

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EFEITO DE SUBSTITUIÇÃO ATÔMICA NO CALOR ESPECÍFICO DE L-ARGININA FOSFATADA MONOHIDRATADA E DE Fe_XZn_{1-x}F₂

por

Lázaro Luis de Lima Sousa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora: Prof. Fernando Luis de Araújo Machado (Orientador-UFPE) Prof. Antonio Azevedo da Costa (DF - UFPE) Prof^a. Elisa Maria Baggio Saitovicth (CBPF)

> Recife - PE, Brasil Abril - 2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Sousa, Lázaro Luis de Lima Efeito de substituição atômica no calor específico da *L*-arginina fosfatada monohidratada e do $Fe_xZn_{1-x}F_2$ / Lázaro Luis de Lima Sousa. - Recife : O Autor, 2009. xii, 94 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia e apêndice.

Magnetismo e materiais magnéticos. 2. Calor específico.
 Antiferromagnético. 4. *L*-arginina. 5. Desordem substitucional.
 Título.

538 CDD (22.ed.) FQ2009-25



Universidade Federal de Pernambuco Departamento de Física - CCEN Programa de Pós-Graduação em Física Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359 http://www.df.ufpe.br/pg e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Lázaro Luis de Lima Sousa

EFEITO DE SUBSTITUIÇÃO ATÔMICA NO CALOR ESPECÍFICO DE L-ARGININA FOSFATADA MONOHIDRATADA E DE Fe_XZn_{1-x}F₂

A Banca Examinadora composta pelos Professores Fernando Luis de Araújo Machado (Presidente e Orientador), Antonio Azevedo da Costa, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Elisa Maria Baggio Saitovitch, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, consideram o candidato:

(X) Aprovado

() Reprovado

() Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em trinta de abril de 2009.

Prof. Fernando Luis de Araújo Machado Presidente e Orientador

Prof^a. Elisa Maria Baggio Saitovitch

Prof. Antonio Azevedo da Costa

Dedido aos meus pais, Janildo e Maria da Cruz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus. Aos meus pais, pelo apoio e investimento em minha educação. Um agradecimento especial ao meu orientador, Fernando Machado pela sugestão do tema, orientação, discussões e comentários, apoio e amizade. Minha família, principalmente minhas irmãs, que souberam compreender a minha ausência durante o mestrado, e mesmo assim não deixaram de dar apoio. Em especial aos meus pais, Janildo e Maria da Cruz e a minha avó Francisca Rosena. Aos amigos de Teresina-PI, (Pimentel e família, Vandira e família, David e família, Célia e família, Joana e família, Cristiano e família, Amélia e família e muito outros) que souberam compreender minha ausência e por isto me apoiarem sempre. Aos meus companheiros de curso de mestrado, Igo, Lavôr, Joaquim e Cledson, principalmente à Priscila e Plínio pela força e amizade, companheiros nos momentos difíceis e de grandes descontrações. Os companheiros de laboratório, Lincoln, Geovani e prof. Alexandre pelo apoio e colaboração. Aos os professores do curso de pós-graduação em física da UFPE e aos funcionários deste departamento, em especial ao Marcus. Ao Rafael Otoniel por ceder as amostras de LAP pura e dopada. Ao Clécio, do Laboratório de Polímeros Não-Convencionais do Departamento de Física da UFPE, por auxiliar com as medidas de DSC destas amostras. Aos prof. Dr. Frederico e Sérgio Rezende por ceder as amostras antiferromagnéticas. Aos funcionários da oficina mecânica do departamento de física, em especial ao Severino. À Virgínia, do Laboratório de Química do Departamento de Física da UFPE. Ao laboratório de criogenia. Aos amigos que souberam compreender a minha ausência. Aos amigos Afonso, Heloísa, Nayra e Débora pelo apoio nas horas que precisei. Finalmente, agradeço a CAPES, CNPQ, FACEPE e ao FINEP, pelo apoio a esta pesquisa.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO viii
LISTA DE FIGURAS ix
LISTA DE TABELAS xi
RESUMO xii
ABSTRACT xiii
CAPÍTULO 1 – O CALOR ESPECÍFICO1
1.1 – Conceitos básicos1
1.2 – A termodinâmica de equilíbrio de sistemas simples2
$1.3 - A$ diferença entre C_P e C_V
1.4 – Contribuição dos graus de liberdade para o calor específico de uma substância
CAPÍTULO 2 – VARIAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO COM A TEMPERATURA10
2.1 – O modelo de Debye
2.2 – O modelo de Einstein
2.3 – Contribuições dos defeitos atômicos20
CAPÍTULO 3 – CALORIMETRIA
3.1 – Métodos para a medida da capacidade calorífica24
3.2 - PPMS: Equipamento, descrição dos componentes e sistema de operação de medidas25
3.2.1 – Componentes da base do PPMS27
3.2.2 – Teoria de operação do PPMS

CAPÍTULO 4 – DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS: EXPERIMENTAL43
4.1 – L-Arginina Fosfatada Monohidratada43
4.1.1 – Medida da capacidade calorífica das amostras de LAP puro e dopado48
4.1.2 – Medida de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
$4.2 - Antiferromagneto diluído: Fe_xZn_{1-x}F_2$
4.2.1 – Medida da capacidade calorífica das amostras de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ para vários valores
de <i>x</i>
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES
5.1 – Amostras de LAP pura e dopada57
5.1.1 – Medida de DSC
5.1.2 – Medida da capacidade calorífica59
$5.2 - \text{Amostras de Fe}_x \text{Zn}_{1-x} \text{F}_2$
5.2.1 – Medida da capacidade calorífica65
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES
BIBLIOGRAFIA
APÊNDICE A: ARTIGO SUBMETIDO AO PHYSICAL REVIEW B – CONDENSED
MATTER

APRESENTAÇÃO

Montamos e calibramos um sistema para medidas de calor específico em sólidos, o PPMS. Estudamos os efeitos de impurezas atômicas no calor específico das amostras de Larginina fosfatada monohidratada (LAP) pura e dopada e de íons não magnéticos nas amostras de Fe_xZn_{1-x}F₂. A tese ficou organizada na forma descrita abaixo.

No Capítulo 1 descrevemos a física básica para o estudo do calor específico de sistemas em equilíbrio termodinâmico, relacionando-o com outras grandezas de interesse físico. Estes conceitos serão necessários para a fundamentação dos modelos teóricos de ajuste para os dados obtidos.

Os modelos que relatam a dependência da capacidade calorífica com a temperatura, para os diferentes tipos de sistemas é apresentado no Capítulo 2. Os modelos de Debye, Einstein, Schottky e Frenkel serão discutidos e servirão para o ajuste dos dados das amostras de LAP pura e dopadas.

Por ser o primeiro trabalho de calorimetria deste departamento e com o intuito de familiarizar aqueles que queiram saber mais sobre o PPMS, o Capítulo 3 descreve, de maneira geral, o PPMS. Este sistema usa de técnicas avançadas para medir o calor específico.

O Capítulo 4 descreve as características dos materiais e como foram feitas as medidas de calor específico das amostras estudadas, a campo nulo, de 1,8 à 300 *K*. Neste capítulo, é apresentado ainda o modelo de duas constantes de tempo para a determinação do calor específico e medidas de DSC para as amostras de LAP pura e dopadas.

Os resultados e discussões sobre as medidas de calor específico são apresentados no Capítulo 5. Nele, apresentamos os parâmetros obtidos a partir do modelo proposto para as amostras de LAP. Para as amostras de Fe_xZn_{1-x}F₂ é proposto uma expressão fenomenológica que ajusta perfeitamente bem a dependência de $T_N \text{ com } x$.

Por fim, as conclusões são apresentadas no Capítulo 6.

LISTA DE FIGURAS

2.1 – Capacidade calorífica em função da temperatura segundo o modelo de	
Debye	15
2.2 – Capacidade calorífica em função da temperatura segundo o modelo de	
Einstein	19
2.3 – Capacidade calorífica em função da temperatura dos modelos de Schottky e	
Frenkel	23
3.1 – PPMS	27
3.2 – Visão do topo e da seção transversal do Dewar	28
3.3 – Componentes internos do Dewar	29
3.4 – Seção transversal do baffler térmico	31
3.5 – Painel do Modelo 6000	31
3.6 – Gabinete eletrônico do PPMS	32
3.7 – Bomba de vácuo	33
3.8 – Puck da amostra	34
3.9 – Diagrama de bloco do funcionamento do PPMS	35
3.10 – Componentes do "baffler" térmico para o controle da temperatura	36
3.11 – Conjunto da bomba criogênica	39
3.12 – Cabeça da bomba criogênica e tubo de bombeamento	40
3.13 – Esquema de medida do nível de hélio no PPMS	41
3.14 – Nível de He líquido no PPMS em função do tempo	41
3.15 – Nível de He líquido quando o PPMS está frio	42
4.1 – Estrutura geral de um aminoácido	44
4.2 – Projeção da estrutura do LAP ao longo do eixo c (adaptada de Aoki et al.)	45
4.3 – Modelo proposto por Angely Mary et al. para os sítios dos íons de Cu^{2+} na estrutura	
do LAP, ao longo do eixo b	47
4.4 (a) – Fotos das amostras de LAP dopado com Cu	48
4.4 (b) – Microcalorímetro do PPMS ao lado de uma moeda de cinco centavos	48
4.5 – Medida da temperatura no modelo de duas constantes de tempo	50
4.6 – Estrutura cristalina do FeF ₂ (adaptada de Raposo et al.)	53
4.7 – Efeito da frustração em um cristal bidimensional	55
$4.8 - Fotos das amostras de Fe_xZn_{1-x}F_2 para x=1 e 0,56$	56
5.1 – Medidas de DSC das amostras de LAP puro e dopado	58

5.2 – Capacidade calorífica do LAP puro e dopado versus a temperatura	60
5.3 – Excesso de calor específico das amostras de LAP dopado	61
5.4 – Calor específico versus a temperatura do LAP puro com ajuste	62
5.5 - Calor específico versus a temperatura do LAP puro e dopado subtraído da	
contribuição de Debye	64
$5.6 - Capacidade \ calorífica \ versus \ a \ temperatura \ do \ FeF_2$	69
$5.7 - Capacidade \ calorífica \ versus \ a \ temperatura \ do \ Fe_{0,97}Zn_{0,03}F_2$	70
$5.8 - Capacidade \ calorífica \ versus \ a \ temperatura \ do \ Fe_{0,882}Zn_{0,}118F_{2}$	71
$5.9 - Capacidade \ calorífica \ versus \ a \ temperatura \ do \ Fe_{0.56} Zn_{0.44} F_2$	72
$5.10 - Capacidade \ calorífica \ versus \ a \ temperatura \ do \ Fe_{0,45}Zn_{0,55}F_2$	73
5.11 – Capacidade calorífica versus a temperatura do $Fe_{0,41}Zn_{0,59}F_2$	74
5.12 – Capacidade calorífica versus a temperatura do $Fe_{0,378}Zn_{0,622}F_2$	75
5.13 – Capacidade calorífica versus a temperatura do $Fe_{0,36}Zn_{0,64}F_2$	76
5.14 – Capacidade calorífica versus a temperatura do $Fe_{0,34}Zn_{0,66}F_2$	77
5.15 – Capacidade calorífica versus a temperatura do $Fe_{0,31}Zn_{0,69}F_2$	78
5.16 – Capacidade calorífica versus a temperatura do $Fe_{0,26}Zn_{0,74}F_2$	79
5.17 – Capacidade calorífica magnética versus a temperatura das amostras de Fe_xZn_{I-}	
_x F ₂	80
$5.18 - T_N$ versus a concentração de ferro	81

LISTA DE TABELAS

4.1	_	Composto) I	usado	na	dopagem,	conc	entração	nominal	е	con	cent	tração	no	
crista	al		•••••		•••••					•••••		•••••			46
4.2 -	- (Comparaç	ão	entre	os	parâmetros	dos	modelos	utilizados	p	ara	0 0	álculo	da	
capa	cid	lade calorí	fice	a	•••••										51
5.1 –	Pa	arâmetros	de	ajuste	par	a 1g de amos	stra			•••••			•••••		63

RESUMO

No presente trabalho foi montado um sistema PPMS para medida da capacidade calorífica (C_p) em sólidos no intervalo de temperatura 1,8–390 K. O sistema foi utilizado para estudar a contribuição de defeitos nucleados pela diluição de diversos tipos de impurezas ao calor específico em L-arginina fosfatada monohidratada (LAP) e pela diluição de íons não magnéticos de Zn nos antiferromagnéticos FeF₂. As amostra de LAP foram dopadas com Cu(0,25%), Fe(0,025%), Mn(0,005%) e Ni(0,075%) em porcentagem relativa a fração molar. Foi observado um excesso de calor específico na amostra de LAP que apresentou um aumento com a inclusão das impurezas. A dependência de c_p com a temperatura (T) foi explicada satisfatoriamente utilizando um modelo que inclui, além da contribuição de Debye, uma correção do tipo Einstein e outra devido aos defeitos intersticiais termicamente criados. O modelo foi ajustado aos dados experimentais produzindo valores para a temperatura de Debye ($\theta_D = 160 \ K$), para a energia necessárias para criação dos defeitos (157,9 meV), para os números de osciladores harmônicos independentes (modelo de Einstein) e dos defeitos presentes nas amostras.

O outro sistema investigado foi o antiferromagnético diluído Fe_xZn_{1-x}F₂ onde a concentração (*x*) de Fe cobriu intervalo 0,26–1. Através da medida de c_p foi possível acompanhar a temperatura de Néel $T_N(x)$ até próximo da concentração percolação ($x_p = 0,24$). Os resultados obtidos sugerem uma dependência não-linear com *x* para $T_N(x)$. De fato, foi possível utilizar uma função não-linear, sem uso de parâmetros de ajuste, dependente apenas de $T_N(x = 1)$ e de x_p para explicar o comportamento de $T_N(x)$. Para x > 0,4 foi observado apenas o pico característico para um antiferromagneto diluído cujo valor diminui com *x*. Abaixo desse valor, o pico continua deslocando-se para valores menores de *T* e surge outro arredondado característico de vidro-de-spins. Esse comportamento é uma clara indicação da coexistência de uma fase tipo vidro-de-spins com a fase antiferromagnética diluída em concordância com o que tinha sido observado anteriormente por meio de medidas magnéticas. No presente trabalhos propomos ainda uma expressão fenomenológica que reproduz perfeitamente bem a curva $T_N(x)$.

Palavras-chave: Calor específico; antiferromagneto; campo aleatório, L-arginina, desordem substitucional;

ABSTRACT

A Physical Properties Measurement System – PPMS was assembled to perform heat capacity (C_p) measurements in the temperature range 1.8 – 390 K. The system was used to investigate the temperature dependence of C_p in samples of L-arginine phosphate monohydrated (LAP) at low temperatures. The measurements were carried out in pure LAP and in doped samples: Cu(0.25%), Fe(0.025%), Mn(0.005%) and Ni(0.075%). It was observed a temperature dependent excess in the heat capacity of the pure LAP sample. It was also found that this contribution increased is higher in the doped samples. Moreover, we were able to account for the temperature dependence of C_p using a model that included the Debye contribution, an Einstein term and a contribution due interstitial defects thermally created. The experimental data were fitted by the model yielding the Debye temperature ($\theta_D = 160 K$), the energy required to created the defects (157.9 meV), the number of independent harmonic oscillators (Einstein term) and the number of defect present in each sample.

The PPMS was also used to study the effect produced by replacing magnetic ions (Fe) by the non-magnetic Zn ion in the heat capacity of FeF₂. The family of samples of Fe_xZn₁. $_x$ F₂ investigated in the present work is of great interest for presenting the so called random-field phenomenon. The measurements were done in thin slabs of samples with concentration in the range of 0.26 – 1. The measurements allowed us to follow the Néel temperature $T_N(x)$ down to near the percolation concentration ($x_p = 0.24$). It was observed that $T_N(x)$ presents a non-linear dependence in x. For 0.4 < x < 1, the magnetic contribution to C_p is characterized by a peak. Below x = 0.4, the peak associated to the transition from antiferromagnetic to the paramagnetic phase continuously shift to lower temperatures while a broader anomaly become more pronounced at temperatures slightly higher than $T_N(x)$. This anomaly is one of the signature characteristic of spin-glass systems and it has early been observed through magnetic studies. We proposed a phenomenological expression free from fitting parameter that fits nicely the $T_N(x)$ curve.

Keywords: specific heat; antiferromagnet; random-field; L-arginine; substitutional disorder;

CAPÍTULO 1

O CALOR ESPECÍFICO

Neste capítulo serão apresentadas definições básicas do calor específico, utilizando o conceito de sistemas ideais e de uma termodinâmica de equilíbrio. Inicialmente, definiremos o conceito de calor específico, bem como sua relação com outras grandezas físicas. As principais contribuições de interesse que serão úteis para descrever a capacidade calorífica das amostras que somadas descrevem a capacidade calorífica por completo de uma substância em função da temperatura.

1.1 – Conceitos básicos

O conceito de calor específico foi proposto inicialmente por Joseph Black, em 1760. Mas somente em 1819 que os franceses Pierre Louis Dulong e Alexis Thérèse Petit enunciaram empiricamente que o calor específico por mol dos sólidos permanecia invariante com a temperatura e era dado por 3R, onde R é a constante dos gases. Este enunciado ficou conhecido como a lei de Dulong-Petit. Esta lei perdurou até próximo do início do século XX, quando em 1907, Einstein propôs um modelo que explicava a variação do calor específico com a temperatura, utilizando os conceitos de mecânica quântica. Logo em seguida, em 1912, Debye propôs um modelo que explicava de forma mais satisfatória a dependência do calor específico com a temperatura devido aos fônons. Para entender o calor específico é necessário compreender os mecanismos responsáveis pela absorção de calor por uma dada substância. Isto será tratado de maneira mais quantitativa a seguir.

Segundo James Prescott Joule, o criador da medida Joule, baseando-se no que Lavoisier disse sobre a criação e destruição da matéria:

"A energia não pode ser criada nem destruída, apenas transformada ou transferida."

Esta frase descreve basicamente a lei de conservação da energia. Quando aplicada a um processo termodinâmico determina que a soma das energias iniciais deste processo é igual à soma das energias finais.

A energia interna de um sistema é a energia armazenada em seus átomos, ou moléculas, devido aos seus graus de liberdade, estando ligada diretamente ao conceito de temperatura. A energia interna se relaciona com a capacidade de armazenagem de acumular energia em forma de calor. Ela é um parâmetro extensivo, controlável e representada pelo símbolo U.

O calor específico é definido como a quantidade de calor fornecida/perdida pela variação da temperatura. Sendo uma propriedade intensiva de característica intrínseca do material. É possível medir o comportamento térmico das substancias mantendo os parâmetros x, y, ... quando uma certa quantidade de calor de calor dQ é fornecida ao sistema, e este aumenta infinitesimalmente a sua temperatura em dT. Assim, o calor específico [3] é dado por

$$c_{x,y,\dots} = \lim_{dT \to 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{x,y,\dots}.$$
(1.1)

Esta grandeza é expressa em J/K, sendo independente da quantidade de material e podendo ser obtido por unidade de massa, por mol, quantidade de átomos, etc.

A capacidade calorífica $C_{x,y,...}$ é definida como o calor específico por unidade de massa (*J/g-K*). As capacidades caloríficas mais úteis, ou acessíveis, são as capacidades a volume (C_V), ou a pressão (C_P) constante por utilizarem parâmetros de fácil controle em laboratórios.

1.2 – A termodinâmica de equilíbrio de sistemas simples

Um sistema simples é considerado como sendo macroscopicamente homogêneo, isotrópico, eletricamente neutro, e quimicamente inerte. Ele deve ser suficientemente grande,

onde podemos negligenciar os efeitos de superfície, e está na ausência de campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais [5].

Os processos termodinâmicos envolvidos em sistemas simples são governados pelas leis fundamentais da termodinâmica. Desta forma faremos uma revisão destas leis e sua relação com a capacidade calorífica.

A primeira lei da termodinâmica diz que *num processo termodinâmico em que o* número de moles é constante, uma quantidade de calor absorvido (cedido) é a igual a diferença da energia interna dos estados inicial e final de um sistema, diminuída do trabalho realizado pelo sistema neste processo. Em concordância com esta lei temos:

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W \,. \tag{1.2}$$

Para uma transformação infinitesimal, a Eq. 1.2 escrita na forma de uma diferencial exata:

$$dQ = dU - dW. (1.3)$$

O valor da integral de dU independe do caminho de integração, assim dependendo somente dos valores inicial e final de energia do sistema. Esta propriedade não se aplica à dQe dW.

Para um processo quase-estático, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia *S* de um sistema é dada por

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$
(1.4)

A entropia é uma grandeza que mede a variação da quantidade de calor de um sistema num processo quase-estático a uma dada temperatura T. Ela é uma grandeza contínua, diferenciável e monotonicamente crescente com a energia. Para um sistema composto, a entropia é uma grandeza aditiva sobre os constituintes dos subsistemas. Assim, como a energia interna, S é um parâmetro extensivo. Pela terceira lei da termodinâmica, no zero

absoluto a entropia de um sistema é tomada como uma constate universal, sendo atribuído o valor zero nesta temperatura [2].

Reescrevendo a quantidade de calor na Eq. 1.4 temos:

$$dQ = T.dS. \tag{1.5}$$

Substituindo na Eq. 1.5 na definição da capacidade calorífica no caso de mantermos V ou P constante chega-se a relação da capacidade calorífica com a entropia de um sistema:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$
(1.6.a)

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$
(1.6.b)

Estas relações permitem medir a entropia dos sistemas a partir das medidas da capacidade calorífica. Assim, o incremento na entropia do sistema que passa por um processo termodinâmico e tem sua temperatura variada entre T_1 e T_2 mantendo o volume, ou a pressão constante, é dado por:

$$\Delta S(T)|_{V} = \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{C_{V}}{T} dT$$
(1.7.a)

$$\Delta S(T)|_{P} = \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{C_{P}}{T} dT.$$
 (1.7.b)

Para as integrais convergirem no limite onde T = 0, (C_x / T) , x pode ser V ou P, deve ser um valor finito, incluindo o zero, quando $T \rightarrow 0$. Ou seja, no zero absoluto a capacidade calorífica deve ser proporcional, no mínimo, a primeira potência de T.

Como consequência da terceira lei da termodinâmica, que explica o comportamento do calor específico a baixas temperaturas, para a entropia que vai a zero no

zero absoluto, o calor específico, também, deve ir à zero nesta temperatura. Por fim, para a garantia de estabilidade térmica, C_P e C_V devem ser sempre nulos, ou positivos.

1.3 – A diferença entre C_P e C_V

Duas capacidades caloríficas de fácil acesso em laboratórios e de grande interesse físico são as capacidades caloríficas a volume e a pressão constante. É possível obter uma relação entre elas, através de derivadas de parâmetros que podem ser medidos experimentalmente.

Utilizando um método matemático alternativo, baseado nas propriedades matemáticas do Jacobiano, podemos manipular com derivadas para calcular o valor de $(C_P - C_V)$ [4]. Esta é uma das várias maneiras de demonstração que podem ser encontrados em vários livros de mecânica estatística e termodinâmica [1-5].

Para um caso particular, se $A \in B$ são funções de $x \in y$ o Jacobiano é definido como:

$$\frac{\partial(A,B)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{y} & \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x} \\ \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{y} & \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)_{x} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{y} \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)_{x} - \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{y} \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x}.$$
(1.8)

Além do Jacobiano, fazemos o uso de algumas propriedades de derivadas parciais, as quais podem ser aplicadas a sistemas termodinâmicos, tais como:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{y} = \frac{\partial(A, y)}{\partial(x, y)}$$
(1.9.a)

$$\frac{\partial(A,B)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(B,A)}{\partial(x,y)} ou \frac{\partial(A,B)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(A,B)}{\partial(y,x)}$$
(1.9.b)

$$\frac{\partial(A,B)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(A,B)}{\partial(u,w)} \frac{\partial(u,w)}{\partial(x,y)}$$
(1.9.c)

$$\frac{\partial(A,B)}{\partial(x,y)} = \frac{1}{\left[\frac{\partial(x,y)}{\partial(A,B)}\right]}$$
(1.9.d)

Estas relações serão utilizadas diretamente para o cálculo da diferença $(C_P - C_V)$. A demonstração será iniciada através do cálculo da capacidade calorífica a volume constante. Assim, escrevendo a Eq. 1.6.a, que pode ser colocada na forma da 1.9.a, temos que

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}.$$
(1.10)

Como a intenção é relacionar a capacidade calorífica a volume constante a outros parâmetros termodinâmicos e principalmente C_P , escreve-se a Eq. 1.10 na forma da 1.9.c, onde os parâmetros u e w são substituídos por T e P, temperatura e pressão, respectivamente. Então,

$$C_V = T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}.$$
(1.11)

Utilizando as Eqs. 1.9.b, 1.9.a e 1.9.d reescrevemos a 1.11 da seguinte forma:

$$C_{V} = T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)} \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T}}.$$
(1.12)

Em um processo termodinâmico onde é mantido constante o número de moles, é definida como compressibilidade isotérmica K_T a medida da variação relativa do volume com a pressão mantendo a temperatura fixa. Assim,

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \tag{1.13}$$

Substituindo esta expressão na Eq. (2.12), temos que:

$$C_V = -\frac{T}{VK_T} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}.$$
(1.14)

Expandindo agora o Jacobiano como um determinante, a Eq. 1.8, obtêm-se que:

$$C_{V} = -\frac{T}{VK_{T}} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T} - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P} \right].$$
(1.15)

Por outro lado, o coeficiente que mede a dilatação térmica de um sistema a pressão constante é chamada de coeficiente de expansão térmica α , e é definido por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \tag{1.16}$$

Pelas relações de Maxwell para a termodinâmica [3], pode-se ainda mostrar que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$
(1.17)

Utilizando as definições de capacidade calorífica, da compressibilidade isotérmica e da expansão térmica, em conjunto com a Eq. 1.14 podemos reescrever a 1.15 da seguinte forma:

$$C_{V} = -\frac{T}{VK_{T}} \left[-\frac{1}{T} C_{P} V K_{T} - (\alpha V)^{2} \right] = C_{P} - \frac{TV \alpha^{2}}{K_{T}}, \qquad (1.18)$$

Levando finalmente, a relação entre C_P e C_V :

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{K_T}.$$
(1.19)

Conforme mencionado anteriormente, C_P e C_V são positivos para assegurar a estabilidade térmica. Já a estabilidade mecânica requer que $K_T > 0$. Portanto, a Eq. 1.19 requer que $C_P \ge C_V$. Analisando a diferença entre os calores específicos de outra forma, ao aquecer uma substância a pressão constante, parte do calor é utilizada para realizar trabalho através da expansão volumétrica da substância. Aquecendo a volume constante, nenhum trabalho externo é realizado e todo calor injetado é convertido em energia interna. Desta forma haverá um aumento maior na temperatura para um dado dQ do que no caso anterior. Sendo assim, C_V é menor que C_P . Nos sólidos esta diferença é pequena, podendo chegar da ordem de 5% à temperatura ambiente, sendo ainda menor em baixas temperaturas [6].

1.4 – Contribuição dos graus de liberdade para o calor específico de uma substância

Como vimos anteriormente, a capacidade calorífica está ligada à energia interna do sistema em análise. Em muitos casos esta energia está ligada aos diferentes modos de vibração dos átomos, ou moléculas que constituem este material (graus de liberdade). Em um gás, por exemplo, suas moléculas têm energias associadas à translação, rotação, vibração e níveis eletrônicos. Todos estes graus de liberdade contribuem para a capacidade calorífica do material. No caso dos sólidos, geralmente os átomos estão localizados em sítios da rede e oscilam em torno de suas posições médias (excitação térmica da rede). No caso de sólidos formados por moléculas, temos também vibrações entre os átomos que compõem esta molécula (modos moleculares). Para um sólido metálico, além dos modos de vibração, a capacidade calorífica depende ainda dos elétrons livres (contribuição eletrônica). Por fim, os níveis de energia dos elétrons de valência são discretos e as transições entre estes níveis (modos de excitação eletrônica) também contribuem para a capacidade calorífica da substância [6].

Alguns tipos de excitação são mais importantes em certas faixas de temperatura. A título de exemplo vamos considerar um sistema de dois níveis onde a energia de excitação é proporcional a $k_B T_0$. Para temperaturas muito abaixo de T_0 a energia térmica não é suficiente para causar muitas excitações, enquanto que para temperaturas da ordem de T_0 , muitas transições podem ser excitadas. Já para temperaturas muito maiores que T_0 , todos os níveis estarão saturados e o sistema não poderá mais absorver energia. Desta forma, a região em torno de T_0 é aquela na qual a capacidade calorífica da amostra apresenta um máximo. Este comportamento é chamado anomalia de Schottky.

CAPÍTULO 2

VARIAÇÃO DO CALOR ESPECÍFCO COM A TEMPERATURA

Neste capítulo serão apresentados os modelos que explicam a dependência do calor específico com a temperatura. Ao invés de seguir a ordem cronológica de apresentação dos modelos, discutiremos inicialmente o modelo de Debye e em seguida o de Einstein que, no caso de sólidos moleculares, tem se mostrado como uma correção importante. Por fim, apresentaremos os modelos que permitem calcular o calor específico de defeitos criados termicamente, chamados de defeitos de Schottky e de Frenkel.

2.1 – O modelo de Debye

Em 1912, Debye propôs um modelo simples para a descrição da capacidade calorífica dos sólidos. No modelo ele considerou que os átomos da rede cristalina eram formados por sistemas do tipo massa-mola acoplados entres si. Ele considerou ainda o meio isotrópico, contínuo, elástico e de volume *V*. As vibrações consideradas por ele são aquelas de baixa freqüência e denominadas de fônons [6]. Os fônons por sua vez são graus de liberdade que podem ser excitados termicamente. A seguir será apresentado o modelo de Debye.

Em um sólido com N átomos existem 3N modos normais de vibração. Deste total de modos, três são acústicos (um longitudinal e dois transversais) e os demais, óticos. Ao contrário dos fônons óticos, os fônons acústicos apresentam uma relação de dispersão que para baixos valores de vetor de onda k é dada por:

$$\boldsymbol{\omega} = c_s k \tag{2.1}$$

onde c_s é a velocidade de propagação do som no material. Para calcularmos a energia deste sólido, no espaço dos momentos, se faz necessário calcular a densidade de estado $D(\omega)$ dos fônons.

Considere, por simplicidade, uma rede unidimensional de comprimento $L \operatorname{com} N$ átomos separados entre si por uma distância l ($l \ll L$). O deslocamento de uma partícula s da sua posição de equilíbrio é descrito por:

$$u_s = u(0) . exp[i(skl - \omega_K t)], \qquad (2.2)$$

onde $\omega_{K,p}$ está relacionada a k por uma relação de dispersão apropriada.

Aplicando condições de contorno periódicas ao sistema, isto é, u(sl) = u(sl + L)encontramos os valores permitidos para o vetor de onda k:

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$$
 (2.3)

O intervalo entre dois valores de *k* sucessivos é $\Delta k = (2\pi / L)$. O inverso deste valor é o número de modos dividido pelo comprimento da primeira zona de Brillouin que compreende a região no espaço de k representada por $-(\pi / l) \le k \le +(\pi / l)$.

Estendendo o problema para um sistema tridimensional, com as condições de contorno periódicas sendo aplicada a um conjunto de células primitivas dentro de um paralelepípedo de lados L_1 , L_2 , L_3 e volume $V = L_1L_2L_3$, o vetor k pode ser determinado pela relação:

$$exp[i(xk_1 + yk_2 + zk_3)] = exp\{i[(x + L_1)k_1 + (y + L_2)k_2 + (z + L_3)k_3]\}, \quad (2.4)$$

As componentes do vetor de onda assumem então os seguintes valores:

$$k_{i=1,2,3} = \pm \frac{2\pi}{L_i} n_i; \qquad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$
 (2.5)

No espaço dos *k*'s, considerando uma esfera de raio *k*, o número de modos em um elemento de volume determinado por valores de *k*'s consecutivos ($\Delta n_i = 1$), dividido pelo volume da esfera, determina a densidade volumétrica de estados:

$$\frac{\Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3}{\Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3} = \frac{L_1 L_2 L_3}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3},$$
(2.6)

onde V é o volume do cristal. De outra forma, o número total de modos permitidos numa esfera de raio k é dado por:

$$N = \frac{V}{8\pi^3} \left(\frac{4\pi k^3}{3}\right). \tag{2.7}$$

A partir da Eq. 2.7 pode-se então determinar a densidade de estados associados às oscilações com freqüências entre $\omega \in (\omega + d\omega)$ que é definida por:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega}.$$
(2.8)

Substituindo na Eq. 2.7 o valor de *k* determinado pela relação de dispersão correspondente, dado pela Eq. 2.1, e utilizando 2.8, pode-se mostrar que:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\omega^2}{c_s^3}\right).$$
(2.9)

Pela integração direta da Eq. 2.9, considerando que o número total de modos tem que ser igual a *N*, determina-se uma freqüência máxima para a densidade de estado espectral denominada freqüência de corte:

$$\omega_D = c_s \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}},\tag{2.10}$$

que determina um vetor de onda de corte correspondente:

$$k_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
(2.11)

A energia de um sólido para uma dada temperatura T, devido apenas a contribuição dos fônons, é igual à soma das energias dos fônons os quais são caracterizadas por um vetor de onda k e pela sua polarização:

$$U_{rede} = \sum_{k} \langle n_k \rangle \hbar \omega_K.$$
(2.12)

O valor $\langle n_k \rangle$ é o número médio de fônons com vetor de onda *k* em equilíbrio térmico e é dado pela distribuição de Planck:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\left[exp(\hbar \omega / k_B T) - 1 \right]},$$
 (2.13)

onde k_B é a constante de Boltzmann.

Como o espaçamento entre vetores de onda consecutivos $(2\pi / L)$ é muito menor que o tamanho da primeira zona de Brillouin, onde $-(\pi / l) \le k \le + (\pi / l)$, e os vetores de onda excitados termicamente correspondem a fônons acústicos, ou seja, com grandes comprimentos de onda ($\lambda >> l$), podemos tratar o meio como quase contínuo. Neste caso pode-se trocar o somatório em *k*, fazendo uso de $D(\omega)$, por uma integral:

$$U_{rede}(T) = \int_{0}^{\omega_{D}} d\omega \left(\frac{V\omega^{2}}{2\pi^{2}c_{s}^{3}} \right) \left[\frac{\hbar\omega}{exp(\hbar\omega/k_{B}T) - 1} \right], \qquad (2.14)$$

que é a energia térmica dos fônons para cada tipo de polarização. Para simplificar o problema consideremos que as velocidades dos fônons sejam independentes da polarização.

Para termos uma solução completa em três dimensões, multiplicamos 2.14 pelo número total de polarizações¹ (3 – dois transversais e um longitudinal):

$$U(T) = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega$$
(2.15)

Fazendo uma mudança de variáveis, onde $x \equiv (\hbar \omega / k_B T)$, por conseguinte $x_D \equiv (\hbar \omega_D / k_B T)$, e definindo a temperatura de Debye θ_D como

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} , \qquad (2.16)$$

a Eq. 2.15 pode ser escrita com a ajuda de 2.16, como:

$$U(T) = 9Nk_BT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \left[\int_{0}^{(\theta_D/T)} \frac{x^3}{exp(x) - 1} dx\right]$$
(2.17)

A determinação da capacidade calorífica é obtida pela derivação da Eq. 2.17 com relação à temperatura *T* mantendo o volume constante. Fazendo isto, encontramos:

¹ Há três modos de vibração: um longitudinal e dois transversais. A velocidade do som é dada por: $\frac{3}{c_s^3} = \frac{1}{v_{t1}^3} + \frac{1}{v_{t2}^3} + \frac{1}{v_l^3}.$

$$C_{V}(T) = 9Nk_{B}\left(\frac{T}{\theta_{D}}\right)^{3} \int_{0}^{(\theta_{D}/T)} \frac{x^{4} \exp(x)}{\left[\exp(x) - 1\right]^{2}} dx.$$
(2.18)

Este é a expressão da capacidade calorífica de um sólido cristalino em função da temperatura obtida por Debye. A Figura 2.1 mostra a dependência da capacidade calorífica em função da temperatura segundo modelo de Debye.



Figura 2.1 – Capacidade calorífica versus a temperatura segundo o modelo de Debye;

Fazendo *T* muito menor que θ_D , que é o caso para temperaturas muito baixas, podemos calcular a integral em 2.18 de zero até infinito. A integral, nesta aproximação, vale:

$$\int_{0}^{\infty} \frac{x^{4}}{[exp(x)-1]^{2}} dx = \frac{\pi^{4}}{15}.$$
(2.19)

Conseqüentemente, o calor específico devido aos fônons em baixas temperaturas segue uma potência de T^3 :

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3, \qquad (2.20)$$

Nesta faixa de temperatura os únicos modos acústicos termicamente excitados são os de grandes comprimentos de onda razão pela qual pode ser considerada como um meio *quasi*-contínuo.

Para altas temperaturas, onde *T* é muito maior que a temperatura de Debye, a Eq. 2.18 pode ser calculada em termos de uma expansão em (θ_D / T) :

$$C_V(T) = 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 + \dots \right].$$
(2.21)

Finalmente, desprezando os termos de ordem quadrática e os de ordem superior, obtemos a lei de Dulong-Petit:

$$C_V \approx 3Nk_B, \tag{2.22}$$

Para sólidos com temperatura de Debye da ordem de até 200 K, a lei de Dulong e Petit é válida a temperatura ambiente. À medida que a temperatura aumenta e se aproxima da temperatura de fusão do cristal, o modelo de Debye não explica o comportamento da capacidade calorífica com a temperatura. Isto por que, em parte, os termos não harmônicos que descrevem a interação entre os átomos passam a desempenhar um papel muito importante.

A temperatura de Debye, que é uma medida da freqüência de corte das vibrações das redes no modelo de Debye, pode ser relacionada com outras propriedades ligadas a estrutura cristalina dos materiais tais como, a temperatura de fusão, expansão térmica e compressibilidade. Por exemplo, a relação entre a temperatura de fusão e a de Debye, também chamada de relação de Lindemann [6] é dada por:

$$\theta_D = B \left(\frac{T_m}{MV^{2/3}} \right)^{1/2},$$
(2.23)

onde $B (\approx 115)$ é uma constante e M e V são a massa atômica média e volume atômico médio, respectivamente.

2.2 – O modelo de Einstein

Alguns anos antes do trabalho de Debye sobre o calor específico dos sólidos, Einstein revolucionou o mundo científico ao explicar, pioneiramente, a dependência do calor específico com a temperatura. Este trabalho, 'Teoria da radiação de Planck e a teoria do calor específico', finalizado em 1906 e publicado no ano seguinte na revista *Annalen der Physik* (vol. 22, n. 180), deu início a física do estado sólido moderna. Foi usado, pela primeira vez, o conceito de *quantum* de energia para explicar o comportamento térmico dos sólidos.

Em sua teoria, ignorando as excitações eletrônicas, modos de vibração nuclear e outros tipos de excitação, Einstein trata os átomos da rede de um sólido cristalino, como osciladores harmônicos independentes. As energias foram tomadas como valores discretos e proporcionais a uma freqüência fundamental de oscilação ω , característica para cada material. Para ele, os átomos estariam localizados em torno de sua posição de equilíbrio por uma força harmônica e estariam livres para vibrarem em qualquer direção na freqüência ω . Por fim, Einstein determinou que para cristais formados com *N* moléculas e com *r* átomos por molécula, existiam 3*rN* modos de vibrações independentes com mesma freqüência.

Existem várias maneiras de encontrar a expressão da capacidade calorífica do modelo de Einstein. Seguindo, também o caminho usado no modelo de Debye, ou seja, através da densidade de estados, que no presente caso é dada por $D(\omega) = 3rN\delta(\omega - \omega_0)$, podemos calcular a expressão da energia interna em função da temperatura:

$$U(T) = \int 3rN\delta(\omega - \omega_0) d\omega \frac{\hbar\omega}{[exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]},$$
(2.24)

ou seja:

$$U(T) = \frac{3rN\hbar\omega_0}{\left[exp(\hbar\omega_0/k_BT) - 1\right]}.$$
(2.25)

Derivando agora a Eq. 2.25 com relação à temperatura, mantendo o volume constante, temos a capacidade calorífica segundo o modelo de Einstein:

$$C_V(T) = 3rNk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)^2 \frac{exp(\hbar\omega_0/k_BT)}{\left[exp(\hbar\omega_0/k_BT) - 1\right]^2},$$
(2.26)

Esta expressão pode ser reescrita de uma forma mais simples:

$$C_V(T) = 3rNk_B \left(\frac{T_E}{2T}\right)^2 \csc h^2 \left(\frac{T_E}{2T}\right), \qquad (2.27)$$

onde a grandeza $T_E (= \hbar \omega_0 / k_B)$ é chamada de *temperatura de Einstein*. A Figura 2.2 mostra a capacidade calorífica em função da temperatura segundo o modelo de Einstein.



Figura 2.2 – Capacidade calorífica versus a temperatura segundo o modelo de Einstein;

Em baixas temperaturas, $T \ll T_E$, ao contrário do modelo de Debye, que dá uma lei de potência, a dependência com a temperatura com o modelo de Einstein é exponencial:

$$C_V(T) = 3rNk_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 exp\left(-\frac{T_E}{T}\right)$$
(2.28)

Já no limite de altas temperaturas, onde $T >> T_E$, a dependência com a temperatura, a menos de um coeficiente numérico, tem a mesma forma que a apresentada no modelo de Debye:

$$C_V(T) = 3rNk_B \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 + \dots \right].$$
 (2.29)

Desprezando os termos de segunda ordem, assim como os de ordem superior, obtemos novamente a lei de Dulong-Petit.

O modelo de Einstein, por ser mais simplificado do que o de Debye se mostrou, naturalmente, insatisfatório para explicar medidas experimentais realizadas na época, em baixas temperaturas. Contudo, ele mostrou que a quantização das vibrações da rede reduz a capacidade calorífica a baixas temperaturas. Apesar das discrepâncias em baixas temperaturas, o modelo de Einstein é ainda bastante utilizado para calcular a contribuição do calor específico devido a modos eletrônicos de baixa energia em materiais moleculares. Experimentalmente, Nerst e Lindemann indicaram que o modelo de Einstein poderia ser mais bem ajustado aos resultados experimentais, considerando duas freqüências de oscilação, ω_0 e (½) ω_0 , em vez de apenas ω_0 [6].

2.3 – Contribuições dos defeitos atômicos

Os cristais são caracterizados por apresentarem ordenamento atômico periódico e de longo alcance. Entretanto, quando preparados, os cristais podem apresentar defeitos. Dentre os defeitos mais conhecidos estão as impurezas atômicas, vacâncias e átomos substitucionais. A própria superfície do cristal representa uma imperfeição cristalina. Esses defeitos determinam muitas propriedades dos cristais. Mesmo um cristal perfeito, conforme verificado por meio de medidas de parâmetros associados à rede, como condutividade térmica e calor específico, apresentam defeitos atômicos criados pelo deslocamento de átomos das suas posições de equilíbrio [6].

A anomalia ou defeito de Schottky [8] é um desses tipos de defeito observado em cristais onde um átomo, ou íon pode mover-se de sua posição normal de equilíbrio dentro do cristal para a superfície deixando uma vacância. Esse tipo de excitação aumenta a entropia da rede cristalina e, conseqüentemente, o calor específico. Outro tipo de anomalia também atribuída ao deslocamento atômico, onde nesse caso os átomos se deslocam em camadas intersticiais, é o chamado defeito de Frenkel [9].

Estudos da difusão, propriedades ópticas, e outros fenômenos em sólidos indicam que acima de certa temperatura, um arranjo de redes cristalinas pode sofrer uma perturbação em sua estrutura devido às várias espécies de defeitos [6]. A anomalia ou defeito de Schottky [8] é um tipo comum de defeito em cristais, onde um átomo, ou íon, pode mover-se de sua posição normal de equilíbrio da rede para a superfície deixando uma lacuna. A entropia aumenta com o número de desordem da estrutura cristalina. Mesmo no equilíbrio térmico existem algumas lacunas nas redes cristalinas.

Outro tipo de anomalia atribuída às lacunas é o defeito de Frenkel [9], no qual um átomo é transferido de um sítio da rede cristalina para uma posição intersticial, no caso uma posição não ocupada normalmente por um átomo.

A probabilidade de um desses defeitos serem criados é dada pelo fator de Boltzmann [10]:

$$P = exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right),\tag{2.30}$$

onde E_d é a energia necessária para a transferência de um átomo na sua posição original para uma outra localização. O número de defeitos N_d para um cristal em equilíbrio térmico e com N átomos é dado por [3]:

$$\frac{N_d}{N - N_d} = exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right),\tag{2.31}$$

que, quando $N_d \ll N$, pode ser aproximado, por:

$$N_d \cong N \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right). \tag{2.32}$$

Note que o número de defeitos cresce exponencialmente com a temperatura. O valor de E_d está ligado aos defeitos serem em pares de lacunas, que mantém o cristal neutro em escala local, o modelo de Schottky, ou os defeitos estarem dissociados no cristal, o modelo de Frenkel. A energia total para criar os defeitos no cristal é dada pela energia necessária para criar um defeito, multiplicada pelo número total de defeitos:

$$E_{defeitos}(T) = E_d N_d \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right),$$
(2.33)

Derivando agora a energia térmica com relação à temperatura temos a contribuição dos defeitos para a capacidade calorífica no modelo de Schottky:

$$(c_P)_{Schottky}(T) = N_d k_B \left(\frac{E_d}{k_B T}\right)^2 exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right).$$
(2.34)

Para os defeitos dissociados no cristal em posições intersticiais dentro da rede, defeito de Frenkel, o número de defeitos é dado por [3]:

$$\frac{N_d^2}{\left(N - N_d\right)^2} = exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right),\tag{2.35}$$

que, quando $N_d \ll N$, pode ser aproximado, por:

$$n_d \cong N \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right). \tag{2.36}$$

Assim podemos ter a energia associada a este tipo de feito:

$$E_{Frenkel}(T) = E_d N_d \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right),$$
(2.37)

e o calor específico para este modelo é dado por:
$$(c_P)_{Frenkel}(T) = \frac{N_d k_B}{2} \left(\frac{E_d}{k_B T}\right)^2 exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right).$$
(2.38)

A Figura 2.3 mostra a dependência da soma das capacidades caloríficas em função da temperatura associados aos modelos de Schottky e Frenkel. As expressões obtidas são válidas para valores da energia térmica (k_BT) muito menor do que E_d . Note ainda que as contribuições associadas ao defeitos atômico criados termicamente não contribuem significantemente em baixas temperaturas.



Figura 2.3 – Capacidade calorífica em função da temperatura dos modelos de Schottky e Frenkel;

CAPÍTULO 3

CALORIMETRIA

Muitas técnicas e equipamentos foram desenvolvidos ao longo do tempo para uso na medição da capacidade calorífica. O desenvolvimento ocorreu da necessidade em atender desde a demanda por automação até a realização de medidas em amostras disponíveis em pequenas quantidades. No geral, as técnicas desenvolvidas para medidas em altas temperaturas não são iguais às utilizadas em medidas em baixas temperaturas. No presente capítulo, faremos uma breve revisão das técnicas e descreveremos a utilizada por nós realizar as medidas da capacidade calorífica.

3.1 – Métodos para a medida da capacidade calorífica

Corbino, em 1910, propôs uma técnica de calorimetria onde fazia uso da modulação da excitação térmica. Ele foi pioneiro em usar essa técnica para medidas da capacidade calorífica em altas temperaturas. No desenvolvimento da técnica, Corbino utilizou as oscilações da resistência elétrica de uma amostra para determinar a oscilação na temperatura resultante da passagem pela amostra de uma corrente alternada. Este método foi inicialmente usado para estudar metais refratários e, posteriormente, aplicado ao estudo de transições de fase [11]. Desde então, novas técnicas utilizando princípio semelhante foram surgindo possibilitando a medida em temperaturas mais baixas do que as usadas por ele. Um exemplo do uso da técnica de modulação foi desenvolvido por Machado e Clark [7] onde, nesse caso, a medida da capacidade calorífica é feita utilizando uma onda quadrada para produzir a excitação de térmica cujo período é muito menor do que o tempo de relaxação térmica do sistema calorímetro-amostra.

O PPMS também faz uso de uma técnica de modulação térmica por onda quadrada, requer o uso de pequenas quantidades de amostras e apresenta uma interface amigável a qual permite inclusive efetuar análises dos dados durante as medidas. Por se tratar da primeira dissertação desenvolvida com o PPMS, apesar dos manuais descreverem todos os detalhes do sistema, resolveu-se reproduzir muitas das informações necessárias para operar o sistema e para ajudar no entendimento de como os dados são obtidos.

3.2 – PPMS: Equipamento, descrição dos componentes e sistema de operação de medidas

O PPMS-*Physical Property Measurement System* é uma estação totalmente automatizada que realiza diversas medidas de propriedades físicas. Dentre a variedade de medidas que podem ser realizadas pelo PPMS estão medidas magnéticas (magnetização dc e susceptibilidade AC), transporte térmico e elétrico, medidas termoelétricas e calor específico. Para o presente estudo foi utilizada a opção *Heat Capacity* que mede a capacidade calorífica à pressão constate:

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p.$$
(3.1)

Como em outras técnicas para a medida da capacidade calorífica, a opção *Heat Capacity* controla o calor adicionado e retirado de um calorímetro enquanto mede a variação na temperatura ocorrida nele durante esse processo. Nesse tipo de medida é, portanto, necessário conhecer a quantidade de calor aplicado. Essa quantidade é determinada pela potência aplicada, que é constante, e pelo intervalo de tempo fixo no qual a potência permanece aplicada ao calorímetro. O período de aquecimento (potência ligada) é seguido por um período de resfriamento (potência desligada) de mesma duração.

Uma plataforma de aquecimento e um termômetro são unidos à parte inferior da plataforma da amostra. Fios finos fornecem a conexão elétrica à plataforma aquecedora e ao termômetro e também fornecem a conexão térmica e suporta a estrutura para a plataforma da amostra. A amostra é colocada na plataforma já com uma fina camada de graxa, que proporciona o contato térmico com a plataforma.

A bomba de alto vácuo, a bomba criogênica, fornece um vácuo suficiente para isolar a condutibilidade térmica entre a plataforma da amostra e o banho térmico sendo totalmente dominada pela condutibilidade dos fios. Isto dá uma ligação reprodutível do calor ao banho, com uma constante de tempo grande, para permitir que a plataforma e a amostra consigam equilíbrio térmico suficiente durante a medida.

A faixa de temperatura atingida pelo PPMS é de 1,9-400 K com exatidão de 0,5%. Com uma taxa de aquecimento (ou resfriamento) de 0,01 à 12 K/min. Nas medidas, a instabilidade na temperatura é \leq 0,2% para temperaturas \leq 10 K e \leq 0,02% para temperaturas > 10 K. A Figura 3.1 mostra a base do PPMS no seu aspecto geral e seus componentes elementares, que incluem o Dewar, o Modelo 6000 - controlador do PPMS, as linhas de bombeamento, a bomba de vácuo, a sonda, os cabos de conexão, o cabinete eletrônico, o conjunto de portas-placa e o puck da amostra.



Figura 3.1 – Componentes da base do PPMS e suas dimensões para instalação e manipulação de suas partes, assim como a própria segurança do equipamento;

3.2.1 – Componentes da base do PPMS

O Dewar, mostrado na Figura 3.2, é a parte do PPMS contendo o banho de hélio líquido onde a sonda fica imersa. A primeira camada, de dentro para fora, é feita de alumínio

que age com um grande isolador para minimizar o consumo de hélio líquido. A próxima câmara é um vácuo, feito pelo fabricante a partir da válvula localizada no topo do Dewar. As regiões de vácuo no dewar contêm carvão vegetal na superfície para ajudar no resfriamento. O Dewar padrão contém um jogo de barreiras térmicas ao redor da "garganta" do recipiente de hélio. Sua capacidade é de 30 *L* de hélio líquido.



Figura 3.2 – Visão do topo e da seção transversal do Dewar e suas dimensões, medidas em polegadas;

A sonda é um componente removível localizada dentro do Dewar, ela fica imersa em um banho de hélio líquido, é formada por componentes que controlam a temperatura, um magneto supercondutor, um medidor de nível de hélio líquido, linhas de gás, conectores do puck da amostra, e várias conexões elétricas.

Sua camada externa isola a câmara da amostra do banho de hélio líquido. Diversos tubos concêntricos de aço inoxidáveis fazem parte da sonda. Dois deles, separados por uma região fechada e evacuada, com um super isolamento para impedir uma perda por radiação do banho de hélio líquido, evitam a troca de calor entre a câmara da amostra e o banho de hélio líquido. Um escudo térmico de alumínio na região de vácuo direciona calor para a "garganta" do Dewar, onde não há hélio líquido. Uma espécie de pulmão metálico, protegido por um tampão por onde passa hélio líquido, na parte de baixo da sonda, ajuda na prevenção de danos causados pela expansão térmica do tubo externo e dos escudos de calor.



Figura 3.3 – Principais componentes da sonda do PPMS;

Na sonda está localizada a câmara da amostra, no interior de dois tubos de vácuos. A região abaixo do espaço da amostra, à cerca de 10 *cm*, é feita de cobre com o objetivo de ter uma região de temperatura uniforme. Na base deste espaço contém 12 pinos conectores que se ligam ao *puck* da amostra. Logo abaixo, encontramos dois termômetros e um aquecedor, localizados próximos ao *puck* da amostra, que é feito de cobre, e aos conectores de acoplamento, para facilitar e manter o contato térmico próximo ao *puck* e a amostra durante as medidas.

O conjunto de impedância controla o fluxo de hélio na região do anel de refrigeramento do Dewar, que é o espaço entre a câmara da amostra e o tubo de vácuo interno. Este conjunto é formado por tubos estreitos (impedância), um aquecedor e um termômetro, com os objetivos de aquecer a impedância e indicar quando ela está quente, respectivamente. Ao esquentar a impedância, bolhas são formadas dentro do tubo bloqueando o fluxo de hélio. Quando o aquecedor está desligado, hélio líquido resfria os tubos de impedância fluindo pelo anel de resfriamento, ele vaporiza ou o enche, dependendo da pressão no interior do anel. O tampão protege os tubos de impedância. O medidor de hélio líquido está localizado nas hastes defletoras.

A cabeça da sonda é a parte superior, ficando do lado de fora do Dewar. Tem duas entradas para a transferência de hélio líquido, e todas as portas de conexões para unir as linhas de gás, linhas de vácuo e linhas elétricas do Modelo 6000 que inclui um acesso à porta da câmara da amostra. O espaço da amostra é separado por um conjunto de portas-placa (olhar a Figura 3.4).

O Modelo 6000 é um dos controladores do PPMS, é uma interface integrada que controla as válvulas eletrônicas e as de controle de gás do PPMS, usadas para o controle da temperatura. O sinal de saída, convertido internamente para digital-analógico, emitido pelo Modelo 6000 pode ligar-se a parâmetros do sistema tais como temperatura, pressão, excitação de corrente e resistência. Este sinal opera na faixa de -10 à +10 V. A Figura 3.5 mostra o painel deste equipamento.

O Modelo 6500 é o controlador da opção *Heat Capacity* do PPMS e faz a ligação entre o computador e o Modelo 6000. É formado por uma eletrônica que controla precisamente o fluxo de calor, pela plataforma aquecedora, e mede a temperatura, pela plataforma do termômetro. Dois parâmetros importantes para medidas da capacidade calorífica com exatidão. A fonte de corrente e o conversor digital/analógico controla e fornece a potência aplicada na plataforma de aquecimento. A faixa de precisão desta corrente é de miliampères a poucos nanoampères. Um conversor analógico/digital e um monitoramento programável de controle de potência regulam com exatidão, todo calor aplicado em função do tempo.



Figura 3.4 – Seção transversal do conjunto porta placa;



Figura 3.5 – Painel Frontal do Modelo 6000;

A fonte de corrente envia um pulso de corrente alternada para a leitura da plataforma de aquecimento enquanto o conversor analógico/digital de precisão e exatidão lê a

voltagem através do termômetro. A resistência do termômetro é medida com um pulso quadrado de corrente alternada numa freqüência de 244 H_z . A medida da resistência é feita em intervalos de aproximadamente 4 *ms*. A Figura 3.6 mostra a disposição dos Modelos 6000 e 6500 no gabinete eletrônico do PPMS.



Figura 3.6 – Gabinete eletrônico do PPMS;

A bomba de vácuo opera continuamente para garantir o controle da pressão, no espaço da amostra, facilitando o controle da temperatura, trabalhando em conjunto com o Modelo 6000, que regula o vácuo e as taxas de fluxo de gás de hélio. Um filtro de gás de óleo conectado a uma linha de exaustão e um tampão de linha de frente protege o sistema de contaminação.



Figura 3.7 – Bomba de vácuo utilizada no controle da pressão e auxílio do controle da temperatura;

O puck da amostra, mostrada na Figura 3.8 é o componente de maior movimentação do PPMS. É construído de cobre, para manter uma alta condutividade e garantir uma uniformidade na temperatura, e também, por ouro para evitar a oxidação. O aquecedor e o termômetro são localizados logo abaixo do puck para um melhor controle da medida da temperatura. Os 12 pinos na parte inferior do puck o conectam com a cabeça da sonda onde as informações são enviadas e recebidas, quando o mesmo estiver instalado ao PPMS.



Figura 3.8 – Vista do topo e da base de um Puck da amostra;

O calorímetro, utilizado nas medidas, é um puck inserido na câmara da amostra. Sua estrutura é constituída de fios que fazem a condução térmica e uma plataforma onde é colocada a amostra.

A parte superior do puck da amostra é coberta por um escudo de radiação térmica. Ele protege a amostra e a plataforma da amostra do calor criado pelas superfícies que ficarem aquecidas na câmara da amostra, durante as medidas. Com isto, garante maior exatidão na medida da temperatura da amostra. Previne, cobrindo, os fios de condução térmica e a plataforma de qualquer dano gerado por um meio externo.

O puck é inserido no espaço da amostra através de uma ferramenta de inserção. Numa extremidade da ferramenta existe um espaço onde é inserido o puck, na outra ponta existe uma chave de controle que gera pressão no espaço do puck para prendê-lo (ou soltá-lo, quando o mesmo já estiver instalado no espaço da amostra).

3.2.2 – Teoria de operação do PPMS

O diagrama de bloco na Figura 4.9 descreve basicamente o sistema de controle do PPMS. Os modelos 6000, responsável pelo controle e medida da temperatura e pressão e o modelo 6500, pelo controle da opção *Heat Capacity*.

A Figura 3.10 mostra detalhadamente a sonda com os principais componentes que contribuem para o controle da temperatura no espaço da amostra. As câmaras de vácuo entre o anel de resfriamento e o banho de hélio têm a finalidades de minimizar a troca de calor entre o espaço da amostra e o banho de hélio líquido, a 4,2 *K*. Um escudo de calor de alumínio, localizado na camada exterior, direciona calor para o pescoço da sonda.

O anel de resfriamento é o agente ativo para o controle da temperatura. A bomba de vácuo tira o hélio continuamente do Dewar através do tubo de impedância para o anel de resfriamento. O Modelo 6000 controla a taxa do fluxo de vapor de hélio através do anel.



Figura 3.9 – Diagrama de bloco do funcionamento do PPMS;



Figura 3.10 – Principais componentes da sonda para o controle da temperatura;

A pressão no espaço da amostra é mantida a aproximadamente 1,0 torr com gás hélio para que, as paredes do espaço da amostra mantenham em contato com a amostra. Este espaço contém um conjunto de portas-placa defletoras que ajudam a manter a amostra isolada termicamente da radiação emitida pelos componentes que estão em temperatura ambiente localizados no topo da sonda. Este conjunto é necessário para o sistema alcançar baixas temperaturas.

A temperatura é monitorada por dois termômetros localizados abaixo das conexões elétricas do puck da amostra. Um deles é um resistor de platina, ele mede temperaturas na faixa de 80–400 K, o outro é um resistor NTC (do inglês *Negative Temperature Coefficient*) que diminui a resistência à medida que aumenta a temperatura e mede na faixa 1,9–100 K. Na região entre 80 e 100 K é feita uma média entre os dois termômetros. Existe um terceiro termômetro, do tipo NTC, que não é mostrado na Figura

3.10, localizado acima do espaço da amostra com a finalidade de medir o gradiente de temperatura na câmara.

Existem três modos de controle da temperatura, no espaço da amostra, oferecidos pelo PPMS. Um modo para regimes de altas e dois para baixas temperaturas. Os regimes de altas e baixas temperaturas são diferenciados por estarem, respectivamente, acima e abaixo da temperatura de liquefação do hélio (4,2 K a 1 atm). Os regimes de baixas temperaturas, o Continuous Low-Temperature Control – CLTC e o modo Pot-fill, servem para baixar e controlar a temperatura na faixa de 4,2–1,9 K, apesar de terem características e vantagens diferenciadas.

Quando o sistema aquece e ultrapassa a temperatura de 4,2 *K*, para ter o controle da temperatura, o sistema de controle de altas temperaturas resfria o espaço da amostra pela retirada de vapor de hélio frio através do tubo de impedância do anel de resfriamento e pela parte de fora do espaço da amostra, a uma taxa variável. Entretanto, se o espaço da amostra não tiver sendo resfriado a taxa de vapor de hélio é mantida constante a 100 *cc/min* através do anel de resfriamento.

O aquecedor em forma de bloco, preso na base da câmara da amostra, aquece a amostra na temperatura desejada e o vapor de hélio no anel de resfriamento, ou seja, aquece todo o espaço da amostra. O gradiente de temperatura no espaço da amostra é minimizado pelo aquecedor do "pescoço", enrolado ao redor da câmara da amostra e acima do espaço da amostra.

No controle de baixas temperaturas a opção CLTC, sistema que controla continuamente temperaturas abaixo de 4,2 K pela extração de vapor de hélio frio através do cano de impedância CLTC. Este modo tem um período de pré-congelamento que começa quando o espaço da amostra está com temperatura próxima de 11 *K*, com o objetivo de minimizar o gradiente de temperatura no espaço da amostra, para que a unidade possa manter o sistema a temperatura abaixo de 4,2 *K*. Porém neste período de pré-congelamento é possível que o sistema perca, por um espaço de tempo, o controle da temperatura causado por quedas bruscas na temperatura, por exemplo, uma mudança de temperatura ambiente para 2 *K*. Então, para minimizar este pré-congelamento, ou seja, manter o melhor controle é necessário que as mudanças de temperaturas sejam gradativas.

O modo Pot-fill enche o anel de resfriamento de maneira controlável, pela diferença de pressão entre o mesmo e o Dewar, com hélio líquido a 4,2K e manipula o ponto

de ebulição do hélio. Para que o fluxo de hélio seja impedido quando o anel de resfriamento estiver quase cheio, o aquecedor da impedância é ligado aquecendo o tudo de impedância para diminuir a pressão de hélio dentro do tubo.

Com este modo pode manter a temperaturas em torno de 1,9*K* por algumas horas. O banho de hélio líquido no espaço da amostra fornece um ambiente térmico estável. Contudo, sendo difícil manter a temperatura muito próxima do ponto de ebulição do hélio líquido, pois os mecanismos de operação entre os modos de altas e baixas temperaturas são diferentes.

Todo o controle da taxa de temperatura é feito por válvulas, que abrem e fecham controlando o fluxo de gás frio de hélio pelo Modelo 6000, e pelos aquecedores. Ao abrir as válvulas de controle de fluxo diminuindo a pressão sobre o hélio líquido o sistema é resfriado, e ainda diminuindo o ponto de ebulição do hélio. Conseqüentemente, a temperatura no anel de resfriamento diminui. Quando o sistema aquece, as válvulas são fechadas e a pressão no anel de resfriamento aumenta e aumentando o ponto de ebulição do hélio líquido. Os aquecedores são utilizados por um curto espaço de tempo, somente para acelerar o processo de aquecimento.

A opção PPMS Cryopump High-Vacuum, opção de auto-vácuo bombeia gás hélio da câmara da amostra para atingir um alto nível de vácuo. Com a pressão mantida muito abaixo, aproximadamente 0,1 *mTorr* (1,0 *mP*), o sistema pode conseguir isolamento térmico para as medidas de capacidade calorífica.

A bomba criogênica usa uma bomba de absorção feita de carvão na mesma temperatura do hélio líquido, como um elemento ativo de bombeamento e está localizado dentro um tubo de aço inoxidável que, através da placa superior da ponta de prova do PPMS, penetra no Dewar.

A Figura 3.11 mostra o conjunto de partes da bomba criogênica. Em todos os processos de operação na câmara da amostra (bombeamento, ventilação, selagem e purgagem) a bomba de absorção trabalha continuamente em baixas temperaturas.



Figura 3.11 – Conjunto da bomba criogênica;

No espaço que antecede o estado de alto-vácuo, a câmara da amostra é separada da bomba de absorção por uma válvula flexível, esta válvula pode ser vista na Figura 3.12. Outra válvula, localizada com conjunto de portas-placa, isola a câmara da amostra da linha de bombeamento do Modelo 6000.



Figura 3.12 – Conjunto da cabeça da bomba criogênica; Codificação de cor que indica quando a válvula de alto-vácuo está aberta ou fechada pelas cores vermelha ou preta, respectivamente; Tubo de bombeamento;

O medidor de nível de hélio líquido está localizado dentro de uma haste ao longo da sonda do PPMS, fora do espaço da amostra e fora dos tubos de vácuo, olhar a Figura 3.3. O medidor nada mais é do que um fio supercondutor dividido em quatro fios resistores. A medida do nível de hélio é bem simples se pensarmos que o medidor é um potenciômetro com resistência de saída R, proporcional o seu comprimento. O fio resistor de medida, ao longo da sonda, varia sua resistência de saída R com o nível de hélio líquido. O recipiente enche/esvazia e a resistência R diminui/aumenta. Toda parte do fio resistivo imersa no hélio líquido funciona como um resistor onde o curto-circuito está no nível de hélio líquido. O medidor do nível de hélio líquido, mas que, o medidor está exposto. Podendo chegar à medida de nível de He negativa quando este espaço está quente. De certa forma, o controle de temperatura é perdido ou inibido. O nível de He é monitorado continuamente na transferência de hélio líquido.



Figura 3.13 – Esquema de medida do nível de hélio no PPMS;



Figura 3.14 – Medida do nível de He líquido em função do tempo quando o PPMS está quente e vazio; A parte negativa existe, pois o hélio líquido ao encontrar um ambiente quente evapora enquanto esfria o sistema;



Figura 3.15 – Medida do nível de He quando o PPMS está frio e com uma quantidade inicial de 47%; A taxa de enchimento é aproximadamente linear com o tempo; As flutuações iniciais e finais se dão pelo controle da pressão na transferência;

CAPÍTULO 4

DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS: EXPERIMENTAL

No presente capítulo serão apresentadas as características físicas das amostras estudadas bem como detalhes técnicos das medidas de capacidade calorífica. Inicialmente, apresentaremos detalhes da preparação dos cristais de LAP (L-arginina fosfatada monohidratada) puro e dopado e das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) feita nestas amostras. Em seguida, serão apresentados detalhes associados à família de amostras Fe_xZn_{1-x}F₂.

4.1 – L-Arginina Fosfatada Monohidratada

A estrutura geral de um aminoácido é constituída por moléculas de carbono, hidrogênio, oxigênio, e nitrogênio unidos entre si de maneiras característica. A Figura 4.1 mostra a estrutura geral de um aminoácido. É formado por um carbono quiral principal, exceto a glicina, denominado de carbono 2 ou alfa, e nele liga-se um grupo amina (NH₂), um grupo carboxílico (COOH), um átomo de hidrogênio (H) e um radical que caracteriza os diferentes tipos de aminoácidos.

A arginina ($C_6H_{14}N_4O_2$), representada muitas vezes pela abreviação Arg, é um aminoácido que faz parte das proteínas dos seres vivos sendo adquirido através da ingestão de alimentos. A arginina exerce papéis importantes em processos orgânicos. Se os grupos COOH, R (radical), NH₂ e H se organizam no sentido anti-horário, a arginina é chamada de L-arginina enquanto que no sentido horário é denominada de D-arginina.



Figura 4.1 – Estrutura geral de um aminoácido onde R é o radical que caracteriza os diferentes tipos de aminoácidos;

Amostras de LAP são geralmente preparadas pela adição de uma solução aquosa de ácido fosfórico com L-arginina. Em geral, os cristais de LAP são transparentes e apresentam, além das propriedades orgânicas usuais, propriedades ópticas não lineares. Eles podem, por exemplo, serem usados em optoeletrônica como dobradores de freqüência e como meio ativo para lasers de estado sólido. Isso faz desses materiais candidatos em potencial para substituir o KDP (do inglês potassium dihydrogen phosphate) em lasers de alta potência [13, 16].

A L-arginina fosfatada monohidratada (C₆H₁₄N₄O₂.H₃PO₄.H₂O), mais conhecida pela sigla LAP, teve a sua estrutura determinada por Aoki *et al.* [12]. Nesse trabalho eles mostraram que os cristais de LAP são monoclínicos e pertencem ao grupo espacial *P2*₁, com parâmetros de rede a = 10,85; b = 7,91; c = 7,32 Å ($\beta = 98^{\circ}$). Foi observado também por esses autores que cada célula unitária contém duas fórmulas químicas. A Figura 4.2 mostra a estrutura do LAP ao longo do eixo *c*, que consiste de camadas alternadas de grupos fosfatos e moléculas argininas empilhadas ao longo do eixo *a*, presas por ligações de hidrogênio.



Figura 4.2 – Projeção do cristal de LAP ao longo do eixo c (figura adaptada de Aoki et al._[12]. Os átomos de oxigênio são identificados por duplos círculos, nitrogênio por círculos hachurados e os carbonos por círculos simples. As ligações de hidrogênio são mostradas pelas linhas duplas tracejadas. A molécula de água é representada por W;

Os cristais de LAP utilizados neste trabalho foram produzidos na Universidade Federal de Goiás. Foi utilizada a técnica de evaporação lenta do solvente ao qual foi adicionado uma solução de NaN₃ que inibe o crescimento de colônias de fungos [13].

Tendo em vista que aplicações em óptica eletrônica requerem a aplicação de altas potências de radiação, é de interesse que os materiais apresentam uma boa condutividade térmica e calor específico elevado. Isso ajuda, por exemplo, na redução das flutuações térmicas e na degradação do próprio material. Por outro lado, a inclusão de impurezas permite investigar propriedades locais através de técnicas como ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Por essas razões, foram produzidas amostras dopadas a partir da solução pura pela adição de frações molares relativas à solução de partida de acetatos. Mais particularmente,

para produção de cristais de LAP dopados com Mn (0,025%), Ni (0,075) e Cu (0,25%), foram utilizados os acetatos de manganês (Mn(CH₃CO₂)₂), níquel (Ni(CH₃CO₂)₂) e cobre (Cu(CH₃CO₂)₂), respectivamente. No caso particular das amostras dopadas com Fe (0,005%) foi utilizada uma solução de cloreto de ferro (FeCl₃) adicionada à solução de L-Arginina. A Tabela 4.1 mostra a concentração da solução em percentual relativo à massa molar de LAP puro.

Cristal	Dopante	Concentração nominal do composto dopante na solução	Concentração da impureza no LAP
LAP:Mn	Acetato de manganês	0.025 em fração molar do acetato de manganês/L-Arginina fosfatada	0,005%
LAP:Ni	Acetato de níquel	0.075 em fração molar do acetato de níquel/L-Arginina fosfatada	0,025%
LAP:Fe	Cloreto de ferro	0.05 em fração molar do cloreto de ferro/ L-Arginina fosfatada	0,075%
LAP:Cu	Acetato de cobre	0.025 em fração molar do acetato de cobre/L-Arginina fosfatada	0,25%

Tabela 4.1 – Composto usado na dopagem, concentração nominal e concentração no cristal;

A incorporação de impurezas na estrutura do cristal de LAP causa mudanças morfológicas que se tornam mais evidentes em amostras com altas dopagens. Angeli Mary *et al.* [13] estudaram o efeito de impurezas de Cu²⁺ em cristais de LAP (LAP:Cu) através de medidas de absorção óptica e de EPR. As medidas de EPR foram feitas à temperatura ambiente em banda X (9,78 *Ghz*), aplicando o campo magnético nos três planos cristalinos formados pelos eixos ortogonais *a*, *b* e *c**. Os resultados obtidos por eles indicaram que os íons de Cu ocupavam dois sítios não equivalentes. No sítio I, o Cu está localizado em um quadrado planar formado por quatro átomos de oxigênio, dois da molécula de água e os outros dois das moléculas de L-Arginina. Já no sítio II, Cu está ligado a dois átomos de oxigênio, um da molécula de L-Arginina e outro do grupo fosfato, e ligado ainda a dois átomos de

nitrogênio de uma mesma molécula de arginina. A concentração de impurezas nas amostras investigadas por ele estava na faixa de ppm's (partes por milhão).



Figura 4.3 – Modelo proposto por Angely Mary et al. [13] para os sítios dos íons de Cu^{2+} localizados em posições diferentes na estrutura do LAP, ao longo do eixo b;

No nosso trabalho, a quantidade de impurezas utilizadas para preparar amostras é muito maior. Por conta desse fato e por conta da baixa diluição de impurezas em LAP, muitas das impurezas ficam localizadas em posições intersticiais na estrutura do LAP. Por conseguinte, as impurezas contribuem e muito para produzir defeitos estruturais nesses materiais.

4.1.1 – Medida da capacidade calorífica das amostras de LAP puro e dopado

Os cristais devem ter o tamanho adequado para a inserção no microcalorímetro do PPMS, que utiliza a técnica de relaxação térmica para a medida da capacidade calorífica. Em média, os cristais de LAP puro e dopado têm aproximadamente $1,9x1,9 mm^2$ de base, e 1,0 mm de altura, pesando entre 5,9 e 10,1 mg. A Figura 4.4 mostra uma foto da amostra de LAP:Cu utilizado na medida de capacidade calorífica e o microcalorímetro do PMS.





(b)

Figura 4.4 – (a) A amostra cristalina de LAP dopado com Cu (0,25%)utilizado nas medidas de capacidade calorífica com dimensões de, aproximadamente, $2x2x1 \text{ mm}^3$; (b) O microcalorímetro do PPMS ao lado de uma moeda de cinco centavos;

A faixa de temperatura na qual as medidas de capacidade calorífica foram realizadas vai de 1,8 *K* à temperatura ambiente. As medidas de C_p são realizadas em alto vácuo e foram feitas a campo magnético nulo.

O contato térmico entre o calorímetro e as amostras é feito por uma camada fina de graxa de vácuo. Devemos ter o cuidado necessário para a medida real de c_p das amostras, já que tanto o calorímetro, quanto a graxa de vácuo contribuem para a capacidade calorífica medida pelo PPMS. O conjunto de elementos (calorímetro, graxa de vácuo) que contribuem para a capacidade calorífica total que não seja a amostra é chamado de adenda. Da medida da capacidade calorífica total subtrai-se a contribuição da quantidade de graxa e a do próprio calorímetro, este resultado é a capacidade calorífica da amostra. Devido à faixa de temperatura das medidas da capacidade calorífica, o contato térmico entre a amostra e a plataforma do calorímetro, feito pela graxa de vácuo, pode sofrer algumas variações. Num modelo simples, onde o contato térmico entre o calorímetro e a amostra é perfeito, ou seja, ambos estão à mesma temperatura, temos a equação da temperatura da plataforma T em função do tempo t:

$$C_{TOTAL} \frac{dT}{dt} = -K_w (T - T_b) + P(t), \qquad (4.1)$$

onde C_{TOTAL} é a capacidade calorífica da amostra somada com a da plataforma do calorímetro; K_w é a condutância térmica dos fios de suporte do calorímetro; T_b é a temperatura do banho térmico; P(T) é a potência aplicada pelo aquecedor, que tem valor P_0 para o período de aquecimento e zero para o período de resfriamento; A solução para a Eq. 4.1 é uma função exponencial de constante de tempo τ dado por (C_{TOTAL}/K_w) .

Num modelo mais avançado, temos um baixo acoplamento entre a amostra e a plataforma do calorímetro, este gera uma diferença de temperatura entre ambas. Uma melhor análise é feita considerando o modelo de duas constantes de tempo² podendo ser vista na Figura 4.5. Este modelo simula os efeitos do fluxo de calor entre as partes. As equações para este modelo são:

$$C_{plataforma} \frac{dT_{p}}{dt} = -K_{w} [T_{p}(t) - T_{b}] + K_{g} [T_{a}(t) - T_{p}(t)] + P(t)$$
(4.2.a)

$$C_{amostra} \frac{dT_a}{dt} = -K_g \left[T_a(t) - T_p(t) \right], \tag{4.2.b}$$

onde $C_{plataforma}$ e $C_{amostra}$ são as capacidades caloríficas da plataforma e da amostra, respectivamente; K_g é a condutância entre elas devido à graxa de vácuo; $T_p(t)$ e $T_a(t)$ são as temperaturas da plataforma e da amostra, respectivamente.

² O modelo de duas constantes de tempo para a análise das medidas realizadas pelo PPMS é uma marca registrada da Quantum Design, fabricante do mesmo;



Figura 4.5 – Medida da temperatura de uma amostra com um acoplamento ruim entre a plataforma da amostra, usando o modelo de duas constantes de tempo é mostrada na parte superior; abaixo tem a potência aplicada;

O software do PPMS, que faz a análise das medidas, contém os dois modelos, porém utiliza o modelo de duas constantes de tempo, por apresentar melhor descrição do aquecimento/resfriamento das amostras, exceto para o caso da medida da capacidade calorífica somente do calorímetro ($K_g = 0$), ou seja, o modelo é reduzido ao de uma constante de tempo.



Tabela 4.2 – Comparação entre os parâmetros dos modelos utilizados para o cálculo da capacidade calorífica;

Na Tabela 4.2 temos a comparação entre os parâmetros de medida entre os modelos, de uma e de duas constantes de tempo. No caso da medida direta da capacidade calorífica, temos que $C_{TOTAL} = C_{adenda}$. Os valores de α e β são dados pelas expressões abaixo:

$$\alpha = \frac{K_w}{2C_{plataforma}} + \frac{K_g}{2C_{plataforma}} + \frac{K_g}{2C_{amostra}}$$
(4.3.a)

$$\beta = \frac{\left\{K_g^2 C_{total}^2 + K_w C_{amostra}^2 \left[K_w + K_g \left(2 - \frac{C_{plataforma}}{C_{amostra}}\right)\right]\right\}^{\frac{1}{2}}}{2C_{plataforma} C_{amostra}},$$
(4.3.b)

onde, C_{total} é a soma das capacidades caloríficas da amostra e da plataforma;

Para que a medida seja correta, numa margem de erro aceitável, o acoplamento medido deve ser acima de 90%. O próprio software tenta realizar a melhor medida, com menos desvio padrão do valor calculado pelo modelo teórico.

4.1.2 – Medida de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial é uma técnica de medida termo-analítica em que uma diferença na quantidade de calor requerida para aumentar a temperatura de uma amostra em comparação com uma amostra de referência, é medida em função da temperatura.

A amostra de referência, ou simplesmente referência, deve ter uma capacidade calorífica bem definida na faixa de temperatura em que é feita a análise. A amostra e a referência são mantidas quase à mesma temperatura em todo o processo experimental das medidas. Quando a amostra for submetida a uma mudança de fase, sólido-líquido, o calor deverá fluir da referência para amostra, num processo endotérmico, com o objetivo de mantê-la a mesma temperatura da amostra de referência. Este fluxo de calor é medido pelo calorímetro do DSC.

As curvas de fluxo de calor versus a temperatura da amostra foram obtidas usando Perkin-Elmer Pyris 6 – DSC, da temperatura ambiente a 433 K, em uma taxa de 10 K/min. Das muitas aplicações estamos interessados, principalmente, em medir a temperatura de fusão, T_m , das amostras de LAP puro e dopado. As massas das amostras utilizadas para esta medida, estão compreendidas entre 6,0 e 11,0 mg.

4.2 – Antiferromagneto diluído: Fe_xZn_{1-x}F₂

O fluoreto de ferro (FeF₂) cristaliza-se em uma estrutura do tipo rutila como mostrado na Fig. 4.6. À temperatura ambiente ele é um composto paramagnético, ou seja, a energia térmica é suficiente para vencer a interação entre os momentos magnéticos. Entretanto, à medida que a temperatura é reduzida o FeF₂ passa por uma transição de fase tornando-se antiferromagnético. Isso ocorre quando a energia térmica fica comparável com a energia de troca responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos. Na fase antiferromagnética o composto apresenta simetria uniaxial devido a uma forte anisotropia magnética, o que faz com que as subredes magnéticas fiquem alinhadas ao longo de um dos eixos cristalinos do material (eixo *c*). A mudança na entropia associada aos momentos magnéticos por conta do aumento da temperatura produz variações na capacidade calorífica. Essas variações ficam mais pronunciadas próximo da temperatura da temperatura de Néel [22].



Figura 4.6 – Figura adaptada de Raposo et al. [23] onde mostra a estrutura cristalina da célula unitária do FeF_2 ; Cada íon de Fe tem seis íons de F como vizinhos;

Quando se estuda as contribuições magnéticas para o calor específico de um dado material é desejável separar as contribuições devido à rede (fônons). Para isso, usamos o calor específico do composto diamagnético ZnF₂, fluoreto de zinco, que tem estrutura semelhante a do FeF₂, ou seja, eles são materiais isomorfos.

Por apresentarem uma grande variedade de fases magnéticas, os antiferromagnetos diluídos $Fe_xZn_{1-x}F_2$ têm sido objeto de muitos estudos nas últimas décadas. Eles têm servido também de base para testes de modelos teóricos para o fenômeno de campo aleatório em sistemas Ising. A estrutura magnética desses materiais consiste de uma rede tetragonal de corpo centrado com forte anisotropia e com interações dominantes entre os íons de Fe²⁺ localizados no centro e os localizados nos vértices da estrutura da célula unitária. No processo de diluição os íons de Zn²⁺ são distribuídos aleatoriamente [25].

Para altos valores da concentração *x*, temos uma transição de fase paramagnética para antiferromagnética à medida que diminui a temperatura, caracterizado por um pico nas medidas de calor específico, assim como o composto puro. A substituição aleatória de íons de Fe^{2+} por Zn^{2+} , na comparação com o composto puro FeF₂, para várias proporções causam uma diferença, entre um composto e outro, em que ocorre esta transição, ou seja, há uma mudança na temperatura de Néel que depende da concentração *x*. Existe uma concentração mínima de ocorrência deste efeito, este limite é chamado de concentração de percolação, e no composto $Fe_xZn_{1-x}F_2$ tem valor $x_p \approx 0,24$, onde abaixo deste valor não há nenhuma transição de fase, pois há uma destruição do ordenamento magnético de longo alcance. Estes efeitos já foram mostrados por medidas magnéticas (birrefringência, magnetização e calor específico, por exemplo).

Para concentrações próximas da concentração de percolação, observa-se também o aparecimento de uma nova fase magnética representada pelo congelamento dos momentos magnéticos. Nesta fase magnética a condição de menor energia não é satisfeita entre todas as interações e os spins são ditos "frustrados". Os íons magnéticos, por sua vez, são arranjados aleatoriamente. Esta fase de congelamento dos momentos magnéticos é chamada de vidro-despins, do inglês *spin-glass*, e se manifesta no calor específico através de uma anomalia ("*bump*"). A Figura 4.7 mostra um exemplo de frustração em um modelo mais simples.

Com o aumento de íons não magnéticos, mais e mais regiões de frustração são formadas no cristal de $Fe_xZn_{1-x}F_2$, o ordenamento antiferromagnético da amostra pura, FeF_2 , é destruído para x < 0,24 e as orientações aleatórias do spins são congelados em baixas temperaturas.



Figura 4.7 – Visualização do efeito da frustração em um cristal bidimensional. Os círculos cheios e com setas, que indicam a orientação dos spins, são os íons magnéticos, os círculos vazios representam os íons não magnéticos. (a) Nesta configuração os spins S_1 e S_2 estão no estado de menor energia. (b) O spin S_2 interage de forma antiferromagnética com S_1 . (c) É a situação oposta a (b) com interação antiferromagnética; As situações (b) e (c) são energeticamente iguais;

4.2.1 – Medida da capacidade calorífica das amostras de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ para vários valores de x

As amostras utilizadas neste trabalho estão há muito tempo com o Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos³. Os cristais utilizados de $Fe_xZn_{1-x}F_2$, para *x*=0 (amostra de fluoreto de zinco); 0,26; 0,31; 0,34; 0,378; 0,41; 0,45; 0,498; 0,56; 0,882; 0,97; 1 (amostra de fluoreto de ferro puro), tem aproximadamente 1,9x1,9 *mm*² de área da base e 1,0 *mm* de altura na direção do eixo cristalino *c*. A Figura 4.8 mostra dois dos cristais de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ para *x*=1 (amostra pura de cor mais escura) e *x* = 0,56 (amostra mais clara).

³ As amostras pertencem ao Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos (Departamento de Física, UFPE – Universidade Federal de Pernambuco, Brasil) e vem sendo estudadas ao longo dos anos em diversas medidas;



Figura 4.8 – Amostras de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ para x=1 (amostra de cor mais escura) e x=0.56 (amostra dopada com íons não magnéticos de cor mais clara) ao lado de um paquímetro;

As medidas de capacidade calorífica são, assim como as amostras de LAP puro e dopado, feitas pelo PPMS. Os mesmos modelos de constante de tempo são utilizados para maior precisão das medidas. Certa quantidade de graxa de vácuo é utilizada para assegurar um melhor contato térmico entre a plataforma da amostra e a amostra em toda faixa de temperatura onde são realizadas as medidas. A graxa utilizada é a Apiezon N. A faixa de temperatura das medidas é de 2,0 K à temperatura ambiente, a campo nulo e num estado de alto vácuo.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas de capacidade calorífica das amostras utilizadas nesta dissertação. Comparamos as medidas da capacidade calorífica entre os cristais de LAP puro e dopado, podemos perceber claramente a contribuição na capacidade calorífica das impurezas inseridas no cristal puro. Para os cristais de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ medimos a temperatura de Néel para vários valores de *x*. Propomos uma expressão para a dependência da temperatura de Néel com a concentração de ferro. E ainda, além da transição de fase para-antiferromagnética, uma fase de vídro-de-spins é identificada em algumas amostras.

5.1 – Amostras de LAP pura e dopada

Nas amostras de LAP puro e dopado realizamos medidas da capacidade calorífica. Para diminuir os números de parâmetros variáveis no ajuste de c_p em função da temperatura das amostras, medimos a temperatura de fusão, via DSC.

5.1.1 – Medida de DSC

As medidas de DSC das amostras de LAP puro e dopada (os valores de massa utilizada para esta medida estão compreendidas entre 6,0 e 11,0 mg) estão mostradas na Figura 5.1. O máximo na curva de fluxo de calor exotérmico indica a temperatura de fusão das amostras. De certa forma esta temperatura não é drasticamente alterada pela adição de diferentes tipos de impurezas em proporções diferentes. Para a amostra de LAP puro o T_m é de 419,2 *K*, e 419,4; 419,3; 422,2 e 419,3 *K* para as amostras dopadas com Mn (0,005%), Fe (0,025%), Ni (0,075%) e Cu (0,25%), respectivamente.



Figura 5.1 – Medidas de DSC das amostras de LAP puro e dopado; O pico máximo no fluxo de calor caracteriza da temperatura de fusão da amostra;

No uso da relação entre a temperatura de Debye (θ_D) e a de fusão (T_m) temos que, a razão entre duas temperaturas de fusão das amostras de LAP puro e dopado é dada por:

$$\frac{\theta_D'}{\theta_D} = \left(\frac{M}{M'} \frac{T_m'}{T_m}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
(5.1)
onde M e V são a massa atômica média e o volume atômico médio, respectivamente. As grandezas com um traço são referidas aos parâmetros das amostras de LAP dopado, as sem marcação ao cristal puro. As amostras dopadas têm baixa concentração de impurezas. O tamanho destas moléculas e a massa por célula unitária não diferem exageradamente de um composto para o outro. E, ainda com as medidas de DSC todas as amostras apresentaram praticamente as mesmas temperaturas de fusão, com variação de no máximo 1% em relação à amostra pura. Todos estes fatores nos fazem considerar que a temperatura de Debye pode ser considerada constante para todas as amostras. Este valor será utilizado para o ajuste nas curvas de capacidade calorífica destas amostras.

5.1.2 – Medida da capacidade calorífica

Para a realização da medida da capacidade calorífica, para medidas compreendidas entre valores próximos de zero até 300 *K*, utilizamos o microcalorímetro do PPMS, já mencionado anteriormente no Capítulo 3. O contato térmico entre a amostra e o calorímetro é feito utilizando a graxa de vácuo Apiezon N⁴. O conjunto formado pelo microcalorímetro do PPMS e a graxa utilizada é chamado de adenda. No sistema de medida, para termos somente o valor de C_p da amostra devemos subtrair da medida feita pelo PPMS a contribuição da adenda do sistema. As massas das amostras estão compreendidas entre 5,9 e 10,1 *mg*.

A Figura 5.2 mostra a capacidade calorífica das amostras de LAP puro e dopado. As medidas não tendem a saturar em altas temperaturas para a lei de Dulong-Petit. Claramente, há um excesso de calor específico que aumenta com a quantidade de impurezas inserida na amostra de LAP puro. Este excesso é devido aos defeitos ativados termicamente localizados em posições intersticiais e, devido à baixa temperatura de fusão ($\approx 420 \text{ K}$) esta contribuição à capacidade calorífica se torna importante. Os valores das capacidades caloríficas das amostras dopadas estão acima da amostra de LAP pura. À temperatura ambiente o calor específico da amostra de LAP:Cu (0,25%) é de 1,26 *J/g-K*, que é 21,5% do valor de LAP puro. Nas amostras dopadas com Fe, Ni e Mn os valores são muito próximos, apesar da diferença entre as concentrações usadas no preparo das amostras, que pode ser

⁴ A graxa de vácuo Apiezon N é utilizada nas medidas em que a temperatura não ultrapasse 300K, por se tornar líquida acima desta temperatura;

associado à baixa solubilidade dos íons dopantes no LAP, que por sua vez resulta em amostras com a mesma concentração de dopantes. Recentemente, medidas de solubilidade em amostras de LAP:Cu numa faixa de concentração da solução de 1,7–17% de quantidade de impureza encontradas em posições intersticiais produzem valores em torno de 120ppm [16]. Nota-se que o calor específico das amostras não tende a saturar para a amostra de LAP puro. Isto é, principalmente, devido aos defeitos.



Figura 5.2 – Capacidade calorífica das amostras de LAP puro e dopado (Mn, Fe, Ni e Cu) versus a temperatura, numa faixa de 1,8–300K; O inset mostra os dados em altas temperaturas para as mesmas amostras;

O excesso de calor específico aumenta com a quantidade de impureza. A Figura 5.3 mostra a subtração da contribuição do LAP puro nas amostras de LAP dopado (Cu, Mn, Ni e Fe). À medida que a temperatura é diminuída, a contribuição destes defeitos tende a desaparecer.



Figura 5.3 – Excesso de calor específico introduzido pela quantidade de impurezas. Valores relativos à amostra de LAP pura, obtidos pela subtração entre as capacidades caloríficas das amostras dopadas e da amostra pura;

A Figura 5.4 mostra os dados do calor específico da amostra de LAP, bem como as contribuições dos modelos de Debye, Einstein e de defeitos termicamente ativados (Schottky e Frenkel).



Figura 6.4 – Calor específico versus a temperatura na amostra de LAP puro. A linha sólida representa o ajuste obtido da soma direta das contribuições de Debye, Einstein e a dos defeitos termicamente ativados;

A dependência do calor específico, em toda a faixa de medida, com a temperatura é obtido da soma da contribuição de Debye, relacionadas às vibrações da rede, os fônons, com uma correção, assumindo a forma do termo de Einstein [17] e as contribuições relacionadas aos defeitos termicamente ativados, os defeitos de Schottky [8] e Frenkel [9]:

$$c_{P}(T) = 9rN_{D}k_{B}\left(\frac{T}{\theta_{D}}\right)^{3} \left[\int_{0}^{(\theta_{D}/T)} \frac{x^{4}e^{x}}{\left(e^{x}-1\right)^{2}}dx\right] +$$

+ $3rN_{E}k_{B}\left(\frac{T_{E}}{2T}\right)^{2} csc h^{2}\left(\frac{T_{E}}{2T}\right) + N_{d}k_{B}\left(\frac{E_{d}}{k_{B}T}\right)^{2} e^{-\frac{E_{d}}{k_{B}T}}\left(1+\frac{1}{2}e^{\frac{E_{d}}{2k_{B}T}}\right),$ (5.2)

onde k_B é a constante de Boltzmann, r (= 37) é o número de átomos contidos em uma molécula, N_D é o número de moléculas em uma amostra, N_E é o número de osciladores, N_d é o número máximo de defeitos que podem ser criados, E_d é a energia necessária para se criar um único defeito, T_E é a temperatura de Einstein.

A adição do modelo de Einstein para uma correção no modelo de Debye é importante para os modelos de capacidade calorífica de cristais com longas cadeias atômicas. Somente os baixos modos de energia contribuem para a capacidade calorífica total [6, 7]. Além do mais, θ_D é um parâmetro que depende da temperatura *T*. Este modelo ajuda a corrigir justamente o modelo de Debye quando θ_D é tomado constante para o ajuste dos dados da c_P . Assumimos que os sítios disponíveis para criar, em função da temperatura ambos os tipos de defeitos de Schottky e Frenkel, são os mesmos, por isso o número de defeitos máximo a serem criados é N_d . Além do mais, as energias requeridas para estes processos serem também de valores próximos. Assumindo a condição de que $E_d >> k_BT$. Estas aproximações não são ruins, pois a temperatura ambiente o termo de Frenkel é uma ordem de magnitude maior que a contribuição de Schottky. Como (E_d / k_B) é em torno de 7 vezes maior que a temperatura ambiente, os defeitos de Frenkel é a contribuição dominante. Ainda que, usamos os mesmo valores de θ_D (= 160 *K*), T_E (= 376,8 *K*) e E_d (= 157,9 *meV*). Outros parâmetros do ajuste das curvas de capacidade calorífica estão listados na Tabela 5.1.

Cristal	x (%)	N_D^{*}	${N_E}^{st}$	N_d^{*}
LAP	0	31.83	4.95	530
LAP:Mn	0.005	32.50	5.30	590
LAP:Ni	0.025	34.67	5.30	590
LAP:Fe	0.075	34.10	5.60	570
LAP:Cu	0.25	35.40	5.40	700

* Em unidades de $10^{-4} N_0$, onde N_0 é o número de Avogrado;

Tabela 5.1 – Parâmetros de ajuste para 1g de material (multiplicado pela massa molar obtemos os parâmetros para 1 mol de composto). Usamos os mesmos valores de θ_D (= 160 K), T_E (= 376,8 K) e E_d (= 157,9 meV) para o ajuste de todos os dados das amostras;



Figura 5.5 – Calor específico das amostras de LAP puro e dopado subtraído da contribuição de Debye, versus a temperatura; As linhas representam o ajuste; Os símbolos representam os dados medidos com o PPMS; O inset mostra os valores de medida e de ajuste em altas temperaturas;

Uma boa estimativa do número de defeitos numa dada temperatura pode ser feita utilizando os dados apresentados acima. À temperatura ambiente o número de defeitos produzidos termicamente na amostra de LAP:Cu é em torno de 30% a mais que na amostra de LAP puro. Que é um valor alto para ser considerado pela quantidade de Cu encontrada nas moléculas de LAP [16]. A temperatura de *fusão* não tem influenciado no aumento do número de defeitos, já que T_m não varia de forma significativa de uma amostra para outra. Notamos que uma mudança de 7.5% na energia E_d é bastante para produzir uma variação de N_d capaz a considerar a diferença entre as amostras de LAP:Cu e a amostra de LAP pura, à temperatura ambiente. Então, usando novos valores de E_d no modelo não ajusta de tão bem quanto aos mostrados anteriormente. Adicionalmente, tentando explicar a razão de pequenas quantidades de impurezas mudarem o valor de E_d em cada posição atômica dentro da amostra, é que acreditamos que o excesso de calor específico não deve ser atribuído totalmente às impurezas. A possível ocorrência de mudanças estruturais a níveis atômicos devem ter ocorrido durante o processo de preparação das amostras dopadas. Esta interpretação já era discutida por Dhanaraj *et al.* [18], que mediram a capacidade calorífica da amostra de LAP pura obtendo uma diferença de 28% a menos que os valores apresentados neste trabalho. Isto é devido às diferentes técnicas de preparação das amostras de LAP. Estudos [15] têm mostrado que estas amostras, devido a sua preparação, possuem um excesso de moléculas de L-arginina, diferente daquelas preparadas por soluções estequiométricas. Estas moléculas, localizadas em posições intersticiais, responsáveis por mais um grau de liberdade, são responsáveis pelo acréscimo do termo de Einstein na capacidade calorífica total.

5.2 – Amostras de Fe_xZn_{1-x}F₂

Amostras de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ com alta qualidade são usadas para as medidas de capacidade calorífica, ao longo do eixo cristalino *c* para minimizar os efeitos de gradiente de concentração, em forma de paralelepípedo com tamanhos de aproximadamente $2x2x1 mm^3$, entre 2,0 *K* e a temperatura ambiente utilizando o microcalorímetro do PPMS. O contato térmico entre a amostra e o calorímetro é feito pela graxa de vácuo Apiezon N, de capacidade calorífica conhecida em toda faixa de medida. As medidas são realizadas a campo nulo, num estado de alto vácuo.

5.2.1 – Medida da capacidade calorífica

Todas as amostras apresentaram um pico na capacidade calorífica, caracterizando uma transição de fase antiferromagnética, devido ao alinhamento dos momentos magnéticos dos íons de ferro, à medida que é diminuída a temperatura. Este pico tende a diminuir de intensidade com a diminuição da concentração de íons magnéticos, e a baixas concentrações a curva de capacidade calorífica ganha um arredondamento sem perder o efeito de anomalia, chegando a ter valores mais altos que a própria transição de fase. Este arredondamento nos dados é caracterizado por uma fase de vidro-de-spins. Para as medidas de capacidade calorífica, considerando somente a contribuição magnética das amostras com concentrações x = 0,56; 0,882; 0,97 e 1,0 não foi visto nenhum "bump" nos dados, somente a anomalia. Nas amostras com x < 0,56, uma leve curva é vista e que toma maior forma em baixas concentrações, próximas de $x_P \approx 0,24$, não perdendo o caráter de transição de fase, ainda que por mais baixo que seja o pico. Esta "barriga" é atribuída a uma fase vidro-de-spins, devido à forte desordem magnética combinada a domínios antiferromagnéticos frustrados [21].

A Figura 5.6 mostra a capacidade calorífica da amostra de FeF₂. Os dados são consistentes com as medidas realizadas por Catalano *et al.* [22]. Uma anomalia no calor específico devido ao ordenamento dos momentos magnéticos que se alinham antiferromagneticamente e é visto por um pico em T_N = 78,06 *K*, com o valor máximo medido de C_P neste ponto de 76,26 *J/mol-K*, com a contribuição da rede e 53,11 *J/mol-K*, subtraindo a contribuição da rede, ou seja, este valor é somente a contribuição magnética. A subtração da contribuição da rede é dada pela comparação entre um composto isomorfo ao fluoreto de ferro, utilizamos o composto ZnF₂, com a intenção de medir a contribuição magnética na capacidade calorífica. Estes resultados, a campo nulo não mostraram histerese térmica em toda faixa de temperatura das medidas. Marinelli *et al.* [19] tem investigado o comportamento crítico próximo da temperatura de Néel da amostra de FeF₂. Seus resultados mostraram que a dinâmica de comportamento crítico deste sistema pode ser mais bem descrita se considerado por um modelo com parâmetro de ordem não conservado, mas com energia de sistema de spin conservada.

As Figuras 5.7-5.9 mostram as capacidades caloríficas das amostras com concentrações de 0,97; 0,882 e 0,56, respectivamente. Em todas as medidas um pico, que diminui sua amplitude e desloca-se para baixas temperaturas com a concentração de íons de ferro foi observado, sendo a de maior amplitude e valor de C_p a amostra pura com o maior nível de anisotropia. Como já mencionado este pico é associado a uma mudança de fase paramagnética para a antiferromagnética, à medida que é diminuída a temperatura. As temperaturas de Néel das amostras são dadas por $T_N = 75,54$; 70,16 e 42,58 *K*, respectivamente. Usando técnicas óticas de birrefringência Slanič *et al.* [20] tem realizado medidas da componente magnética do calor específico em antiferromagnéticos anisotrópicos em altos graus de diluição.

Para as medidas de capacidade calorífica em concentrações abaixo de 0,56 (0,45-0,26) mostradas pelas Figuras 5.10-5.16, mostram um arredondamento, além do pico devido ao ordenamento de logo alcance, já mostrado em algumas amostras por Ferreira *et al.* [30], apesar de que para concentrações próximas de x_p não serem visíveis de maneira direta, devido a fase vidro-de-spins relacionado com a alta concentração de impurezas não magnéticas e ainda pela presença de domínios antiferromagnéticos. Belanger *et al.* [24] tem medido o calor específico magnética de algumas amostras (x = 0,35; 0,55; 0,80; 1,0) de Fe_xZn_{1-x}F₂ através de técnicas de birrefringência, a campo nulo, e da mesma forma usando o fluoreto de zinco para subtração da contribuição da rede. Em baixas concentrações de ferro uma leve curva é mostrada para a amostra com x = 0,35, coerente com os dados apresentados neste trabalho. Podendo ser visto melhor e como um termo comparativo olhando as Figuras 5.13 e 5.14, das amostras com concentrações de 0,36 e 0,34, respectivamente. Para baixas concentrações, em temperaturas muito acima de T_N e mostrou a capacidade caloríficas das amostras serem negativas, mas isto é devido à própria subtração da rede, já que ZnF₂ não é de estrutura exatamente igual às amostras e se torna mais evidente quando os valores tendem a se equipararem ao subtrair valores que o resultado é da ordem do erro da medida.

Montenegro *et al.* [32] realizando medidas de magnetização em altos campos mediu o valor de T_N para a amostra com 0,60 de concentração de ferro, por extrapolação no gráfico de *H* versus $T_c(H)$, fazendo $H \rightarrow 0$. Pela mesma extrapolação, mas por medidas de susceptibilidade magnética AC aplicando campos DC em amostras de Fe_{0,42}Zn_{0,58}F₂, Rosales-Rivera *et al.* [29] tem medido T_N . E por birrefringência Ferreira *et al.* [30], tem medido para amostras entorno deste valor deste valor e para concentrações mais altas (x = 0,46; 0,60; 0,84).

Barbosa *et al.* [21, 26] tem investigado o comportamento de vidro-de-spins na amostra com x = 0,25, atribuído a interações, em grande parte frustradas, de curto alcance num estado de alta diluição, através de simulação computacional com o Modelo de Monte Carlo a campo nulo. Outro estudo sobre a mesma amostra tem sido feito por Barber *et al.* [27] com técnicas óticas de birrefringência em conjunto com simulação de Monte Carlo, em uma de suas observações a capacidade calorífica magnética não é proporcional as medidas de birrefringência para temperaturas abaixo de 8*K*.

A Figura 5.17 mostra todas as medidas de capacidade calorífica em função da temperatura. Um arredondamento (olhar Figura 5.17) é primeiramente visto na amostra com x = 0,45 e para concentrações abaixo deste valor. Diminuindo a concentração de ferro, o valor

de T_N diminui assim como sua amplitude, até o ponto onde não existirá mais uma transição de fase, que é x = 0,24.

A Figura 5.18 mostra as temperaturas de Néel, através das medidas de capacidade calorífica das amostras de $Fe_xZn_{1-x}F_2$, em função da concentração de ferro, assim como os dados obtidos por outros trabalhos que utilizaram técnicas experimentais ou modelos de simulação [20, 22-24, 29, 30, 32-35]. De forma empírica sugerimos uma função que descreve a temperatura de Néel, T_N , em função da concentração *x* de íons de ferro:

$$\frac{T_N(x)}{T_N(x=1)} = \left(\frac{x - x_p}{1 - x_p}\right) + (1 - x)(x - x_p).$$
(5.3)

onde T_N (x = 1) é a temperatura de Néel para a amostra pura (FeF₂), assumindo ser 78,06 *K* pelas medidas aqui apresentadas, e x_p é a concentração de percolação ($x_p = 0,24$). A Eq. 5.3 tem forma quadrática. Ferreira *et al.* [28, 31], realizando medidas de capacidade calorífica com técnicas de birrefringência ótica assume que, para x > 0,5, a temperatura de Néel, T_N é linear com a concentração de íons de ferro, ou seja, $T_N(x) \approx x.T_N(1)$, não valendo para baixas concentrações, valores próximos de x_p , onde apresentava comportamento curvo.















Figura 5.9 – Capacidade calorífica da amostra de $Fe_{0,56}Zn_{0,44}F_2$, com $T_N = 42,56$ K, e ZnF_2 , amostra comparativa para a subtração da contribuição da rede da amostra; Os insets mostram a subtração da contribuição da rede, assim como as medidas de capacidade calorífica próximo de T_{N} ;



























Figura 5.16 – Capacidade calorífica da amostra de $Fe_{0,26}Zn_{0,74}F_2$, com $T_N = 3,82$ K, e ZnF_2 , amostra comparativa para a subtração da contribuição da rede da amostra; Os insets mostram a subtração da contribuição da rede, assim como as medidas de capacidade calorífica próximo de T_{N} ;



Figura 5.17 – Capacidade calorífica da parte magnética da amostras de $Fe_xZn_{1-x}F_2$; Claramente um arredondamento começa a aparecer na amostra com x = 0,45 e torna-se acentuada para valores abaixo;



Figura 5.18 – Medidas de T_N versus a concentração de ferro presente na amostra mostrando uma dependência quadrática, dada pela Eq. 5.3, juntamente com os valores T_N de outros trabalhos com técnicas diferentes (B – birrefringência, HC – calor específico, M – magnetização);

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Montamos um sistema para medidas do calor específico em sólidos, o PPMS devidamente testado e calibrado, tanto no que diz respeito aos valores de calor específico medidos quanto relativo a termometria propriamente dita. Ele foi utilizado para medir o calor específico em duas famílias de materiais, no qual a desordem magnética, ou estrutural exerce influências importantes.

As medidas de calor específico em baixas temperaturas nas amostras de Larginina fosfatada monohidratada, pura e dopada com impurezas magnéticas, foram as primeiras a serem realizadas nesse tipo de material. Onde é visto o excesso de capacidade calorífica. O modelo proposto baseado na criação de defeitos térmicos (Frenkel e Schottky) explica satisfatoriamente a dependência do calor específico com a temperatura. É importante ressaltar que o fato de explicar a dependência do calor específico com T, foi considerado complexo por diversos autores. O modelo proposto pode inclusive ser utilizado em faixas de temperatura distintas da coberta neste trabalho.

Outro sistema estudado foi o Fe_xZn_{1-x}F₂ onde investigamos o calor específico a campo nulo para um grande conjunto de valores de concentração *x*. É importante, também, ressaltar que pelo fato de ter sido utilizado um microcalorímetro foi possível utilizar amostras de espessuras muito finas e cortadas ao longo do eixo de crescimento do cristal. Isso reduziu efeitos de gradiente de concentração considerados nocivos a interpretações de diversas medidas realizadas até então. Dos resultados obtidos podemos concluir que a presença de átomos não magnéticos, Zn, no sistema FeF₂ causam uma diminuição da Temperatura de Néel, T_N , e na amplitude do calor específico magnético, numa comparação com amostra pura com maior T_N e amplitude de c_p . A partir das medidas do calor específico foi possível traçar um diagrama de fase, $T_N(x)$ versus *x* mostrando que de fato $T_N(x)$, determinado a partir de c_p e a campo nulo, se anula na concentração de percolação. Por fim, propusemos um modelo fenomenológico que permite calcular $T_N(x)$ para qualquer valor de concentração *x* o qual não

utiliza parâmetros de ajuste. O modelo depende apenas de dois parâmetros que têm sido medidos por diversas técnicas experimentais: a concentração de percolação e a temperatura de Néel do FeF₂.

Muitos dos resultados apresentados na tese estão sendo objetos de dois artigos. Um deles, sobre o LAP, foi submetido para publicação no *Physical Review B*, enquanto que o outro, sobre o $Fe_xZn_{1-x}F_2$ foi aceito para apresentação na ICM2009 e o manuscrito está em fase de preparação.

Por fim, o PPMS montado por nós abre novas fronteiras para as pesquisas realizadas no Departamento de Física da UFPE e, por que não dizer, de grupos de pesquisas de instituições vizinhas. Outras técnicas (magnetização DC, susceptibilidade AC, condutividade térmica e impedância) serão implantadas em breve no PPMS permitindo complementar os estudos feitos inicialmente nessa dissertação bem com o estudo de outros materiais.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GOPAL, E. S. Raja; *Specific Heats At Low Temperatures*, New York, Plenum Press, 1966;
- [2] HUANG, Kerson; Statistical Mechanics, New York, 1963;
- [3] KUBO, Ryogo; *Thermodynamics: an advanced course with problems and solutions*, ed. 2^a, North-Holland Publishing Company, New York, 1976;
- [4] CALLEN, Herbert; *Thermodynamics: an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics*; John wiley & sons, New York, 1970;
- [5] SALINAS, Salinas R. A.; Introdução à Física Estatística, ed. 2ª, EDUSP Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005;
- [6] KITTEL, C.; Introdução à Física do Estado Sólido, ed. 8ª, tradução Ronaldo Sérgio de Biasi, Rio de Janeiro: editora LTC, 2006;
- [7] MACHADO, F. L. A.; CLARCK, W. G.; Ripple Method: Na application of the square-wave excitation method for heat-capacity measurements, Review of scientific instruments, 59 (1988);
- [8] SCHOTTKY, W.; Zeitschrift für Physikalische Chemie B 29, 335 (1935).
- [9] FRENKEL, J.; On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors; Physical Review, 54, 647 (1938).
- [10] KANZAKI, H.; Lattice defects in silver bromide; Physical Review; vol. 81 (1951);

- [11] KRAFTMAKHER, Y.; Modulation calorimetry and related techniques, Physics Reports, 356 (2002), 1-117;
- [12] AOKI, K.; NAGANO, K.; IITAKA, Y.; The Crystal Structure of L-Arginine Phosphate Monohydrate, Acta Crystallographica, B27 (1971), 11;
- [13] ANGELI MARY, P. A.; DRANUSKODI, S.; EPR and optical absorption studies of Cu²⁺ doped L-arginine phosphate monohydrate single crystals part II, Spectrochimica Acta Part A, vol. 58 (2002);
- [14] CARVALHO, J. F.; HERNANDES, A. C.; NUNES, F. D.; DE MORAES, L. B. O. A.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; LAP single crystal growth free of microorganisms by an accurately controlled solvent evaporation technique, Journal of Crystal Growth, 173 (1997) 487-491;
- [15] GENG, Y. L.; XU, D. SUN, D. L.; ZHANG, G. H.; DU, W.; LIU, H. Y.; WANG, X.
 Q.; Growth morphology of {100} faces of L-arginine phosphate monohydrate single crystal investigated by atomic force; Cryst. Res. Technol. 39, n° 8 (2004);
- [16] SANTANA, R. C.; CARVALHO, J. F.; AMARAL, S. R.; VENCATO, I.; PELEGRINI, F.; TERRILE, M. C.; HERNANDES, A. C.; CALVO, R.; Electron spin resonance of Cu²⁺ impurities in L-arginine phosphate monohydrate single crystals, Journal of Physics and Chemistry os Solids, vol. 63 (2002);
- [17] FRAGA, G. L. F.; BRANDÃO, D. E.; SERENI, J. G.; Specific heat of X₂MnSn (X = Co, Ni, Pd, Cu), X₂MnIn (X = Ni, Pd) and Ni₂MnSb Heusler compounds; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 102 (1991);
- [18] DHANARAJ, G.; SRINIVASAN, R., M.; BHAT, H. L.; JAYANNA, H. S.; SUBRAMANYAM, S. V.; Thermal and electrical properties of the novel organic

nonlinear crystal L-arginine phosphate monohydrate; Journal of Applied Physics, vol. 72 (1992);

- [19] MARINELLI, M.; MERCURI, F.; BELANGER, D. P.; Critical behavior of thermal parameters of FeF₂ at the Néel temperature; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 140-144 (1995);
- [20] SLANIČ, Z.; BELANGER, D. P.; *The random-field specific heat critical behavior at high magnetic concentration: Fe*_{0.93}*Zn*_{0.07}*F*₂; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **186** (1998);
- [21] BARBOSA, P. H. R.; RAPOSO, E. P.; COUTINHO-FILHO, M. D.; Monte Carlo studies of a fractal cluster spin glass: Fe_{0.25}Zn_{0.75}F₂; Physica A, 295 (2001);
- [22] CATALANO, E.; STOUT, J. W.; Heat Capacity and Entropy of FeF₂ and CoF₂ from 11 to 300K. Thermal Anomalies Associated with Antiferromagnetic Ordering; The Journal of Chemical Physics; vol. 23, n° 10 (1955);
- [23] RAPOSO, E. P.; COUTINHO-FILHO, M. D.; MONTENEGRO, F. C.; *Influence of frustration on a d=3 diluted antiferromagnet: Fe_xZn_{1-x}F₂*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **154** (1996);
- [24] BELANGER, D. P.; KING, A. R.; JACCARINO, V.; Random field effects in diluted anisotropic antiferromagnets; Journal of Applied Physics, vol. 53 (1982);
- [25] RODRIGUEZ, Y. W.; ANDERSON, I. E., BELANGER, D. P., NOJIRI, H., YE, F., FERNANDEZ-BACA, J. A.; Low-temperature excitations in a dilute threedimensional anisotropic antiferromagnet; Journal of Magnetism Materials; vol. 310, 2007;

- [26] BARBOSA, P. H. R.; RAPOSO, E. P.; COUTINHO-FILHO, M. D.; Spin-glass behavior in Fe_{0.25}Zn_{0.75}F₂; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230 (2001);
- [27] BARBER, W. C.; BELANGER, D. P.; Specific heat and optical birefringence of *Fe*_{0.25}*Zn*_{0.75}*F*₂; Physical Review B, vol. **61**, n° 13 (2000);
- [28] FERREIRA, I. B.; KING, A. R.; JACCARINO, V.; Concentration dependence of the random-field-crossover scaling in Fe_xZn_{1-x}F₂; Physical Review B, vol. 43, n° 13, parte B (1991);
- [29] ROSALES-RIVERA, A.; FERREIRA, J. M.; MONTENEGRO, F. C.; Dynamics of the diluted Ising antferromagnet Fe_{0.42}Zn_{0.58}F₂ at strong fields; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230 (2001);
- [30] FERREIRA, I. B.; CARDY, J. L.; KING, A. R.; JACCARINO, V.; Concentration scaling of the specific heat in the d=3 random exchange Insing model system Fe_xZn₁.
 _xF₂; Journal of Applied Physics, vol. 69 (1991);
- [31] FERREIRA, I. B.; KING, A. R.; JACCARINO, V.; Concentration dependence of the random field crossover scaling in Fe_xZn_{1-x}F₂; Journal of Applied Physics, vol. 69 (1991);
- [32] MONTENEGRO, F. C.; LIMA, K. A.; TORIKACHVILI, M. S.; LACERDA, A. H.;
 *Phase diagram of the random-field Ising system Fe*_{0.60}Zn_{0.40}F₂ at intense fields;
 Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **177-181** (1998);
- [33] SATOOKA, J.; KATSUMATA, K.; BELANGER, D.; Magnetic excitations in three-dimensional dilute antiferromagnet Fe_xZn_{1-x}F₂; Journal of Physics: Condensed Matter; vol. 14 (2002);

- [34] BELANGER, D. P.; KING, A. R.; JACCARINO, V.; Random-field effects on critical behavior of diluted ising antiferromagnets; Physical Review Letters, vol. 48, nº 15 (1982);
- [35] MONTENEGRO, F. C.; LIMA, K. A.; TORIKACHVILI, M. S.; LACERDA, A. H.; *Instability of long-range order in a d=3 random-field Ising Model System Fe_xZn_{1-x}F₂*; Brazilian Journal of Physics, vol. **30** (2000);
- [36] CATALANO, E.; STOUT, J. W.; Heat Capacity of Zinc Fluoride from 11 to 300K. Thermodynamic Function of Zinc Fluoride. Entropy and Heat Capacity Associated with the Antiferromagnetic Ordering of Manganous Fluoride, Ferrous Fluoride, Cobaltous Fluoride, and Nickelous Fluoride; The Journal of Chemical Physics; vol. 23, nº 11 (1955);
- [37] QUANTUM DESIGN; *PPMS: Heat Capacity Option User's Manual*, 1085-150, H-1; ed. 2; San Diego (1999);
- [38] QUANTUM DESIGN; PPMS: Hardware & Options Manuals; ed. 2; San Diego (1999);

APÊNDICE A: ARTIGO SUBMETIDO AO PHYSICAL REVIEW B – CONDENSED MATTER

Specific heat measurements in pure and in (Cu, Mn, Fe, Ni)-doped single-crystals of L-arginine phosphate monohydrate

F. L. A. Machado,* L. L. Sousa, R. O. Cunha,[†] F. A. O. Cabral,[‡] and A. R. Rodrigues Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil

> J. F. Carvalho and R. C. Santana Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74001-970, Goiânia, Goiás, Brazil

(Dated: March 25, 2009)

The influence of highly diluted impurities (Cu, Mn, Fe, Ni) in the temperature (T) dependence of the specific heat (c_p) of L-arginine phosphate monohydrate (LAP) was investigated in the temperature range 1.8 - 300K. The doped samples yielded values for c_p in excess to those obtained for a pure LAP sample. The melting temperatures ($T_m \approx 420K$) obtained by differential scanning calorimetry for pure and doped LAP samples were found not being significantly affected by the impurities. The *T*-dependence of c_p was fully accounted for by taking into consideration the Debye contribution, an Einstein term and a contribution due to Frenkel and Shottky defects. The model fit nicely all c_p versus *T* data using a single value for the Debye ($\theta_D = 160K$) and for the Einstein ($T_E = 376.8K$) temperatures, and for the energy ($\epsilon_d = 157.9meV$) required to create the defects.

PACS numbers: 65.40.Ba; 61.72.jj; 61.72.up.

I. INTRODUCTION

L-arginine $(C_6H_{14}N_4O_2)$ is among the 20 most common amino acid found in nature. Due to its biological importance and to the easy to grow pure and doped samples, a large number of chemically related biomaterial has been prepared along the last four decades. Examples of such materials are the L-arginine phosphate monohydrate (LAP) [1], deuterated L-arginine (d-LAP) [2], sulphate-mixed-LAP (LASP) [3], L-arginine acetate (LAA) [4] and L-arginine trifluoroacetate (LATF) LAP samples were also successfully doped with VO^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} to act, for instance, as a local probe in electron paramagnetic resonance (EPR) measurements. [3, 6-8] Large and high quality samples of these materials can easily be grown nowadays. Besides, the non-linear optical properties of L-arginine-based materials were found to be comparable to some commercially available materials, including them in the roll of materials that can be applied in the field of photonics.[2-9] However, in applications that make use of non-linear effects one has to apply large optical powers to the samples. Thus, the thermal properties of the materials may play important roles in determining the range of temperatures one can use a given material for a specific application. Consequently, large heat capacity (c_p) and good thermal conductivity, for instance, may be desirable to reduce thermal fluctuation when significant optical absorptions are present. We are aware of specific heat measurements performed in LAP [10], in LAA [4] and in LAFT [5] samples above room temperature. However, up to now, it there was no report in the literature where the influence of impurities on the specific heat of LAP samples was investigated. Neither there was any report where a low temperature heat capacity study was performed in these materials. Moreover, no one has yet presented a model to account for the temperature dependence of c_p in these semi-organic materials.

In this work, we report heat capacity measurements for pure and doped single-crystals of LAP. The heat capacity measurements were carried out from room temperature down to 1.8K. It was found an excess in c_p that is higher in the Cu doped sample. At room temperature c_p was found to exceed the value for pure LAP samples in about 21.5%. The melting temperature (T_m) of the samples was measured by differential scanning calorimetry (DSC) and no significant change was produced in them by the doping process. Finally, we were able to make a good fit to the c_p data using a model that includes, besides the lattice contribution (Debye model), an Einstein term and a term due to thermally activated Shottky [11] and Frenkel [12] defects. Schottky and Frenkel defects were indeed found to contribute to the specific heat and to other thermal properties of liquids and solids, and their influence have been studied by both theoretical and experimental approaches.[13–17]

^{*}Electronic address: flam@df.ufpe.br

[†]Present address: Instituto de Fisica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 91501-970, Rio Grande do Sul, Brazil. [‡]Permanent address: Departamento de Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal, Rio Grande do Norte, Brazil.

II. EXPERIMENT

Single-crystals of LAP $(C_6H_{14}N_4O_2H_3PO_4H_2O)$ with excellent optical quality were grown by an isothermal solvent evaporation technique taking precautions to avoid the development of fungi colonies in the solution. This sample preparation technique was reported in details elsewhere.[8] Single-crystals of doped LAP were also grown using the same method by adding to the starting solution an acetate of the doping ion and by varying the acetate/L-arginine molar fraction ratio. Manganese (Mn(CH₃CO₂)₂), nickel (Ni(CH₃CO₂)₂) and copper $(Cu(CH_3CO_2)_2)$ acetates were used to produce LAP crystals doped with Mn (0.025%), Ni (0.075%) and Cu (0.25%). The Fe-doped sample (0.005%) was obtained by mixing iron chloride (FeCl₃) to the L-arginine solution. The concentrations are given in percent relative to the total molar number of the solute in the growth solution.

Heat-flow versus temperature curves were obtained using a Perkin-Elmer Pyres 6-DSC from room temperature up to 433K, at a 10K/min rate in both heatingup and cooling-down modes. The amount of material used to perform each measurement was in the 6 - 11mgrange. Fig. 1 shows the heat-flow data recorded in the heating-up mode. The melting yielded exothermic peaks at 419.2K for the pure LAP sample, and at 419.4, 419.3, 422.2 and 419.3 K for the samples doped with Mn (0.005%), Fe (0.025%), Ni (0.075%) and Cu (0.25%), respectively. Usually, the maxima in the heat-flow curves are identified as the melting temperatures (T_m) . Assuming that is the case in here, an important information that out comes from these data is the clear indication that the T_m values are not significantly affected by the addition of small quantities of impurities. Thus no significant changes in the structural properties are expected as well. However, it is important to mention that Mazumder et al. found that the samples lose their crystalline water through an irreversible transformation that precedes their melting.[18]. Even so, if one takes the onset of the melting peaks as the melting temperature this conclusion remains unaffected. The inset in fig. 1 is a blow-up of the data near T_m . No feature was observed in the heat-flow curves while the data were recorded in the cooling-down mode.

The heat capacity measurements were carried out in a microcalorimeter of a PPMS - Physical Property Measurement System made by Quantum Design. The PPMS make use of a thermal relaxation technique to determine the heat capacity of the samples.[19] The measurements were done in small and nearly squared pieces of samples with dimensions close to $2 \times 2 \times 1 \text{ }mm^3$ and weighting from 5.9 to 10.1mg. Very small amounts of N-grease were used to attach the samples to the microcalorimeter. Care was exercised to correct the data for the addenda heat capacity. c_p data were obtained for temperatures in the range 1.8 - 300K.



FIG. 1: DSC heat-flow graphs for pure and doped L-Arginine phosphate monohydrate. The inset shows a blow-up of the graphs near the melting point.



FIG. 2: Specific heat versus temperature data for pure and doped samples of L-Arginine phosphate monohydrate. The inset is a blow-up of the high temperature part of the data.



FIG. 3: Specific heat versus temperature data for a pure sample of L-Arginine phosphate monohydrate. The solid line over the data resulted from the fitting of the model while the other ones represent each of the contributions included in the model.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows the specific heat versus temperature data for pure and doped (Mn, Fe, Ni and Cu) samples. The inset in fig. 2 shows the high temperature data, allowing one to see more details of this part of the data. It is clearly seen that the values of c_p for the doped samples are always higher than the ones for the pure LAP sample. The room temperature value of c_p for the Cu-doped sample, for instance, has a value that is 21.5% higher than the one for pure LAP samples. It can also be observed that the values of c_p for the samples doped with Fe, Ni and Mn are very close to each other despite of the large differences in the values of concentration used to prepare those samples. This is due in part to the low solubility of the doping ions in LAP which, in turn, resulted in samples with roughly the same doping concentration. Indeed, measurements of the solubility in these materials showed, for instance, that for LAP samples doped with Cu in the solution concentration range of 1.7 - 17% the actual amount of impurities found in the interstitial positions was about 120 ppm only.[8] This relatively low solubility indicate that an important local deformation is required to accommodate the impurity ion in its position.

The excess in c_p can be accounted for by assuming that interstitial defects can be thermally activated. These defects are particularly important in our samples due to their low melting temperatures $(T_m \approx 420K)$. These kind of defects are expected to be present even in the purest samples. Furthermore, as determined by EPR studies, the doping impurities were also found to occupy interstitial sites.[6, 7, 9] These experimental results would, in principle, support our interpretation in the sense that the extra specific heat may indeed come from thermally activated defects. Moreover, it was found that LAP samples with higher contents of impurities present higher specific heats. However, as discussed below, some care needs to be taken to avoid misinterpretations.

Based in the fact that the melting temperatures are about the same for all samples investigated in the present work, we do not expect significant changes in the Debye temperature (θ_D) as well. Indeed, Lindemann's relation [20] can be used to estimate the ratio between θ_D for a doped sample and the corresponding one for pure LAP. This ratio can be written as follows:

$$\frac{\theta'_D}{\theta_D} = \left(\frac{M}{M'}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{T'_m}{T_m}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
 (1)

In eq. 1 M and V are the average atomic mass and the average atomic volume, respectively. The quantities marked with the prime signal identifies the parameters related to the doped samples while the ones without prime are the parameter for the pure LAP sample. The right hand side of eq. 1 is very close to the unit because of the low level of impurities used in the doping and because the T_m 's are very close to each other. The assumption that the Debye temperature does not change by doping it will be applied in the model used to fit the c_p versus T data discussed below. The overall temperature dependence of the heat capacity can be accounted for by taking into consideration the Debye (phonon) contribution, a correction to the Debye model assumed to be in the form of an Einstein term [21], and a contribution from thermally activated defects (Frenkel and Schottky):

$$c_p(T) = 9rN_Dk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx + 3rN_Ek_B\left(\frac{T_E}{2T}\right)^2 csch^2\left(\frac{T_E}{2T}\right) + N_dk_B\left(\frac{\varepsilon_d}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\varepsilon_d}{k_BT}} \left(1 + \frac{e^{\frac{\varepsilon_d}{2k_BT}}}{2}\right), (2)$$

where k_B is the Boltzmann constant, r (= 37) is the num-

ber of atoms in a single molecule, N_D is the number of

TABLE I: Fitting parameters for 1g of material (multiply by 292.26g to get the parameters for 1 mol of LAP). We used the same values of $\theta_D(=160K)$, $T_E(=376.8K)$ and $\epsilon_d(=157.9meV)$ to fit all the data.

	x(%)	N_D^{a}	$N_E^{\ a}$	$N_d^{\ a}$
LAP	0	31.83	4.95	530
LAP:Fe	0.005	32.50	5.30	590
LAP:Mn	0.025	34.67	5.30	590
LAP:Ni	0.075	34.10	5.60	570
LAP:Cu	0.250	35.40	5.40	700

^a In units of $10^{-4}N_0$, where N_0 is the Avogadro number.

molecules in a sample, N_E is the number of independent harmonic oscillators, N_d is the maximum number of defects one can create, ϵ_d is the energy required to create a single defect, and T_E is the Einstein temperature. The addition of an Einstein contribution to correct the Debye model was found to be particularly important in modeling the specific heat of materials with long atomic chains. In this kind of materials it is found low energy modes that contribute in this way to the total heat capacity. [20, 21] Moreover, θ_D is a parameter that is to be taken as Tdependent. The Einstein term does also helps to correct the model when a fixed value for θ_D is used to fit the data. The last term in eq. 2 is the contribution due to thermally created defects, e.g., atoms removed from the bulk to the surface of the sample (Frenkel defects) and atoms removed from the bulk to interstitial positions inside the sample (Schottky defects).

A couple of approximations were made in order to write down the defect term in the form presented in eq. 2. In there, it was assumed that the number of sites available to thermally create both types of defects it is about the same (N_d) . Moreover, it was assumed that the energies required in both process thus also have their values close to each other. Finally, we assumed the condition $\epsilon_d \gg k_B T$. These approximations seems to be not so bad because at room temperature the Frenkel term is about one order of magnitude higher than the Schottky contribution. Moreover, ϵ_d/k_B is about 7 times higher than the room temperature. Thus, the Frenkel defects is the dominating contribution. Furthermore, we have also used the same values for θ_D (= 160K), T_E (= 376.8K) and ϵ_d (157.9meV) to fit the data. The other parameters resulting from the fitting are listed in Table 1.

In Fig. 3 it is shown the c_p data (open circles) and the fitting curve (solid line over the c_p data) for the pure LAP sample. The other solid lines correspond to each of the contributions (Debye, Einstein and defects contributions) included in eq. 2. Another way to look at the exceeding specific heat is by plotting c_p minus the Debye contribution. These results are shown in fig. 4 for both the experimental data (symbols) and for the calculated specific heat (solid lines). The inset in fig. 4 shows a blow-up of the high temperature part of curves. The value obtained from the fitting for ϵ_d (= 157.9meV)



FIG. 4: Specific heat versus temperature data for a pure sample of L-Arginine phosphate monohydrate. The solid line over the data resulted from the fitting of the model while the other ones represent each of the contributions included in the model.

was found to be comparable to the values measured in other sample materials. The fitting yielded values for the number of defects that can be thermally created, N_d normalized by N_0 , in the range 0.053 - 0.070, for 1g of sample material. These values are smaller but close to those (0.118 - 0.130) obtained for the total number of atoms in the sample $(= rN_D)$. This is also in agreement with what is expected from a simple analysis based on the number of atomic positions available at the sample. A good estimation for the amount of defect in a given temperature can also be made from the results presented above. It is not difficult to show that at room temperature the number of thermally produced defects in the Cu-doped sample is about 30% higher than in pure LAP sample. This seems to be a value too high to be accounted for by the amount of Cu found to be bound to the LAP molecules only.[8] The melting temperature has also no influenced in the increasing the number of defects because the T_m 's did not vary significantly from sample to sample. We notice that a change in ϵ_d of the order of 7.5% is enough to produce a variation in N_d capable to account for the difference between the Cu-doped and the pure LAP sample at room temperature. However, using the new values of ϵ_d in the model one does not fit the data so nicely as shown above. Besides, one would also have to explain why a so small number of impurities would change the value of ϵ_d in every single atomic position inside the sample. Thus, we

believe that the exceeding heat capacity can not be solely attributed to the impurities themselves. Local structural changes at the atomic level seems to have occurred during the sample preparation process increasing the number of defects in the samples. This interpretation is also supported by the data reported by Dhanaraj et al.[10] We verified that their data showed a T-dependence for c_p which follows the one seen in our samples. However, despite of both LAP samples been pure, the values of the specific heat measured by those authors are about 28% smaller than the values measured by us. Atomic force microscopy studies performed on LAP samples prepared from starting solutions having L-arginine molecules in excess showed that these samples are more defective than the ones made from stoichiometric solutions.[22] Besides the presence of interstitial L-argine molecules it was also found that impurities are important in pinning some defects. These interstitial molecules can be responsible for extra degrees of freedom like the ones represented by the Einstein term. So, we believe that these observations does also corroborate with our interpretation since nonstoichiometric solutions can be ready produced by the doping and by the evaporation processes which, in turn, it leads to more defective samples.

- [1] K. Aoki, K. Nagano and Y. Iitaka, Acta Cryst. B27, 11 (1971).
- [2] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy, J. of Quant. Elects. 25, 179 (1989).
- [3] S. Dhanuskodi, P. A. A. Mary, K. Vasantha, Spectrochimica Acta Part A 59, 927 (2003).
- [4] T. Pal and T. Kar, Optical, Matls. Chem. and Phys. 91, 343 (2005).
- [5] X. J. Liu, Z. Y. Wang, X. Q. Wang, G. H. Zhang, Z. H. Zhang, Z. H. Sun and D. Xu, Crys. Growth & Design 8, 2270 (2008).
- [6] P. A. A. Mary, S. Dhanuskodi, Spectrochimica Acta Part A 57, 2345 (2001).
- [7] P. A. A. Mary, S. Dhanuskodi, Spectrochimica Acta Part A 58, 1473 (2002).
- [8] R. C. Santana, J. F. Carvalho, R. S. Amaral, I. Vencato, F. Pelegrini, M. C. Terrile, A. C. Hernandes, R. Calvo, J. of Phys. and Chem. of Solids 63 1857 (2002).
- [9] J. F. Carvalho, A. C. Hernandes, F. D. Nunes, L. B. O. A. de Moraes, L. Misoguti, S. C. Zlio, J. of Crystal Growth 173, 487 (1997).
- [10] G. Dhanaraj, M. R. Srinivasan, H. L. Bath, H. S. Jayanna, and S. V. Subravamanyam, J. Appl. Phys. 72, 3464

(1992).

- [11] W. Schottky, Z. Physik. Chemie Abt. B 29, 335 (1935).
- [12] J. Frenkel, Phys. Rev. 54, 647 (1938).
- [13] H. Kanzaki, Phys. Rev. 81, 884 (1951).
- 14] F. W. de Wette, Phys. Rev. 129, 1160 (1963).
- [15] J. Oberschmidt, Phys. Rev. B 23, 5038 (1981).
- [16] S. Takeda, H. Okazaki and S. Tamaki, Phys. Rev. B 31, 7452 (1985).
- [17] I. Kosaki, A. P. Litvinchunk, J. J. Tarasov and M. Ya Valakh, J. Phys. Condens. Matter 1, 929 (1989).
- [18] A. Mazumder, T. Kar and S. P. S. Gupta, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 5717 (1995).
- [19] See for instance: F. L. A. Machado and W. G. Clark, Rev. Sci. Instrum. 59, 1176 (1988).
- [20] E. S. R. Gopal, Specific heats at low temperatures, Plenum Press New York (1966).
- [21] G. L. F. Fraga, D. E. Brandão, J. G. Sereni, J. Mag. Mag. Matls. 102, 199 (1991).
- [22] Y. L. Geng, D. Xu, D. L. Sun, W. Du, H. Y. Liu, G. H. Zhang and X. Q. Wang, Matls. Chem. Phys. 90, 53 (2005).

IV. CONCLUSIONS

In summary, we reported specific heat data below room temperature for L-arginine phosphate monohydrate. It was observed an excess in the specific heat for both pure and doped samples. Three contributions to the specific heat were used to explain its temperature dependence: a Debye and an Einstein contributions associated to the lattice, and an extra term due to thermally activated defects. The number of interstitial defects was found to increase with the addition of impurities enhancing the specific heat. The model used to fit the data yielded parameters whose values are in agreement with what is expected from thermal analysis near and at the melting point. Besides, the proposed model can be used to estimate the temperature dependence of the heat capacity of pure and doped L-arginine phosphate monohydrate for a broad range of temperatures.

ACKNOWLEDGMENT

We thanks C. G. dos Santos for the DSC data. This work was partially supported by CNPq, CAPES, FACEPE and FINEP.
Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo