :

$$dQ = dE + pdV \quad (2.1.4)$$

Se considerarmos um processo a volume constante o sistema não realiza trabalho e todo o calor fornecido é transformado em energia interna. Teremos então o calor específico molar a volume constante :

$$c_v = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \quad (2.1.5)$$

Se, durante o processo, mantivermos a pressão constante, ao invés do volume, então parte do calor fornecido ao sistema será transformado em trabalho de modo que o aumento de temperatura será menor comparado com o processo a volume constante (supondo que a quantidade de calor fornecida ao sistema seja a mesma em ambos os processos). Portanto teremos sempre:

$$c_p > c_v \quad (2.1.6)$$

Experimentalmente é mais fácil controlarmos a pressão do sistema. Porém as relações termodinâmicas usam sempre o calor específico a volume constante, pois esta relaciona-se diretamente com a variação da energia interna do sistema. Uma relação envolvendo c_p e c_v é portanto bastante útil.

Para derivar tal relação observamos inicialmente que num processo quase-estático:

$$dQ = TdS \quad (2.1.7)$$

onde S é a entropia do sistema. Desse modo teremos :

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (2.1.8)$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.1.9)$$

Tomaremos como variáveis independentes a pressão p e a temperatura T. Então $S = S(p,T)$ e podemos escrever :

$$dQ = TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] \quad (2.1.10)$$

Usando a relação de C_p acima (2.1.9) ficamos com :

$$dQ = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.1.11)$$

No cálculo de C_v , na expressão acima (2.1.8), V e T são usadas como variáveis independentes. Para expressar dQ em termos de V e T basta diferenciarmos $p = p(T,V)$ e substituir na expressão (2.1.11). assim :

$$dQ = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right] \quad (2.1.12)$$

Esta é uma expressão geral válida para qualquer processo. Agora o calor dQ absorvido num *processo a volume constante* é obtido fazendo $dV = 0$ na expressão acima. Então, fazendo $dV=0$ e dividindo ainda por dT , teremos :

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.1.13)$$

Usamos agora uma das relações de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.1.14)$$

Acontece que :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \alpha \quad (2.1.15)$$

onde α é o coeficiente de expansão volumétrica da substância. Portanto :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V \alpha \quad (2.1.16)$$

Falta determinarmos a outra derivada parcial na expressão de dQ . Para isso escrevemos a expressão geral de V em função de p e T :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.1.17)$$

Se consideramos um processo a volume constante teremos então:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (2.1.18)$$

onde κ é a compressibilidade isotérmica do material, definida por :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.1.19)$$

Substituindo (2.1.18) e (2.1.16) em (2.1.13) teremos :

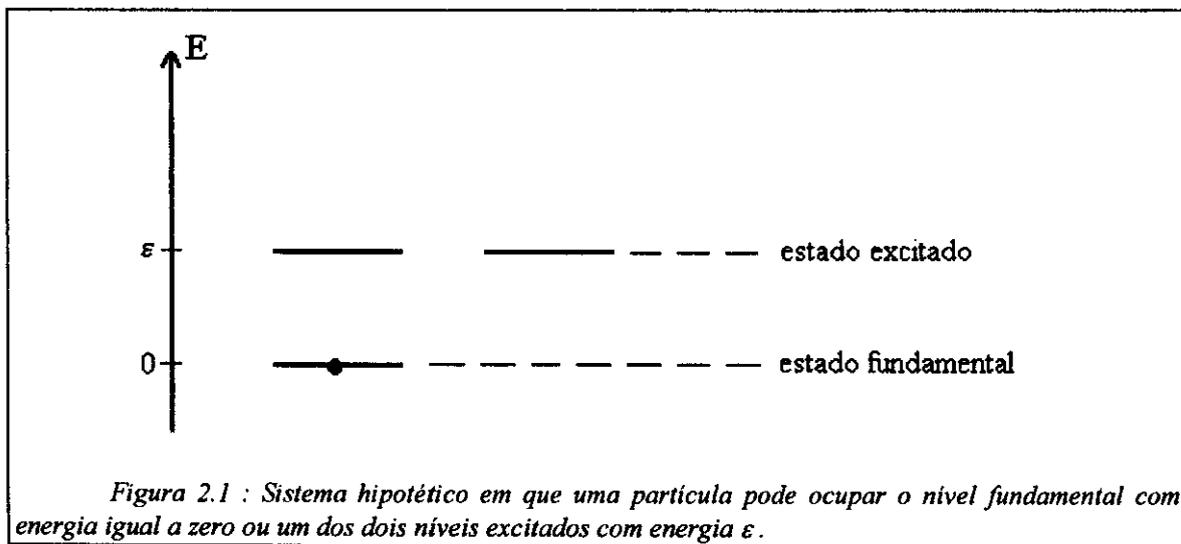
$$C_V = C_p + TV \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (2.1.20)$$

Citamos como exemplo o caso de cobre a 298 K. Tomando valores tabelados de α e de κ teremos :

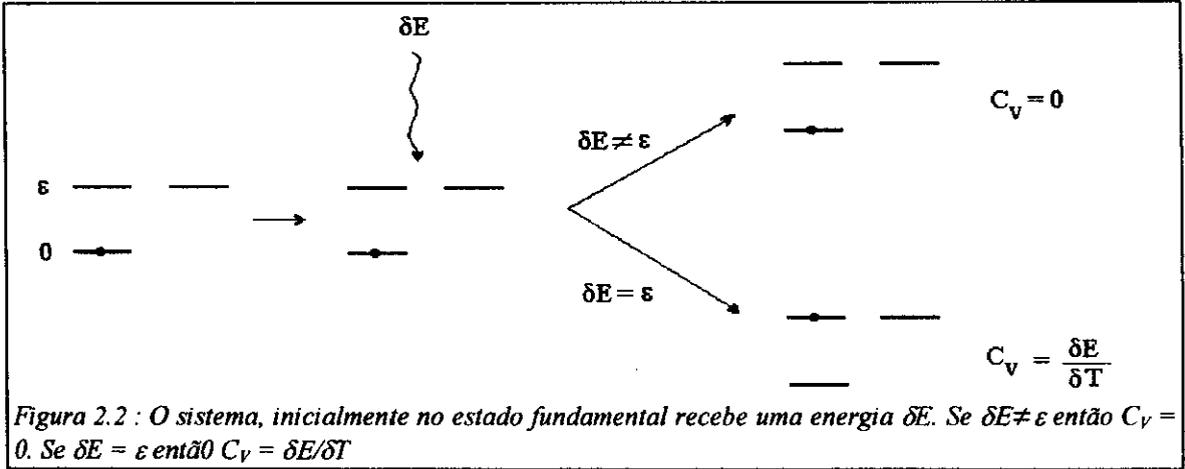
$$\frac{c_p}{c_v} = 1.05$$

Essa é uma diferença a ser considerada em temperaturas altas. Porém em temperaturas mais baixas, a diferença entre c_p e c_v é muito pequena e podemos considerar $c_p \cong c_v$, ou seja, medimos c_p e o interpretamos como se fosse c_v .

Analisemos agora a origem do calor específico a nível microscópico. Para isso suponhamos um sistema formado por uma única partícula. Suponhamos ainda que existem apenas dois possíveis estados que esta partícula pode ocupar : um estado fundamental não degenerado (com energia zero, por exemplo) e um estado excitado duplamente degenerado (com energia ϵ), como ilustrado na figura 2.1 abaixo.



Suponhamos que o sistema encontra-se inicialmente no estado fundamental. Se fornecermos ao sistema uma energia diferente de ϵ , a partícula não absorverá essa energia de modo que a capacidade térmica desse sistema, dada pela razão entre energia absorvida e consequente variação de temperatura, será exatamente zero. Entretanto se fornecermos uma energia exatamente igual a ϵ , a capacidade térmica do sistema será dada pela energia absorvida dividida pelo consequente aumento de temperatura, ou seja, haverá uma contribuição desses níveis de energia à capacidade térmica. A figura 2.2 ilustra essas idéias.



Num caso real a capacidade térmica será medida num “ensemble” de partículas e não em uma só, como no exemplo acima. De qualquer modo a idéia é exatamente a mesma.

Estudaremos a seguir as diversas contribuições à capacidade térmica devido às diferentes origens de níveis de energia em um sólido cristalino. O procedimento para se calcular tais contribuições segue um algoritmo geral, cujos passos delineamos a seguir.

- 1 - Escrever a hamiltoniana para o sistema em estudo
- 2 - Encontrar os níveis de energia (ou seja, resolver a hamiltoniana)
- 3 - Calcular a energia interna desse sistema em função da temperatura. Usamos para isso a expressão geral :

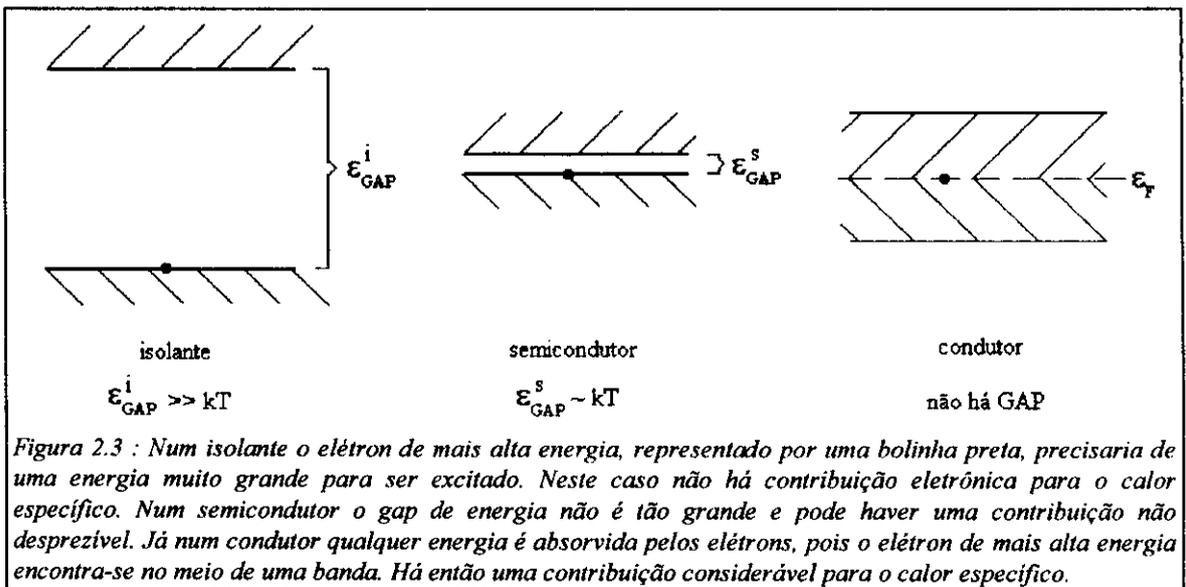
$$E = \sum_r \frac{\epsilon_r e^{-\beta \epsilon_r}}{e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (2.1.21)$$

onde ϵ_r é a energia de um dos níveis permitidos, β é igual a $(kT)^{-1}$ e a soma é sobre todos os níveis, especificados por r .

- 4 - Derivar a energia interna E do sistema com relação à temperatura. O resultado será uma expressão para o calor específico a volume constante.

2.2 Calor Específico de Elétrons de Condução

Consideremos inicialmente um sólido no estado fundamental ($T=0$ K). Este estado é construído ocupando todos os níveis eletrônicos com energia menor que a energia de Fermi ϵ_F , onde ϵ_F é determinado com a condição de que o número de níveis de energia com energia $\epsilon_n(\mathbf{k})$ menor que a energia de Fermi seja igual ao número total de elétrons no sólido. Tal configuração dá origem às bandas de energia especificadas pelo índice n . Se o sólido em questão é um isolante, então a diferença de energia entre o nível ocupado mais alto e o nível desocupado mais baixo (“gap”) é muito grande de modo que é necessário uma energia muito grande para excitar um elétron. Nesse caso não há contribuição eletrônica para o calor específico. Já num semiconductor pode haver alguma contribuição, já que o gap agora não é muito grande. Num condutor a energia de Fermi está localizada dentro de uma banda de energia. Então qualquer energia é capaz de excitar um elétron. Nesse caso a contribuição eletrônica torna-se evidente e assume uma importância maior. É importante observar ainda que os elétrons localizados nas bandas de mais baixa energia não contribuem para o calor específico eletrônico, pois seria necessário uma quantidade de energia bastante grande para excitá-los (como no caso de isolantes). Na figura 2.3 ilustramos esses casos.



Deduziremos a seguir a contribuição eletrônica para o calor específico, em condutores, de maneira quantitativa usando a distribuição de Fermi-Dirac (figura 2.4a).

Trataremos os elétrons de condução como se estes constituíssem um gás ideal. A energia interna desse gás de elétrons é dada por:

$$E = \sum_r \frac{\varepsilon_r}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1} \quad (2.2.1)$$

onde r designa um determinado nível eletrônico, μ é potencial químico e $\beta=1/kT$ (k é a constante de Boltzmann).

Uma vez que os níveis eletrônicos encontram-se muito próximos um do outro, podemos aproximar a somatória por uma integral, de modo que :

$$E = 2 \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.2.2)$$

onde $\rho(\varepsilon)d\varepsilon$ é o número de estados com energia entre ε e $\varepsilon+d\varepsilon$. O fator 2 é incluído devido ao spin do elétron.

O potencial químico μ é determinado pela condição :

$$2 \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (2.2.3)$$

onde N é o número total de elétrons de condução.

As integrais acima são do tipo

$$I = \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.2.4)$$

onde $F(\varepsilon)$ é a função de Fermi-Dirac e $\varphi(\varepsilon)$ é uma função de ε bem comportada.

Para resolver tais integrais definimos primeiramente a função :

$$\psi(\varepsilon) \equiv \int_0^{\varepsilon} F(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.2.5)$$

Integrando por partes teremos :

$$u = F(\varepsilon) \Rightarrow du = F'(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$dv = \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \Rightarrow v = \psi(\varepsilon)$$

$$I = [F(\varepsilon)\psi(\varepsilon)]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} F'(\varepsilon)\psi(\varepsilon) d\varepsilon$$

Como $F(\infty) = 0$ e também $\psi(0) = 0$ teremos :

$$I = - \int_0^{\infty} F'(\varepsilon)\psi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.2.6)$$

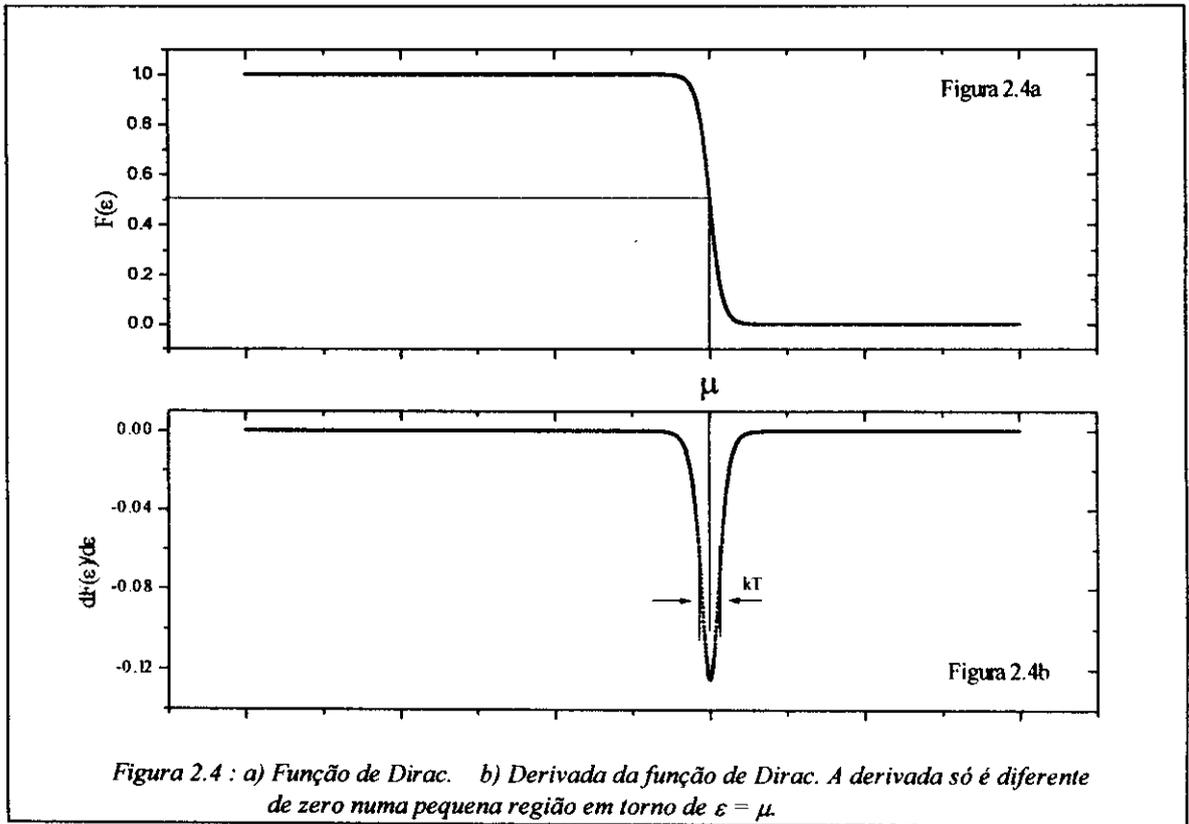
A derivada da função de Fermi-Dirac F só é diferente de zero numa pequena região (de largura $\sim kT$) em torno de $\varepsilon = \mu$, como mostra a figura 3.4b. Baseado nisso expandimos a função ψ em série de Taylor, em torno de $\varepsilon = \mu$:

$$\psi(\epsilon) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \right]_{\epsilon=\mu} (\epsilon - \mu)^m \quad (2.2.7)$$

Portanto, substituindo (2.2.7) em (2.2.6) :

$$I = - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \right]_{\epsilon=\mu} \int_0^{\infty} F'(\epsilon) (\epsilon - \mu)^m d\epsilon \quad (2.2.8)$$

$$I = - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \right]_{\epsilon=\mu} \left\{ \left[\int_0^{\infty} \frac{\beta e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} (\epsilon - \mu)^m d\epsilon \right] \right\}$$



Definimos :

$$x \equiv \beta(\epsilon - \mu) \quad (2.2.9)$$

Assim :

$$I = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m \psi}{d\varepsilon^m} \right]_{\varepsilon=\mu} \beta^{-m} \int_{\beta\mu}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^m dx \quad (2.2.10)$$

O integrando só é diferente de zero numa pequena região em torno de $\varepsilon=\mu$ (ou seja, em torno de $x=0$). Como $\beta\mu \gg 1$ podemos aproximar o limite inferior de integração por $-\infty$. Teremos então :

$$I = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m \psi}{d\varepsilon^m} \right]_{\varepsilon=\mu} \beta^{-m} A_m \quad (2.2.11)$$

onde :

$$A_m \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^m dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} x^m dx \quad (2.2.12)$$

Se m é ímpar, o integrando é também ímpar e $A_m = 0$, ou seja:

$$I = 0 \text{ se } m=\text{ímpar}$$

Através de integração numérica, ou qualquer outro método, podemos mostrar que:

$$A_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = - \left[\frac{1}{e^x + 1} \right]_{-\infty}^{\infty} = 1 \quad (2.2.13)$$

$$A_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^2 dx = \frac{\pi^2}{3}$$

Desse modo teremos a expressão (considerando termos até segunda ordem) :

$$I = A_0 \psi(\mu) + A_2 \frac{\beta^{-2}}{2} \left[\frac{d^2 \psi}{d\varepsilon^2} \right]_{\varepsilon=\mu} + \dots = \int_0^{\mu} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (2.2.14)$$

Particularizando agora para o cálculo da energia interna fazemos $\varphi(\varepsilon)=\varepsilon\rho(\varepsilon)$. Portanto :

$$E = 2 \int_0^{\mu} \varepsilon\rho(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left[\frac{d}{d\varepsilon} (\varepsilon\rho) \right]_{\varepsilon=\mu} \quad (2.2.15)$$

No nosso caso temos $kT \ll \mu$ de modo que o potencial químico μ difere muito pouco de seu valor μ_0 em $T=0$. Assim podemos calcular a derivada no segundo termo acima em $\varepsilon=\mu_0$. Além disso podemos escrever :

$$2 \int_0^{\mu} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \int_0^{\mu_0} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_{\mu_0}^{\mu} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon = E_0 + 2\mu_0 \rho(\mu_0)(\mu - \mu_0) \quad (2.2.16)$$

onde E_0 é a energia em $T=0$ K.

Usando ainda :

$$\left[\frac{d}{d\varepsilon} (\varepsilon \rho) \right]_{\varepsilon=\mu_0} = \rho(\mu_0) + \mu_0 \rho'(\mu_0) \quad (2.2.17)$$

$$\rho' \equiv \frac{d\rho}{d\varepsilon}$$

Teremos :

$$E = E_0 + 2\mu_0 \rho(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 [\rho(\mu_0) + \mu_0 \rho'(\mu_0)] \quad (2.2.18)$$

Precisamos determinar ainda $(\mu - \mu_0)$. Para isso usamos a condição (2.2.3) e (2.2.4) com $\rho(\varepsilon)$ no lugar de $\varphi(\varepsilon)$. Obtemos :

$$2 \int_0^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho'(\mu) = N \quad (2.2.19)$$

A derivada de ρ pode novamente ser calculada em μ_0 com erro desprezível. Temos ainda :

$$2 \int_0^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \int_0^{\mu_0} \rho(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_{\mu_0}^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = N + 2\rho(\mu_0)(\mu - \mu_0) \quad (2.2.20)$$

onde usamos o fato de que a primeira integral é a condição que determina μ_0 em $T=0$ K. Ficamos portanto com :

$$2\rho(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho'(\mu_0) = 0 \quad (2.2.21)$$

ou seja :

$$(\mu - \mu_0) = -\frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\rho'(\mu_0)}{\rho(\mu_0)} \quad (2.2.22)$$

Substituindo esta expressão na equação (2.2.18) teremos :

$$E = E_0 - \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \mu_0 \rho'(\mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 [\rho(\mu_0) + \mu_0 \rho'(\mu_0)] \quad (2.2.23)$$

$$\therefore E = E_0 + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho(\mu_0)$$

A capacidade térmica a volume constante é então :

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{2\pi^2}{3} k^2 \rho(\mu_0) T \quad (2.2.24)$$

Portanto a capacidade térmica eletrônica é linear em T e a constante de proporcionalidade depende da densidade de estados eletrônica no nível de Fermi, $\rho(\mu_0)$, utilizada no cálculo de outras grandezas.

2.3 Calor Específico de Fônons

Consideremos um sólido cristalino composto por N átomos. Cada átomo vibra em torno de uma posição de equilíbrio (que é um sítio da rede de Bravais correspondente). A energia associada com essas vibrações é dada por :

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{x}_{i\alpha}^2 + U(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{i\alpha}, \dots, x_{N3}) \quad (2.3.1)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética e o segundo é a energia potencial associada à rede; $x_{i\alpha}$ é a componente espacial α da partícula i . $\dot{x}_{i\alpha}$ é a componente α da velocidade da partícula i .

Definimos:

$$\xi_{i\alpha} \equiv x_{i\alpha} - x_{i\alpha}^{(0)} \quad (2.3.2)$$

onde $x_{i\alpha}^{(0)}$ é a posição de equilíbrio da componente espacial α do átomo i . $\xi_{i\alpha}$ é, portanto, o deslocamento com relação à posição de equilíbrio.

A energia cinética K de vibração do sólido é dada então por :

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 \quad (2.3.3)$$

Se a amplitude de oscilação dos átomos for pequena podemos expandir a energia potencial em séries de Taylor :

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left[\frac{\partial U}{\partial x_{i\alpha}} \right]_0 \xi_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{\gamma=1}^3 \left[\frac{\partial^2 U}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} + \dots \quad (2.3.4)$$

As derivadas são calculadas na posição de equilíbrio dos átomos, $x_{i\alpha}^{(0)}$. U_0 é a energia potencial na configuração de equilíbrio dos átomos. Observamos que o coeficiente de $\xi_{i\alpha}$ é zero, pois a derivada primeira da energia potencial é zero na posição de equilíbrio (ou seja, a força atuando em qualquer átomo na configuração de equilíbrio é zero). Na expansão acima desprezamos os termos de ordem superiores a 2. Tal aproximação é conhecida como aproximação harmônica e é válida para pequenas amplitudes de oscilação. Assim a hamiltoniana total associada com as vibrações dos átomos é dada por :

$$H = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\gamma} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} \quad (2.3.5)$$

O termo de energia cinética é bastante simples, pois cada termo da somatória envolve apenas uma coordenada. Porém o termo de energia potencial é complicado, já que envolve todos os possíveis produtos de diferentes coordenadas, refletindo o fato de que os átomos interagem entre si. A princípio temos então uma hamiltoniana bastante difícil de resolver. Entretanto, neste caso de aproximação harmônica, podemos fazer uma mudança de coordenadas da seguinte forma :

$$\xi_{i\alpha} = \sum_{r=1}^{3N} B_{i\alpha,r} q_r \quad (2.3.6)$$

Com uma escolha apropriada dos coeficientes^[5] $B_{i\alpha}$, a hamiltoniana passa a ter uma forma simples dada por :

$$H = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2) \quad (2.3.7)$$

Aqui ω_r^2 são constantes positivas e vemos que não há produtos de diferentes coordenadas. As novas coordenadas q_r são chamadas de coordenadas normais do sistema. A hamiltoniana é agora uma soma de $3N$ termos independentes, cuja forma é idêntica à da hamiltoniana de $3N$ osciladores harmônicos independentes; o oscilador com coordenada q_r possui uma frequência angular ω_r . A energia do oscilador r é dada por:

$$\epsilon_r = (n_r + \frac{1}{2}) \hbar \omega_r \quad (2.3.8)$$

onde n_r pode assumir os valores $0, 1, 2, 3, \dots$

Então o estado do sistema é especificado por um conjunto de $3N$ números quânticos $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$, cuja energia é dada simplesmente pela soma das energias de cada oscilador harmônico r :

$$E_{n_1, \dots, n_{3N}} = U_0 + \sum_{r=1}^{3N} (n_r + \frac{1}{2}) \hbar \omega_r$$

$$\therefore E_{n_1, \dots, n_{3N}} = -N\eta + \sum_{r=1}^{3N} n_r \hbar \omega_r \quad (2.3.9)$$

onde :

$$-N\eta = U_0 + \frac{1}{2} \sum_r \hbar \omega_r$$

$-N\eta$ é uma constante independente dos números quânticos n_r .

A energia interna associada às vibrações da rede (E_R) é dada por :

$$E_R = \frac{\sum_{n_1, \dots, n_{3N}} E_{n_1, \dots, n_{3N}} e^{-\beta E_{n_1, \dots, n_{3N}}}}{\sum_{n_1, \dots, n_{3N}} e^{-\beta E_{n_1, \dots, n_{3N}}}} \quad (2.3.10)$$

Definimos agora a função de partição Z :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, \dots, n_{3N}} e^{-\beta E_{n_1, \dots, n_{3N}}} \\ \therefore Z &= \sum_{n_1, \dots, n_{3N}} e^{-\beta(-N\eta + n_1 \hbar \omega_1 + \dots + n_{3N} \hbar \omega_{3N})} \\ \therefore Z &= e^{\beta N \eta} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_1 n_1} \right) \dots \left(\sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{3N} n_{3N}} \right) \\ \therefore Z &= e^{\beta N \eta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \right) \dots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{3N}}} \right) \end{aligned}$$

Tomando o logaritmo de Z, teremos :

$$\ln Z = \beta N \eta - \sum_{r=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_r}) \quad (2.3.11)$$

As frequências normais de vibração formam quase que um contínuo, tornando possível aproximar a somatória acima por uma integral do tipo :

$$\ln Z = \beta N \eta - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \alpha(\omega) d\omega \quad (2.3.12)$$

onde :

$\alpha(\omega) d\omega$ = número de modos normais com frequência no intervalo entre ω e $\omega + d\omega$

Podemos verificar facilmente que :

$$E_R = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.3.13)$$

desse modo :

$$E_R = -N\eta + \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \alpha(\omega) d\omega \quad (2.3.14)$$

Portanto a capacidade térmica associada à rede (a volume constante) é dada por :

$$C_V^R = \left(\frac{\partial E_R}{\partial T} \right)_V = -k\beta^2 \left(\frac{\partial E_R}{\partial \beta} \right)_V$$

$$\therefore C_V^R = k \int_0^\infty \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 \sigma(\omega) d\omega \quad (2.3.15)$$

Esta é uma expressão geral para capacidade térmica associada às vibrações da rede cristalina, válida para cristais harmônicos. Em princípio, para determinarmos C_V^R precisamos conhecer apenas a função $\sigma(\omega)$. Acontece que o cálculo de tal função é bastante complicado e por isso fazemos uma aproximação conhecida como aproximação de Debye, o qual consiste em considerar o sólido como se este fosse um meio contínuo ao invés de formado por átomos discretos. Cada modo de vibração deste meio contínuo é caracterizado por um comprimento de onda λ . Se $\lambda \gg a$, onde a é a distância interatômica média entre os átomos, então o deslocamento de átomos vizinhos será aproximadamente o mesmo. Neste caso o carácter discreto da rede não é muito significativo e os modos de vibração do meio contínuo, $\sigma_c(\omega)$, são aproximadamente os mesmos que no sólido real, $\sigma(\omega)$. Entretanto quando λ se torna comparável com a , o carácter discreto do sólido torna-se mais importante e os modos de vibração do sólido real passam a diferir dos do meio contínuo. Num sólido real $\sigma(\omega) = 0$ para frequências ω maiores que uma certa frequência máxima ω_D enquanto num meio contínuo não há tal limitação. A aproximação de Debye ($\sigma_D(\omega)$) consiste em aproximar $\sigma(\omega)$ do sólido real pela respectiva função $\sigma_c(\omega)$ do meio contínuo de acordo com:

$$\begin{aligned} \sigma_D(\omega) &= \sigma_c(\omega) & \text{se } \omega < \omega_D \\ \sigma_D(\omega) &= 0 & \text{se } \omega > \omega_D \end{aligned}$$

onde ω_D , conhecido como frequência de Debye, é determinado pela condição:

$$\int_0^{\omega_D} \sigma_D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \sigma_c(\omega) d\omega = 3N \quad (2.3.16)$$

Consideremos então uma onda sonora com vetor de onda \mathbf{k} atravessando o meio contínuo com velocidade $c_s = \omega/k$. O número de possíveis modos de vibração com frequência no intervalo entre ω e $\omega + d\omega$ (correspondendo à magnitude de \mathbf{k} no intervalo entre k e $k + dk$) é dada por :

$$\sigma_c(\omega) d\omega = 3\rho_k (4\pi k^2 dk) = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi k^2 dk) = 3 \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega \quad (2.3.17)$$

onde ρ_k é a densidade de estados e o fator 3 existe para levar em conta as três possíveis polarizações de \mathbf{u} (o deslocamento de um ponto no meio contínuo).

Podemos com isso determinar primeiramente ω_D usando :

$$\int_0^{\omega_D} \left(3 \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega \right) = \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega_D^3 = 3N \quad (2.3.18)$$

$$\therefore \omega_D = c_s \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Substituindo (2.3.17) em (2.3.15) obtemos a capacidade térmica na aproximação de Debye :

$$C_V^R = k \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\beta\hbar\omega} (\beta\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega \quad (2.3.19)$$

Definindo :

$$x \equiv \beta\hbar\omega$$

teremos :

$$C_V^R = k \frac{3V}{2\pi^2 (c_s \beta \hbar)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (2.3.20)$$

Usando a relação entre V e ω_D acima (2.3.18) bem como a função de Debye f_D definida por:

$$f_D(y) \equiv \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (2.3.21)$$

teremos :

$$C_V^R = 3Nk f_D(\beta\hbar\omega_D) = 3Nk f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (2.3.22)$$

onde definimos a temperatura de Debye θ_D tal que

$$k\theta_D \equiv \hbar\omega_D \quad (2.3.23)$$

A expressão (2.3.22) é a capacidade térmica associada às vibrações da rede, na aproximação de Debye.

Neste ponto é interessante observar o caso limite para baixas temperaturas quando $x = \beta\hbar\omega = \hbar\omega/kT \gg 1$, a não ser para baixas frequências. Então a função :

$$\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

é considerável somente para pequenos valores de ω . Neste caso basta conhecermos $\sigma(\omega)$ apenas para baixas frequências, precisamente onde a aproximação de Debye é mais válida.

Nesta região de baixa temperatura o limite superior de integração $\beta\hbar\omega_D = \theta_D/T$ pode ser aproximado por ∞ , com erro desprezível. Assim :

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

Substituindo em (2.3.21) :

$$f_D(y) = \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{y^3} \quad (2.3.24)$$

Portanto :

$$C_V^R = \frac{2\pi^2}{5} V k \left(\frac{kT}{c_s \hbar} \right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} N k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.3.25)$$

Em temperaturas suficientemente baixas a capacidade térmica associada às vibrações da rede é proporcional a T^3 e a constante de proporcionalidade depende da temperatura de Debye θ_D .

Deste modo a capacidade térmica de fônons + elétrons, em baixa temperatura, é dada por :

$$C_V = AT + BT^3 \quad (2.3.26)$$

onde o primeiro termo é a contribuição eletrônica e o segundo é a contribuição associada às vibrações da rede (fônons).

Se plotarmos C_V/T versus T^2 em baixas temperaturas, esperaríamos uma reta. O coeficiente angular dessa reta é proporcional a θ_D , enquanto o ponto em que a reta corta o eixo é proporcional à densidade de estados eletrônica. A figura 2.5a mostra c/T versus T^2 para uma amostra de prata, cujos dados foram retirados da literatura^[6]. Vemos que a linearidade está de acordo com as expectativas. A figura 2.5b mostra uma simulação utilizando o modelo de Debye e os parâmetros γ e θ_D tirados da figura 2.5a. Vemos que a concordância é muito boa nas regiões de baixa temperatura. Entretanto para temperaturas mas altas há um desvio, o qual atribui-se ao fato de que os pontos experimentais são

medidas feitas em pressão constante enquanto os pontos simulados são de calor específico a volume constante e, como já observado, $c_p > c_v$ sempre.

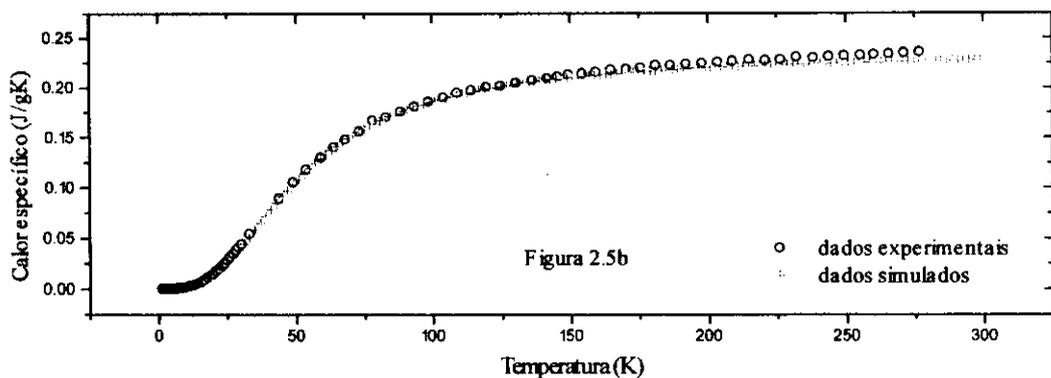
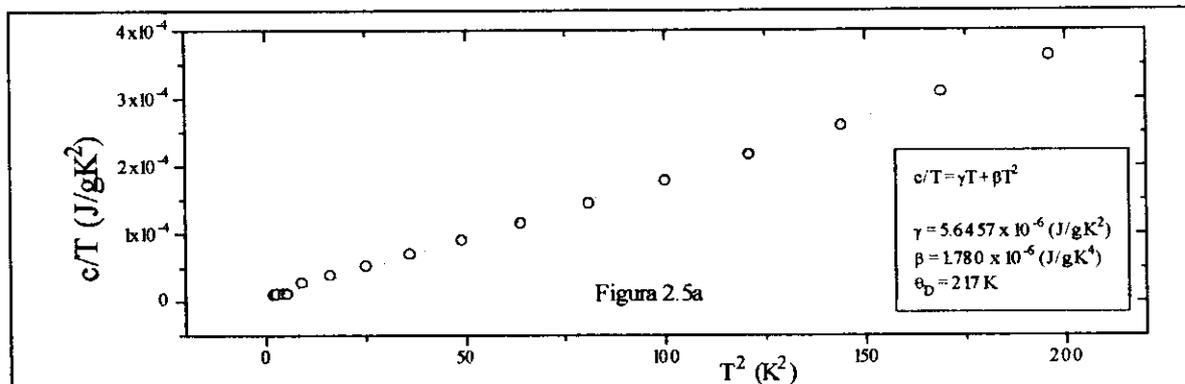


Figura 3.3.1a : c/T versus T^2 para uma amostra de prata (dados de literatura). Vemos que a linearidade é muito boa e tiramos os parâmetros de interesse.

Figura 3.3.1b : Utilizando o modelo de Debye e os parâmetros tirados da reta (figura 3.3.1) plotamos uma curva teórica. A concordância é boa nas regiões de mais baixa temperatura, mas é um pouco menor para temperaturas mais altas, diferença essa atribuída à distinção entre c_p medido e c_v da curva teórica.

2.4 Contribuição de Campo Cristalino

Consideremos inicialmente um íon livre. O movimento dos elétrons em torno do núcleo deste íon pode ser caracterizado por quatro números quânticos: o número quântico principal n , o qual determina basicamente o nível de energia do elétron; o número quântico orbital l que varia de 0 a $(n-1)$; o número quântico magnético m (associado a l) que varia de $-l$ a l com passo 1 ; o número quântico de spin, o qual pode assumir somente os valores $+1/2$ e $-1/2$. Se todos os estados para um dado n e l estiverem ocupados então o momento angular orbital bem como o momento de spin serão zero. Esse conjunto de elétrons forma uma camada cheia, o qual em geral não apresenta efeitos físicos interessantes. De fato, estaremos quase sempre interessados no estudo de elétrons em camadas incompletas (grupo do ferro, com a camada $3d$ incompleta, grupo do paládio, $4d$ incompleta, lantanídeos ($4f$), grupo da platina ($5d$), e actinídeos ($5f$)).

O estado fundamental desses íons é determinado combinando-se os números quânticos dos elétrons de acordo com um conjunto de regras denominadas regras de Hund, os quais delineamos a seguir:

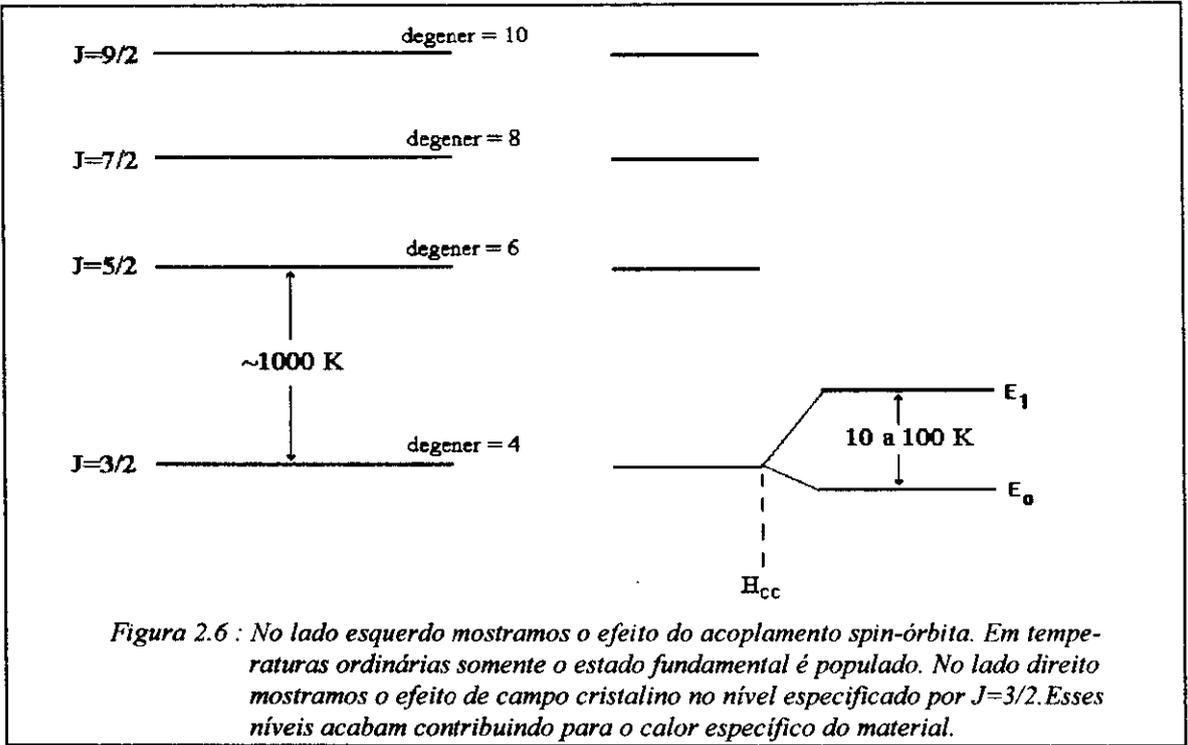
a) Os spins dos elétrons são arranjados de tal modo que o maior número possível seja paralelo, sem violar o princípio de Pauli. A soma Σs é calculada e designada por S , o spin total.

b) Os elétrons são distribuídos entre os possíveis valores de m (respeitando a regra acima) de tal modo que a soma Σm seja máxima. Tal soma é denotada por L , o momento angular orbital total.

c) As duas regras acima determinam os valores de L e S para os estados de menor energia, que são $(2S+1)(2L+1)$ degenerados. Tal degenerescência é parcialmente removida pelo acoplamento spin-órbita. Os estados do átomo passam a ser caracterizados pelo número quântico J que é o momento angular total. J varia entre $|L-S|$ e $L+S$ com passo 1 . O estado fundamental é dado por $J=L-S$ para camadas com menos da metade preenchida e $J=L+S$ para camadas com mais da metade preenchida. Em geral somente o estado fundamental é populado, pois a energia do primeiro estado excitado é muito alta (centenas de graus - figura 2.6).

Colocamos agora este íon numa rede cristalina. Então o(s) elétron(s) desemparelhados sofrerão o efeito de um campo elétrico gerado pelos íons da vizinhança. Esse campo elétrico é denominado campo cristalino. Se o efeito de campo cristalino é maior que o acoplamento spin-órbita então o campo cristalino abre a degenerescência dos estados especificados por L e S ($|LSL_zS_z\rangle$), que é o caso dos íons $3d$. Caso contrário seu efeito é abrir a degenerescência do estado $|LSJ_z\rangle$ (íons $4f$). De qualquer modo teremos a existência de níveis de energia, cuja separação é pequena o suficiente para que haja uma contribuição à capacidade térmica do sólido em questão. Devemos então calcular a hamiltoniana de campo cristalino e, usando teoria de perturbação, obter os níveis de energia correspondentes (figura 2.6). Finalmente calculamos a energia interna acumulada

nestes níveis e conseqüentemente a sua contribuição para a capacidade térmica, obtida derivando-se a energia interna com relação à temperatura.



Para determinarmos a hamiltoniana de campo cristalino usamos um modelo de carga puntual. Consideramos primeiramente um íon magnético localizado na origem cercado por cargas localizadas nas vizinhanças (figura 2.7). O potencial eletrostático $V(r, \theta, \varphi)$ devido às cargas em um ponto \mathbf{r} próximo à origem é dado por:

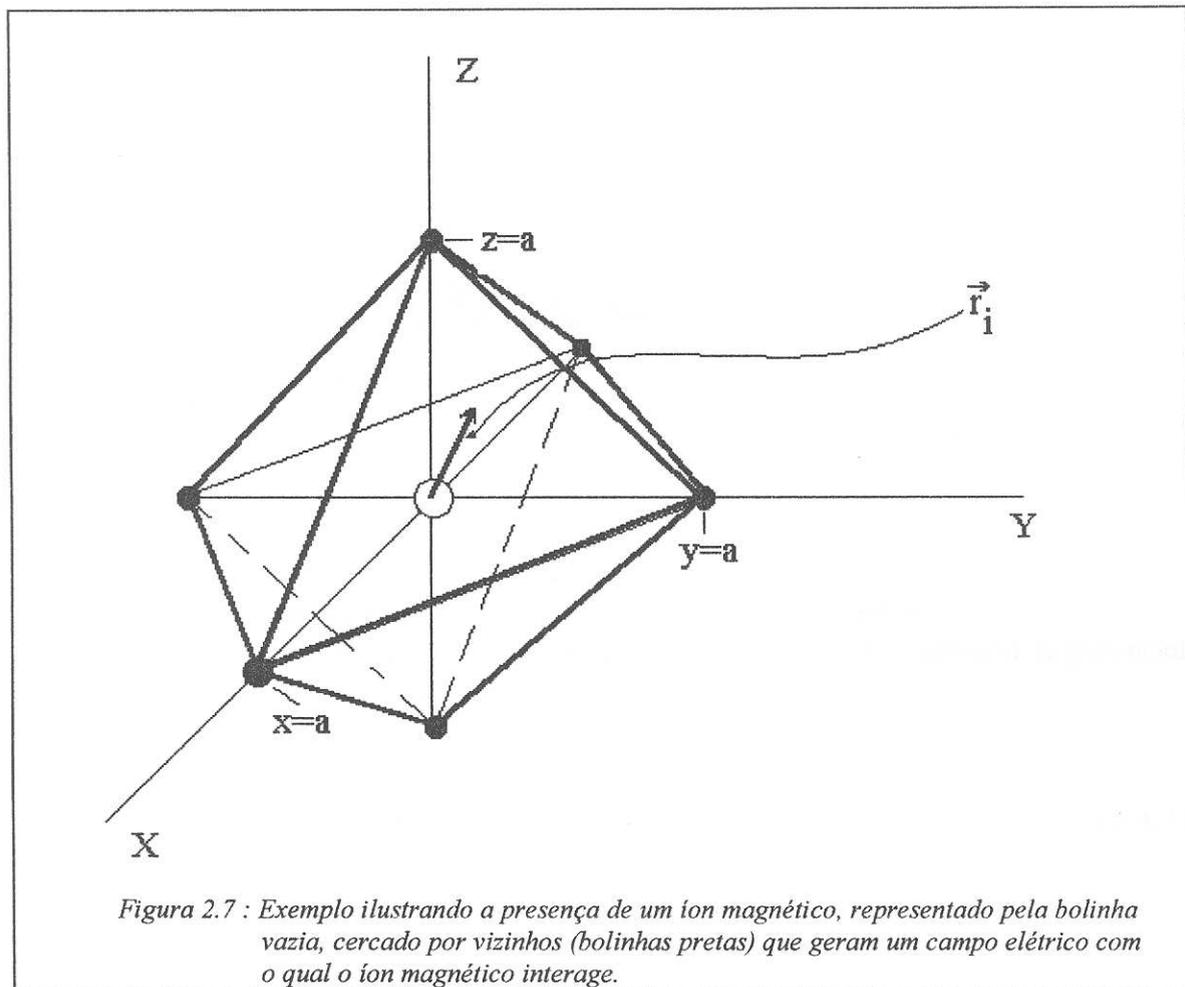
$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (2.4.1)$$

onde q_j é a carga do íon vizinho j localizado em \mathbf{R}_j .

Se o íon magnético possui carga q_i em \mathbf{r}_i então a energia potencial de campo cristalino será dada por :

$$W_c = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (2.4.2)$$

Os elétrons do íon magnético que estão em camadas cheias praticamente não sofrem ação do campo cristalino. Apenas elétrons em camadas incompletas serão considerados, portanto.



O potencial eletrostático pode ser escrito em coordenadas cartesianas, cilíndricas ou outras quaisquer. É bastante conveniente entretanto fazê-lo em termos de harmônicos esféricos, pois podemos tirar vantagem das seguintes relações :

Se ω é o ângulo entre \mathbf{R} e \mathbf{r} então^[7], se $R > r$:

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos\omega) \quad (2.4.3)$$

onde $P_n^0(\cos\omega)$ são polinômios de Legendre que podem ser expressos em termos de harmônicos esféricos usando o chamado teorema de adição de harmônicos esféricos^[8], segundo o qual se $\mathbf{R}=(R,\theta_j,\varphi_j)$ e $\mathbf{r}=(r,\theta_i,\varphi_i)$:

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.4.4)$$

Substituindo (2.4.4) em (2.4.3) e colocando o resultado em (2.4.1) teremos :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta, \varphi) \quad (2.4.5)$$

$$\therefore V(r, \theta, \varphi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma_{nm} Y_n^m(\theta, \varphi)$$

onde definimos :

$$\gamma_{nm} = \sum_j \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) \quad (2.4.6)$$

o qual só depende dos íons na vizinhança do íon magnético em análise.

Uma maneira alternativa (e ainda mais conveniente) de expressar o potencial eletrostático é definindo os chamados harmônicos tesserais:

$$\begin{aligned} Z_{n0} &= Y_n^0 \\ Z_{nm}^c &= 1/\sqrt{2} [Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m] \\ Z_{nm}^s &= i/\sqrt{2} [Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m] \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

válidas para $m > 0$.

Os esféricos harmônicos Y relacionam-se com as funções de Legendre através de :

$$Y_n^m(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{1/2} \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} P_n^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (2.4.8)$$

Desse modo podemos relacionar as funções Z (harmônicos tesserais) com as funções de Legendre :

$$\begin{aligned}
Z_{n0} &= Y_n^0 \\
Z_{nm}^c &= \left[\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos\theta) \frac{\cos m\varphi}{\sqrt{\pi}} \\
Z_{nm}^s &= \left[\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos\theta) \frac{\sin m\varphi}{\sqrt{\pi}}
\end{aligned} \tag{2.4.9}$$

A partir de (2.4.7) escrevemos Y em função de Z e substituímos no teorema de adição de harmônicos esféricos (2.4.4). Obtemos :

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\mathbf{r}) Z_{n\alpha}(\mathbf{R}) \tag{2.4.10}$$

onde α pode assumir os valores θ, c e s .

Desse modo temos que o potencial V devido a uma carga q_j localizado em \mathbf{R}_j é dado por :

$$V(r, \theta, \varphi) = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \left[\sum_{\alpha} \frac{4\pi}{(2n+1)} Z_{n\alpha}(\theta_j, \varphi_j) Z_{n\alpha}(\theta, \varphi) \right] \tag{2.4.11}$$

e, no caso de k cargas :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \varphi) \tag{2.4.12}$$

onde :

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{n+1}} \tag{2.4.13}$$

Em muitos casos, vários dos coeficientes dos harmônicos tesserais são zero, não contribuindo para o potencial, portanto. Em geral o potencial deve refletir a simetria da rede em questão. Quanto mais assimétrica a rede mais termos teremos na expansão do potencial. Existem algumas regras gerais que indicam quais dos termos que ocorrem no potencial dão elementos de matriz diferentes de zero. A mais importante delas é a seguinte:

“Todos os termos com $n > 2l$, onde l é o número quântico orbital do elétron magnético, vão a zero. Assim para íons 3d precisamos de termos somente até ordem 4 e para íons 4f, somente até ordem 6.”

Para exemplificar, consideremos o caso de simetria octaedral, número de coordenação igual a 6 (figura 2.7). Os íons da vizinhança encontram-se nas seguintes

posições (r, θ, φ) : $(a, 0, 0)$; $(a, \pi, 0)$; $(a, \pi/2, 0)$; $(a, \pi/2, \pi)$; $(a, \pi/2, \pi/2)$ e $(a, \pi/2, 3\pi/2)$ (ver figura 2.7). Pode ser facilmente verificado que somente os termos abaixo contribuem para o potencial (consideramos termos até ordem 6) :

$$\begin{aligned}
 \gamma_{00} &= \frac{12\sqrt{\pi}}{a} q \\
 \gamma_{40} &= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} \\
 \gamma_{60} &= \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} \\
 \gamma_{44}^c &= \frac{(35\pi)^{\frac{1}{2}}}{3} \frac{q}{a^5} \\
 \gamma_{64}^c &= -\frac{3}{2} \left(\frac{7\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7}
 \end{aligned} \tag{2.4.14}$$

Desprezamos o termo γ_{00} , pois esta afeta somente o zero de energia. Substituindo os valores acima na expressão do potencial (2.4.12) teremos :

$$\begin{aligned}
 V(r, \theta, \varphi) &= r^4 \gamma_{40} Y_4^0 + r^4 \left(\frac{\gamma_{44}^c}{\sqrt{2}} \right) (Y_4^4 + Y_4^{-4}) + r^6 \gamma_{60} Y_6^0 + r^6 \left(\frac{\gamma_{64}^c}{\sqrt{2}} \right) (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \\
 \therefore V(r, \theta, \varphi) &= D_4^+ \left[Y_4^0 + (5/14)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6^+ \left[Y_6^0 - (7/2)^{\frac{1}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right]
 \end{aligned} \tag{2.4.15}$$

onde definimos :

$$\begin{aligned}
 D_4^+ &= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} r^4 \\
 D_6^+ &= \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} r^6
 \end{aligned} \tag{2.4.16}$$

A hamiltoniana de campo cristalino do sistema é dada por :

$$H_c = \sum_i (-|e|) V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \tag{2.4.17}$$

onde a soma é sobre todos os elétrons magnéticos do cristal em questão.

$$Z_{20} = \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right]$$

$$Z_{22}^c = \frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{x^2 - y^2}{r^2} \right]$$

$$Z_{40} = \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4}{r^4} \right]$$

$$Z_{42}^c = \frac{3}{8} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)}{r^4} \right]$$

$$Z_{44}^c = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{x^4 - 6x^2 y^2 + y^4}{r^4} \right]$$

$$Z_{60} = \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{231z^6 - 315z^4 r^2 + 105z^2 r^4 - 5r^6}{r^6} \right]$$

$$Z_{62}^c = \frac{1}{64} \left(\frac{2730}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{(16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2)(x^2 - y^2)}{r^6} \right]$$

$$Z_{64}^c = \frac{21}{32} \left(\frac{13}{7\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2 y^2 + y^4)}{r^6} \right]$$

Tabela 2.4.1 : Alguns dos mais comuns harmônicos tesserais expressos em coordenadas cartesianas.

Definimos agora:

$$D'_4 \equiv -|e| \frac{D_4^+}{r^4} \tag{2.4.18}$$

$$D'_6 \equiv -|e| \frac{D_6^+}{r^6}$$

Temos então :

$$H_c = \sum_i \left\{ D'_4 \left[r^4 Z_{40} + (5/7)^{1/2} r^4 Z_{44}^c \right] + D'_6 \left[r^6 Z_{60} - (7)^{1/2} r^6 Z_{64}^c \right] \right\} \tag{2.4.19}$$

Acontece que as funções do tipo $r^4 Z_{4m}^c$ e $r^6 Z_{6m}^c$, escritas em coordenadas cartesianas de acordo com a tabela 2.4.1, são proporcionais a funções $f_{nm}(x,y,z)$, as quais são associadas aos chamados operadores equivalentes de Stevens, de acordo com a tabela 2.4.2.

Σf_{m_l}	Operador equivalente de Stevens	Notação padrão
$\Sigma(3z^2 - r^2)$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)]$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$
$\Sigma(x^2 - y^2)$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle / 2 [J_+^2 + J_-^2]$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2$
$\Sigma(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$
$\Sigma(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle / 4 [7J_z^2 - J(J+1) - 5(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5)]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^2$
$\Sigma(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle / 2 [J_+^4 - J_-^4]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$
$\Sigma(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0$
$\Sigma\{16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2\}(x^2 - y^2)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle / 4 \{ [33J_z^4 - (18J(J+1) + 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102](J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)^2 [33J_z^4 - \text{etc.}] \}$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^2$
$\Sigma(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle / 4 \{ (11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38) \}$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^4$
$\Sigma(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle / 2 [J_+^6 + J_-^6]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^6$

Tabela 2.4.2 : Lista de operadores equivalentes para algumas das funções mais comuns. A somatória é sobre as coordenadas dos elétrons magnéticos.

Podemos portanto escrever :

$$H_c = D_4' \left[\frac{3}{16} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0 + \left(\frac{5}{7} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4 \right] + D_6' \left[\frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0 - (7)^{\frac{1}{2}} \frac{21}{32} \left(\frac{13}{7\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^4 \right]$$

ou seja :

$$H_c = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} D_4' \beta_J \langle r^4 \rangle [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_6' \gamma_J \langle r^6 \rangle [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (2.4.20)$$

Definimos agora :

$$B_4 = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} D_4' \beta_J \langle r^4 \rangle$$

$$B_6 = \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_6' \gamma_J \langle r^6 \rangle \quad (2.4.21)$$

Logo :

$$H_c = B_4(O_6^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (2.4.22)$$

O problema agora resume-se a encontrarmos os níveis de energia correspondentes a H_c . Se o acoplamento spin-órbita é menor que o efeito de campo cristalino então precisamos calcular os elementos de matriz $\langle LSL_z S_z | H_c | LSL_z S_z \rangle$. Caso contrário devemos calcular $\langle LSJ_z | H_c | LSJ_z \rangle$. Diagonalizando tais matrizes encontraremos os níveis de energia devido a efeitos de campo cristalino. Isto foi feito em detalhes, por exemplo, por Lea et al^[9], para o caso de simetria cúbica e Segal e Wallace^[10], para o caso de simetria hexagonal.

Em geral o campo cristalino quebra uma degenerescência em alguns poucos níveis, digamos E_i . Então a energia interna do cristal, associada aos níveis de campo cristalino, é dada por :

$$E_{cc} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (2.4.23)$$

A capacidade térmica associada ao campo cristalino é dada pela derivada de E_{cc} com relação à temperatura.

Para exemplificar o tipo de contribuição, à capacidade térmica, devido ao efeito de campo cristalino, vamos supor o esquema ilustrado na figura 2.6 em que o campo cristalino abre a degenerescência do estado fundamental em dois níveis duplamente degenerados, E_0 e E_1 . Usando a relação (2.4.23) vemos que energia interna associada a esses níveis é dada por :

$$E_{cc} = \frac{2E_0 e^{-\beta E_0} + 2E_1 e^{-\beta E_1}}{2e^{-\beta E_0} + 2e^{-\beta E_1}} \quad (2.4.24)$$

Definindo $\varepsilon = E_1 - E_0$ obteremos :

$$E_{cc} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\beta \varepsilon}} \quad (2.4.25)$$

Derivando com relação à temperatura obtemos a capacidade térmica de um íon :

$$C_{cc} = \frac{\varepsilon^2}{kT^2} \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\varepsilon/kT})^2} \quad (2.4.26)$$

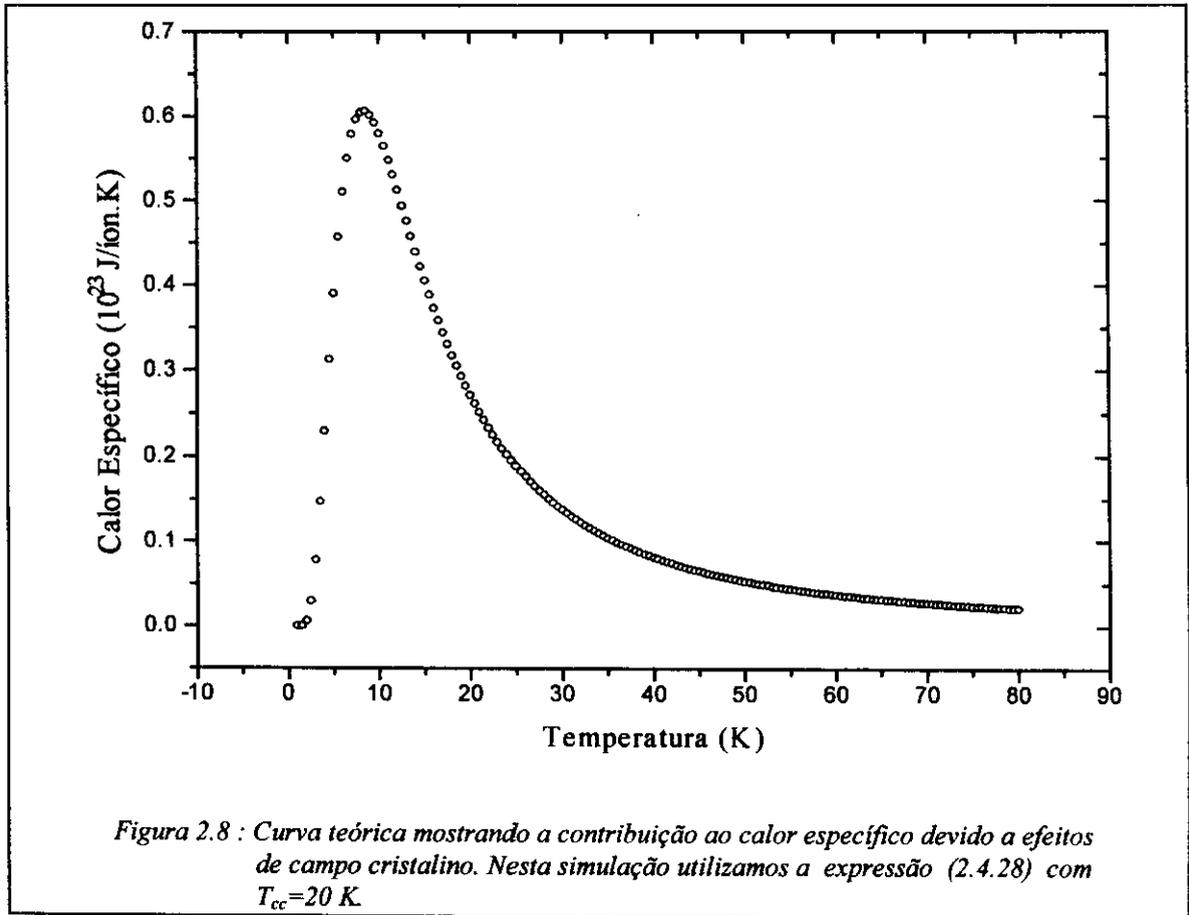
Podemos definir uma temperatura T_c associada à diferença de energia $\varepsilon = E_1 - E_0$:

$$kT_c = \varepsilon \quad (2.4.27)$$

A relação (2.4.26) dá a capacidade térmica para um único íon. Então dividindo C_{cc} por 1 (íon) teremos o calor específico dado em J/íonK. Substituindo então (2.4.27) em (2.4.26) obtemos a seguinte expressão para o calor específico :

$$c_{cc} = k \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{e^{-T_c/T}}{\left(1 + e^{-T_c/T} \right)^2} \quad (2.4.28)$$

A figura 2.8 mostra uma curva teórica usando esta última expressão, com $T_c=20K$.



2.5 Outras Contribuições

Citaremos, a título de ilustração, algumas outras contribuições ao calor específico além daquelas já mencionadas. O procedimento é sempre o mesmo, cujos passos já foram delineados.

Pode-se mostrar que para um material ferromagnético a energia interna associada (E_f) é dada por^[11]:

$$E_f = 4\pi V(2\alpha_f J s a^2) \left(\frac{kT}{2\alpha_f J s a^2} \right)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} \quad (2.5.1)$$

Para baixas temperaturas o limite superior de integração x pode ser aproximado por infinito, de modo que a integral pode ser facilmente resolvida. Derivando com relação à temperatura teremos então a capacidade térmica magnética (C_f) dada por :

$$C_f = D_f N_0 k \left(\frac{kT}{2J_s} \right)^{3/2} \quad (2.5.2)$$

onde :

α_f e D_f são constantes que dependem da estrutura do cristal

a é o parâmetro de rede

J é o parâmetro de troca

k é a constante de Boltzmann

N_0 é o número do Avogadro

s é a magnitude do vetor de spin

V é o volume do material

Para obtermos o calor específico magnético associado basta dividirmos pela massa do material, por exemplo. Em baixas temperaturas (2.5.2) nos mostra que o calor específico de um material ferromagnético é proporcional a $T^{3/2}$. Então se o material possui também contribuição de elétrons e fônons (e mais nenhuma outra contribuição), o calor específico total, em baixa temperatura, será dado por:

$$c_{\text{total}} = \gamma T + \beta T^3 + \eta T^{3/2} \quad (2.5.3)$$

Para materiais ferrimagnéticos a expressão de energia interna é idêntica à dos ferromagnéticos (2.5.1). Portanto a dependência em temperatura do calor específico de ferrimagnetos é também a mesma. Entretanto ferrimagnetos são isolantes elétricos de modo que não há contribuição eletrônica neste caso. Supondo que a única outra contribuição seja de fônons, o calor específico total para ferrimagnetos em baixa temperatura será dado por :

$$c_{\text{total}} = \beta T^3 + \eta T^{3/2} \quad (2.5.4)$$

Dividindo esta expressão por $T^{3/2}$ teremos :

$$\frac{c_{\text{total}}}{T^{3/2}} = \eta + \beta T^{3/2} \quad (2.5.5)$$

Portanto se plotarmos $c_{\text{total}}/T^{3/2}$ versus $T^{3/2}$ teremos uma reta com coeficiente angular β e interseção com o eixo vertical igual a η .

No caso de materiais antiferromagnéticos a energia interna E_{af} é dada por^[11] :

$$E_{\text{af}} = 4\pi V (2\alpha_a J' s a^2) \left(\frac{kT}{2\alpha_a J' s a^2} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (2.5.6)$$

Para baixas temperaturas o limite superior de integração x pode novamente ser aproximado por infinito. Então, derivando com relação à temperatura, obtemos a capacidade térmica de materiais antiferromagnéticos em baixas temperaturas :

$$C_{\text{af}} = D_a N_0 k \left(\frac{kT}{2J's} \right)^3 \quad (2.5.7)$$

onde D_a é uma constante que depende do tipo de rede e J' é o parâmetro de troca para antiferromagnetos. Os demais símbolos possuem o mesmo significado que no caso de ferromagnetos.

O calor específico de materiais antiferromagnéticos é proporcional a T^3 em baixas temperaturas possuindo o mesmo tipo de dependência do fônons. Isso torna a separação entre as duas contribuições bastante difícil.

Uma outra contribuição ao calor específico tem origem na interação entre o spin do núcleo e dos elétrons em um íon, cujo spin nuclear é diferente de zero. Esta interação dá origem aos níveis hiperfinos, os quais possuem uma energia interna associada. Se dopamos um certo material com este tipo de íon esperaríamos então uma contribuição nuclear ao calor específico^[12], calculada derivando-se a energia interna acumulada nos níveis hiperfinos dada pela expressão geral :

$$E_{\text{nuclear}} = \frac{\sum_r \epsilon_r e^{-\beta \epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (2.5.8)$$

onde a soma em r é sobre todos os níveis hiperfinos. Em geral a contribuição ao calor específico oriundo destes níveis se dá em temperaturas abaixo de 1 K.

Em materiais que apresentam supercondutividade o calor específico dá um salto exatamente na temperatura de transição T_c , abaixo do qual o material torna-se supercondutor, seguindo uma lei diferente do modelo de Debye^[12]. Entretanto se aplicarmos um campo magnético H suficientemente alto, o material deixa de ser supercondutor voltando ao seu estado normal e o calor específico passa a ser novamente descrito pelo modelo de Debye. Denotando por c_n o calor específico no estado normal e por c_s , no estado supercondutor podemos mostrar que :

$$c_s - c_n = \frac{T}{4\pi} \left\{ H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right\} \quad (2.5.9)$$

onde H_c é o campo magnético necessário para quebrar a supercondutividade. H_c é zero na temperatura crítica T_c e aumenta à medida em que diminuimos a temperatura. Então, na temperatura crítica, a descontinuidade no calor específico é dada por :

$$c_s - c_n = \frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 \quad (2.5.10)$$

A contribuição de fônons no estado supercondutor é essencialmente a mesma que no estado normal. O que muda é a contribuição eletrônica que, invés de seguir uma lei linear, passa a seguir uma lei exponencial dada por:

$$c_{es} = A e^{\left(-B \frac{T_c}{T} \right)} \quad (2.5.11)$$

onde A e B são constantes que dependem do material.

O calor específico total do estado supercondutor é dado então por :

$$c_{total} = A e^{\left(-B \frac{T_c}{T} \right)} + \beta T^3 \quad (2.5.12)$$

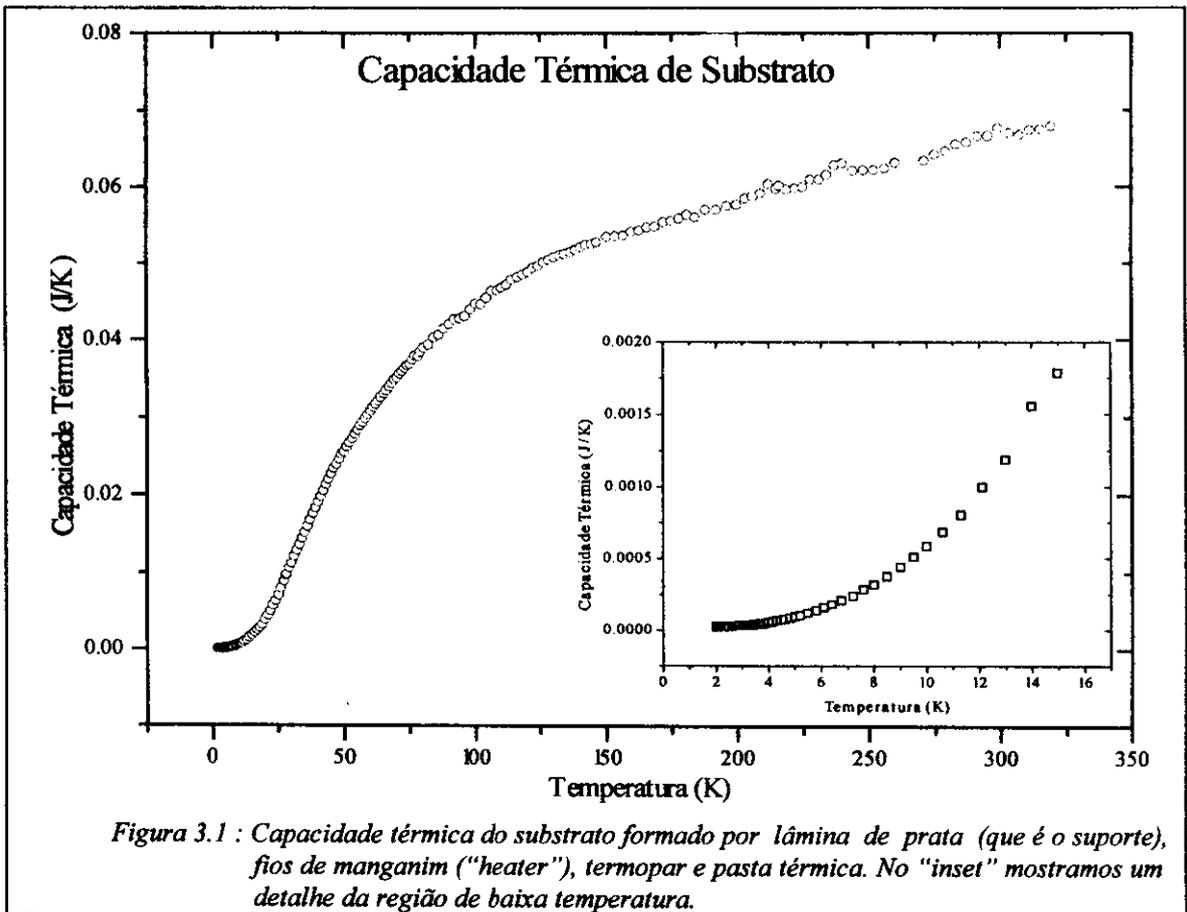
Outras contribuições, além das mencionadas, existem. Em verdade haverá contribuições sempre que, por algum motivo, houver níveis de energia que podem ser ocupados por algum tipo de partícula.

Capítulo 3

Resultados Experimentais

Vimos, no capítulo 1, o método utilizado para medidas de capacidade térmica e, como exemplo, mostramos as curvas de decaimento de temperatura para substrato e substrato+amostra (Índio), bem como suas análises, levando aos respectivos valores de capacidade térmica. Aquelas medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Porém o objetivo é medirmos capacidade térmica no maior intervalo de temperatura possível, a fim de que possamos obter grandezas físicas de interesse, como explicado no capítulo 2.

A primeira informação de que necessitamos é então a capacidade térmica do substrato em função da temperatura. A figura 3.1 mostra a capacidade térmica do substrato no intervalo de temperatura de 2 K a 300 K.



Com esta medida caracterizamos o substrato. Temperaturas abaixo da temperatura de hélio líquido foram obtidas bombeando-se hélio através de uma bomba de vácuo mecânica. Nas medidas de capacidade térmica usamos uma variação de temperatura da ordem de 0.1 K na região de baixa temperatura, aumentado um pouco à medida que subíamos a temperatura do sistema.

A seguir medimos capacidade térmica de uma amostra de nióbio. Esta amostra foi fundida em forno de arco e laminada, mas não foi termicamente tratada. A figura 3.2 mostra a capacidade térmica do substrato e substrato+amostra bem como a capacidade térmica só da amostra obtida fazendo-se $C_{total} - C_{substrato}$ para cada valor de temperatura. Observamos claramente uma transição em $T=8.9\text{K}$. Esta é uma transição supercondutora como fica evidenciado pelas medidas de resistividade elétrica (figura 3.3). A diferença na temperatura de transição com relação ao valor da literatura ($T_c=9.2\text{K}$) é atribuída à falta de tratamento térmico na nossa amostra.

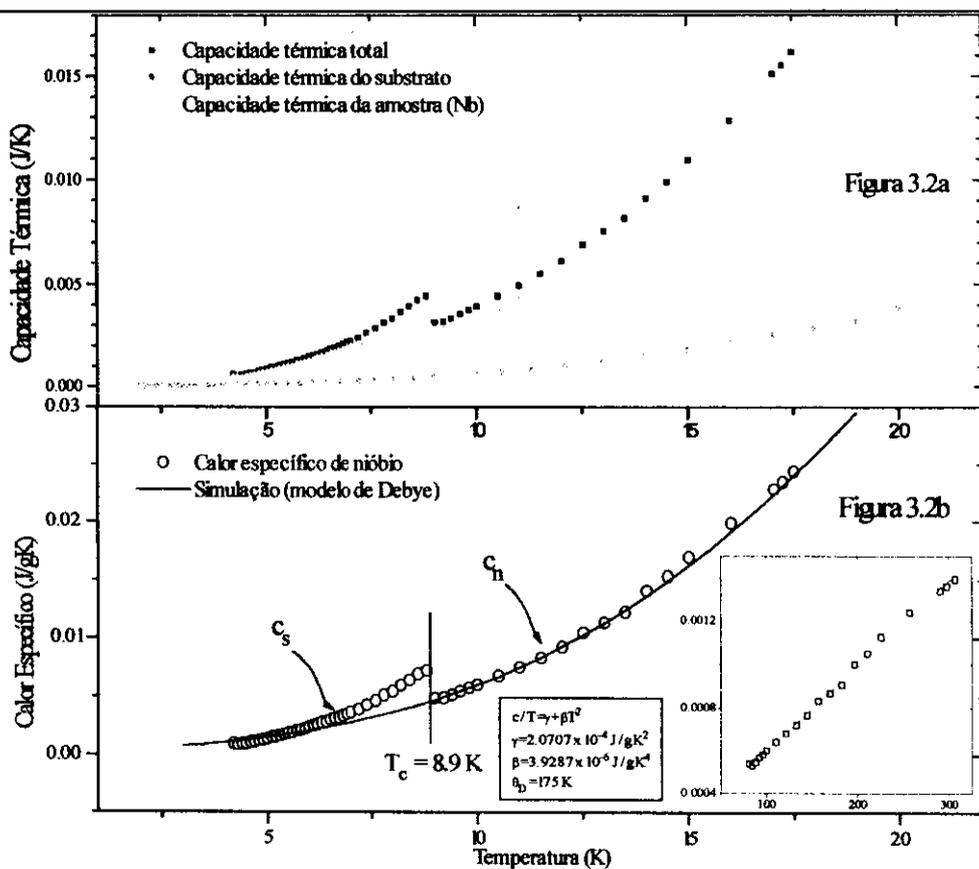
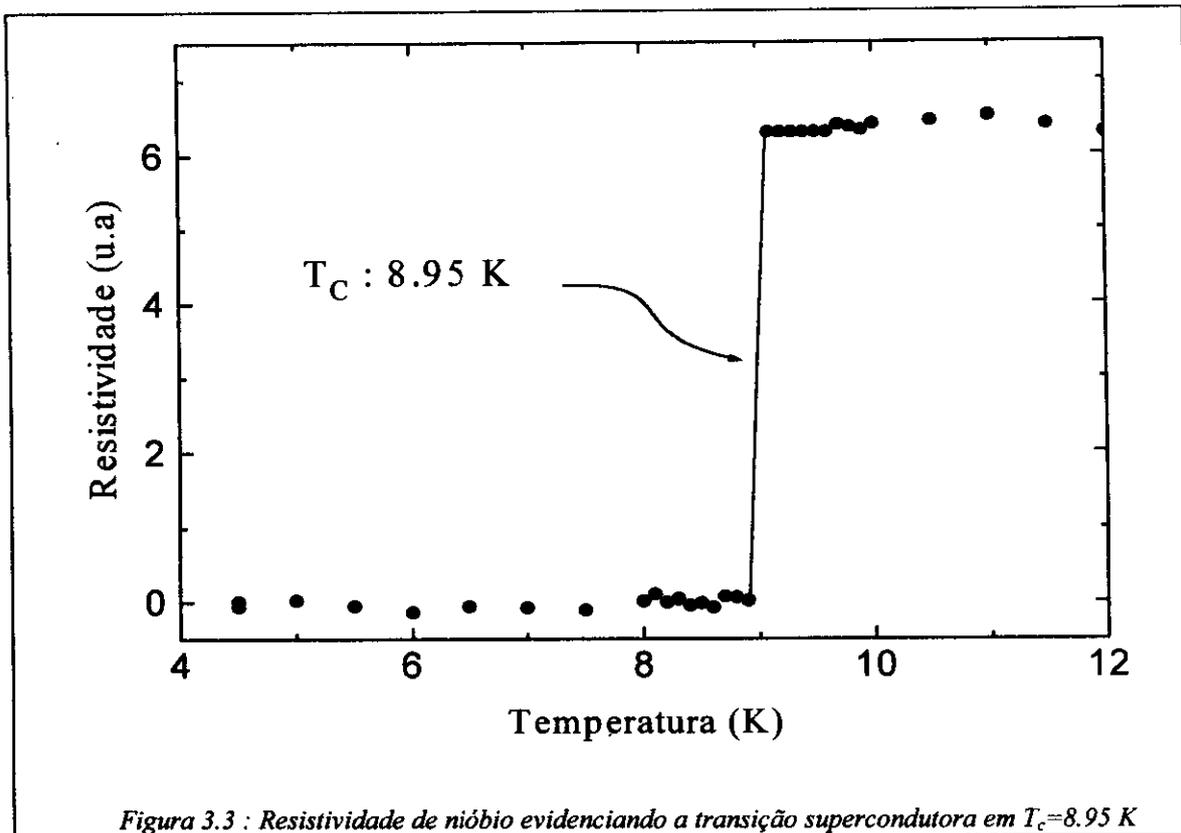


Figura 3.2a : Capacidade térmica total (substrato+amostra), só substrato e só amostra. A capacidade térmica da amostra é obtida fazendo $C_{total} - C_{amostra}$ para cada valor de temperatura.

Figura 3.2b : Calor específico de nióbio. A linha contínua é obtida usando-se o modelo de Debye com os valores de γ e θ_D calculados através de um ajuste de c/T versus T^2 no intervalo $8.9\text{K} < T < 18\text{K}$, como mostrado no "inset". Abaixo de $T=8.9\text{K}$ a amostra torna-se supercondutora.



Medimos a seguir uma amostra de La_3Al . Essa amostra foi obtida fundindo-se quantidades estequiométricas de La puro (99.99%) e Al puro (99.99%) em forno de arco. Após isso essa amostra foi submetida a um tratamento térmico prolongado (48 dias) a 500°C , cujo objetivo era favorecer a formação da fase La_3Al . A figura 3.4 mostra os resultados de calor específico obtidos para essa amostra.

Vemos na figura 3.4a que a aproximação de Debye é muito boa para temperaturas abaixo de 60 K, mas é um pouco menor para $T > 60\text{K}$. Isto é esperado entretanto, pois as medidas são de calor específico a pressão constante enquanto a simulação é feita considerando-se calor específico a volume constante e sabemos que $c_p > c_v$ sempre. Esta diferença pode ser significativa para temperaturas altas e tende a anular-se em baixas temperaturas de acordo com a equação 2.1.20. Na figura 3.4b mostramos em detalhe a transição supercondutora de La_3Al ($T_c=5.9$ K). O calor específico exibe um comportamento parecido com o caso de nióbio. Na figura 3.4c temos um ajuste de c/T versus T^2 no intervalo $5.9\text{K} < T < 16\text{K}$. Deste ajuste tiramos o valor de γ e a temperatura de Debye θ_D , com os quais simulamos a curva da figura 3.4a.

Medimos ainda a resistividade dessa amostra com a finalidade de confirmarmos a natureza supercondutora da transição em baixa temperatura. O resultado é mostrado na figura 3.5.

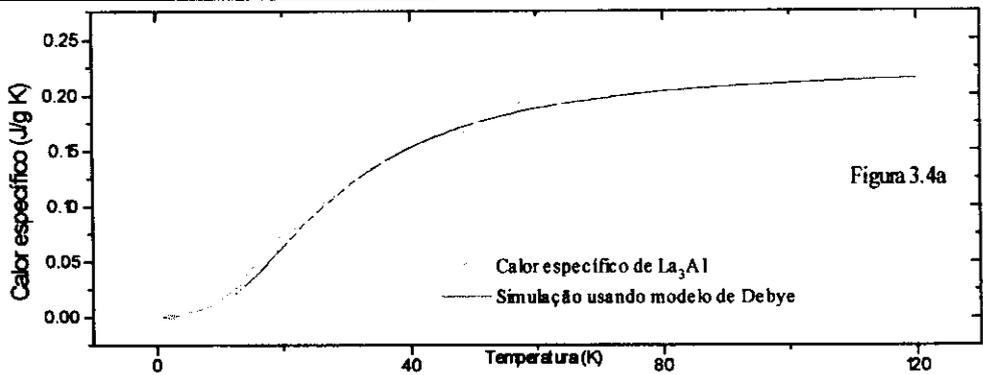


Figura 3.4a

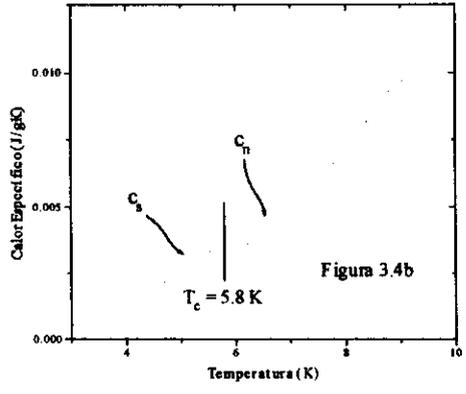


Figura 3.4b

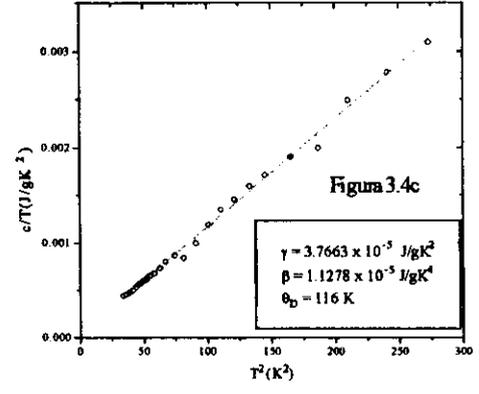


Figura 3.4c

$\gamma = 3.7663 \times 10^{-5} \text{ J/gK}^2$
 $\beta = 1.1278 \times 10^{-5} \text{ J/gK}^4$
 $\theta_D = 116 \text{ K}$

Figura 3.4a : Calor específico de La_3Al . Pontos experimentais e simulação usando o modelo de Debye.

Figura 3.4b : Calor específico de La_3Al na região de baixa temperatura mostrando a transição supercondutora em $T_c = 5.8 \text{ K}$.

Figura 3.4c : Ajuste de c/T versus T^2 para $5.8 < T < 16 \text{ K}$ donde tiramos γ e θ_D .

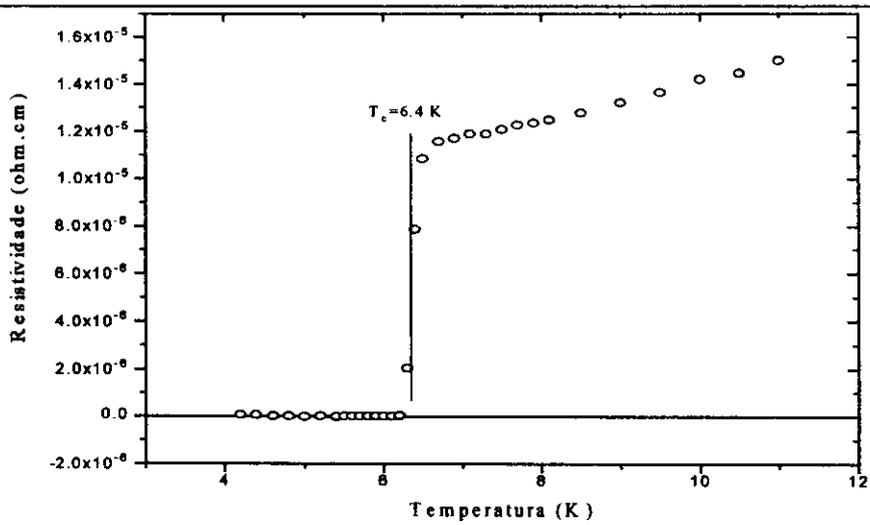


Figura 3.5 : Resistividade de La_3Al em função da temperatura. Há claramente uma transição supercondutora em $T=6.4 \text{ K}$.

Finalmente medimos calor específico de uma amostra de Ce_3Al . Da mesma maneira que o La_3Al , esta amostra foi obtida fundindo-se quantidades estequiométricas de Ce e Al puros, em forno de arco. O tratamento térmico foi feito a $220^{\circ}C$ por 90 dias. Este longo tratamento tinha o objetivo de favorecer a fase hexagonal de Ce_3Al . A figura 3.6 mostra os resultados de calor específico.

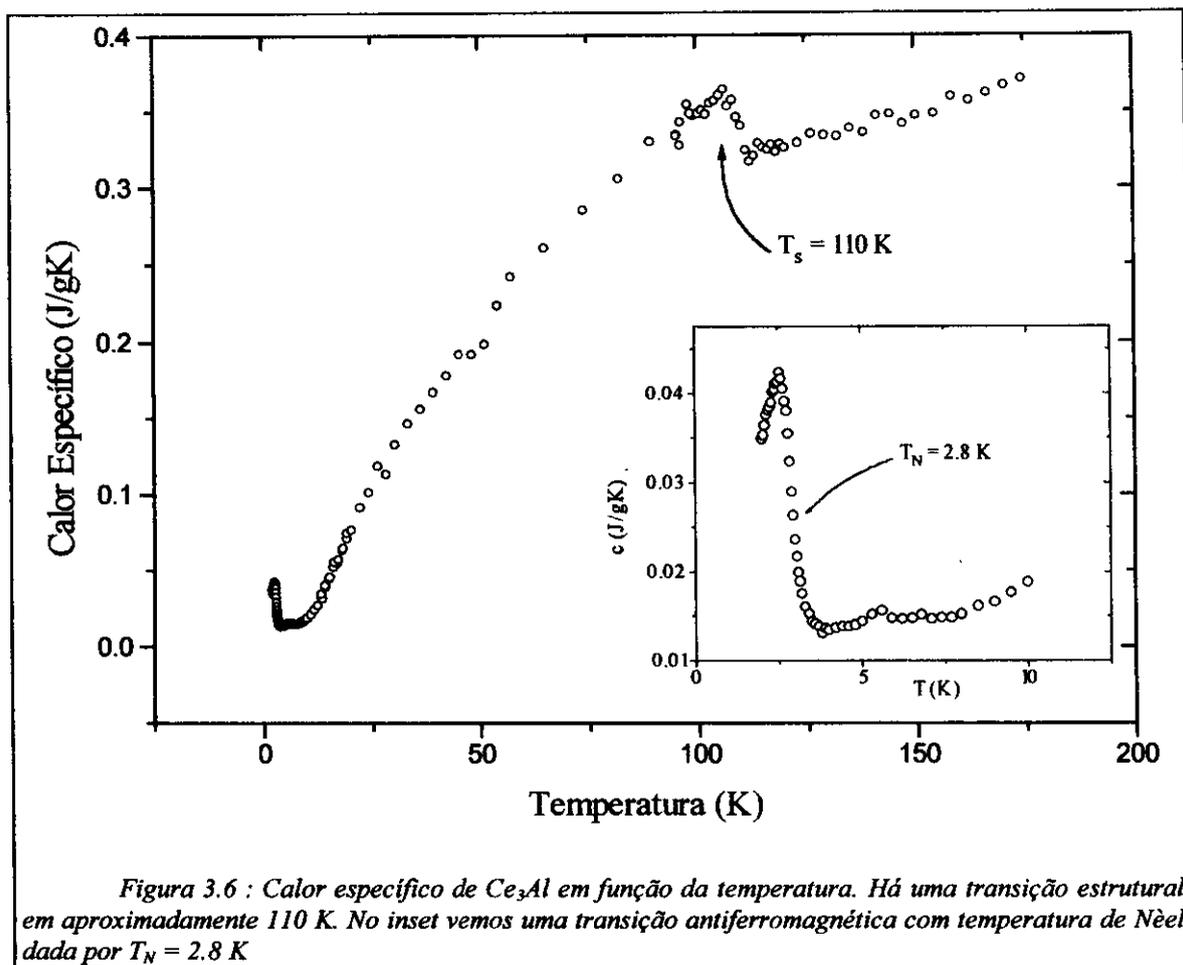
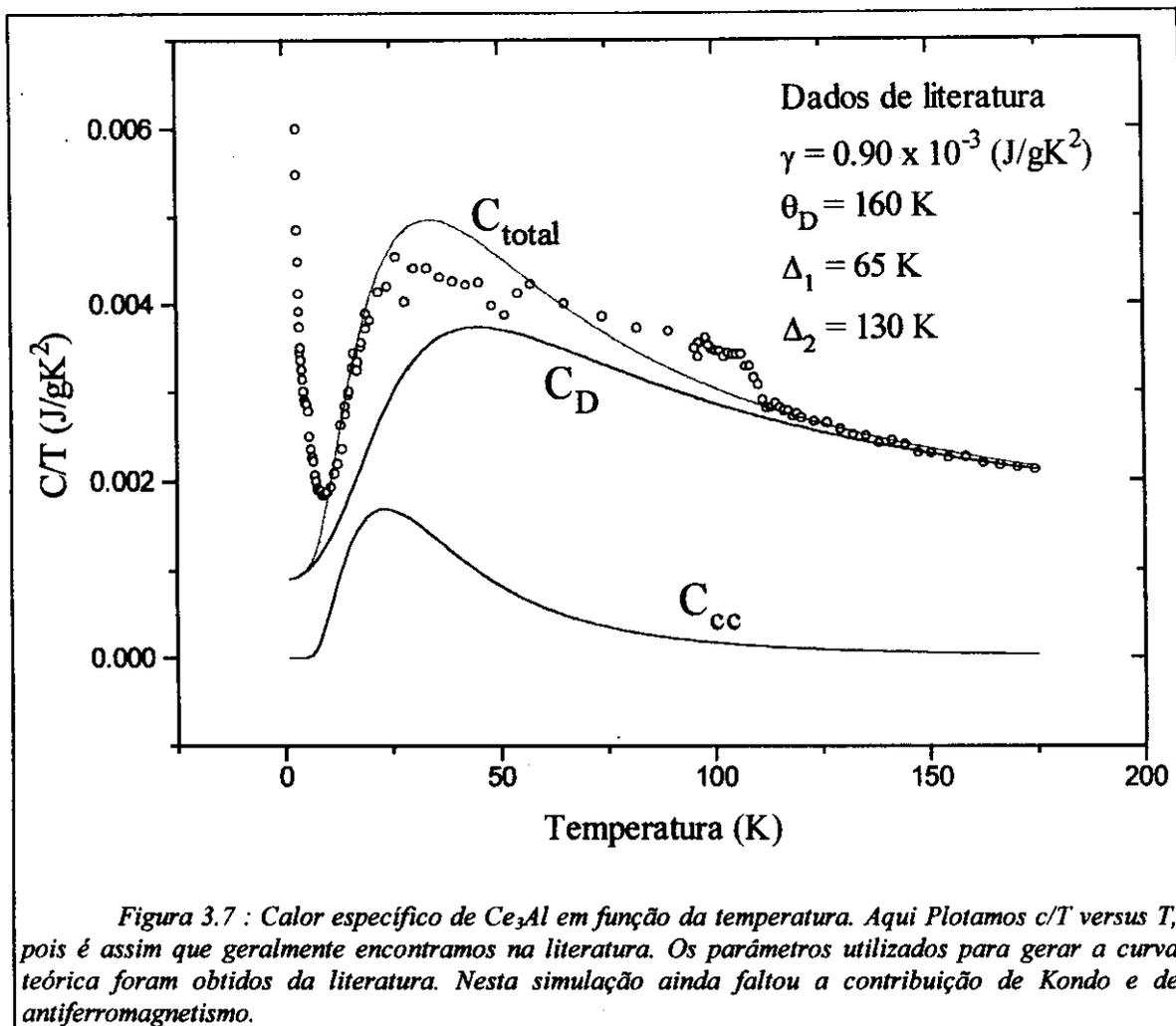


Figura 3.6 : Calor específico de Ce_3Al em função da temperatura. Há uma transição estrutural em aproximadamente 110 K. No inset vemos uma transição antiferromagnética com temperatura de Néel dada por $T_N = 2.8 K$

Esta amostra apresenta muitas interessantes transições. Em aproximadamente 110 K temos uma transição estrutural ainda não muito bem explicada. Segundo Sakurai^[13], esta é uma transição isoestrutural com mudança de parâmetro de rede. Porém Lawrence et al^[14], baseado em dados de espalhamento de nêutrons, conclui ser esta uma mudança de estrutura (de hexagonal para monoclinica). Devido à presença de elétron f, temos ainda efeitos de campo cristalino, o qual quebra a degenerescência do nível $J=5/2$ em três dubletos separados por energias Δ_1 e Δ_2 , energias do primeiro e segundo estados excitados com relação ao estado fundamental



Utilizando dados de literatura para essas energias^[13] bem como para os parâmetros γ e θ_D ^[14] simulamos uma curva teórica, como mostrado na figura 3.7. Em baixas temperaturas temos ainda uma contribuição de Kondo, o qual é responsável pela subida no valor de c/T para $T < 15 \text{ K}$.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho construímos um calorímetro baseado no método de relaxação e o caracterizamos utilizando várias amostras. Em baixas temperaturas o sistema funcionou bem, apresentando medidas com pouco ruído e reprodutivas. Em temperaturas mais altas, porém, o sistema necessita ser melhorado, como fica evidente pelos dados do capítulo anterior. Acreditamos serem dois os principais problemas :

1) O sensor de carbon-glass, utilizado no controle de temperatura do reservatório térmico, é pouco sensível em altas temperaturas, de modo que, por vezes, não conseguíamos uma estabilidade suficiente para uma medida precisa.

2) O alto valor de capacidade térmica do substrato em altas temperaturas acaba mascarando a contribuição da amostra.

A solução do primeiro problema é usar um sensor próprio para alta temperatura, como um sensor de platina, por exemplo. O segundo problema já é mais difícil, pois necessitaríamos de um substrato menor. Isto pode e deve ser feito, mas exigirá tempo, paciência. Os resultados certamente serão compensadores.

De qualquer forma, com os resultados obtidos, conseguimos caracterizar algumas transições e obtivemos dados importantes em algumas amostras, os quais, sem dúvida, ajudam a esclarecer certos fenômenos físicos de interesse.

Em nióbio obtivemos um valor para a densidade de estados eletrônica no nível de Fermi (via o valor de γ), a temperatura de Debye e a temperatura de transição supercondutora. Poderíamos ainda obter os parâmetros A e B da expressão (2.5.12) que dá a contribuição eletrônica ao calor específico no estado supercondutor.

No caso de La_3Al obtivemos os mesmos parâmetros que no caso de nióbio e ainda mostramos a validade do modelo de Debye.

Já o Ce_3Al é uma amostra mais difícil, pois esta apresenta diversos fenômenos, todos detectados pelo calor específico. Mas se por um lado o calor específico se mostra sensível a todas as transições, por outro, em casos como este, fica difícil separarmos as contribuições, sendo necessário uma análise mais criteriosa. O alto valor de γ necessário para um bom ajuste dos pontos experimentais indica indubitavelmente o fato de que Ce_3Al é um heavy-fermion.

A conclusão final é que nosso calorímetro nos dá medidas muito boas em baixas temperaturas. Estas medidas mostram-se muito úteis no estudo e caracterização de amostras, sendo uma técnica poderosa devido ao grande número de efeitos físicos que podem ser estudados..

Pretendemos melhorar o sistema, principalmente em temperaturas altas e, após isso, pretendemos estudar vários compostos atualmente analisados em várias partes do mundo. Juntamente com outras técnicas como resistividade elétrica, thermopower, susceptibilidade magnética e RPE acreditamos que estamos aptos a colaborar na elucidação de alguns fenômenos físicos, ajudando assim no progresso da ciência nesse esforço da humanidade na busca do conhecimento absoluto.

Referências Bibliográficas

- [1] F.J.Morin and J.P.Maita, Phys. Rev. **129**,1115 (1963)
- [2] A.R.Taylor and D.F.Smith, U.S.Bur.Mines Rept. Invest. **5974**,1-17 (1962)
- [3] P.F.Sullivan and G.Seidel,Phys. Rev. **173**, 679 (1968)
- [4] R. Bachmann, F. J. Disalvo Jr, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard,C. N. King, H.C.Kirsch, K. N. Lee, R. E.Schwall, H.U.Thomas, R.B.Zubeck, Rev.Sci.Instrum. **43**, 205 (1972)
- [5] H. Goldstein, "Classical Mechanics", chap. 10, Addison-Wesley Publishing Company Reading, Mass, 1950
- [6] Y.S.Touloukian and E.H.Buyco,"Thermophysical Properties of Matter", vol 4, p.210, IFI/Plenum - New York and Washington (1970)
- [7] H.Margenau and G.M.Murphy, "The Mathematics of Physics and Chemistry", 2nd ed. Van Norstrand, Princeton, New Jersey, 1956
- [8] J. S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge University Press, London and New York, 1961
- [9] K.R.Lea, M.J.M. Leask and W.P.Wolf, Phys. Chem. Solids **23**,1381 (1962)
- [10] E.Segal and W.E.Wallace, J.Solid State Chem. **2**, 347-365 (1970)
- [11] A.J.Dekker, Solid State Physics 1-525, (1961)
- [12] H.M.Rosenberg, "Low Temperature Solid State Physics", Oxford University Press, London (1965)
- [13] T.Suzuki, Y.Aoki, S.Nishigori, T.Fujita, Y.Murashita and J.Sakurai, J. Magn. Magn. Mat. **90 and 91**, 482-483 (1990)
- [14] Y.Y.Chen, J.M.Lawrence, J.D. Thompson and J.O.Willis, Phys. Rev. B **40**:18, 10766 (1989)