



Universidade Estadual de Maringá

Nelson Guilherme Castelli Astrath

**Um novo modelo fenomenológico para o calor específico
de materiais não-cristalinos em baixa temperatura.**

Orientador

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do
título de Mestre em Física

Maringá – Novembro de 2003



Universidade Estadual de Maringá

Nelson Guilherme Castelli Astrath

**Um novo modelo fenomenológico para o calor específico
de materiais não-cristalinos em baixa temperatura.**

Orientador

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do
título de Mestre em Física

Agradecimentos

Esta dissertação de Mestrado é fruto de um verdadeiro trabalho em equipe, com a preciosa participação de muitas pessoas. Em especial agradeço

- ao Professor Mauro Luciano Baesso, pela orientação, credibilidade, incentivo e amizade.
- ao Professor Luiz Roberto Evangelista, pela valiosa contribuição à este trabalho, pelo tempo e empenho investidos.
- ao Professor Antonio Medina Neto, pelo companheirismo, amizade e pelas importantes discussões.
- aos Professores: Antônio C. Bento, Paulo Pedreira, César C. Colucci, João Mura e José Roberto Dias Pereira, pela amizade e ajuda.
- ao Professor Flávio Gandra do IFGW-Unicamp, pela realização das medidas do calor específico.
- aos amigos: Alysson, Franciana, Ademar, Jurandir, Élder e Daniela, pelo incentivo e paciência.
- aos funcionários do DFI-UEM e em especial a Akiko.
- à Capes, pelo apoio financeiro.

Sumário

RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
1 INTRODUÇÃO	8
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	11
2.1 SÓLIDOS	11
2.1.1 <i>Vidros e Sólidos Amorfos</i>	12
2.2 FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA.....	15
2.3 CALOR ESPECÍFICO DE CRISTAIS	18
2.3.1 <i>Vibrações em Cristais</i>	20
2.3.2 <i>Modelo de Einstein para o Calor Específico de Cristais</i>	26
2.3.3 <i>Modelo de Debye para Calor Específico de Cristais</i>	28
3 EXPERIMENTAL	35
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
3.2 MEDIDAS DO CALOR ESPECÍFICO	37
4 DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DO MODELO	39
4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O MODELO PROPOSTO.....	40
5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	48
6 APÊNDICE	50
6.1 GÁS IDEAL DE BÓSONS E HÉLIO SUPERFLUIDO	50
6.2 MODELO DE TUNELAMENTO (TLS) E MODELO DE POTENCIAL SUAVE (SPM)	57
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

Resumo

Neste trabalho o comportamento universal do calor específico de sólidos não-cristalinos na região de baixa temperatura é explicado em analogia com o que é feito na física do Hélio superfluido. O espectro de excitações do sistema em baixa temperatura é assumido como sendo formado por dois gases ideais de quase-partículas. Um desses é o gás de fônons, levando a contribuição de Debye, e o outro é um gás ideal de “novas” quase-partículas bosônicas. Os dados experimentais analisados sustentam a proposta de que a variação do calor específico em função da temperatura tem a forma universal $c = a_1 T^{3/2} + a_2 T^3$, em que, o primeiro termo é a contribuição de Debye e o segundo é associado às “novas” quase-partículas bosônicas. O bom ajuste, a partir desta equação, com os dados experimentais para vários vidros e polímeros, obtidos da literatura, indicam que este novo modelo fenomenológico pode ser empregado com vantagens em relação aos modelos existentes na literatura para descrever o calor específico de materiais não-cristalinos na região de temperaturas muito baixas.

Abstract

In this work the universal low-temperature behavior of the specific heat of non-crystalline solids is explained in analogy to what is done in the physics of superfluid helium. The low-temperature excitation spectra of the system is assumed as being formed by two ideal gases of quasiparticles. One of them is a phonon gas, leading to the Debye contribution, and the other one is an ideal gas of another bosonic quasiparticles. Experimental data are analyzed to support the proposal that the temperature dependence of the specific heat has the universal form $c = a_1 T^{3/2} + a_2 T^3$, where the first term is the Debye contribution and the other term comes from the "new" bosonic quasiparticles. In fact, this equation leads to a good fit over the experimental data of some glasses materials and polymers, indicating that this phenomenological model can be used with advantages regarding to other models to describe the low temperature behavior of specific heat of non-crystalline solids.

1 Introdução

Um dos fenômenos intrigantes, observados experimentalmente, que geram grande interesse na física do estado sólido, sem dúvida, é a diferença notada entre o comportamento das propriedades térmicas dos materiais não-cristalinos e cristalinos na região de baixas temperaturas. A Figura 1.1 mostra a diferença marcante entre os valores do calor específico para o vidro sílica e o quartzo (sílica cristalina) na região de temperatura abaixo de 10K.

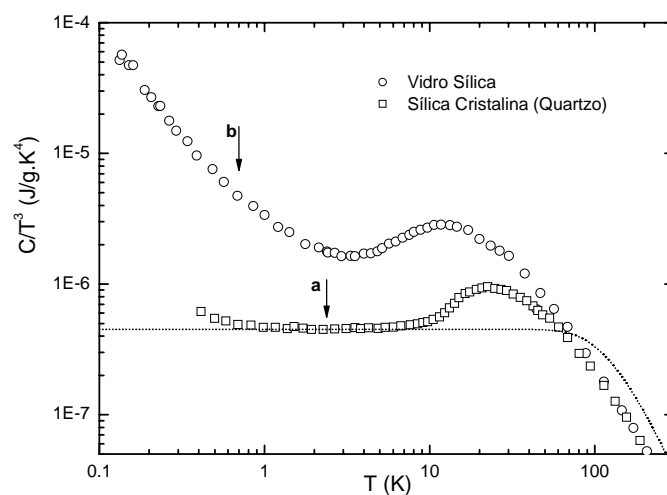


Figura 1.1 – Calor específico do vidro sílica e quartzo como função da temperatura T (Zeller e Pohl [1]), mostrado como c/T^3 vs temperatura.

Este comportamento do calor específico da sílica vítrea é, na verdade, observado em todos os materiais não-cristalinos independentemente do tipo de ligações químicas e arranjos estruturais, sendo freqüentemente referido como comportamento universal [2].

Em temperaturas abaixo de 2K, e com mais evidência em $T < 1\text{K}$, o calor específico dos sólidos amorfos varia de forma aproximadamente linear com a temperatura. Na realidade varia com a forma $c \propto T^\mu$ (T é a temperatura e $1.2 < \mu < 1.5$) [2],[3], conforme ilustra a curva *b*. Este comportamento é significativamente diferente da dependência cúbica com a temperatura observada

nos sólidos cristalinos, mostrado na curva *a*, que, é bem entendida em termos da teoria de Debye. Em temperaturas $T > 1K$ também é observado um excesso na dependência $c_{Debye} \propto T^3$ com um máximo em torno de 10K, como o que é mostrado na Figura 1.1. Este é freqüentemente relacionado com um excesso na densidade de estados $g(\omega)$ relativamente ao comportamento cristalino (Debye). Este excesso leva a um máximo em $g(\omega)/\omega^2$, o que, é denominado de “Pico de Bóson” e que tem sido muito investigado por meio de Espectroscopia Ramam e de Espalhamento inelástico de Nêutrons [4],[5].

O comportamento do calor específico em temperaturas $T < 1K$ tem sido explicado pelo “modelo de tunelamento” [6],[7], especialmente proposto para descrever o comportamento do calor específico de sólidos não-cristalinos na região de baixa temperatura. No modelo, propõe-se que átomos ou grupos de átomos podem tunelar entre níveis de energia similares (Two Level System – TLS). Em temperaturas em torno da região do pico de Bóson, o comportamento do calor específico tem sido explicado em termos do “modelo de potencial suave” (Soft Potential Model – SPM), o qual pode ser entendido como uma extensão do TLS. No contexto do TLS, o calor específico varia linearmente com a temperatura ($c_{TLS} \propto T$), podendo ainda, em temperatura muito baixa, variar de forma logarítmica com o tempo utilizado para a realização da medida experimental [8],[9]. Entretanto, essa dependência é difícil de ser provada. Além disso, a interpretação microscópica das entidades responsáveis pelo suposto tunelamento dos átomos não é clara. Desta forma, há a necessidade de uma descrição microscópica satisfatória deste fenômeno, em termos de um modelo teórico simples.

Em estudos prévios foi demonstrado que para materiais não-cristalinos, a presença de impurezas pode deslocar a região de temperatura em que o excesso pode ocorrer [1]. Considerando este fato, o objetivo inicial deste projeto de trabalho era investigar a possível ocorrência da anomalia do calor específico descrita acima quando íons terras raras são introduzidos na estrutura do vidro aluminossilicato de cálcio. Este vidro é transparente na região do infravermelho e tem grande potencial para ser utilizado no desenvolvimento de novos lasers. Esperávamos que com as informações obtidas neste estudo planejado seria possível uma melhor compreensão da estrutura do vidro e sua relação com as propriedades físicas deste material, que são decisivas para as aplicações tecnológicas pretendidas.

No entanto, no início dos estudos, vislumbramos a possibilidade do desenvolvimento de um modelo teórico quantitativo mais realista para explicar o comportamento do calor específico de materiais não-cristalinos em baixa temperatura. Assim, neste trabalho, estamos propondo um modelo teórico simples que consideramos ser universal para descrever o comportamento do calor específico em função da temperatura para os sólidos não-cristalinos, especialmente para a região de temperatura abaixo de 5K. Nossa hipótese é que, neste intervalo de temperatura, o calor específico depende de dois mecanismos: o primeiro corresponde à variação do calor específico com a temperatura referente a um gás ideal de Bósons, enquanto o segundo corresponde à contribuição de Debye, proveniente de um gás de fônons. Sugerindo então que o espectro de excitações elementares, em baixa temperatura, é composto de dois gases de quase-partículas: o gás de fônons e o gás ideal de (novas) quase-partículas, ambos obedecendo à estatística de Bose-Einstein. Nesta proposta de modelo fizemos uma analogia com o que ocorre com o Hélio superfluido (^4He), no qual, o espectro de excitações elementares é composto por um gás de fônons e um gás de rótons. Entretanto, no caso do Hélio superfluido, os dois tipos de quase-partículas obedecem a tipos de estatísticas diferentes (o gás de rótons é descrito no contexto da estatística de Maxwell-Boltzmann), enquanto nesse modelo ambas são de natureza bosônica.

A apresentação do modelo proposto será realizada na seção 4.1, após uma revisão termodinâmica, juntamente com os modelos que descrevem o comportamento do calor específico dos materiais cristalinos em função da temperatura (Teoria de Einstein e Debye). Também serão apresentadas as medidas do calor específico do aluminossilicato vítreo e cristalino, embora apenas uma parte da região de temperatura de interesse tenha sido analisada ($2K < T < 150K$). No Apêndice, serão discutidos o gás de Bose-Einstein, fazendo analogia com o Hélio superfluido, o modelo de tunelamento (TLS) e o modelo de potencial suave (SPM), que, conforme mencionado anteriormente, são os principais modelos teóricos utilizados para descrever o comportamento a referida anomalia do calor específico de materiais não-cristalinos na região de baixa temperatura.

2 Considerações Gerais

Com o objetivo de analisar o comportamento do calor específico de materiais não-cristalinos em baixas temperaturas, algumas características termodinâmicas destes serão revisadas, dentre elas, suas propriedades fundamentais. Serão abordados ainda, os modelos que descrevem o comportamento do calor específico em sólidos cristalinos (Modelo de Einstein e Modelo Debye).

2.1 Sólidos

A forma com que os átomos ou moléculas se distribuem espacialmente em um material é fundamental para determinar suas propriedades macroscópicas. A estrutura das moléculas se caracteriza pelas ligações químicas entre os átomos, que as mantém unidos.

É importante o conhecimento estrutural para se ter uma compreensão clara dos materiais ditos não-cristalinos, em que se destacam os sólidos amorfos e/ou vidros, sem que seja necessário recorrer a teorias muito complexas.

Os materiais em seu estado sólido podem ser classificados como cristalinos, semicristalinos ou amorfos. Os materiais cristalinos são caracterizados pela existência de arranjos ordenados e periódicos entre os átomos constituintes do material, formando assim, estruturas tridimensionais periódicas. Os sólidos cristalinos, em geral, não são isotrópicos, ou seja, suas propriedades dependem fortemente da direção e variam sensivelmente ao longo das diferentes orientações possíveis. Esta peculiaridade de comportamento traduz, na escala macroscópica, a organização espacial das partículas do sólido que, ao contrário dos gases, e diferentemente dos líquidos, distribuem-se regular e repetidamente no espaço, constituindo uma rede cristalina. Dentre estes materiais destacam-se os metais e suas ligas. Os sólidos amorfos, por sua vez, são assim classificados pela inexistência de um ordenamento atômico periódico. Como exemplo podemos citar os vidros e alguns plásticos, como o poliestireno. Por fim, os materiais semicristalinos,

como a denominação sugere, possuem uma fração de sua estrutura cristalina, ou regiões cristalizadas, e outra fração amorfa, sem periodicidade estrutural.

2.1.1 Vidros e Sólidos Amorfos

Sólidos amorfos não possuem um intervalo longo de organização da sua rede ou periodicidade estrutural [10]-[14]. Este último termo se ajusta melhor a sólidos cristalinos. Na Figura 2.1 podemos ver um esquema bidimensional para os dois tipos de rede: (a) Cristalina e (b) Amorfa, elaborado por Zachariasen [15] que, em seu trabalho, propôs que um material na forma amorfa não deveria ter energia interna maior do que quando em sua forma cristalina, sugerindo ainda que ambas as formas deveriam ter ligações semelhantes, mas estruturas bem distintas.

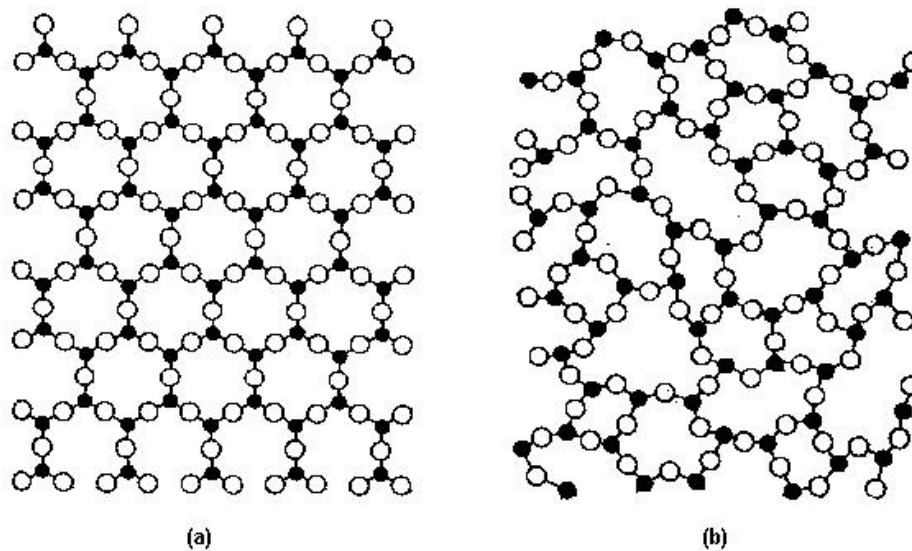


Figura 2.1 - Esquema mostrando uma rede hipotética: (a) Cristalina, que apresenta periodicidade estrutural e (b) Amorfa, que não apresenta periodicidade estrutural [15].

Um vidro não apresenta ordem de longo alcance, ou seja, a regularidade no arranjo dos componentes moleculares em sua rede não é maior que algumas vezes o tamanho destes grupos. Assim, o vidro é dito um sólido amorfo [16].

Um sólido é um material rígido, ou seja, não flui quando sujeito a forças moderadas. A classe dos sólidos amorfos inclui todos os materiais que são

estruturalmente semelhantes a um líquido, em que, mediante a aplicação de forças moderadas não podem fluir.

Então, o que dizer sobre o vidro? É um sólido ou um líquido? Um líquido tem viscosidade, que pode ser entendida como a resistência para fluir do material, além de ser isotrópico e homogêneo. Quando um material em seu estado líquido é resfriado rapidamente, fato este que evita a cristalização, sua viscosidade aumenta de tal forma que torna-se um sólido. Como esse sólido apresenta características do estado líquido da matéria, ou seja, uma desordem estrutural, pode-se dizer que este é um sólido amorfo ou um vidro.

Nos sólidos amorfos a densidade é uniforme e constante. Na realidade, estes sólidos não se encontram num estado de equilíbrio termodinâmico, mas estão em equilíbrio metaestável e tendem lentamente a atingir uma estrutura cristalina. São sistemas em que o tempo de relaxação é muito grande e podem ser considerados em equilíbrio durante intervalos de tempo longos [17].

A definição mais usada para caracterizar um vidro é dada pelo *National Research Council Ad Hoc Committee on Infrared Transmitting Materials* [18]. Esta definição sugere que o vidro é um material amorfo que exibe uma transição vítrea [10]-[12]. Essa transição é caracterizada ou por uma mudança nas quantidades termodinâmicas extensivas como, por exemplo, volume e entropia, ou por uma descontinuidade em quantidades derivadas, como calor específico ou expansão térmica numa determinada região de temperatura. Algumas vezes o vidro é dito “super-resfriado” pois não há nenhuma transição de primeira ordem evidente. Na realidade há uma transição de fase de segunda ordem entre o estado líquido super-resfriado e o vidro, que não é tão evidente como a observada da fase líquida para a fase cristalina. A temperatura em que ocorre a transição da fase líquida para vítrea é chamada de temperatura de vitrificação (T_g).

A temperatura em que a transição vítrea acontece pode variar de acordo com quão lentamente o material esfria. Se esfriar muito lentamente, cristalizará, caso contrário tornar-se-á um vidro. A Figura 2.2 mostra um diagrama de fases para um material mostrando a variação da densidade com a temperatura [16].

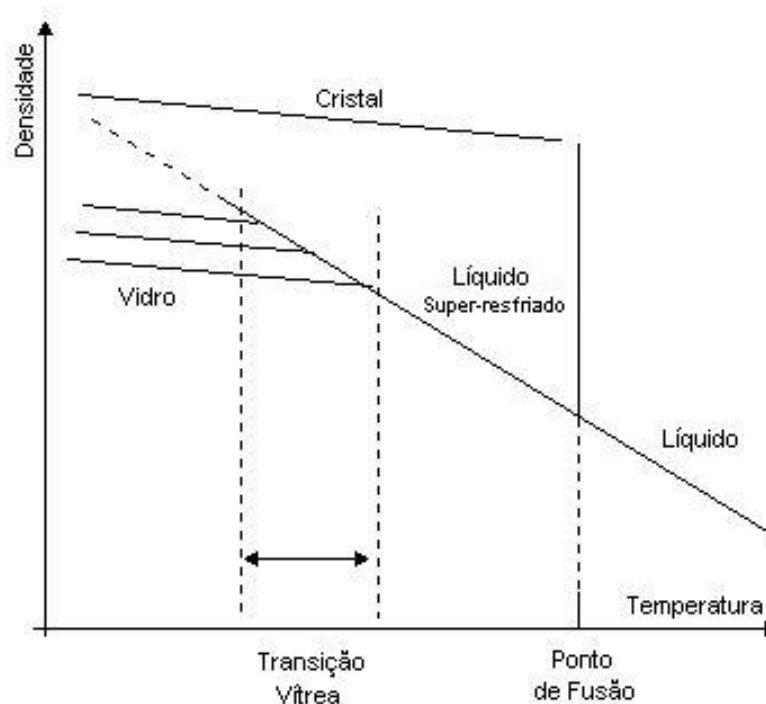


Figura 2.2 - Diagrama de fases, mostrando a variação da densidade com a temperatura.

A transição líquido-cristalina é termodinâmica, ou seja, um cristal é energeticamente mais favorável que um líquido abaixo do ponto de fusão. A transição vítrea é puramente cinética, ou seja, o estado vítreo não tem energia cinética suficiente para romper as barreiras de energias potenciais impostas. Assim, as moléculas do vidro apresentam um arranjo fixo, mas estruturalmente desordenado.

Desse modo, a definição imposta acima tem a vantagem de restringir o termo “vidro” a materiais que são capazes de existir, sob certas circunstâncias, num estado de equilíbrio interno (acima da temperatura de vitrificação, ou intervalo de transição vítrea). Esta restrição dá ao vidro uma caracterização muito importante, não observada em muitos sólidos amorfos obtidos através de deposição a vapor. A definição não restringe o termo “vidro” a materiais formados por um resfriamento contínuo a partir do estado líquido da matéria (“melt-cooling”), porque podemos incluir os vidros formados por deposição química, dentre outros [19].

Podemos dizer que todos os vidros são caracterizados como sólidos amorfos, mas nem todo sólido amorfo pode ser considerado como vidro.

2.2 Fundamentos da Termodinâmica

Consideremos inicialmente um sistema macroscópico para o qual o estado termodinâmico seja determinado por sua temperatura T e um ou mais parâmetros macroscópicos como pressão, volume, campo magnético, etc, denominados genericamente por y . Supondo um sistema a uma temperatura T e, adicionando uma quantidade de calor dQ , de maneira quase estática, mantendo a quantidade y constante, será observado um acréscimo em sua temperatura. Assim, a razão entre a quantidade de calor fornecida ao sistema e a conseqüente variação da temperatura, será definida como a capacidade térmica deste sistema denominada C_y . Podemos representar a capacidade térmica como:

$$C_y = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y \quad (2.1)$$

O termo y explicita o parâmetro constante durante o processo de adição de calor. A quantidade C_y depende da natureza do sistema e do macroestado em consideração (y), ou seja, em geral:

$$C_y = C_y(T, y) \quad (2.2)$$

A quantidade de calor dQ que deve ser adicionada a um sistema para se obter uma mudança na temperatura dT , será proporcional à quantidade de matéria contida nele [20]. Contudo, é conveniente definirmos o termo “calor específico” (c_y), que dependerá apenas da natureza da substância em questão. Então, o calor específico pode ser definido como a razão entre a capacidade térmica C_y e a quantidade de matéria contida no material, como por exemplo, a massa m (medida em gramas). O calor específico fica definido como

$$c_y = \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y. \quad (2.3)$$

A primeira lei da termodinâmica, na qual a energia interna E é conservada, diz que uma quantidade de calor cedida, ou retirada, de um sistema (dQ) é proporcional ao trabalho dW realizado por ele, adicionado à variação da energia interna do sistema (dE), representado por

$$dQ = dE + dW. \quad (2.4)$$

Considerando uma substância, como por exemplo, um líquido ou um gás, cujo macroestado seja definido por sua temperatura T e por seu volume V (o parâmetro y agora é o volume). Neste caso a variação do trabalho é nula, pois o volume é constante. Assim, todo o calor fornecido ao sistema é destinado à variação de sua energia interna. Portanto, o calor específico torna-se:

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (2.5)$$

Entretanto, se durante o processo de adição de calor ao sistema a pressão P for mantida constante, parte da energia cedida ao material realizará trabalho e parte dela será destinada ao acréscimo na energia interna. Se este processo for comparado ao anterior, onde o volume foi mantido constante, nota-se que uma porção menor de energia destina-se à variação da energia interna do sistema. Deste modo a temperatura também varia menos. Então:

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{m} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]. \quad (2.6)$$

Considerando os dois processos, a volume constante e à pressão constante, e adicionando a mesma quantidade de calor, pode-se verificar que sob pressão

constante, a variação na temperatura é menor. Assim o calor específico à pressão constante é sempre maior que o calor específico a volume constante.

O calor específico pode ser analisado microscopicamente, supondo inicialmente, um sistema de uma única partícula que pode ocupar dois estados apenas, um estado fundamental, por simplicidade com energia nula, e um estado excitado, com energia ε .

Se este sistema estiver, inicialmente, em seu estado fundamental e for adicionada uma energia diferente de ε , a partícula não absorverá esta energia; conseqüentemente, não ocorrerá um aumento na temperatura do sistema. Portanto, a capacidade térmica, que é proporcional à razão entre a variação da energia absorvida e à variação da temperatura, será nula. Entretanto, se for fornecido ao sistema uma energia ε , a partícula absorverá essa energia e passará do estado fundamental para o estado excitado, podendo perder essa energia em forma de calor, desde que a mesma não seja perdida por meio da emissão de radiação eletromagnética e o processo seja quase-estático. Assim, será observado um acréscimo na temperatura do sistema. Em virtude disto, através da equação (2.1), pode-se calcular a capacidade térmica e o calor específico do sistema da seguinte forma

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (2.7)$$

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \quad (2.8)$$

supondo que o processo seja quase-estático ($dW = PdV = 0$).

2.3 Calor Específico de Sólidos Cristalinos

Nesta seção será discutida a aplicação da mecânica estatística para o cálculo das propriedades termodinâmicas de cristais. Diferentemente de gases ideais, os sistemas em sua fase sólida e líquida são mais complexos, pois, as interações entre os átomos da rede são levadas em conta. Nos sólidos cristalinos, cada partícula da rede vibra em torno de uma posição média. A energia do sólido deriva não só da energia cinética destas vibrações, mas também da energia potencial associada à configuração geométrica, denominada de energia da rede [21]. Ao se resfriar um sólido cristalino, suas partículas tendem a ocupar os níveis de vibração mais baixos – no zero absoluto cada qual teria a energia de ponto zero, e a energia cinética teria o valor mais baixo possível. Nestas circunstâncias, só haveria, no espaço de fase, uma configuração microscópica para o sólido cristalino e a entropia seria nula. Esta afirmação se conhece como terceira lei da termodinâmica.

Inicialmente, a discussão das propriedades de equilíbrio de um dado sistema requer o cálculo de sua função de partição. Embora este problema seja bem estudado, ele pode tornar-se muito complexo em função da natureza das interações entre as partículas dos sistemas a serem considerados.

Uma situação importante e freqüente ocorre quando lidamos com sistemas em temperaturas suficientemente baixas. Neste caso, a probabilidade de que o sistema esteja em qualquer um dos estados só é suficiente se este estado for de baixa energia. Deste modo, não há necessidade de levar em conta todos os estados quânticos possíveis do sistema. Uma investigação dos poucos estados quânticos com energias não muito maiores que a energia do estado fundamental deste sistema seria suficiente para a abordagem do mesmo. Portanto, a abordagem fica facilitada e o procedimento para tal consiste na tentativa de simplificar o problema dinâmico, introduzindo novas variáveis em termos das quais o sistema, no estado fundamental, possa ser descrito de maneira mais simples. Estes estados excitados representam os possíveis modos de movimento (modos coletivos) do sistema como um todo, ao invés das partículas individuais. A escolha dessas novas variáveis é feita de forma que o Hamiltoniano do sistema, quando expresso em termos dessas, apresenta-se na forma do Hamiltoniano de um sistema de partículas fracamente interagentes. Estas são geralmente chamadas de “quase-partículas” do sistema. Se o problema dinâmico para reduzir a forma do Hamiltoniano for resolvido, então todo

o problema torna-se equivalente ao do gás ideal de quase-partículas, sendo estatisticamente simples.

Ilustrando esse método de análise, em termos dos modos coletivos, podemos considerar, por exemplo, um sólido, ou seja, um sistema onde a interação entre as partículas seja suficientemente forte para que ele se torne arranjado em uma rede cristalina estruturalmente definida. Se a temperatura do sistema não for muito alta, as amplitudes das vibrações de cada átomo serão relativamente pequenas. Os modos coletivos do movimento envolvendo alguns átomos são as possíveis ondas de som que podem propagar-se ao longo do cristal. Quando essas ondas de som são quantizadas, exibem um comportamento corpuscular, atuando como quase-partículas fracamente interagentes denominadas “fônons”. Este comportamento é análogo ao das ondas de luz, que exibem um comportamento corpuscular quando quantizadas, sendo denominadas “fótons”. Este comportamento ainda é similar ao encontrado no tratamento do Hélio superfluido. Neste caso, abaixo da temperatura de transição para a fase líquida, ele pode ser descrito em termos de quase-partículas, que quando quantizadas são denominadas de “rótons” [22]-[24](veja apêndice, seção 6.1).

Outra situação relativamente simples de se tratar é o limite oposto, onde a temperatura T do sistema é suficientemente alta para que $k_B T$ seja grande quando comparado com a energia média das interações entre uma e outra partícula do sistema. Desde que as interações entre as partículas de um sistema sejam relativamente pequenas, este problema pode ser resolvido através de métodos aproximativos, com uma expansão em séries de potência apropriada, dando assim os termos de correção sobre as propriedades do sistema, considerando este na ausência de interações entre as partículas.

Em princípio, a termodinâmica de um sistema pode ser completamente desenvolvida se a função de partição (Ω) que o descreve for conhecida exatamente. Quando os movimentos de todas as partículas são levados em conta, o cálculo da função de partição fica complicado. Apenas os sistemas triviais, onde há uma simplicidade matemática, podem ser resolvidos exatamente.

Discutiremos agora alguns sistemas constituídos de partículas interagentes que podem ser descritos por métodos simples.

2.3.1 Vibrações em Cristais

Consideremos inicialmente um cristal representado por um sistema constituído de massas e molas regularmente espaçadas como indicado na Figura 2.3. As molas representam a força interatômica resultante a que cada átomo é submetido dentro da rede.

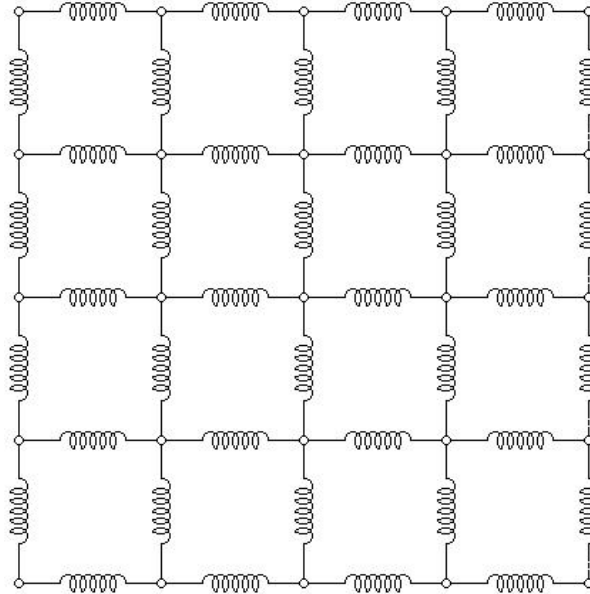


Figura 2.3 – Esquema bidimensional de um sistema massa mola de uma rede cristalina.

Seja este sólido constituído de N átomos. O vetor posição do i -ésimo átomo de massa m_i é \mathbf{r}_i com as correspondentes coordenadas cartesianas x_{i1}, x_{i2}, x_{i3} , sendo, a posição de equilíbrio de cada átomo dada por $r_i^{(0)}$. Como cada átomo pode vibrar descrevendo pequenas amplitudes em torno dessa posição, introduzimos a variável

$$\xi_{i\alpha} = x_{i\alpha} - x_{i\alpha}^{(0)}, \text{ em que } \alpha = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (2.9)$$

Deste modo, podemos escrever a energia cinética de vibração do sólido como:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{x}_{i\alpha}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 \quad (2.10)$$

em que, $\dot{x}_{i\alpha} = \dot{\xi}_{i\alpha}$ é a componente α da velocidade do i -ésimo átomo.

A energia potencial $V = V(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{N3})$ não é conhecida. Podemos desenvolver este potencial em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio dos átomos, fazendo $x_{i\alpha} = x_{i\alpha}^{(0)}$ para todo i e α . Assim, teremos:

$$V = V_0 + \sum_{i\alpha} \left[\frac{\partial V}{\partial x_{i\alpha}} \right]_0 \xi_{i\alpha} + \sum_{i\alpha j\gamma} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} + \dots \quad (2.11)$$

Aqui, a soma sobre i e j vai de 1 até N , e a soma sobre α e γ de 1 até 3. Deste modo, estas derivadas são todas constantes. O termo V_0 é a energia potencial na configuração de equilíbrio dos átomos. Uma vez que, V é mínimo na configuração de equilíbrio, $\left[\frac{\partial V}{\partial x_{i\alpha}} \right]_0 = 0$, ou seja, a somatória de forças que atua sobre cada átomo deve ser nula. Introduzindo uma abreviação (que na verdade representa os elementos de um tensor elástico)

$$k_{i\alpha j\gamma} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \quad (2.12)$$

a equação (2.11) torna-se, desprezando termos de ordem superior a quadrática em ξ ,

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha j\gamma} k_{i\alpha j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} \quad (2.13)$$

Conseqüentemente, o Hamiltoniano, ou energia, associado com o movimento de vibração dos átomos no sólido assume a forma:

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha j\gamma} k_{i\alpha j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} \quad (2.14)$$

O termo de energia potencial que aparece em (2.14) é muito complicado, pois envolve todos os possíveis produtos de diferentes coordenadas. Este fato implica que os átomos estão interagindo entre si, descrevendo um sistema acoplado, não se comportando como partículas independentes.

Este problema pode ser imediatamente reduzido a uma forma mais simples se for introduzida uma mudança de variáveis, com o intuito de eliminar o termo de produto cruzado na energia potencial (2.13), sem que seja modificada a forma simples da energia cinética (2.10). Introduzindo uma transformação linear podemos obter $3N$ coordenadas generalizadas q_r

$$\xi_{i\alpha} = \sum_{r=1}^{3N} B_{i\alpha,r} q_r \quad (2.15)$$

tal que, a escolha apropriada de $B_{i\alpha,r}$ transforma H (2.14) em uma forma mais simples

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2). \quad (2.16)$$

Aqui os coeficientes $\omega_r^2 = k_{i\alpha j\gamma} / m$ são constantes positivas e não há nenhum termo cruzado envolvendo duas diferentes variáveis. As novas coordenadas q_r são chamadas de “coordenadas normais” do sistema. O Hamiltoniano (2.16) torna-se simplesmente uma soma de $3N$ termos independentes, cada um referindo-se a uma única variável. Assim, a equação (2.16) fica escrita com a mesma forma que $3N$ osciladores harmônicos unidimensionais independentes. O oscilador de coordenada q_r tem frequência angular ω_r (frequência dos modos normais de vibração). Deste modo, uma mudança de variáveis, como em (2.15), torna um problema complicado

de $3N$ interações atômicas em um problema equivalente de $3N$ osciladores harmônicos não interagentes.

Na mecânica quântica, o problema do oscilador harmônico unidimensional (2.16) é exatamente solúvel. Os possíveis estados quânticos são rotulados pelo número quântico n_r (2.17), podendo assumir valores

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.18)$$

gerando, assim, as correspondentes energias

$$\varepsilon_r = \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \quad (2.19)$$

onde, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Desta maneira, a energia total do sistema é a soma das energias de todos os osciladores unidimensionais, ou seja,

$$E_{\{n_r\}} = V_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r. \quad (2.20)$$

Portanto, torna-se fácil calcular não apenas a função de partição associada a cada vibração, mas também a função de partição do cristal. De fato, teremos

$$\square = \sum_{\{n_r\}} e^{-\beta E_{\{n_r\}}} = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta(A_0 + n_1 \hbar \omega_1 + n_2 \hbar \omega_2 + \dots)}, \quad (2.21)$$

em que o termo $A_0 = V_0 + \sum_r \hbar \omega_r$ é uma constante independente do número quântico

n , e $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Deste modo, podemos

reescrever (2.21) na forma

$$\square = e^{-\beta A_0} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_1 n_1} \right) \dots \left(\sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{3N} n_{3N}} \right) \quad (2.22)$$

ou ainda

$$\square = e^{-\beta A_0} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \right) \dots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{3N}}} \right). \quad (2.23)$$

A equação (2.23) representa o produto de $3N$ funções de partição de osciladores harmônicos unidimensionais. Deste modo podemos modificar (2.23) para a forma

$$\ln \square = -\beta A_0 - \sum_{r=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_r}). \quad (2.24)$$

Os modos normais de frequência possíveis ω_r são próximos uns dos outros. Portanto, é conveniente definir a quantidade $g(\omega)d\omega$, que representa o número de modos normais com frequência angular entre ω e $\omega+d\omega$. Deste modo, a equação (2.24) torna-se

$$\ln \square = -\beta A_0 - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) g(\omega) d\omega. \quad (2.25)$$

Finalmente, a energia média do sólido pode ser calculada como segue.

$$E = -\frac{\partial \ln(\square)}{\partial \beta} = A_0 + \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} g(\omega) d\omega, \quad (2.26)$$

A capacidade térmica a volume constante, definida em (2.7), fica escrita como

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V \quad (2.27)$$

OU

$$C_V = k_B \int_0^\infty \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} (\beta \hbar \omega)^2 g(\omega) d\omega. \quad (2.28)$$

Deste modo, o problema se restringe a encontrar os modos normais de frequência do sólido, para calcular a quantidade $g(\omega)$.

Independentemente da forma exata da quantidade $g(\omega)$, os limites em altas temperaturas podem ser analisados. Neste caso, o termo $\beta \hbar \omega = \hbar \omega / k_B T \ll 1$, pois $T \rightarrow \infty$. Assim, a integral (2.28) pode ser modificada pela expansão

$$e^{\beta \hbar \omega} = 1 + \beta \hbar \omega + \dots \quad (2.29)$$

Desta forma, a integral (2.28) torna-se simplesmente

$$C_V = k_B \int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3Nk_B \quad (2.30)$$

pois o número total de modos normais de vibração é dado por

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3N. \quad (2.31)$$

A relação (2.30) é simplesmente a lei de Dulong e Petit que pode ser obtida também aplicando o teorema da equipartição de energia no limite clássico de altas temperaturas.

A utilização do calor específico, e, conseqüentemente da capacidade térmica, para a caracterização de materiais requer o conhecimento destes em função da

temperatura. Deste modo, na próxima seção, apresentaremos modelos que os descrevam em todo os intervalos de temperatura.

2.3.2 Modelo de Einstein para o Calor Específico de Cristais

Einstein foi o primeiro a propor uma descrição teórica para o calor específico de sólidos em baixas temperaturas. Para tal, ele aplicou a idéia da teoria da radiação de corpo negro de Planck, derivando-a a partir das vibrações dos átomos nos cristais. Einstein admitiu que cada átomo em um cristal pudesse vibrar em torno de uma posição de equilíbrio como um oscilador harmônico simples. Deste modo, todo o cristal poderia ser considerado como um grupo de $3N$ osciladores harmônicos desacoplados, tendo cada um destes osciladores a mesma freqüência ω . Classicamente, tal consideração leva à lei de Dulong e Petit, mas a grande contribuição de Einstein foi propor que a energia, associada a cada um destes $3N$ osciladores desacoplados, seria quantizada de acordo com o procedimento desenvolvido por Planck. Então, com o auxílio do formalismo matemático atual, pode-se dizer que Einstein assumiu o espectro de freqüência $g(\omega)$ como uma função delta na freqüência [21].

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (2.32)$$

em que o fator $3N$ é incluído para satisfazer a equação (2.31) e ω_E representa a freqüência associada aos $3N$ osciladores independentes do cristal. O valor da freqüência ω_E , definida como freqüência de Einstein, assume valores diferentes de substância para substância.

Deste modo, podemos calcular o calor específico do cristal substituindo a equação (2.32) em (2.28). Assim, o calor específico fica escrito como [21]:

$$c_V = k_B \int_0^\infty \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 3N\delta(\omega - \omega_E) d\omega \quad (2.33)$$

ou

$$c_V = 3Nk_B (\beta \hbar \omega_E)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_E}}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2} \quad (2.34)$$

Podemos introduzir a temperatura de Einstein que é característica de cada material. Essa é definida como:

$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} \quad (2.35)$$

Assim, o calor específico em função da temperatura, de Einstein é dado por:

$$c_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}. \quad (2.36)$$

Esta expressão leva a diversas observações interessantes. A primeira é o fato de ela indicar que a curva de variação de c_V , em função da grandeza T/Θ_E , é comum a todos os cristais [25]. Isto significa que T/Θ_E é uma temperatura reduzida e é um parâmetro apropriado para a medição da variação de c_V com a temperatura.

A segunda observação é referente ao limite de c_V em temperatura elevadas. Quando se faz $T/\Theta_E \gg 1$, obtém-se

$$C_V = 3Nk_B. \quad (2.37)$$

Este resultado é, novamente, a famosa lei de Dulong e Petit.

A terceira observação fornece o limite de c_V em temperaturas muito baixas.

Fazendo $T/\Theta_E \rightarrow 0$, o calor específico torna-se

$$c_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}. \quad (2.38)$$

Portanto, o calor específico de um cristal tende para zero rapidamente, decrescendo conforme uma exponencial dependente da temperatura.

O modelo de Einstein tem uma concordância qualitativa razoável com os dados experimentais. No entanto, em baixas temperaturas isto não ocorre, observando-se uma grande discordância entre o modelo de Einstein e os valores medidos do calor específico. O c_V dos cristais monoatômicos tende a zero quando a temperatura tende a zero e não segue um decaimento exponencial conforme previsto por Einstein, mas varia com o cubo da temperatura ($c_V \sim T^3$). A solução desta contradição só pode ser feita com uma teoria mais abrangente, a de Debye, que será discutida agora.

2.3.3 Modelo de Debye para Calor Específico de Cristais

De acordo com a idéia de Planck, a energia de um oscilador é proporcional à frequência, e assim se as energias mais baixas estiverem populadas, em baixas temperaturas, pode-se dizer que os modos de baixa frequência ou comprimento de onda longo são mais importantes nesta região. A teoria de Debye trata de maneira exata a região de baixa frequência de um cristal, o que possibilita calcular o calor específico dos materiais cristalinos em baixa temperatura.

O modelo de Debye admite que as frequências de vibração dos osciladores da rede cristalina não são constantes, implicando que existe um espectro de vibração, ou seja, existe uma função que relaciona o número de modos de vibração à frequência ν . É suposto que as frequências dos osciladores constituam um conjunto contínuo. É claro que isto não é real, pois as frequências constituem um conjunto discreto. Entretanto, quando a população de osciladores é grande, a distância entre dois níveis de energia consecutivos é suficientemente pequena para que a admissão seja razoável.

O problema central consiste em encontrar a função $g(\nu)$. Esta relação pode ser deduzida, com aproximação razoável, a partir do estudo das vibrações elásticas de um cristal, admitindo-se que estas não tenham frequências elevadas. Este cálculo

é similar ao que se usa para calcular a relação entre os números de freqüências de uma população de fótons e freqüência de fótons [21].

O cálculo de $g(\nu)$ inicia-se representando uma onda se propagando em um meio na direção do vetor de onda \mathbf{k} e com freqüência $\omega = 2\pi\nu$.

$$u(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.39)$$

A parte imaginária de (2.39) representa uma onda de amplitude A . A quantidade \mathbf{k} é chamada de vetor de onda, e seu módulo vale $2\pi/\lambda$, em que λ é o comprimento de onda. A velocidade desta onda é dada por $v = \omega/k = \nu\lambda$. A posição da onda pode ser obtida por superposição de duas ondas viajando em direções opostas. Assim:

$$u = 2Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cos \omega t$$

Para que esta equação descreva a posição da onda, é necessário que a parte imaginária seja nula na extremidade do cristal. Admitindo, por simplicidade, que o cristal seja cúbico e de comprimento L , esta condição de contorno fornece que: $k_x L = n_x \pi$, $k_y L = n_y \pi$ e $k_z L = n_z \pi$, onde k_x , k_y e k_z são os componentes de \mathbf{k} , e que n_x , n_y e n_z são inteiros positivos.

A freqüência ν depende do módulo de \mathbf{k} , de modo que

$$k^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.40)$$

A equação (2.40) é a equação de uma esfera de raio $R = \left(\frac{kL}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}$ no espaço dos n 's. R ou k são tratados como variáveis contínuas. Uma excelente aproximação para o cálculo do número de estados possíveis com vetores de onda entre k e $k + dk$ se dá com o cálculo do volume de um octante da esfera de raio R – a restrição de um octante se dá pelo fato que n_x , n_y e n_z são inteiros positivos.

Assim, o número de estados quânticos com vetores de onda menores que k fica escrito como:

$$\phi(k) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{kL}{\pi} \right)^3 \right) = \frac{Vk^3}{6\pi^2} \quad (2.41)$$

e o número de estados acessíveis entre k e $k + dk$ é:

$$\omega(k) dk = \frac{d\phi}{dk} dk = \frac{Vk^2}{2\pi^2} dk \quad (2.42)$$

em que V é o volume do cristal. Deste modo, podemos converter (2.42) na densidade de estados como função da frequência ν , utilizando as relações $\nu = v/\lambda = vk/2\pi$:

$$g(\nu) d\nu = \frac{4\pi V \nu^2}{v^3} d\nu \quad (2.43)$$

Na equação (2.43) temos dois tipos de ondas se propagando ao longo de um meio contínuo: ondas transversais, que vibram perpendicularmente à direção de propagação (direção do vetor k); ondas longitudinais, que vibram na mesma direção de propagação da onda. Com a possibilidade de descrever no espaço os dois vetores perpendiculares independentes a k e o vetor paralelo a k , teríamos duas ondas transversas e uma onda longitudinal. Portanto, podemos finalmente obter uma expressão completa para $g(\nu)$:

$$g(\nu) d\nu = \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) 4\pi V \nu^2 d\nu \quad (2.44)$$

Em que v_t e v_l são as velocidades transversais e longitudinais respectivamente. Ainda é comum introduzir uma média das velocidades por meio de:

$$\frac{2}{\nu_0^3} = \frac{2}{\nu_i^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \quad (2.45)$$

Então, podemos escrever (2.44) como

$$g(\nu) d\nu = \frac{12\pi V \nu^2}{\nu_0^3} d\nu \quad (2.46)$$

A teoria de Debye usa a equação (2.46) para todas as freqüência normais. O número total de freqüências normais é $3N$. Deste modo, Debye define um máximo de freqüência ν_D ou ω_D , tal que a integral de $g(\nu)$, no intervalo de 0 até ν_D , seja igual a $3N$. Assim:

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 3N \quad (2.47)$$

Quando substituimos a equação (2.46) em (2.47), como uma função de ω , resulta em* :

$$\begin{cases} g(\omega) d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega, & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ g(\omega) d\omega = 0 & , \omega > \omega_D \end{cases} \quad (2.48)$$

* Neste ponto, é importante ressaltar que o cálculo da densidade de estados fica completo, para um sólido cristalino, quando expresso na forma de (2.48). Na seção 4.1 será discutida a anomalia presente nos dados experimentais do calor específico de materiais vítreos. Esta anomalia mostra que o calor específico destes sistemas difere do previsto pelo modelo de Debye ($\propto T^3$), variando com $\propto T^{3/2}$, para temperaturas inferiores a 2K. A proposta apresentada neste trabalho é que, para explicar esta anomalia, a densidade de estados referente aos materiais não-cristalinos, deve ser escrita na forma $g(\omega) = \alpha\omega^2 + \beta\omega^{1/2}$.

A partir deste resultado, as propriedades termodinâmicas de um cristal podem ser calculadas, de acordo com a teoria de Debye. Por substituição da equação (2.48) em (2.28) o calor específico torna-se:

$$c_V = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \frac{1}{(\beta\hbar)^2} \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^4 d\omega \quad (2.49)$$

Com uma substituição de variáveis do tipo $x = \beta\hbar\omega$ o calor específico fica escrito como:

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.50)$$

Em (2.50) o parâmetro $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ representa a temperatura de Debye característica de cada material.

A integral contida na equação (2.50) não pode ser resolvida exatamente, mas por meio de métodos numéricos.

A equação (2.50) permite que os limites para altas e baixas temperaturas possam ser calculados. Para altas temperaturas, i.e., $T \gg \Theta_D \Rightarrow x \rightarrow 0$, obtém-se:

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 (1 + x + \dots)}{(1 + x + \dots - 1)^2} dx = \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx \quad (2.51)$$

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B$$

Novamente, esse resultado reproduz a lei de Dulong e Petit.

No limite de baixas temperaturas aparecem os fatos mais interessantes. Para $T \ll \Theta_D$, o limite superior da integral tende a infinito. Deste modo,

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.52)$$

Esta integral pode ser facilmente resolvida. Então,

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.53)$$

Esta é a famosa “lei T^3 de Debye”. Na Figura 2.4 é mostrado o bom ajuste entre a equação de Debye e os dados experimentais para todo intervalo de temperatura para alguns materiais cristalinos.

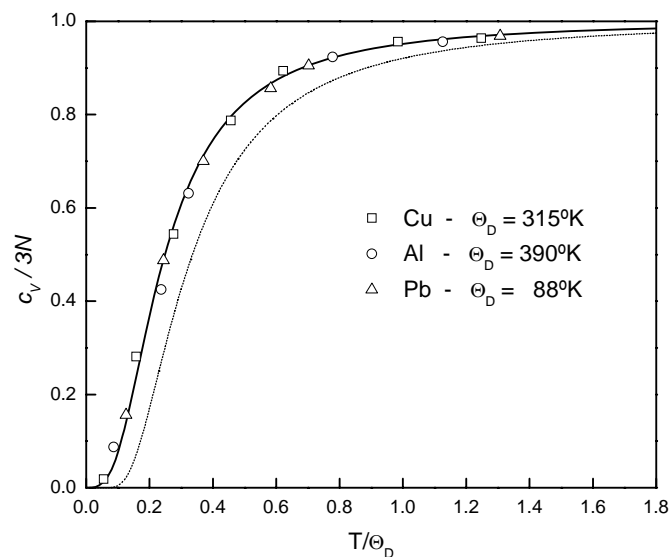


Figura 2.4 – Calor específico de vários materiais cristalinos em função da temperatura reduzida. A linha contínua mostra o ajuste teórico a partir da equação (2.50) – os parâmetros de ajuste Θ_D estão indicados na figura. A linha pontilhada, para comparação, é a variação do calor específico previsto pelo modelo de Einstein, supondo $\Theta_D = \Theta_E$ [25],[26].

O modelo de Debye é mais realista do que o de Einstein, uma vez que o comportamento de c_v em baixas temperaturas e a concordância entre as curvas experimentais e teóricas são nitidamente melhores (Figura 2.4). Entretanto, não se trata de um modelo ideal. A temperatura característica do modelo Θ_D , calculada mediante dados de baixas temperaturas, não concorda como deveria com a calculada a partir de dados em altas temperaturas. O que realmente se observa é que a temperatura de Debye depende da temperatura sendo que, pelo modelo, deveria ser independente. O modelo é muito simplificado e a função densidade de estados $g(\omega)$ deve ser mais complicada que a forma que foi apresentada. Logo, a busca por uma densidade de estados que descreva o comportamento da capacidade térmica em todo intervalo de temperatura é, sem dúvida, um desafio a ser vencido.

3 Experimental

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento do modelo teórico para descrever o calor específico de materiais não-cristalinos em baixas temperaturas. O intervalo de maior interesse, para a análise desta propriedade, é o de temperaturas inferiores a 2K. Nesta região, o calor específico da fase vítrea é sempre maior que o calor específico da fase cristalina, diferentemente do previsto pelo modelo de Debye. Além deste fato, pode-se observar um máximo em torno de 10K, quando o gráfico de c/T^3 é mostrado em função da temperatura.

Uma vez que o interesse do nosso grupo está focalizado no estudo de vidros ópticos e polímeros, para o estudo das anomalias presentes no calor específico desses materiais, serão analisados dados experimentais extraídos da literatura de vários vidros e polímeros. Além disso, também foram realizadas medidas do calor específico no composto aluminossilicato de cálcio (AC) na forma vítrea (amorfa) e cristalina. Este vidro tem sido objeto de estudo em nosso grupo nos últimos anos.

3.1 Preparação das amostras

Para preparar as amostras de aluminossilicato de cálcio na forma vítrea e cristalina, utilizamos um forno com uma câmara de fusão a vácuo. A importância da preparação das amostras a vácuo está relacionada com a possibilidade de controle das condições de atmosfera, pressão e temperatura. Com este processo de fusão, as amostras são obtidas sem a presença de OH em sua estrutura.

O forno utilizado é muito complexo, uma vez que é necessário que o choque térmico para vitrificação das amostras seja realizado dentro da própria câmara onde a amostra é fundida. Nesta câmara encontra-se uma resistência de grafite que atinge temperaturas de até 1600°C. Para se obter altas temperaturas na região onde se encontra a amostra reveste-se a resistência de grafite com uma manta isolante, também de grafite. Na parte superior do forno dispõe-se outra câmara onde, também a vácuo e com menor temperatura, é realizado o choque térmico nas amostras. A amostra é colocada em um cadinho situado na extremidade de uma haste. O desenho esquemático do forno é mostrado na Figura 3.1.

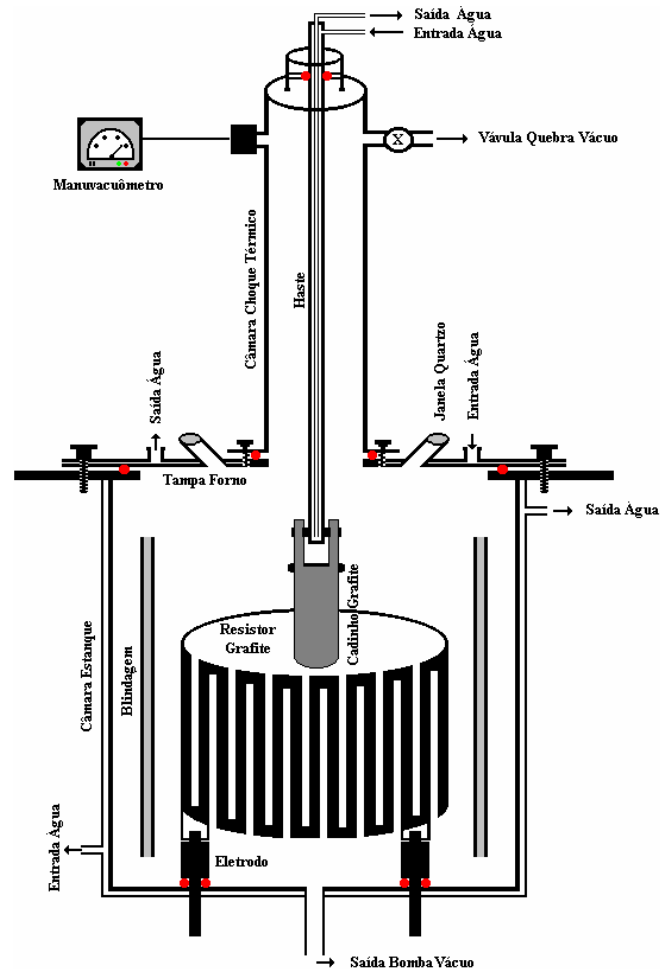


Figura 3.1 – Desenho esquemático do forno utilizado para preparação das amostras.

As amostras preparadas foram de aluminato de cálcio (47.9% CaO, 41.5% Al_2O_3 , 4.1% MgO, 7.0% SiO_2) no estado vítreo (amorfo) e cristalino.

No processo de preparação, as amostras são aquecidas até que todo o composto seja fundido ($T \approx 1450^\circ\text{C}$). Para a vitrificação total da amostra é necessário realizar o choque térmico. Neste processo, o cadinho é suspenso até a câmara superior, que se encontra a uma temperatura abaixo da temperatura de vitrificação deste material. Isto garantirá que este material mantenha sua característica líquida, ou seja, desordem estrutural.

Semelhantemente, o processo de cristalização é feito de maneira que, após a fusão, a amostra é resfriada em passos lentos, garantindo que haja a reorganização das estruturas internas do material, formando assim, um material cristalino.

3.2 Medidas do Calor Específico

As medidas de calor específico foram realizadas pelo Prof. Dr. Flávio Gandra do IFGW - Unicamp. Para tal, foi utilizado um calorímetro de relaxação térmica PPMS (Quantum Design), modelo P650. O intervalo de temperatura analisado foi de aproximadamente 2K até 150K.

Na Figura 3.2 são mostrados os dados obtidos do calor específico, pelo cubo da temperatura, do AC na fase vítrea e na cristalina em função da temperatura.

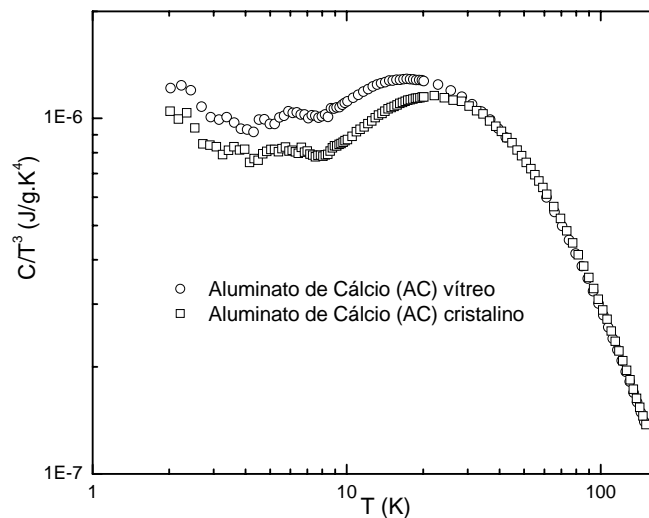


Figura 3.2 - c/T^3 em função da temperatura para o aluminossilicato de cálcio na fase amorfa e cristalina.

Na Figura 3.2 é observado que o calor específico do AC na fase vítrea é maior que o da fase cristalina. Ainda não foi possível realizar os experimentos neste vidro em temperaturas inferiores a 2K (região de maior interesse), mas pretendemos viabilizar estas medidas num futuro próximo. O comportamento observado para o AC tem sido encontrado em outros sólidos, SiO_2 , GeO_2 e Se [1]. Como exemplo, na Figura 3.3 é mostrado um gráfico de c/T^3 em função da temperatura para o SiO_2 na fase vítrea e cristalina (quartzo).

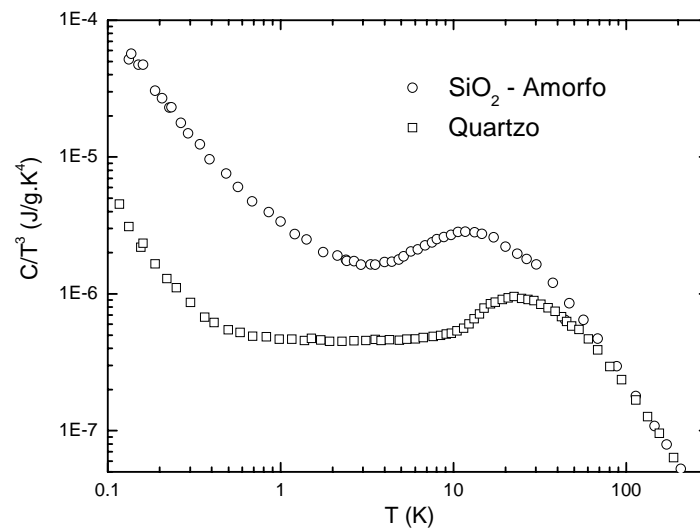


Figura 3.3 - c/T^3 vs temperatura para SiO_2 na fase amorfa e cristalina (quartzo) [1].

Semelhante ao observado para o AC, o calor específico do SiO_2 na fase vítrea é maior que na fase cristalina. Essa diferença no calor específico entre a fase amorfa e a cristalina é freqüentemente citada como “calor específico em excesso”, havendo associação com alguns modos extras característicos da fase vítrea, presentes em praticamente todos os sólidos amorfos (sólidos não-cristalinos), sendo independente de impurezas e da natureza estrutural do sólido [1].

Analisando os dados do calor específico dos materiais não-cristalinos, podemos observar dois fatos importantes. O primeiro destes está relacionado com um excesso no calor específico observado nos materiais amorfos em temperaturas abaixo de 2K. Nesta região, o calor específico varia com T^μ (em que T é a temperatura e $1.2 < \mu < 1.5$), diferentemente do observado em sólidos cristalinos, no qual o calor específico varia com o cubo da temperatura ($\propto T^3$), e é bem descrito pelo modelo de Debye – Seção 2.3.3). Outro fato é o máximo presente em temperaturas superiores a 5K, que no caso do SiO_2 vítreo aparece ao redor de 10K e para o AC vítreo em torno de 15K.

4 Discussão e Apresentação do Modelo

Os dados apresentados na seção anterior mostram que o calor específico dos vidros difere daqueles dos materiais cristalinos. A literatura corrente considera que este comportamento parece ser universal, ou seja, presente em todos os sólidos não-cristalinos. Alguns fatos comprovam essa universalidade. O primeiro é a dependência quase linear no valor do calor específico em temperaturas abaixo de 1K (na realidade $\propto T^\mu$, com $1.2 < \mu < 1.5$), além de um excesso na contribuição T^3 de Debye. Outro fato é a presença de um máximo na região em torno de 10K no gráfico de c/T^3 vs temperatura, que, freqüentemente é associado com o “Pico de Bóson” observado por Espalhamento Ramam [5],[41].

É suposto na literatura que o comportamento do calor específico em temperaturas abaixo de 1K seja bem explicado pelo “Modelo de Tunelamento” (Two Level System – TLS). Neste modelo é proposto que deva haver, em qualquer sistema vítreo, um certo número de átomos (ou grupo de átomos) que possam ocupar um de dois mínimos de potenciais. Assim, o calor específico referente ao TLS varia linearmente com a temperatura. Entretanto, uma das conseqüências desse modelo, é que o calor específico depende de forma logarítmica do tempo referente à medida experimental. Essa dependência é difícil de provar, embora, alguns experimentos tenham sido realizados com este intuito [42],[43]. Na região em torno do Pico de Bóson o calor específico é freqüentemente analisado com base nas previsões do “Modelo de Potencial Suave” (Soft Potential Model – SPM). Este modelo fenomenológico assume a existência de poços de potenciais simples, além dos poços duplos, como no caso do TLS. Portanto, o SPM é descrito como um modelo que, em um limite apropriado, leva ao TLS. Este dois modelo são descritos brevemente no apêndice (seção 6.2).

Neste trabalho, estamos propondo um modelo que descreva o comportamento do calor específico em função da temperatura para os materiais não-cristalinos em temperaturas abaixo de 5K. A proposta é que, neste intervalo de temperatura o calor específico destes materiais seja composto por dois termos: o primeiro corresponde à variação do calor específico com a temperatura referente a um gás ideal de Bose, enquanto o segundo termo corresponde à contribuição de Debye, proveniente de um gás de fônons.

4.1 Considerações sobre o Modelo Proposto

Em geral, o comportamento do calor específico em baixas temperatura, medido em vidros abaixo de 1K, pode ser aproximado por [42]

$$c = a_1 T^\mu + a_2 T^3 + a_D T^3 \quad (4.1)$$

em que, $a_{\{1,2,D\}}$ são constantes, independentes da temperatura T . Na equação (4.1) o terceiro termo é a contribuição de Debye e o primeiro termo é tal que $1.2 < \mu < 1.5$; o segundo termo é a dependência T^3 em excesso no calor específico, cuja origem não é precisamente conhecida. Assim, nota-se que há um excesso na densidade de estados $g(\omega)$ relativamente ao comportamento cristalino proposto no modelo de Debye [44]. A equação (4.1) pode ser utilizada para ajustar os dados experimentais do calor específico, embora o valor de μ não seja bem definido.

Portanto, os fatos mencionados indicam que três importantes contribuições têm que ser levadas em conta para explicar o comportamento do calor específico de materiais não cristalinos em baixas temperaturas, apontando para a possibilidade de uma forma universal para o comportamento do calor específico destes materiais nesta região.

Para obter uma descrição do calor específico com o comportamento mostrado na equação (4.1), é proposto que, para um sistema com N átomos em baixa temperatura, a densidade de estados tem a forma

$$g(\omega) = a\omega^2 + b\omega^\eta \quad (4.2)$$

Em (4.2), η é um número positivo, enquanto que, a e b são parâmetros ajustáveis do material. Esta equação pode ser normalizada, como proposto no modelo de Debye (eq. (2.47)), obtendo:

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 - \frac{3b\omega_D^{\eta-2}}{\eta+1} \omega^2 + b\omega^\eta \quad (4.3)$$

O primeiro termo vem da quantização das vibrações harmônicas da rede, ou seja, dos fônons de baixa frequência. Este é o termo usual de Debye, no qual ω_D é a frequência de corte de Debye, mostrada na seção 2.3.3. Os outros dois termos juntos geram a contribuição extra à densidade de estados; o segundo termo é responsável pelo excesso T^3 mencionado acima, enquanto o terceiro termo leva a contribuição fundamental para explicar o comportamento do calor específico em baixas temperaturas. Em princípio, para $1 < \eta < 2$, um termo deste tipo pode ser característico de algumas excitações elementares de longo comprimento de onda ou de baixa energia. Isto explica por que o papel destas excitações é relevante apenas em baixa temperatura. Como visto na seção 2.3.3 (equação (2.28)), o calor específico pode ser calculado como:

$$C_V = k_B \int \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 g(\omega) d\omega$$

em que $\beta = 1/k_B T$, e k_B é a constante de Boltzmann. Deste modo, substituindo a equação (4.3) na equação acima, podemos facilmente resolver a integral, obtendo:

$$c = c_D + c_{extra} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 I_2 - \frac{3bk_B}{\eta+1} \left(\frac{k\Theta_D}{\hbar}\right)^{\eta+1} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 I_2 + bk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^{\eta+1} I_\eta \quad (4.4)$$

Em (4.4), os I_α são:

$$I_\alpha = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^{\alpha+2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (4.5)$$

$\Theta_D = \hbar\omega_D / k_B$ é a temperatura de Debye introduzida em (2.50) e $x = \hbar\omega / k_B T$.

Com o formalismo já apresentado, podemos utilizá-lo para interpretar alguns dados experimentais importantes extraídos da literatura sobre o calor específico de materiais vítreos. A Figura 4.1 mostra o comportamento do calor específico do SiO_2 vítreo, obtido por Zeller e Pohl [1] em função da temperatura. A linha contínua representa os valores teóricos do calor específico obtidos a partir da equação (4.4) com $\eta = 1/2$. Assim, é observado que o termo dominante no calor específico em temperaturas muito baixas ($T < 2\text{K}$) varia com $T^{3/2}$. Os parâmetros de ajuste são mostrados na Tabela 1.

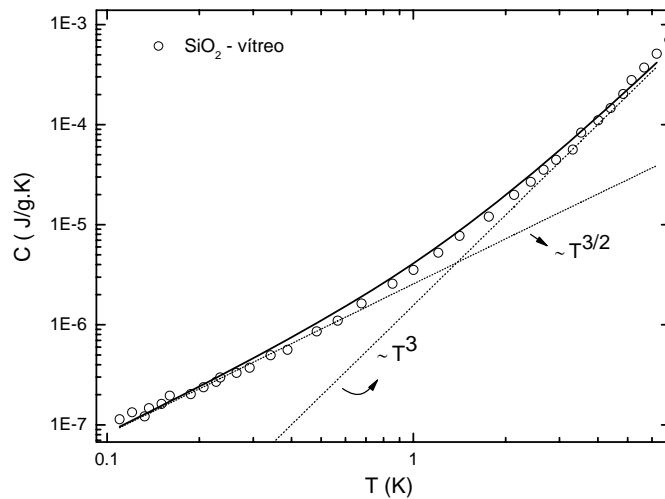


Figura 4.1 – Calor específico do SiO_2 vítreo em função da temperatura T . Os dados experimentais foram obtidos por Zeller e Pohl [1]. A linha contínua representa o melhor

ajuste obtido a partir da equação (4.4) com $b = 0.85$ e $\eta = 1/2$.

Na Figura 4.2 os dados do calor específico do vidro germanato (Ref. [1]) são mostrados em função da temperatura T . Novamente, a linha contínua representa o ajuste realizado a partir da equação (4.4) com $b = 1.35$ e $\eta = 1/2$.

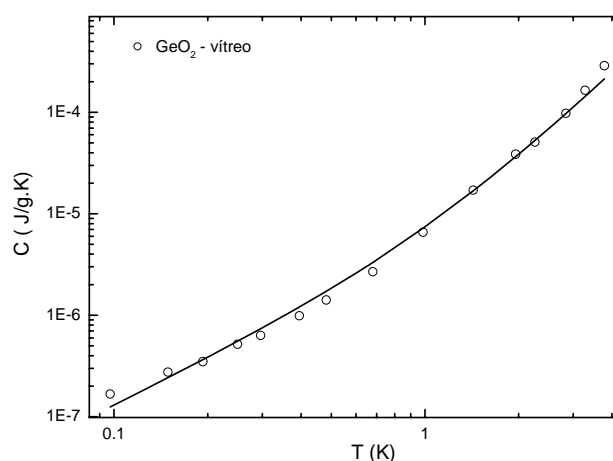


Figura 4.2 – Calor específico do vidro germanato (GeO_2) em função da temperatura T . Os dados experimentais foram obtidos por Zeller e Pohl [1]. A linha contínua representa o melhor ajuste obtido a partir da equação (4.4) com $b = 1.35$ e $\eta = \frac{1}{2}$.

Finalmente, na Figura 4.3 são mostrados os dados do calor específico em função da temperatura para o poliestireno (PS) (Ref. [45] – Figura 4.3(a)) e para o vidro nitrato (Ref. [46] - Figura 4.3(b)), em temperaturas abaixo de 2K.

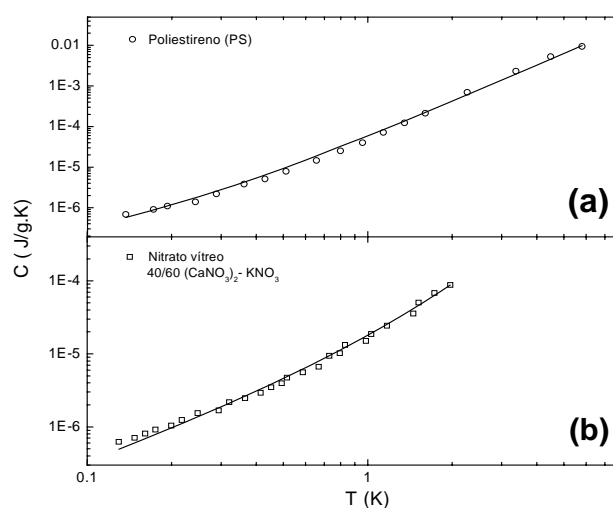


Figura 4.3 – Em (a) e mostrado o calor específico do poliestireno (PS) – dados obtidos da ref. [45]. Em (b) o calor específico do vidro nitrato ($40/60 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$) é mostrado em função da temperatura T – dados obtidos da ref. [46]. As linhas contínuas representam os ajustes realizados a partir da equação (4.4) com $b = 2.95$ e $\eta = \frac{1}{2}$ em (a) e $b = 3.5$ e

$$\eta = \frac{1}{2} \text{ em (b).}$$

Na Tabela 1 são listados os parâmetros ajustáveis obtidos com os dados analisados acima.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos dos ajustes realizados com a equação (4.4) nos dados do calor específico.

Material		$\Theta_D [K]$	$b [s^{3/2}]$
SiO ₂	Vidro sílica	400	0.85
GeO ₂	Vidro Germanato	250	1.35
40 / 60 Ca(NO ₃) ₂ – KNO ₃	Vidro Nitrato	320	3.50
PS	Poliestireno	110	2.95

Todos os ajustes realizados mostraram-se satisfatórios com o parâmetro $\eta = 1/2$. Deste modo, a densidade de estados toma a forma $g(\omega) = a\omega^2 + b\omega^{1/2}$. Em temperaturas altas o primeiro termo da equação (4.4) (contribuição de Debye) é dominante, de modo que, o termo “extra” adicionado na densidade de estados torna-se importante apenas em baixas temperaturas. Assim, a integral na equação (4.5) pode ser facilmente resolvida (no limite de temperaturas muito baixas) e o calor específico torna-se:

$$c = 234Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 - 52bk_B \left(\frac{k_B \Theta_D}{\hbar} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + 4.6bk_B \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^{3/2} T^{3/2} \quad (4.6)$$

Na Figura 4.4 (a) é mostrado o termo extra (c_{extra}) em unidades arbitrárias em função da temperatura, para ilustração. A curva teórica apresenta um máximo, muito semelhante ao que é encontrado quando a diferença do calor específico da fase vítrea e cristalina do SiO₂ é calculada. Esta diferença está mostrada na Figura 4.4 (b), que foi obtida na referência [1].

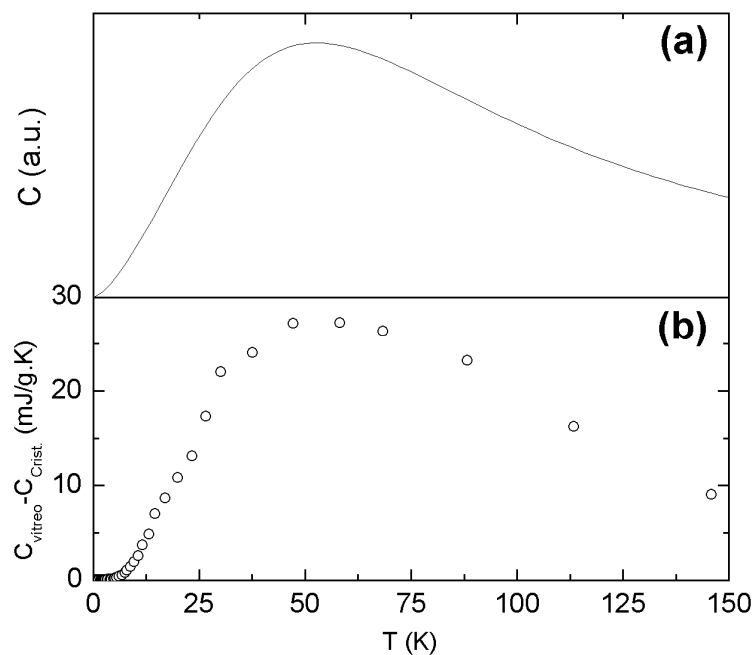


Figura 4.4 – Em (a) o termo c_{extra} é mostrado em unidades arbitrárias em função da temperatura T . Em (b) a diferença entre o calor específico da fase vítrea e cristalina (contribuição de Debye) do SiO_2 é mostrado em função da temperatura T . Os dados foram obtidos, como na Figura 3.3, da referência [1]. As curvas apresentam um máximo e tendem a zero com aumento da temperatura.

As duas curvas apresentadas na Figura 4.4 apresentam um comportamento qualitativo semelhante. Também é notado que, a região na qual o calor específico apresenta um máximo é próxima da região onde a condutividade térmica dos vidros apresenta um “*plateau*” universal [45]. Além disso, com o aumento da temperatura, a diferença entre o calor específico da fase vítrea e cristalina do SiO_2 tende a zero, ou seja, apenas a contribuição de Debye sobrevive. Neste grande intervalo de temperatura, a temperatura de Debye apresenta uma variação com a temperatura. Este fato indica que o mesmo comportamento possa ser esperado para o parâmetro b . Portanto, para se obter uma melhor concordância quantitativa entre o comportamento previsto e o observado, a dependência destes parâmetros com a temperatura tem que ser levada em conta. Contudo, pode ser assumido que esta contribuição não é muito importante na região de baixa temperatura. Deste modo, a análise dos dados torna-se limitada a esse intervalo.

Com a análise realizada acima, podemos destacar dois fatos importantes. O primeiro destes é que os melhores ajustes realizados foram obtidos com diferentes

valores do parâmetro b , que foi introduzido na densidade de estados (4.2), para diferentes amostras. Este é um resultado esperado porque, junto com a temperatura de Debye (Θ_D), b é outro parâmetro do material nessa aproximação. Outra característica importante é que no intervalo de baixa temperatura ($T < 5K$), um termo do tipo $T^{3/2}$ é fundamental para um bom ajuste nos dados experimentais.

De fato, todos os dados analisados acima indicam que o calor específico das amostras que analisamos pode ser descrito por uma expressão universal com a forma:

$$c = c_1 T^{3/2} + c_2 T^3 \quad (4.7)$$

em que c_1 e c_2 são parâmetros conectados com as propriedades dos materiais. Esta expressão é formada por duas contribuições bem conhecidas, características do comportamento do calor específico de sistemas bosônicos. O primeiro termo corresponde ao comportamento de um gás ideal de Bose em temperaturas muito baixas^{**}. O segundo representa o calor específico efetivo de Debye para um sólido cristalino. Usualmente, considera-se que a temperatura de Debye (Θ_D) é independente da temperatura para um material cristalino convencional. Entretanto, é bem conhecido que isto não é válido em todo o intervalo de temperatura para um dado material [47]. Em todo caso, essa dependência é mais evidente em temperaturas mais elevadas. O melhor ajuste para derivar a equação (4.7) foi obtido usando a equação (4.6), sem considerar uma eventual dependência da temperatura de Debye com a temperatura, já que a análise foi realizada em baixas temperaturas. Por outro lado, observa-se que essa dependência com T é pouco significativa para o caso de vidros. Portanto, o segundo termo da equação (4.7) pode ser considerado

^{**} No apêndice (seção 6.1) são discutidas algumas características do tratamento estatístico para o cálculo do calor específico de um gás ideal de bósons. Para justificar os cálculos, são apresentados os dados do calor específico do hélio superfluido, mostrando uma transição de fase do tipo lambda em torno de 2.18K. A primeira proposta para explicar essa transição foi por meio da analogia com a condensação de Bose-Einstein, que surge no gás ideal de Bósons, mostrando uma variação no calor específico com $T^{3/2}$ (T é a temperatura) abaixo da temperatura de transição, como o que é encontrado neste trabalho em temperaturas abaixo de 1K.

como um calor específico efetivo de Debye, contendo o termo dependente com T^3 em excesso mencionado anteriormente.

A equação (4.7) pode ser de importância notável na física dos materiais não-cristalinos. Ela permite discutir a possibilidade de que os sólidos amorfos, ao menos em baixa temperatura, possam ser considerados como sendo formados por dois fluidos. Um seria o gás de fônons considerado no modelo de Debye; o outro, um gás de quase-partículas obedecendo à estatística de Bose-Einstein, e formando assim, um gás ideal. Este quadro é qualitativamente similar ao encontrado na descrição usual do hélio superfluido, no qual, junto ao gás de fônons, pode-se encontrar também um gás de quase-partículas chamadas rótons [22],[23]. A existência de um “*gap*” finito na energia de excitação, conectado com os rótons, permite tratar o Hélio líquido como um sólido que perdeu um pouco de sua rigidez [23]. No caso dos materiais amorfos, como os vidros, podemos tratá-los como um líquido que, por meio de super-resfriamento, adquiriu alguma rigidez, característica de um material cristalino.

5 Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho foi proposto um modelo qualitativo para explicar o comportamento do calor específico de sólidos não-cristalinos na região de baixas temperaturas. Em analogia com o Hélio superfluido, as excitações elementares presentes no sistema vítreo são de dois tipos: fônons e (novas) quase-partículas. Além disso, os dados analisados do calor específico indicaram que ambos estes gases de excitações elementares têm que ser tratadas no contexto da estatística de Bose-Einstein*. Em um sistema desse tipo é mais provável que as excitações elementares sejam de natureza bosônica. Um calor específico variando linearmente com a temperatura, como o previsto pelo TLS**, é característico de um sistema fermiônico, o que não seria esperado para sólidos amorfos dielétricos.

Porém, do ponto de vista algébrico, é mais simples considerar que o Hamiltoniano efetivo do sistema, pelo menos em temperatura muito baixa, é formado apenas por operadores que obedecem à relação de comutação, ou seja, de natureza bosônica. Neste sentido uma amostra vítrea pode ser tratada como sendo formada por dois fluidos (normais) de quase-partículas.

Então, esperamos que as funções termodinâmicas das amostras vítreas, ou dos sólidos não-cristalinos em geral, na região de baixa temperatura, possam ser tratadas considerando estes como uma mistura de dois gases de partículas bosônicas não-interagentes, com alguma relação de dispersão efetiva, ainda desconhecida, mas a ser determinada em investigações futuras.

Em conclusão, o modelo fenomenológico proposto neste trabalho pode contribuir para uma compreensão mais satisfatória do comportamento térmico dos materiais não-cristalinos em temperaturas muito baixas. Este entendimento pode levar a uma melhor caracterização destes materiais, pois, nesta região de temperatura, a presença mínima de qualquer impureza ou dopante na rede vítrea, como por exemplo, íons terras raras, pode mudar as propriedades térmicas dos

* No caso do Hélio superfluido, apenas o gás de fônons é de natureza bosônica; o gás de rótons, no intervalo de temperatura HeII, é tratado por meio da estatística de Maxwell-Boltzmann.

** Ver apêndice, seção 6.2.

materiais, que só podem ser entendidas com o auxílio de um modelo quantitativo, como o apresentado neste trabalho.

6 Apêndice

6.1 Gás Ideal de Bósons e Hélio Superfluido

As partículas elementares que apresentam spin inteiro, tais como, os fótons, deuteron e fônons obedecem à estatística de Bose-Einstein (BE) e são chamadas de bósons. O Princípio de Pauli não se aplica a este caso e, portanto, um número qualquer de partículas pode ocupar um dado estado quântico. Um gás BE exibe muitas características quânticas notáveis. Em baixas temperaturas, ocorre uma mudança de fase através da condensação. Este fenômeno é conhecido como condensação de Bose-Einstein, descrito primeiramente por Einstein em 1925. A condensação BE é interessante por duas razões. Primeiramente esta transição permite um tratamento matemático exato. Segundo, como mostrado por Fritz London (1938) [27], o Hélio líquido (^4He) exibe um fenômeno similar à condensação BE de um gás ideal de bósons. Nesta seção, vamos discutir brevemente um gás ideal de bósons e mostrar sua similaridade com as observações no ^4He .

Sabemos que a função de partição de um gás ideal de BE é escrita como [28]:

$$\Omega = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta[n_1(\epsilon_1 - \mu) + n_2(\epsilon_2 - \mu) + \dots]} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}, \quad (6.1)$$

$$n_i = 0, 1, 2, \dots$$

A partir da função de partição, podemos obter o número termodinâmico de partículas como uma função do valor esperado do número de ocupação dos orbitais,

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} \quad (6.2)$$

Então, a energia interna do sistema torna-se

$$E = \sum_j \varepsilon_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1} \quad (6.3)$$

essas equações só têm sentido para $\varepsilon_j - \mu > 0$, ou seja, para um potencial químico estritamente negativo, $\mu < 0$. No limite clássico – temperatura muito alta, é fácil verificar que o potencial químico é sempre negativo. No contexto quântico, com o número de partículas fixo, à medida que a temperatura diminui o potencial químico aumenta, podendo eventualmente se anular, dando origem a um fenômeno peculiar, denominado condensação de Bose-Einstein. Através da equação (6.2) podemos escrever o potencial químico em função da temperatura - no limite de altas temperaturas. À medida que a temperatura diminui, o potencial químico tende a zero negativamente $\mu \rightarrow 0^-$ assumindo um valor nulo em uma temperatura T_0 e a partir desse fato, $\mu = 0$ para qualquer $T \leq T_0$. A temperatura T_0 é conhecida como temperatura de Bose-Einstein, que pode ser calculada utilizando o espectro de energias usual de partículas livres $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Com o potencial químico estritamente negativo ($\mu < 0$), podemos escrever o logaritmo da função de partição como uma série de potências da fugacidade $z = e^{\beta\mu}$. A partir da equação (6.1), no limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$, $z < 1$, temos que,

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = -\frac{1}{V} \ln(1-z) - \frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \ln[1 - ze^{-\beta\varepsilon_j}] \rightarrow -\gamma C \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln[1 - ze^{-\beta\varepsilon}] d\varepsilon \quad (6.4)$$

Em que, $C = (1/4\pi^2)(2m/\hbar^2)^{3/2}$ é uma constante e $\gamma = 2S + 1$ é a multiplicidade do spin. A transformação da soma em uma integral não apresenta problemas. Então, podemos escrever,

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = \gamma C \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \left[ze^{-\beta\varepsilon} + \frac{1}{2} z^2 e^{-2\beta\varepsilon} + \dots \right] d\varepsilon = \frac{\gamma}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (6.5)$$

Em (6.5)

$$g_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha} \quad (6.6)$$

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

λ é o comprimento de onda térmico.

Portanto, a energia interna do sistema e o número de partículas ficam escritos como [29]:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \square = \frac{3\gamma V}{2\beta\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (6.7)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \square = \frac{\gamma V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (6.8)$$

O calor específico a volume constante, definido em (2.8), pode ser calculado utilizando as equações (6.7) e (6.8). Assim:

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{k_B \beta^2}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

ou ainda,

$$c_V = \frac{3}{2} N k_B \left\{ \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right\} \quad (6.9)$$

No limite clássico, quando $g(z) \approx z$, o calor específico torna-se $c_V \approx \frac{3}{2} N k_B$, de acordo com o teorema da equipartição. Na transição de Bose-Einstein, quando $\mu = 0$, conseqüentemente $z = 1$, $T = T_0$, c_V é finito, pois as funções $g_{1/2}(1) \rightarrow \infty$, $g_{3/2}(1) = 2,612\dots$ e $g_{5/2}(1) = 1,342\dots$. Podemos observar que o calor específico a

volume constante, na transição de Bose-Einstein, ultrapassa o limite clássico ($c_V \rightarrow 1,925Nk_B$).

O cálculo do calor específico torna-se mais simples na região de coexistência, ou seja, quando $\mu=0$, e $T < T_0$, pois o condensado tem energia nula. Então, utilizando as equações (6.7) e (6.8), a energia interna e o número de partículas do sistema nos estados excitados são dados por

$$E = \frac{3\gamma V}{2\beta\lambda^3} g_{5/2}(1) \tag{6.10}$$

$$N = \frac{\gamma V}{\lambda^3} g_{3/2}(1) \tag{6.11}$$

O calor específico a volume constante pode ser obtido facilmente como,

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{15\gamma V k_B}{4\lambda^3 N} g_{5/2}(1) \propto T^{3/2} \tag{6.12}$$

Nota-se que o calor específico comporta-se com $T^{3/2}$ quando $T \rightarrow 0$. Na Figura 6.1 (a) é mostrado o comportamento do calor específico de um gás de Bose-Einstein antes e depois da transição.

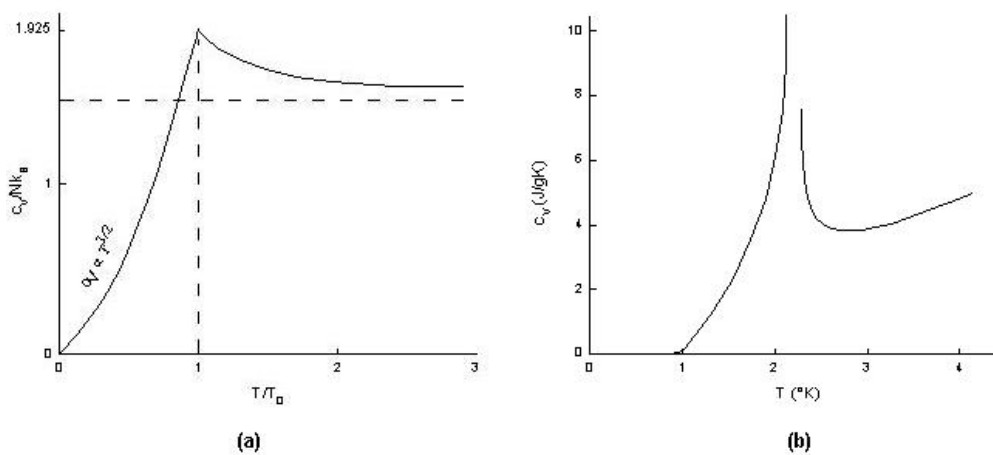


Figura 6.1 – (a) Calor específico do gás de BE em função de T/T_0 e (b) Comportamento do calor específico do hélio líquido no ponto λ .

O comportamento do calor específico de um gás de BE na transição é bastante semelhante à transição da fase líquida para a fase superfluida que acontece com o Hélio líquido (^4He) na temperatura de 2,19K (ponto λ), e como proposto por F. London [27], este fato pode ser a manifestação da condensação de Bose-Einstein no líquido.

Contudo, a transição encontrada no Hélio líquido não é explicada por um gás de BE. A teoria de BE considera um gás ideal, e no Hélio líquido as interações entre os átomos certamente devem ser levadas em conta, pois estamos tratando de um líquido e não de um gás.

O Hélio líquido abaixo do ponto λ (He II), ou Hélio superfluido, exhibe muitas propriedades interessantes. Além da condutividade térmica ser infinita na transição, como mostra a descontinuidade na Figura 6.1 (b), também apresenta viscosidade zero (sob certas condições) ou superfluidez do He II. Foi mostrado que o He II flui por um capilar fino com resistência zero. Além disso, a velocidade crítica da fluidez (V_C) cresce com a redução do diâmetro do capilar. Entretanto, este não é o único modo de se medir viscosidade. Se um cilindro é girado em um banho de He II, há uma transferência de momento da rotação do cilindro para o Hélio, indicando que sob as condições deste experimento, a viscosidade não é nula. Estes experimentos podem ser simplesmente explicados se for assumido que o He II é composto por uma mistura de dois fluidos, um com viscosidade nula e densidade ρ_s , e outro com viscosidade normal e densidade ρ_n . Deste modo, a componente com viscosidade nula é a que flui pelos capilares e a componente com viscosidade normal é a que interage com a rotação do cilindro.

O experimento da viscosidade, assim como outros – efeitos termo-mecânicos ([28] – pp. 313-314), podem ser explicados por um modelo de dois fluidos. Uma teoria fenomenológica, usando o conceito de dois fluidos, foi introduzida em 1940 por Tisza [30],[31] e em outra forma em 1941 por Landau [32].

Nas próximas linhas serão feitas algumas considerações sobre o modelo de dois fluidos desenvolvido por Landau, que trata mais a fundo o caso do hélio que o modelo desenvolvido por Tisza.

O modelo de Landau trata o He II como a mistura de dois fluidos, um fluido base – com viscosidade e entropia nulas, e alguns tipos de excitações, que de momento podem ser consideradas como fônons. Estas hipóteses simples explicam a maioria das propriedades do superfluido.

O calor específico de um gás de fônons, como mostrado na seção 2.3.3, é proporcional a T^3 em baixas temperaturas, em concordância com o que é apresentado pelo calor específico do Hélio em temperaturas muito baixas ($T < 1K$). Como o fluido base flui pelo capilar os fônons são inibidos por causa das colisões com as paredes. Deste modo, o fluido base emerge sem excitações e conseqüentemente com entropia zero. O modelo de dois fluidos foi fortalecido por um experimento realizado por Andronikashvili [33]. O experimento consistia em uma pilha de discos girando em um banho de He II. O componente superfluido não é afetado, mas os fônons (e quaisquer outras excitações) são arrastados em torno dos discos tendo assim um efeito inercial, que pode ser medido. Deste modo a densidade ρ_N do componente inercial ou normal pode ser medida.

O conceito de dois fluidos sugere que os componentes podem oscilar fora de fase de tal modo que a densidade total do He II em um ponto seja essencialmente constante, mas a razão entre a componente superfluido e normal não. Entretanto, a densidade de excitações é dependente da temperatura, assim a razão entre as densidades superfluido e normal também deve ser. Este fato conduz a novos tipos de propagação de ondas, conhecidas como “segundo som”. “Segundo som” é uma onda de temperatura e será excitada por calor.

De acordo com o ponto de vista de Landau, pode-se pensar no segundo som como uma densidade de onda em um gás de fônons. Tisza associou o segundo som com o componente superfluido ao invés do componente normal (fônons). Por algum tempo houve controvérsias sobre este ponto, mas experimentos provaram a supremacia da previsão de Landau. Esta diz que a velocidade do segundo som é $c_s = \frac{1}{\sqrt{3}}c$, em que c é a velocidade do fônon próximo de $T=0$ (primeiro som). Para explicar o comportamento do segundo som abaixo do ponto λ , deve-se assumir que há outras excitações além dos fônons. Essas excitações foram derivadas empiricamente por Landau e são mostradas na Figura 6.2, e desde então seu caráter teórico tem sido estudado.

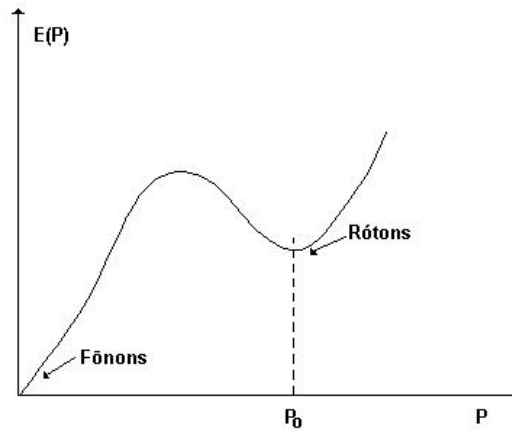


Figura 6.2 – Curva de excitação para rótons e fônons.

Em baixas temperaturas, $E(P) = cP$ e as excitações são fônons. Na região em torno de P_0 ,

$$E(P) = \Delta + \frac{(P - P_0)^2}{2\mu} \quad (6.13)$$

em que, Δ é uma constante e μ uma massa efetiva. Landau chamou essas excitações de “rótons”.

O modelo de dois fluidos de Landau pode ser levado a um nível mais elevado por meio da mecânica estatística do gás de fônons – rótons. Abaixo de 1K, a contribuição devido aos fônons é dominante, acima de 1K os rótons dominam. Deste modo, as propriedades termodinâmicas podem ser calculadas. No modelo discutido neste trabalho para os vidros, dá-se uma situação semelhante, mas com papéis invertidos: os fônons dominam a contribuição para temperaturas altas enquanto que novas quase-partículas contribuem para temperaturas muito baixas.

6.2 Modelo de Tunelamento (TLS) e Modelo de Potencial Suave (SPM)

P.W. Anderson *et al* em 1971 [6] e paralelamente W.A. Phillips em 1972 [3], propuseram um modelo para explicar a dependência aproximadamente linear com a temperatura do calor específico de vidros em baixas temperaturas (abaixo de 1K). Este modelo é denominado “Sistema de dois níveis” (Two Level System – TLS) ou “Modelo de Tunelamento”. Neste modelo é suposto que deva haver, em qualquer sistema vítreo, um certo número de átomos (ou grupo de átomos) que possam ocupar um de dois mínimos de potenciais. Estes podem ser entendidos como os possíveis “estados de tunelamento” (ET), podendo ser representados por uma partícula confinada em um poço de potencial com dois mínimos ocupacionais possíveis, com energias E_1 e E_2 , separados por uma barreira de potencial com altura V , como mostra a Figura 6.3.

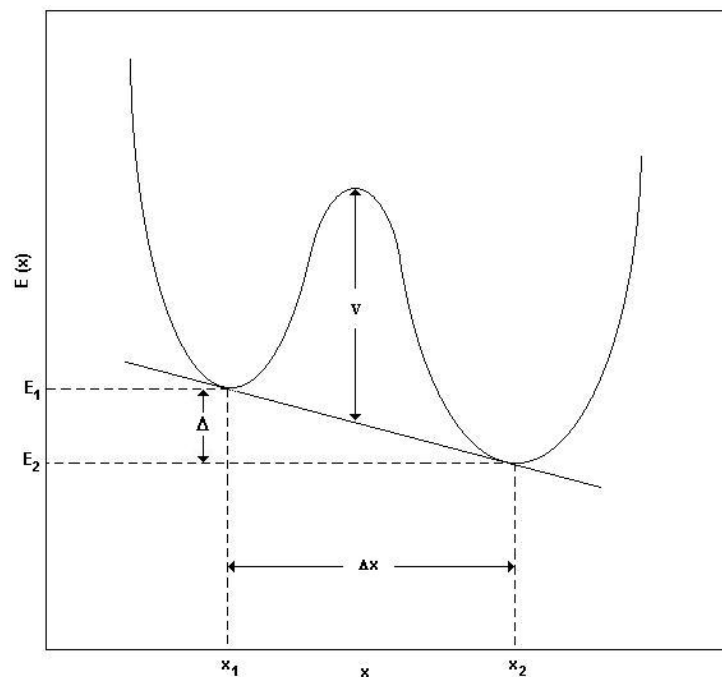


Figura 6.3 - Nesta figura é mostrado uma seção de uma configuração 3N-dimensional no espaço, representando as coordenadas dos dois mínimos em função da energia que cada um ocupa.

O número de átomos que contribui para o processo de tunelamento, em baixas temperaturas, é apenas uma pequena fração do número total de átomos do sistema.

Os átomos de interesse para o calor específico serão aqueles cuja barreira de potencial com energia V é suficientemente grande, de forma que o tunelamento ressonante entre os dois mínimos não ocorra, mas suficientemente pequena para que o tunelamento entre eles possa ocorrer, acontecendo o equilíbrio térmico durante um tempo (t) característico da medida experimental do calor específico ($10^{-10} \text{ s} < t < 10^3 \text{ s}$). Os átomos com barreira de potencial dentro desse intervalo, ou seja, aqueles que contribuirão para o calor específico em baixas temperaturas, serão tais que, a energia dos dois mínimos locais seja acidentalmente degenerada, dentro de uma quantidade da ordem de $k_B T$. Este fato levará à contribuição proporcional a T para o calor específico.

As energias dos dois mínimos são quantidades aleatórias, dependendo da configuração dos átomos ao redor, das tensões locais, etc. Como as posições dos dois mínimos estão espacialmente separadas, é esperado que a distribuição de probabilidade da diferença entre as energias dos dois níveis (ΔE) varie suavemente em termos de $k_B T$, em função dessas duas energia.

Para realizar um tratamento mais elaborado pode-se considerar um modelo Hamiltoniano que descreva o TLS, estando cada estado em seu estado fundamental nos dois poços de energia. O Hamiltoniano completo H pode ser escrito como

$$H = H_1 + H_2 = \begin{pmatrix} E_1 + \hbar\omega_1 & \hbar\omega_0 e^{-\lambda} \\ \hbar\omega_0 e^{-\lambda} & E_2 + \hbar\omega_2 \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

em que os H_i são os Hamiltonianos individuais dos poços, E_i são as energias dos mínimos locais, $\hbar\omega_i$ são as energias de movimento de ponto zero sobre os mínimos, $\hbar\omega_0$ é uma energia da ordem da energia de ponto zero ($(E_1 + E_2)/2$) e o fator $e^{-\lambda}$ refere-se à superposição das duas funções de onda que representam os potenciais harmônicos da Figura 6.3. Para um potencial deste tipo, pode-se calcular o valor da constante λ , assim:

$$\lambda \approx \frac{1}{2} \left(\frac{2mV}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \Delta x \quad (6.15)$$

m é a massa dos átomos ou grupos de átomos que podem tunelar.

Se a extensão de cada função de onda localizada na barreira é pequena, os termos $\hbar\omega_i$ podem ser desprezados em comparação com E_i e se o zero de energia for escolhido como a média de E_1 e E_2 , a matriz (6.14) pode ser escrita como:

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & +\Delta \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

O termo $\Delta_0 = \hbar\omega_0 e^{-\lambda}$. Aqui, pode-se notar que se apenas os poços forem idênticos, independente de uma relativa troca de energia, Δ de (6.16) é idêntico ao da Figura 6.3.

A partir deste tratamento, a matriz (6.16) pode ser diagonalizada para obter os auto-estados associadas aos potenciais harmônicos e, desta forma, os seus autovalores também podem ser calculados. As auto-funções têm energias $\pm E/2$ tais que

$$E^2 = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{\frac{1}{2}} \quad (6.17)$$

Nesta exploração sobre o TLS vamos nos ater ao cálculo do calor específico. Para tal, escrevemos o calor específico para um sistema de dois níveis com diferença de energia entre seus mínimos ΔE . Assim, para baixa temperatura temos:

$$c = k_B \int_0^\infty n(\Delta E) \left\{ \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\Delta E/k_B T}}{(1 + e^{-\Delta E/k_B T})^2} \right\} d(\Delta E) \quad (6.18)$$

O termo $n(\Delta E)$ é a densidade de estados de tunelamento, podendo ser constante nas vizinhanças de $\Delta E=0$ e os outros termos da integral são devidos ao sistema de

dois níveis (pico de Schottky). Deste modo, a integral em (6.18) pode ser facilmente resolvida. Assim, é obtido:

$$c = \frac{\pi^2}{6} n(0) k_B^2 T \quad (6.19)$$

Uma das conseqüências mais importantes relacionadas à explicação do calor específico linear, em vidros, é a implicação de que este deva depender de forma logarítmica com a escala do tempo no qual o experimento é realizado (este fato é muito investigado [7]). A energia E e o tempo de relaxação τ (que neste caso está ligado com a probabilidade de transição) podem ser relacionados, de forma que a densidade de estados seja dada por uma integral sobre todo o tempo de relaxação, de τ_{\min} . até um valor igual ao tempo t_0 da medida experimental. Assim,

$$g(E) = \int_{\tau_{\min}}^{t_0} \frac{-P}{2\tau \left(1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau}\right)^{1/2}} d\tau = \frac{1}{2} P \ln(4t_0/\tau_{\min}) \quad (6.20)$$

P é uma constante. Portanto, o calor específico torna-se (como em (6.18)):

$$c = \frac{\pi^2}{12} P k_B^2 T \ln(4t_0/\tau_{\min}) \quad (6.21)$$

Como visto, o TLS apresenta-se satisfatório para explicar a dependência aproximadamente linear do calor específico em temperaturas abaixo de 1K. Embora, a natureza microscópica dos TLS e sua universalidade não sejam muito claras [4],[40],. Ainda nesta região de temperatura, além da contribuição de Debye ($\sim T^3$) e da contribuição referente ao TLS ($\sim T$), existe uma contribuição extra, também proporcional a T^3 . A origem dessa contribuição não é conhecida [42]. Em temperaturas superiores a 5K há ainda uma diferença entre o esperado pelo modelo de Debye ($\sim T^3$) e os dados experimentais. Em um gráfico de c/T^3 em função da temperatura é observado um máximo na região de temperatura em que a

condutividade térmica apresenta um “plateau” universal (em torno de 10K para a maioria dos vidros)[1], o qual não pode ser entendido em termos de uma densidade de estados de tunelamento (ET) constante, como no TLS. É evidente que este fato universal está relacionado com um excesso na densidade de estados $g(\omega)$ se comparado com o comportamento do modelo de Debye ($g(\omega) \propto \omega^2$). Isto conduz a um máximo onipresente em $g(\omega)/\omega^2$, conhecido como “Pico de Bóson” (BP) que é dominante no espectro vibracional de vidros, sendo muito observado e estudado por Espectroscopia Ramam e Espalhamento Inelástico de Nêutrons [5],[41]. Entretanto, a origem física do BP é matéria de grandes debates.

A principal discussão na literatura envolve a questão de que as vibrações harmônicas responsáveis pelo BP seriam propagações de ondas planas (como os fônons)[34] ou localizadas, por causa da desordem [35]. Outra possibilidade é que não sejam nem ondas propagando-se nem localizadas, mas tenham natureza difusa [36]. Elas consistiriam em uma superposição apropriada de vibrações locais em poços de potenciais simples [37]. Este modelo fenomenológico é conhecido como “Modelo de Potencial Suave” (*Soft Potential Model* - SPM) [38],[39]. Neste modelo é assumido que ambos os TLS e excessos no espectro vibracional aparecem de potenciais não-harmônicos suaves, mostrando assim, uma forte ligação entre essas duas contribuições.

O SPM assume a existência de três tipos de excitações presentes no intervalo de temperatura (ou frequência) mencionados anteriormente. Estas excitações são: ondas de som, referente à contribuição de Debye, com o calor específico variando com o cubo da temperatura; TLS, apresentando uma variação aproximadamente linear com a temperatura e dependendo de forma logarítmica do tempo de duração da medida; osciladores suaves quase-harmônicos (OHS), apresentando calor específico variando com a quinta potência na temperatura. A principal previsão do SPM (sobre o aspecto mencionado) é o crescimento da densidade de estados OHS com a quarta potência na frequência $g(\omega)_{OHS} \approx \omega^4$ que, como consequência, gera um calor específico proporcional a $c_{OHS} \approx T^5$. Entretanto, um calor específico com essa dependência não reproduziria os dados experimentais em todo o intervalo de temperatura. Então, é proposta uma distribuição dos potenciais suaves segundo uma forma gaussiana [48].

Entre as diferentes aproximações propostas até então, um entendimento do comportamento de vidros em toda a região de excitações de baixa frequência só se deu com o SPM, que pode ser entendido como uma extensão do TLS. O SPM postula a coexistência, em vidros, de fônons acústicos com modos suaves localizados de baixa frequência.

7 Referências Bibliográficas

- [1] R.C. Zeller, R.O. Pohl, Phys. Rev. B 4, 2029 (1971).
- [2] C. Tálon, M.A. Ramos , S. Vieira, Phys. Rev. B 66, 012201 (2002).
- [3] W.A. Phillips, J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972).
- [4] A.P. Sokolov *at al.*, Phys. Rev. Letters, 78, 2405 (1997).
- [5] V.K. Malinovsky *et al.*, Europ. Lett. 11, 43 (1990).
- [6] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, Phil. Mag. 25, 1 (1971).
- [7] W.A. Phillips, Rep. Prog. Phys. 50, 1657-1708 (1987).
- [8] M. Meissner, K. Sptizmann, Phys. Rev. Lett. 46, 265 (1981).
- [9] J.L. Black, Phys. Rev. B 17, 2740 (1978).
- [10] S.R. Elliott, Physycs of Amorphous Materials (Longman, London, 1990) p. 6.
- [11] J. Karzycki, Glasses and Vitreous State (Cambridge University, Cambridge, 1991) p. 8.
- [12] H. Scholze, Glass: Nature, Struture and Properties (Springer, Berlin, 1991) p. 121.
- [13] A.K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses (Academic Press, 1994) p. 14.
- [14] R.H. Doremus, Glass Science (Wiley, New York, 1994) pp. 1 and 2.

-
- [15] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
- [16] E. Martín, M. Reyes, H.R. Moisés, Ingenierías, V. III, 9, (2000).
- [17] H. Macedo, A. M. Luís, Termodinâmica Estatística (Edgard Blücher, 1975) p. 135.
- [18] Materials Advisory Board, Nat. Acad. Sci. Res. Council MAB, 243 (1968).
- [19] Wong J., Angell C.A., Glass Structure by Spectroscopy (Marcel Dekker Inc., New York, 1976) pp. 1-6.
- [20] F. Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics (McGraw-Hill Book Company, Berkeley, 1965) pp.139-150.
- [21] D. A. McQuarrie, Statistical Thermodynamics (Harper e Row, London, 1973).
- [22] J. Wilks, The Physics of Liquid and Solid Helium, (Clarendon Press, Oxford, 1967).
- [23] D. R. Tilley and J. Tilley, Superfluidity and Superconductivity, (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [24] P. K. Gupta, J. Non-Cryst. Solids 195, 158 (1996).
- [25] A. Einstein, Ann. Physik., 22, 180 (1907).
- [26] F. Mandl, Statistical Physics (New York, Wiley, 1971).
- [27] F. London, Superfluids (New York, Dover, Vol.I, 1961).
- [28] R. P. Feynman, Statistical Mechanics: A set of Lectures (W.A. Benjamin, Massachusetts, 1974).

-
- [29] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Pergamon Press, Canada, 1972).
- [30] L. Tisza, *Nature* 171, 913 (1938).
- [31] L. Tisza, *Phys. Rev.* 72, 838 (1947).
- [32] L. D. Landau, *J. Phys. USSR* 5, 71 (1941).
- [33] E. L. Andronikashvili, *J. Phys. USSR* 10, 201 (1946).
- [34] P. Benassi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3835 (1996).
- [35] M. Foret *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3831 (1996).
- [36] B.P Allen, J.L. Feldman, *Phys. Rev. B*, 48 12581 (1993).
- [37] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, J. Pelous, H.R. Schober, *Phys. Rev. B* 48, 16318 (1993).
- [38] V.G.Karpov *et al.*, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 84 (1983) 760 (*Sov. Phys. JETP* 57 (1983) 439).
- [39] M.A. Il'in, V.G. Karpov *et al.*, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 92 (1987) 291 (*Sov. Phys. JETP* 65 (1987) 165).
- [40] R. Kuhn, J. Urmann, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 6395 (2000).
- [41] U. Buchanau *et al.*, *Phys. Rev. B* 34, 5665 (1986).
- [42] J. Zimmermann, G. Weber, *Phys. Letters* 86, 32 (1981).
- [43] Arun S. Wagh, *J. Phys. Chem. Solids* 42, 185 (1980).

-
- [44] E. Courtens, M. Foret, B. Hehlen, R Vacher, Sol. Stat. Comm. 117, 187 (2001).
- [45] Clare C. Yu, J.J. Freeman, Ohys, Rev B 36, 7620 (1987).
- [46] A.P. Raychaudhuri, R.O. Pohl, Phys. Rev. B 25, 1310 (1982).
- [47] N.M. Ashcroft, N.D. Mermim, Solid State Physics, (Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976).
- [48] L. Gil, M.A. Ramos, A. Bringer, U. Buchenau, Phys. Rev. Lett. 70, 182 (1993).

