

3 Capacidade térmica à pressão constante

A capacidade térmica de um material qualquer representa a resistência ao aumento de temperatura para uma dada quantidade de calor fornecida. Quanto maior a capacidade térmica, mais energia deve ser fornecida para gerar o mesmo incremento na temperatura. Para um processo a volume constante a capacidade térmica (C_V) é definida com base na energia interna (U) do material.

$$C_V = \left(\frac{dQ_V}{dT} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \quad 1$$

No caso de um processo a pressão constante o cálculo da capacidade térmica (C_P) requer a substituição da energia interna pela entalpia (H).

$$C_P = \left(\frac{dQ_P}{dT} \right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} \quad 2$$

Com base nas equações (1) e (2) valores de C_P , e C_V podem ser obtidos diretamente em um sistema isolado termicamente do ambiente, no qual quantidades controladas de calor (dQ_V ou dQ_P) podem ser administradas à amostra. Tal aparato experimental é denominado calorímetro adiabático [14].

A calorimetria adiabática foi refinada para que medidas de C_P em baixas temperaturas pudessem ser realizadas. Neste contexto, um método interessante consiste na calorimetria de relaxação térmica (ver tópico 3.3.1). Atualmente, existem ainda métodos indiretos de medidas de C_P . Nestes, a capacidade térmica da amostra é calculada a partir do conhecimento da capacidade térmica de um padrão. Um exemplo de técnica indireta consiste na calorimetria diferencial de varredura, ou DSC (tópico 3.3.2).

De acordo com o formalismo da termodinâmica clássica C_P e C_V se encontram intimamente relacionados. Para tanto deve-se conhecer o volume (V), o coeficiente de expansão térmica (α_P) e a compressibilidade isotérmica (k_T) do material como funções da temperatura e pressão.

$$C_P = C_V + \frac{TV\alpha_P^2}{k_T} \quad 3$$

O coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica são obtidos diretamente a partir do conhecimento da equação de estado característica do material.

$$d \ln V(T, P) = \alpha_P dT - k_T dP \quad 4$$

$$k_T(T, P) = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_{T,n} ; \alpha_P(T, P) = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{P,n}$$

Medidas de compressibilidades isotérmicas e de coeficientes de dilatação não são triviais. Tais dados são escassos, trazendo à tona a necessidade de se empregarem aproximações. Diversos autores têm modelado a dependência térmica de α_p de materiais cerâmicos a partir do emprego de funções polinomiais [15, 16]. No que tange a função k_T , pode-se pensar em uma proposta semelhante à utilizada na formulação da equação de estado empírica de Muhrnagam [17].

$$\frac{1}{k_T} = b_0 + \frac{1}{P^n} \quad 5$$

$$\alpha_p = a_0 + a_1T + a_2T^2$$

De um ponto de vista da modelagem de dados de capacidade térmica convém discutir dois regimes, dados obtidos em temperaturas abaixo de 298.15 K (baixas temperaturas), e dados obtidos em temperaturas acima de 298.15 K. Em baixas temperaturas, a informação coletada admite modelagem com elevado fundamento físico, pois o C_V nesta faixa é fortemente dependente da quantização da energia térmica (tópico 3.1). Já no caso de dados obtidos em temperaturas acima de 298.15 K, funções polinomiais são largamente empregadas. Escolhendo-se a forma polinomial mais adequada, pode-se obter uma descrição quantitativa dos dados sem prejudicar a capacidade de extrapolação do modelo (tópico 3.2).

Finalmente, convém ressaltar a importância inerente à modelagem de dados de capacidade calorífica à pressão constante, pois esta viabiliza o cálculo da energia de Gibbs como função da temperatura. Empregando-se como referência 298.15 K e 1atm, tem-se:

$$G = H_{298} + \int_{298.15}^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad 6$$

Onde H_{298} representa a entalpia de formação do composto de interesse nas condições dadas.

3.1

Comportamento térmico em baixas temperaturas

O C_V de um sólido cristalino tende a zero quando a temperatura se aproxima do zero absoluto. Este fato pode ser perfeitamente entendido empregando-se a termodinâmica estatística, pois quanto menor a temperatura, menor a probabilidade das partículas constituintes do material alcançarem estados energéticos mais elevados. Se não houverem defeitos aprisionados (cristal perfeito), o número de possibilidades de alocação das partículas nos diferentes estados quânticos acessíveis será igual à unidade, e, por

consequente, a entropia (S) e o C_V serão iguais a zero. Naturalmente, o mesmo se aplica à capacidade térmica à pressão constante. O valor limite da função representada pela Eq. (6) quando a temperatura tende a zero é igual a zero.

Para um sistema onde T , V , e composição se encontram fixos, a termodinâmica estatística mostra que todas as funções termodinâmicas podem ser obtidas, uma vez conhecendo-se os níveis energéticos quantizados acessíveis às partículas presentes. Tais níveis definem a função de partição canônica do sistema.

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad 7$$

Empregando-se o formalismo da termodinâmica clássica o C_V pode ser calculado a partir da energia de Helmholtz (A), cujo valor se encontra diretamente relacionado com os valores de U e S .

$$A = U - TS = -kT \ln Z \quad 8$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{V,n}$$

O C_V pode então ser calculado diretamente a partir do conhecimento da função de partição canônica.

$$C_V = kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_{V,n} + 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,n} \quad 9$$

3.1.1 Graus de liberdade

A energia térmica pode ser armazenada de diferentes formas em um material: eletrônica, magnética, vibracional, rotacional, e translacional. Cada forma de armazenamento constitui um grau de liberdade. Admitindo-se que os graus de liberdade são independentes entre si, a função de partição pode ser igualada ao produto das funções associadas a cada um dos mesmos [18]. Nessas condições, a energia de Helmholtz é o resultado do somatório das energias de Helmholtz características de cada grau de liberdade, o mesmo ocorrendo com o C_V .

$$Z = Z_t Z_r Z_v Z_e \quad 10$$

$$A = A_t + A_r + A_v + A_e$$

$$C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^{vib} + C_V^e + C_V^{mag}$$

A contribuição translacional (C_V^t), bem como a rotacional (C_V^r), são ambas fundamentais em sistemas onde as partículas apresentam liberdade de movimentação, como é o caso dos gases, e em menor grau no caso de líquidos [18]. Considerando-se um

crystal, no entanto, apenas os movimentos dos elétrons (eletrônica - C_V^e e magnética - C_V^{mag}) e átomos da rede (vibração - C_V^{vib}) apresentam contribuições significativas para a capacidade térmica.

3.1.1.1

Contribuição eletrônica

Em essência, todo material possui elétrons em sua estrutura. A superposição de orbitais eletrônicos dá origem a uma estrutura de bandas, sendo a banda de valência responsável pela estabilidade química (ligação dos átomos entre si) e a banda de condução associada à condutividade elétrica. No que diz respeito à natureza eletrônica da matéria, três grupos de materiais podem ser identificados: isolantes, semicondutores, e condutores.

Um material será classificado como isolante quando o “gap” de energia existente entre a banda de valência e a banda de condução for tal que para a energia térmica disponível a probabilidade de ocupação do nível mais fundamental da banda de condução é praticamente nula. Em materiais condutores, o “gap” pode ser prontamente vencido. No caso desses materiais há uma concentração eletrônica não nula na banda de condução mesmo à temperatura ambiente [18].

No caso de materiais semicondutores duas classes podem ser identificadas. De um lado têm-se os semicondutores intrínsecos, e de outro os extrínsecos. No caso dos semicondutores intrínsecos a condutividade ocorre via movimento de “buracos” na banda de valência. Elétrons são espontaneamente transferidos da banda valência para a banda de condução em virtude da energia térmica disponível, deixando buracos na banda de valência. Já no caso dos semicondutores extrínsecos a presença de átomos de impurezas favorece a condutividade mediante o fornecimento de elétrons para a banda de condução (semicondutores tipo n), ou ainda, mediante a absorção de elétrons da banda de valência gerando buracos (semicondutores tipo p). A densidade de elétrons livres e buracos sofre uma significativa redução quando o material semicondutor é resfriado, fazendo com que a contribuição eletrônica para a capacidade térmica seja desprezível em baixas temperaturas [18].

Os materiais cerâmicos são em geral semicondutores ou isolantes, como é o caso do óxido $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ [19], cuja contribuição eletrônica para o C_P pode ser desprezada em baixas temperaturas. No entanto, alguns compostos apresentam contribuições eletrônicas expressivas para o C_P , como é o caso de compostos da família $La_{1.84}Sr_{0.16}Cu_{1-y}Zn_yO_4$, que se tornam supercondutores em baixas temperaturas [20].

A termodinâmica estatística determina que a capacidade térmica associada a elétrons livres em um material qualquer seja uma função linear da temperatura [18].

$$C_V^{el} = \gamma T \quad 11$$

A relação (11) é válida para um condutor qualquer em temperaturas muito inferiores à temperatura de Fermi do material. Esta é elevada o suficiente de forma que para a faixa onde a contribuição eletrônica se torna apreciável ($T < 30$ K) a relação (11) pode ser utilizada sem maiores problemas [18]. O parâmetro γ , também conhecido como coeficiente de Sommerfeld, depende diretamente do número de elétrons livres na banda de condução. Este parâmetro pode ser calculado através da seguinte equação [18]:

$$\gamma = 1.36 \cdot 10^{-4} V^{2/3} n^{1/3} \quad 12$$

Onde n representa o número de elétrons livres na banda de condução e V representa o volume ocupado pelo material. Em alguns casos, a equação (12) não permite uma concordância em nível quantitativo. Isso ocorre por dois motivos. Primeiramente há a possibilidade de interferência das vibrações atômicas. Em segundo lugar, detalhes da estrutura de bandas podem fazer com que a densidade eletrônica livre seja significativamente maior que o esperado. Isto ocorre para alguns metais de transição como é o caso do manganês ($\gamma = 18$ mJ/mol.K) [18].

3.1.1.2 Contribuição vibracional

Pode-se obter uma primeira aproximação para o valor de C_V empregando-se conceitos da mecânica estatística clássica para uma rede contendo N átomos capazes de oscilar de forma independente em três direções distintas do espaço. Cada átomo possui seis graus de liberdade, ou seja, seis formas independentes de armazenamento de energia, sendo três coordenadas espaciais (energia potencial), e três coordenadas de momentum (energia cinética). O princípio da equipartição da energia determina que cada grau de liberdade contribua com um valor igual a $1/2 kT$ para a energia do sistema, sendo k a constante de Boltzmann.

Desta forma, considerando-se o conjunto de N átomos, existem $6N$ graus de liberdade. A energia interna total desse sistema de acordo com o princípio da equipartição da energia pode ser calculada de acordo com a equação (13).

$$U = 3NkT \quad 13$$

O C_V deste sistema resulta da primeira derivada da equação (13). Considerando-se um mol de partículas, tem-se a lei de Dulong-Pettite. Na equação (14) R representa a constante universal dos gases, e r o número de mols de átomos por mol de composto.

$$C_V = 3rR$$

14

Considerando-se uma substância composta pode-se pensar em sobrepor as contribuições de cada um dos átomos presentes. Em um cerâmico como o NaCl, por exemplo, tem-se um mol de cátions Na^+ e um mol de ânions Cl^- . O C_V associado a este composto, de acordo com o princípio da equipartição da energia, é igual a $6R$, ou seja, 49.88 J/mol.K . A 298 K o valor do C_V do NaCl determinado experimentalmente apresenta um valor igual a 49.92 J/mol.K [18]. Para alguns materiais, portanto, o C_V pode ser considerado como o somatório das contribuições dos átomos constituintes. Este procedimento é denominado regra de Neumann – Koop [18]. Para outros materiais, desvios mais significativos podem ser encontrados. Um exemplo consiste no cerâmico PbCl_2 , cujo C_V de acordo com a regra de Neumann – Koop deve apresentar um valor igual a $9R$, ou seja, 74.82 J/mol.K . Este valor se encontra ainda bem próximo do valor experimental a 298 K que apresenta uma magnitude igual a 75.52 J/mol.K [18]. Para o óxido Fe_2O_3 , no entanto, a regra de Neumann-Koop determina que o C_V seja igual a $15R = 124.7 \text{ J/mol.K}$, sendo o valor experimental igual a 113.8 J/mol.K , ou seja, 10% inferior ao valor previsto [18].

Desta forma, a regra de Neumann – Koop associada ao princípio da equipartição da energia permite calcular o C_V à temperatura ambiente de alguns materiais cerâmicos constituídos por mais de um elemento. Na maioria dos casos esta regra fornece uma primeira aproximação na ausência de dados mais precisos [18]. Resfriando-se o sistema, no entanto, o C_V apresenta considerável redução com a temperatura, desviando-se significativamente do valor esperado pela aplicação da equipartição da energia. Este efeito começou a ser elucidado a partir do momento em que a quantização da energia foi considerada na descrição do movimento vibracional dos átomos.

A primeira proposta neste sentido foi desenvolvida por Einstein. Nesta, todos os átomos de uma rede cristalina vibram com a mesma frequência. Utilizando a idéia de que a ligação química entre dois átomos primeiros-vizinhos se comporta como um oscilador harmônico de frequência fundamental ν_E , o C_V do cristal, considerando que cada átomo possui três direções vibracionais independentes, pode ser então calculado (Eq. 15).

$$C_V^E = 3rR \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \quad 15$$

A temperatura característica de Einstein se encontra relacionada com a frequência vibracional característica do cristal através da equação (16).

$$\theta_E = \frac{h\nu_E}{k} \quad 16$$

Na Eq. (16) h e k representam respectivamente a constante de Planck e a constante de Boltzman.

No limite, quando a temperatura tende a infinito, o modelo de Einstein determina que o C_V apresenta um valor igual a $3rR$, sendo portanto consistente com o princípio da equi-partição da energia. No entanto, quando a temperatura tende para o zero absoluto, a capacidade térmica é proporcional ao quadrado da temperatura, contrário às evidências experimentais.

Uma análise minuciosa de dados de C_V em temperaturas próximas do zero absoluto revela que essa propriedade deve ser proporcional ao cubo da temperatura. A incompatibilidade entre experimentos e teoria foi somente resolvida com o advento do modelo de Debye, que imaginou uma distribuição de frequências vibracionais para os átomos presentes na rede cristalina. Esta distribuição é calculada com base no conhecimento do valor máximo de frequência admissível, também conhecido como frequência de Debye (ν_D) [18].

$$g(\nu) = \begin{cases} 0, & \nu < \nu_D \\ \frac{\nu^3}{\nu_D}, & \nu = \nu_D \end{cases} \quad 17$$

O modelo que descreve o C_V de Debye é definido pela seguinte equação:

$$C_V^v = \frac{9rRT^3}{(\theta_D)^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad 18$$

A temperatura de Debye (θ_D) se encontra diretamente relacionada à frequência de Debye através de uma equação similar à equação (16), bastando substituir a frequência de Einstein pela frequência característica de Debye. No limite, quando a temperatura tende a infinito, o modelo de Debye prevê que o C_V tende para $3rR$, ou seja, da mesma forma que o modelo de Einstein também é consistente com o princípio de equi-partição da energia.

Embora teoricamente consistente tanto nas proximidades do zero absoluto quanto para temperaturas próximas a 298.15 K, o modelo de Debye não é livre de imperfeições. A função densidade de probabilidade de frequências proposta por Debye (Eq. 17) apresenta um único valor não nulo. Por conseguinte, durante o ajuste de dados de C_V , a temperatura de Debye é função da faixa de temperatura considerada [18].

Cálculos rigorosos visando à descrição dos modos de vibração em uma rede periódica de átomos prevêem que há na realidade um conjunto de possíveis frequências. O espectro vibracional pode ser estudado através de técnicas espectroscópicas que

trabalham em faixas de comprimentos de onda da ordem de grandeza da amplitude vibracional atômica, como é o caso da difração de neutrons. Ajustes de dados de C_V considerando-se tal distribuição de frequências de fato permitem que a dependência térmica da temperatura de Debye seja quantitativamente descrita [18].

Autores mais cuidadosos ajustam a contribuição vibracional mediante o emprego de um somatório de funções, que permitem obter uma descrição mais próxima do espectro vibracional de cristais reais. Um exemplo recente deste tipo de aplicação consiste na proposta de Yasuhisa et al. [21] para a modelagem do C_P do composto ZrW_2O_8 . O ajuste da componente vibracional foi feito mediante o somatório de duas funções de Einstein, uma de Debye, e ainda a contribuição de duas distribuições de frequências retangulares. Os autores argumentam que estudos de difração de nêutrons e espectroscopia Raman permitiram a obtenção de um espectro de frequências consistente com a proposta empregada no ajuste.

As contribuições, eletrônica e vibracional variam monotonicamente com a temperatura. No entanto, fenômenos podem ocorrer cujos efeitos resultam em um repentino aumento no C_P , caracterizando assim uma anomalia térmica. As anomalias térmicas podem ser de origem configuracional, magnética, e ou eletrônica.

3.1.2 Anomalias térmicas em curvas de C_P

De uma maneira geral, uma anomalia pode ser caracterizada através da presença de uma súbita variação no C_P em uma determinada faixa de temperatura; descontinuidades definem uma transformação de primeira ordem, através das quais há uma modificação permanente na estrutura cristalina do material.

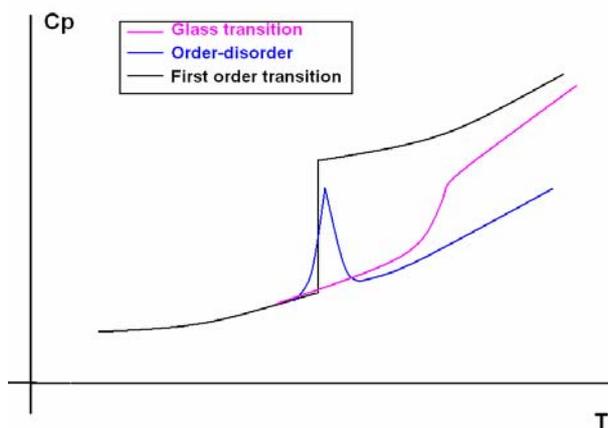


Fig. 9. Anomalias em curvas de C_P para transições de primeira ordem e de ordem superior

Picos convexos são característicos de transições tipo ordem-desordem, que resultam no estabelecimento de um ordenamento de longo alcance. Finalmente, transições tipo vitrificação envolvem o congelamento de graus de liberdade em uma estrutura onde prevalece o ordenamento de curto alcance; neste caso o C_p aumenta durante o aquecimento de forma brusca no intervalo de temperatura ao longo do qual a energia térmica fornecida aniquila o estado congelado formado (Fig. 9).

Transições envolvendo ordenamento de longo alcance e ou vitrificação são denominadas transições de segunda ordem, pois se fazem evidentes mediante a observação de descontinuidades na primeira derivada do C_p em relação à temperatura. Essas transições podem ser didaticamente agrupadas em três grandes classes, a saber: transições de origem magnética, transições configuracionais, e transições vinculadas à natureza eletrônica da matéria.

3.1.2.1 Anomalias configuracionais

Em um óxido como o Al_2MnO_4 , existem evidências para o processo em que átomos de Mn^{+2} passam a ocupar posições na sub-rede do Al^{+3} .

A estrutura fica então deficiente em manganês [9]. A força motriz para tal processo resulta da redução da energia de Gibbs do óxido. Átomos da rede então difundem para posições distintas das ocupadas inicialmente. Entre o estado inicial e final há um súbito aumento no C_p do sistema, pois o material deve absorver energia para que os movimentos atômicos sejam possíveis. Tal aumento é percebido mediante a presença de um acentuado pico. A integral do pico determina a quantidade de energia absorvida pelo cristal para a produção da nova distribuição espacial atômica.

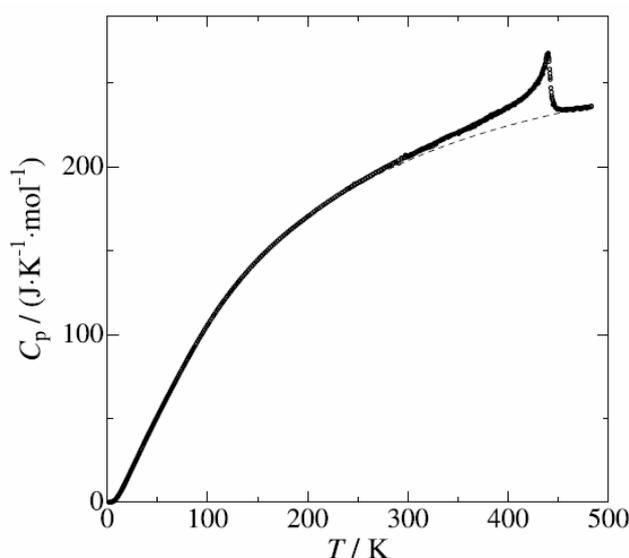


Fig. 10 Transição ordem – desordem do óxido ZrW_2O_8 [21]

Um exemplo deste tipo de fenômeno envolvendo o comportamento de um material cerâmico consiste na transição observada através de medidas de C_P do óxido ZrW_2O_8 [21], como é ilustrado na Fig. (10).

Anomalias configuracionais podem ser modeladas de acordo com o formalismo da energia composta, que descreve a energia de Gibbs de uma fase com múltiplas sub-redes [22]. Dado um óxido de fórmula molecular A_2BO_4 com cátions A e B se distribuindo em sub-redes distintas, a razão entre o número de posições em cada uma delas será descrita pela proporção 2:1. Permitindo-se que parte dos cátions B deixem sua sub-rede se alojando em parte dos sítios da sub-rede de A, pode-se calcular a energia de Gibbs por mol de sítios catiônicos empregando a seguinte equação:

$$G = y_A^A y_B^B G_{AB} + y_B^A y_B^B G_{BB} + y_B^A y_{Va} G_{BVa} + y_A^A y_{Va} G_{AVa} + RT \left(2 \left[y_A^A \ln y_A^A + y_B^A \ln y_B^A \right] + y_B^B \ln y_B^B + y_{Va} \ln y_{Va} \right) + G^{ex} \quad 19$$

Onde y representa a fração de ocupação de uma dada espécie em uma sub-rede específica, sendo o índice superior determinante da natureza da sub-rede e o índice inferior característico da espécie presente. Os parâmetros G_{ij} representam a energia de Gibbs de um composto na forma $(i)_2(j)O_4$, ou seja, com i na sub-rede de A, e j na sub-rede de B. O último termo se refere às interações entre cátions nas diferentes sub-redes. No presente caso basta considerar a interação entre A e B na sub-rede de A, em presença de B na outra sub-rede.

$$G^{ex} = y_A^A y_B^A y_B^B L_{AB}^B \quad 20$$

No modelo acima, existe um total de quatro parâmetros ajustáveis, a saber: G_{BB} , G_{BVa} , G_{AVa} , e L_{AB}^B , admitindo-se, naturalmente, que a energia de Gibbs molar do composto estequiométrico (G_{AB}) é conhecida.

Para cada temperatura, a energia de Gibbs da fase deve ser minimizada tendo-se como base restrições de conservação de carga e massa. Neste processo, as frações ocupacionais das espécies são determinadas. A capacidade térmica da fase pode ser então calculada diretamente.

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, y^*} \quad 21$$

O termo y^* diz respeito à composição da fase no equilíbrio, ou seja, na condição em que G é mínima.

No ajuste dos parâmetros do modelo (19), podem-se utilizar dados de C_P na região onde ocorre uma anomalia configuracional, bem como informações composicionais no equilíbrio, como é o caso dos dados publicados por Jacob [9] para o óxido Al_2MnO_4 . Um

ponto crítico neste processo consiste, no entanto, o preciso conhecimento da energia de Gibbs da forma estequiométrica A_2BO_4 .

3.1.2.2 Anomalias magnéticas

Outra causa possível de anomalia apresenta origem no comportamento magnético da matéria, que possui duas causas fundamentais. Como primeira causa, tem-se o movimento de rotação do elétron em torno do núcleo atômico. O momento magnético gerado depende da natureza do orbital associado ao elétron. No caso de um orbital 1s, este equivale a um magneto de Bohr ($9.28 \cdot 10^{-24} \text{ A/m}^2$) [23].

A segunda causa para o magnetismo consiste no movimento de rotação do elétron em torno de si mesmo. A mecânica quântica descreve tal movimento através de um número quântico denominado spin (s), e a cada valor de spin associa-se um momento magnético aproximadamente igual a 2.s magnetos de Bohr [23]. O princípio da exclusão de Paulling determina que, se dois elétrons ocupam o mesmo orbital, estes devem apresentar spins antisimétricos (+1/2 e -1/2), resultando em momentos de mesma magnitude, porém sentidos opostos. O momento magnético permanente do cátion Cu^{+2} , por exemplo, possui magnitude igual a 1.73 magnetos de Bohr [24] Todo material contendo orbitais eletrônicos semi-preenchidos, atômicos ou moleculares, apresentará, por conseguinte, momentos magnéticos permanentes. Isso, no entanto, não quer dizer que a presença exclusiva de elétrons pareados impeça que o material responda a aplicação de um campo externo. Tal procedimento perturba a velocidade angular intrínseca ao movimento eletrônico em torno do núcleo e gera um momento magnético induzido. O momento induzido apresenta a mesma direção do campo aplicado, porém sentido oposto, fenômeno este denominado diamagnetismo [23].

No caso de materiais com elétrons não emparelhados a situação muda consideravelmente; momentos magnéticos permanentes podem interagir apreciavelmente entre si, se alinhando na mesma direção e sentido. Esse estado é denominado ferromagnético [23].

No extremo oposto, coexistem os materiais ditos paramagnéticos, para os quais a energia térmica é de tal magnitude que a amplitude das vibrações atômicas impede o alinhamento natural dos dipolos. Reduzindo-se a amplitude das vibrações, a probabilidade de alinhamento aumenta, e, desta forma, um material paramagnético em temperaturas elevadas pode se tornar ferromagnético em temperaturas mais baixas [23]. O alinhamento dos dipolos é evidenciado na curva de C_p através da presença de um pico convexo, cujo ponto de máximo define a temperatura de Curie (T_c) do material. A área do pico determina

o trabalho magnético envolvido durante o alinhamento dos dipolos; a energia potencial de um sistema contendo dois dipolos é função da direção de alinhamento destes. Estudos recentes evidenciaram temperaturas e Curie da ordem de 500 K vinculadas ao comportamento térmico de ferritas da família $(A)_3Fe_5O_{12}$ [25], onde A representa um cátion de um metal alcalino terroso. O valor de T_C experimenta uma redução monotônica com o aumento do raio do cátion A (Fig. 11). Os referidos autores explicam tal efeito através de distorções na rede cristalina, o que em última instância altera a interação entre os dipolos magnéticos vizinhos. Reduzindo-se o raio atômico, mais íntimo se torna o contato com as vizinhanças, elevando assim o nível de interação magnética presente; a temperatura da transformação se eleva.

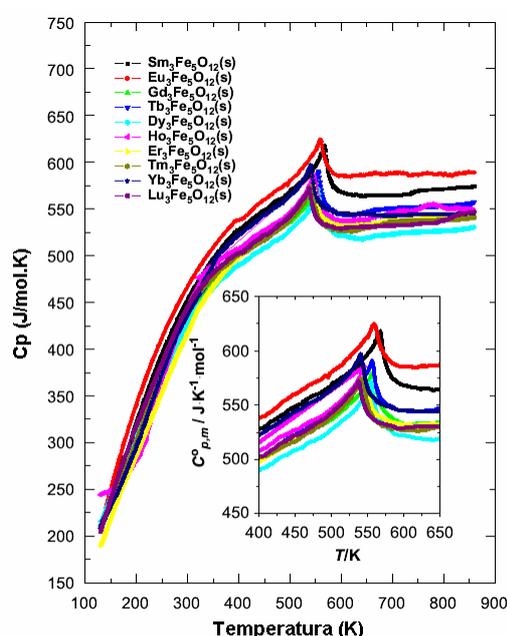


Fig. 11 Transição de Curie em ferritas da família $(A)_3Fe_5O_{12}$ [25]

Medidas de magnetização e suscetibilidade magnética em amostras do óxido Sr_2FeReO_6 [26] permitiram a determinação de valores T_C iguais ou superiores a 400 K. A temperatura de Curie neste caso é função do grau de desordem em relação à distribuição dos cátions Fe^{+3} e Re^{+5} em suas respectivas sub-redes; a desordem introduz distorções locais na rede cristalina do composto, afetando em última instância a interação entre os dipolos.

A estrutura cristalina do material pode dar origem a outras formas de ordenamento magnético; por exemplo, dipolos magnéticos de mesma magnitude se alinham de forma alternada. Tal configuração recebe o nome de estado antiferromagnético [23]. A transição entre o estado antiferromagnético (estável em baixas temperaturas) e o estado paramagnético (estável em temperaturas elevadas) também dá origem a um pico convexo na curva de C_p , sendo a temperatura do ponto de máximo denominada temperatura de

Neel. Estudos recentes demonstraram a ocorrência de transições de Neel para os óxidos de manganês MnO_2 e Mn_3O_4 [27], cujas temperaturas críticas apresentam valores respectivamente iguais a 92.2 ± 0.2 K, 43.1 ± 0.2 K.

Compostos como ferritas da família AFeO_3 , onde A representa um cátion de metal alcalino terroso, apresentam transições de Neel em temperaturas consideravelmente mais elevadas que os óxidos elementares MnO_2 e Mn_3O_4 . Temperaturas da ordem de 600 K foram recentemente medidas (Fig. 12).

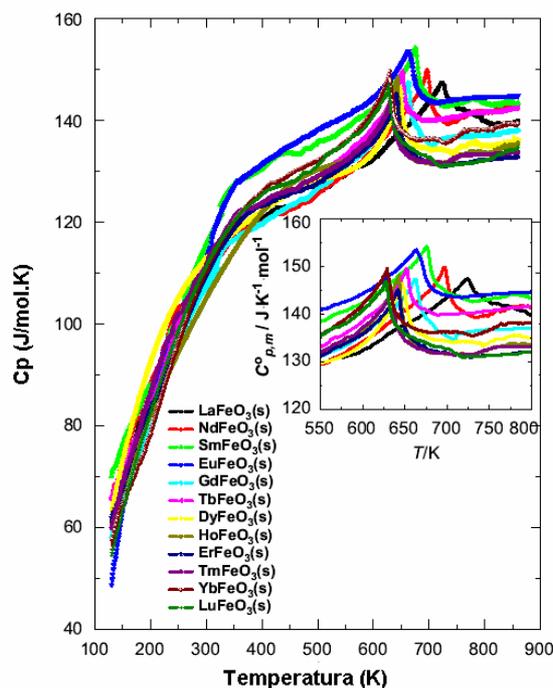


Fig. 12 Transição de Neel em ferritas da família AFeO_3 [25]

A temperatura de Neel é função do raio do cátion A, experimentando uma redução monotônica com o aumento deste parâmetro [25]. Deformações locais na estrutura cristalina interferem na interação entre os dipolos alinhados.

Outra forma de alinhamento possível ocorre quando no estado ordenado os dipolos apresentam orientação antiferromagnética, porém com dipolos em camadas sucessivas de magnitudes distintas [23]. Tal estado é denominado ferrimagnético. Da mesma forma que para os demais tipos de ordenamento já abordados, a transição entre o estado ferrimagnético e o estado paramagnético também apresenta uma temperatura crítica característica, e determina a ocorrência de um pico convexo na curva de C_p .

Rob et al. [27] investigaram o comportamento térmico do óxido Mn_2O_3 em baixas temperaturas e detectaram uma transição magnética em 79.45 ± 0.05 K. Os autores demonstram que o estado ordenado alcançado apresenta natureza ferrimagnética.

O pico na curva de C_p decorrente de uma transição de Neel ou de Curie pode ser modelado empiricamente. Embora desprovidos de sólida fundamentação física, esses

modelos são largamente empregados, uma vez que a formulação teórica do ordenamento magnético requer um complexo formalismo matemático, dificultando a aplicação do modelo final.

Os modelos empíricos são desenvolvidos com base no conceito de temperatura reduzida. Esta grandeza consiste na razão entre a temperatura da amostra e a temperatura crítica para o ordenamento magnético em questão (T_c).

$$\tau = \frac{T}{T_c} \quad 22$$

De acordo com o modelo de Hillert [28], a contribuição magnética para o C_p é calculada da seguinte forma:

$$C_p^{mag} = \begin{cases} 2RK_+ \left(\tau^{-n} + \frac{1}{3}\tau^{-3n} + \frac{1}{5}\tau^{-5n} \right); (\tau > 1) \\ 2RK_- \left(\tau^m + \frac{1}{3}\tau^{3m} + \frac{1}{5}\tau^{5m} \right); (\tau < 1) \end{cases} \quad 23$$

O modelo (23) apresenta quatro parâmetros ajustáveis, a saber: K_+ , K_- , n , e m . Estes devem ser ajustados simultaneamente ao parâmetro T_c , minimizando-se o somatório dos desvios quadráticos em relação aos valores de C_p magnético determinados experimentalmente.

Em torno da faixa de temperatura onde há uma transição magnética tipo Curie ou Neel, há simultaneamente a propagação de ondas de spins (spin waves). Estas representam o efeito de variações locais na posição dos momentos magnéticos sobre os momentos de regiões vizinhas. Dependendo da natureza do material, a consideração desse tipo de efeito pode ser decisiva para a qualidade do ajuste dos dados. Recentemente, Lashley et al. [29] empregaram no ajuste da componente magnética das capacidades térmicas dos óxidos GeNi_2O_4 e GeCo_2O_4 um termo associado à existência de ondas de spin geradas por transições de Neel. Esta contribuição é matematicamente descrita pela seguinte equação:

$$C_p = BT^n \exp\left(-\frac{\Delta_m}{T}\right) \quad 24$$

Onde B , e n representam parâmetros ajustáveis, e o fator no numerador do termo exponencial consiste no “gap” energético dado pelo espectro de ondas de spin característico da estrutura. Este espectro é o análogo magnético ao espectro vibracional de um cristal.

Convém abordar ainda dois outros tipos de anomalias detectadas em dados de C_p em baixas temperaturas, que não atendem às características dos fenômenos discutidos até então. Estas foram denominadas anomalias de Shottky [18], e estão associadas ao

comportamento magnético eletrônico ou nuclear. Campos magnéticos de átomos vizinhos induzem a decomposição de estados magnéticos eletrônicos ou nucleares em diferentes grupos de estados degenerados (mesma energia magnética). Reduzindo-se progressivamente a temperatura, a variação da distribuição média das partículas entre estados magnéticos energeticamente distintos dá origem a um súbito aumento no C_p .

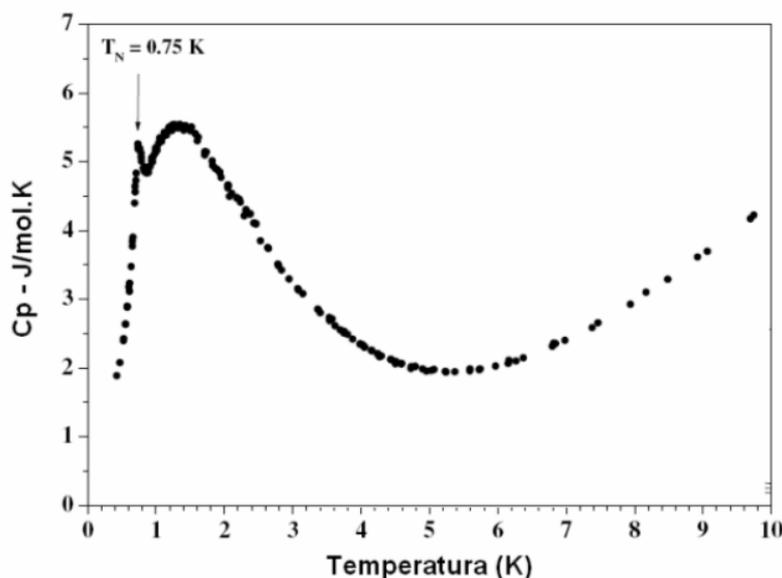


Fig. 13 Pico “lambda” e pico de “Shottky” para o óxido SrFe_2O_4 [30]

A forma de um pico de Shottky, no entanto, é diferente da forma característica de uma transição de Neel ou Curie, dado que no caso da transição de Shottky a dispersão é consideravelmente maior, conferindo ao pico uma aparência mais alargada.

Recentemente, estudos envolvendo o composto SrEr_2O_4 (Fig. 13) revelaram a ocorrência de uma transição de Néel em 0.75 K seguida por um pico de Shottky cujo máximo se encontra em torno de 1.5 K [30]. As transições observadas pelos referidos autores não surpreendem somente pela magnitude das temperaturas características medidas, mas sim também pela expressiva diferença entre os formatos dos picos observados.

Um pico de Shottky pode ser modelado empregando-se a termodinâmica estatística. Cada estado magnético quantizado é caracterizado por um valor de energia (ε_i) e sua degenerescência característica (g_i) (número de estados quantizados de mesma energia). Em temperaturas baixas apenas o estado de menor energia (ε_0) se encontra ocupado. À medida que energia térmica do sistema aumenta, os átomos passam a se distribuir entre os diferentes estados energéticos acessíveis.

Partindo-se do princípio de que os dipolos magnéticos se alinham de maneira independente, pode-se empregar a termodinâmica estatística na obtenção do modelo de C_V associado à anomalia de Shottky [18].

$$C_V^{\text{Schotthy}} = R \sum_i \left\{ \left(\frac{\delta_i}{T} \right)^2 \left(\frac{g_0}{g_i} \right) \frac{\exp\left(\frac{\delta_i}{T}\right)}{\left[1 + \sum_j \frac{g_0}{g_j} \exp\left(\frac{\delta_i - \delta_j}{T}\right) \right]^2} \right\} \quad 25$$

$$\delta_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{R}$$

Medidas de suscetibilidade e permissividade magnéticas permitem elucidar os níveis magnéticos presentes. No caso do cerâmico $\text{Fe}(\text{NH}_3\text{CH}_3)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ existem três estados com degenerescência igual a dois (dubletos) separados por diferenças de energia (δ_i) de magnitudes iguais a 1.05 K e 0.58 K. O modelo (25) permitiu não somente o ajuste quantitativo dos dados de C_V , como também desvendar a ordem dos estados quantizados [18].

No caso de transições entre estados magnéticos nucleares a mesma lógica pode ser aplicada. No entanto, a separação dos níveis energéticos é inferior à existente entre estados magnéticos eletrônicos. Isso reduz o sinal da anomalia de tal forma que sua manifestação ocorre em temperaturas mais baixas, da ordem de 0.01 K [18].

Picos de Shottky eletrônicos e nucleares podem ser observados em qualquer material onde ordenamento magnético possa se manifestar [18]. O campo gerado por átomos vizinhos serve de estímulo para a separação dos estados magnéticos quantizados. Naturalmente, a interação entre dipolos é fortemente influenciada pela natureza da estrutura cristalina presente no equilíbrio [25, 26].

Uma forma de se identificar a presença de alguma contribuição magnética para uma dada anomalia consiste em se aplicar um campo externo. Para transições de Neel e Curie, o campo magnético aplicado tende a reduzir a magnitude do pico observado. Já no caso de uma transição tipo Shottky o oposto se verifica, uma vez que o campo aplicado atua no sentido de reforçar o "splitting" dos níveis magnéticos quantizados [29].

Transições magnéticas podem ser diretamente estudadas em experimentos onde a magnetização produzida pelo material é medida como função do campo magnético e ou da temperatura [24]. A sensibilidade de um dado material à aplicação de um campo magnético constante é medida pela suscetibilidade magnética [24].

$$\chi = \frac{M}{B} \quad 26$$

Onde M representa a magnetização gerada, e B representa o campo magnético aplicado.

Para um material diamagnético, a magnetização é função linear do campo aplicado para uma dada temperatura, sendo inferior a magnetização quanto maior o valor do campo, ou seja, a suscetibilidade independe da magnitude do campo aplicado. Valores típicos de suscetibilidade em tais materiais apresentam ordem de grandeza variando entre -10^{-4} e -10^{-6} m³ [23].

No caso de materiais paramagnéticos o mesmo se verifica, no entanto, quanto maior o campo maior a magnetização para uma dada temperatura. Para esses materiais, o fato da suscetibilidade apresentar um valor positivo pode ser explicado pelo alinhamento dos dipolos permanentes no mesmo sentido e direção do campo magnético aplicado. Para um material diamagnético, o campo induzido tende a anular o campo aplicado, uma vez que apresenta a mesma direção, porém sentido oposto, o que explica a redução da magnetização com o aumento da magnitude do campo. A suscetibilidade é função da temperatura, dado que energia térmica interfere na capacidade de alinhamento dos dipolos. O comportamento mais simples já observado consiste no paramagnetismo de Curie. Neste caso, a dependência térmica da suscetibilidade magnética pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad 27$$

O parâmetro C é diretamente proporcional à concentração de átomos com momento magnético permanente, e ao quadrado da magnitude do momento magnético [24]. Quanto maior a temperatura, mais difícil é o alinhamento, e menor é a suscetibilidade magnética.

Resfriando-se o sistema, o alinhamento magnético se torna cada vez mais provável, dando origem aos estados, ferromagnético, antiferromagnético, ou ferrimagnético, já abordados anteriormente neste tópico. No caso das transições de Curie e de Neel, a suscetibilidade paramagnética apresenta uma dependência térmica muito semelhante à descrita pela equação (27).

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad 28$$

O parâmetro θ depende da natureza das interações entre dipolos primeiros vizinhos. Se o estado ordenado alcançado é antiferromagnético θ apresenta um valor negativo, sendo positivo se o estado alcançado apresentar natureza ferromagnética.

A equação (28) apresenta corolários interessantes. Quando a temperatura tende à temperatura de Curie do material, a suscetibilidade tende a infinito. Na prática, observam-se aumentos repentinos da suscetibilidade em torno da temperatura de Curie, como foi observado para compostos da família $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ [26]. No caso da transição de Neel o oposto se verifica [23]. A presença de dipolos magnéticos com sentidos opostos reduz a

magnetização produzida, reduzindo-se em última instância a suscetibilidade magnética (mínimo local).

Os materiais ferrimagnéticos apresentam um comportamento semelhante aos materiais ferromagnéticos [24]. A suscetibilidade, no entanto, apresenta uma dependência térmica descrita por um modelo ligeiramente distinto do associado à lei de Curie-Weiss [23]:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\varepsilon}{T - \theta} \quad 29$$

O parâmetro C consiste no mesmo parâmetro presente na lei de Curie-Weiss (Eq. 28). Os demais parâmetros presentes na equação (22) dependem da magnitude das interações entre os dipolos magnéticos existentes.

Materiais onde algum tipo de ordenamento magnético se manifesta podem apresentar um comportamento interessante, onde a magnetização é função da história experimentada pelo sistema. Este fenômeno é conhecido por histerese magnética, e resulta da existência de considerável resistência ao ordenamento magnético observado [24].

Medidas de magnetização como função da temperatura podem ser utilizadas na identificação da histerese magnética. Inicialmente um experimento é realizado, aplicando-se o campo magnético de interesse da temperatura ambiente até a temperatura final do resfriamento (curva FC ou “field cooled”). Após o posterior aquecimento, o campo magnético é desligado e o sistema novamente resfriado, sendo a taxa de resfriamento idêntica à empregada na primeira etapa do experimento (curva ZFC ou “zero field cooled”). Durante a segunda etapa de aquecimento, na curva FC na faixa de temperatura onde a histerese magnética se fizer presente, a curva ZFC apresentará valores de magnetização inferiores aos valores observados durante o experimento que deu origem à curva FC [24].

3.1.2.3

Transições cooperativas e não cooperativas

Transições envolvendo um estado ordenado específico e um estado desordenado fazem parte de um grupo de transições conhecidas como transições cooperativas. Isso quer dizer que o estado energético em um dado local é influenciado pelo estado energético de suas vizinhanças.

Como exemplo convém considerar a transição de Curie. Imaginemos o processo de resfriamento a partir do estado paramagnético. A probabilidade de que um dado dipolo se alinhe na direção do campo aplicado (mínima energia) depende do progresso do alinhamento em posições atômicas vizinhas. Núcleos magnéticos são formados e passam

a estimular os átomos vizinhos. A densidade de núcleos cresce com a redução da temperatura até que um valor crítico é alcançado a partir do qual a transformação ocorre em todo material de forma irreversível e rápida. O mesmo ocorre em transições tipo ordem – desordem. Neste caso, a difusão atômica capaz de gerar uma configuração mais estável em uma região estimula o mesmo movimento em regiões vizinhas. A existência de uma densidade crítica de núcleos apresenta como consequência direta o fato do pico associado à transformação se estender através de uma curta faixa de temperatura, sendo portanto bastante acentuado [18].

Todos os exemplos de transições até então abordados consistem em fenômenos cooperativos, com exceção das transições de Shottky. Neste caso, a transformação se processa ao longo de uma extensa faixa de temperaturas, pois as transições entre os estados magnéticos ocorrem de maneira independente, seguindo a estatística de Boltzman. O único efeito do ambiente atômico consiste na separação dos estados quânticos magnéticos originalmente presentes [18].

Convém finalmente comentar que o fato do sinal associado a uma dada anomalia não ser caracterizado por um pico bem acentuado não é condição necessária e suficiente para que se possa afirmar que a transformação em questão é ou não de natureza cooperativa. A presença de alguma impureza diluída no material pode ser o fator responsável pela presença da anomalia. Neste caso, a observação dos detalhes do pico fica dificultada pelo sinal do C_p associado ao restante da estrutura do cristal.

3.1.2.5 Ajuste de dados de C_p

Considerável nível de informação pode ser adquirido desmembrando-se o C_p de um dado material nos seus diferentes componentes. Esse procedimento deve ser aplicado com cuidado, para que erros numéricos não venham a contaminar os parâmetros de interesse.

O C_p de um material é o resultado da superposição de diferentes contribuições, sendo uma parte associada aos diferentes graus de liberdade presentes (vibração atômica e movimento translacional eletrônico), e outra (C_V^{ex}) associada a qualquer fenômeno magnético, configuracional, e ou eletrônico, capaz de gerar algum tipo de anomalia. A estratégia básica consiste em se subtrair as contribuições vibracional, eletrônica e decorrente da diferença entre C_p e C_V .

$$C_p - \frac{\alpha_p^2 VT}{\beta_T} - C_V^{el} - C_V^{vib} = C_V^{ex}$$

Os dados então resultantes constituirão o efeito exclusivo das possíveis transições experimentadas pelo material, o que aumenta a confiabilidade dos parâmetros característicos dos modelos que descrevem cada transição. Na região livre de anomalias, pode-se ajustar o C_V próximo do zero absoluto através de uma função que inclui um termo linear (contribuição eletrônica) e um termo polinomial de grau três (contribuição de Debye).

$$C_V = \gamma T + \beta T^3 \quad 31$$

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \beta T^2$$

O gráfico de C_V/T como função de T^2 deve ser uma linha reta. O coeficiente linear determina o valor da contribuição eletrônica. O coeficiente angular, por sua vez, pode ser diretamente relacionado com a temperatura de Debye do material através da seguinte equação [18]:

$$\beta = \frac{12}{5\theta_D^3} r R \pi^4 \quad 32$$

Em seguida, fixando-se a temperatura de Debye e o parâmetro eletrônico, pode-se pensar em tratar os dados em temperaturas mais elevadas. Neste caso, deve-se considerar a utilização de um conjunto de freqüências vibracionais que melhor se adaptem ao comportamento elástico do material [21].

Se o material experimentar ordenamento eletrônico ou magnético, a análise dos dados pode se tornar mais complexa. Termos adicionais devem ser incluídos na função (31), dado que a temperatura influencia diretamente na densidade de elétrons e magnons (partículas decorrentes da visão corpuscular para a contribuição magnética) em torno de um dado estado energético. No caso dos magnons, se o material apresentar ordenamento ferro-, ou ferrimagnético a função a ser utilizada apresenta a seguinte forma [18]:

$$C_P = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2} \quad 33$$

Já se o material apresentar ordenamento antiferromagnético a seguinte forma matemática deve ser empregada [18]:

$$C_P = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^3 \quad 34$$

No caso da equação (33), o termo magnético é dominante em temperaturas próximas do zero absoluto, o que permite subtrair do C_P total a referida contribuição, tornando possível a otimização dos demais parâmetros. No caso da equação (34) semelhante procedimento não surtiria efeito. Neste caso devem-se utilizar materiais com contribuições vibracionais e eletrônicas análogas, de tal maneira que a diferença entre os valores de C_P em temperaturas idênticas permita isolar a contribuição magnética de interesse [18].

Outra dificuldade na tentativa de se isolar efeitos magnéticos e eletrônicos consiste na forte interação entre essas contribuições. Existem transições magnéticas acompanhadas de significativa modificação da densidade eletrônica do material. O ordenamento magnético pode gerar significativo ordenamento eletrônico.

Estudos recentes do comportamento térmico de cerâmicos de composição definida por $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ revelaram a existência de duas anomalias para $x = 0.2$, sendo a primeira associada a uma transição envolvendo um estado paramagnético e um estado ferromagnético (188 K) e a outra envolvendo o estado ferromagnético alcançado e um estado antiferromagnético (155 K) [31]. No caso da segunda transição, a entropia de ordenamento envolvida se deve preponderantemente à modificação da densidade eletrônica do cristal. O ajuste dos dados de C_P dos óxidos $\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Fe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ (anti-ferromagnético - AFM) e $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ (ferro-magnético - FM), em temperaturas inferiores a 20 K mediante o uso da Eq. (31), e subsequente subtração dos dados obtidos, permitiu separar a contribuição eletrônica da componente vibracional, uma vez que o parâmetro β é o mesmo para os dois compostos. A entropia de ordenamento foi então calculada da seguinte forma [31]:

$$\Delta S_e = (\gamma_{\text{FM}} - \gamma_{\text{AFM}}) T_c \quad 35$$

Onde T_c representa a temperatura do ponto de máximo associado ao pico da transição FM – AFM. A diferença entre a variação de entropia resultante da integração numérica do pico e a entropia calculada com a equação (35) consiste na contribuição magnética para a anomalia observada.

O estudo do comportamento de materiais em baixas temperaturas tem permitido a descoberta de um número cada vez maior de situações onde algum acoplamento se encontra presente. Para um grupo seleto de materiais cerâmicos de estrutura complexa, há a possibilidade fortes correlações entre elétrons, modos vibracionais (fônons), e magnons. Compostos desta natureza são interessantes, pois podem apresentar transições de elevada aplicabilidade, como é o caso das transições envolvendo o movimento de dipolos elétricos, transições envolvendo o ordenamento de cargas, bem como também o fenômeno da supercondutividade.

3.1.2.4

Anomalias vinculadas à natureza eletrônica da matéria

Recentemente Tashibana et al. [32] detectaram dois tipos de anomalia nos dados de C_P do óxido $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$, sendo a mais expressiva de origem eletrônica e outra menos expressiva associada a uma transição de Neel. O manganês apresenta duas valências possíveis nessa estrutura, +3 e +4. Variando-se a concentração de Mn^{+3} , ou seja,

variando-se δ , é possível controlar as duas transições observadas. Para ambos os casos o aumento da concentração de Mn^{+3} determina um aumento sistemático tanto da faixa de temperaturas em que o fenômeno é observado, bem como também da magnitude do pico. Este aumento está relacionado à criação de vacâncias de O^{2-} (aumento de δ). A compensação de cargas determina que para cada mol de vacância dois mols de espécies Mn^{+3} sejam gerados [32].

O pico em torno de 260 K (Fig. 14) é decorrente de uma transição JT (Jahn – Teller), onde estados eletrônicos localizados são gerados em torno de cátions Mn^{+3} ; a localização é motivada por distorções locais da rede cristalina. Convém observar a expressiva magnitude do pico vinculado a esse tipo de fenômeno no caso da amostra com maior concentração de Mn^{+3} ($\delta = 0.09$).

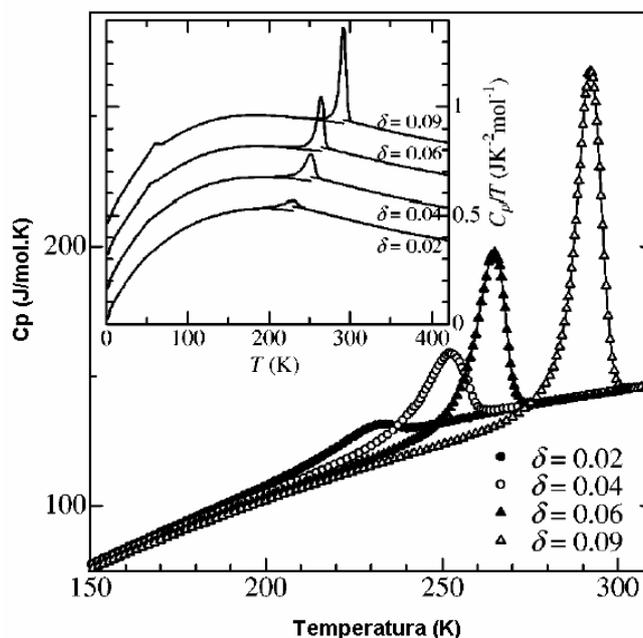


Fig. 14 Anomalia vinculada ao ordenamento de cargas no óxido LiMn_2O_4 [32]

O pico em torno de 50 K é decorrente de uma transição de Neel também vinculada ao Mn^{+3} , e se torna progressivamente mais expressivo à medida que a estrutura se torna mais concentrada nesta espécie.

Materiais cerâmicos da família Pb_2ABO_6 , onde A representa um cátion usualmente de valência igual ou inferior a +2 (ex. Mn^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2}) e B representa um cátion de maior valência e com orbitais de valência do tipo d vazios (Ti^{+4} , Zr^{+4} , Nb^{+5}) também podem apresentar transições de ordenamento eletrônico [33]. Nesses materiais concentrações de carga locais são formadas via superposição de orbitais atômicos e moleculares (a ligação Pb – O apresenta considerável caráter covalente). Desta forma, gera-se uma rede de dipolos elétricos, semelhante ao que ocorre em um material com propriedades magnéticas.

O tipo de transição depende da composição do óxido e pode alternar entre um estado paraelétrico e um estado antiferroelétrico, ou, entre um estado paraelétrico e um estado ferroelétrico. Os termos empregados para descrever a configuração dos dipolos apresentam significado análogo ao empregado na descrição das anomalias magnéticas (tópico 3.1.2.2).

O caso do composto Pb_2MnWO_6 o estado eletrônico gerado após o resfriamento apresenta natureza antiferroelétrica [33]. De acordo com dados da literatura este óxido deve apresentar uma transição displaciva de uma rede de simetria ortorrômbica, estável em baixas temperaturas, para uma rede de estrutura cúbica. A temperatura da transformação apresenta um valor em torno de 445 K. De acordo com Subias et al. [33], em torno da temperatura de transição há uma expressiva modificação na permissividade dielétrica do óxido.

A forma paraelétrica, embora presente em termos globais simetria cúbica, localmente apresenta simetria característica de uma estrutura ortorrômbica deformada. Nesta, cátions de Pb e W se encontram deslocados em relação ao centro de seus respectivos octaedros. Estas pequenas distorções permitem que a distribuição espacial de cargas mude, alterando a configuração dos dipolos elétricos [33].

O exemplo abordado corresponde a uma transformação de natureza eletrônica, onde o movimento de dipolos é possível mediante distorções introduzidas na rede cristalina. Desta forma, a transformação apresenta duas componentes, sendo uma de natureza eletrônica e outra do tipo ordem-desordem, ou configuracional. Outros tipos de acoplamento podem ser observados em materiais cerâmicos, como ocorre no caso dos materiais capazes de apresentar o fenômeno conhecido por supercondutividade.

Um grupo seletivo de materiais quando resfriados apresentam um comportamento bastante exótico. A resistividade elétrica se torna nula, e, além disso, perfeito diamagnetismo se faz presente, ou seja, o material repele todas as linhas de campo no seu interior quando inserido em uma região onde atue um dado campo magnético; a experiência tem demonstrado que esse efeito dependente da geometria do material [18].

Existe um valor crítico de campo magnético acima do qual a supercondutividade é suprimida. O campo crítico pode ser calculado da equação (36), Onde T_c representa a temperatura acima da qual o material supercondutor se torna normal quando é nulo o campo magnético.

$$H_c = H_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad 36$$

Em torno de T_c pode-se observar um pico na curva de C_p do material, pois para temperaturas ligeiramente inferiores ao valor crítico o C_p do material supercondutor

(estado “s”) é superior ao valor do mesmo material na ausência da supercondutividade (estado “n”). O incremento no C_P pode ser calculado empregando-se a termodinâmica clássica.

A diferença entre a energia de Gibbs do material supercondutor quando em contato com o campo magnético externo em comparação com o valor da mesma energia quando o campo é nulo pode ser calculado através da Eq. (37) [18].

$$G_s(H) = G_s(H=0) - \frac{1}{2}MH \quad 37$$

Onde M representa a magnetização produzida no interior do material na presença do campo. Em um supercondutor ideal esta propriedade é tal que o material gera um campo magnético oposto ao campo aplicado de forma que em seu interior o campo magnético resultante é nulo. Nesse diamagneto ideal a magnetização gerada pode ser calculada da seguinte forma [18]:

$$M = -\frac{1}{4\pi}HV \quad 38$$

Onde V representa o volume do material. Para um dado valor de temperatura, pode-se empregar a Eq. (36) e calcular o campo crítico a ser aplicado. Nessas condições haverá o equilíbrio entre os estados “n” e “s”, fazendo com que as energias de Gibbs se tornem idênticas [18].

$$G_s(H_c) = G_n(H_c) \quad 39$$

$$G_s(H_c) = G_s(H_c=0) - \frac{1}{2}MH_c = G_s(H_c=0) + \frac{H_c^2V}{8\pi}$$

$$G_n(H_c) = G_n(H_c=0)$$

$$\Delta G_{ns} = G_n(H_c=0) - G_s(H_c=0) = \frac{H_c^2V}{8\pi}$$

O material no estado normal não é perturbado pelo campo aplicado. Apenas quando o mesmo se torna supercondutor há indução de um campo interno que anula o campo externo atuante. A diferença de entropia entre os estados “n” e “s”, bem como também a diferença entre as capacidades caloríficas podem ser calculadas através do conjunto de equações (40).

Pode-se perceber que a diferença de entropia é positiva, ou seja, a forma “s” envolve um maior ordenamento. Quando $T = T_c$, a diferença de entropia se torna igual a zero, pois $H_c = 0$. Quando $T = 0$ K a diferença de entropia se torna igualmente nula, em concordância com a terceira lei da termodinâmica. A diferença entre as capacidades térmicas dos estados “n” e “s” quando $T = T_c$ é negativa, ou seja, o C_P da forma s é maior do que o C_P da forma “n”. Resfriando-se o sistema existirá uma temperatura onde os

valores de C_P dos dois estados serão idênticos. Quando $T > T_c$, apenas “n” é termodinamicamente estável.

$$\Delta S_{ns} = S_n - S_s = -\left(\frac{\partial[G_n - G_s]}{\partial T}\right)_{H_c} \quad 40$$

$$\Delta C_P = T\left(\frac{\partial\Delta S_{ns}}{\partial T}\right)_{H_c}$$

$$\Delta S_{ns} = -\frac{V}{4\pi} H_c \frac{dH_c}{dT} = \frac{TV}{2\pi T_c^2} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$$

$$\Delta C_P^{ns} = T\left(-\frac{V}{4\pi}\right)\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2 - \frac{VT}{4\pi} H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} = \frac{VTH_o^2}{2\pi T_c^2} \left(1 - 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$$

O C_P do material apresenta então uma descontinuidade, cuja magnitude pode ser calculada através da Eq. (41). Esta caracteriza a anomalia observada quando a supercondutividade inicialmente presente é destruída.

$$\left(C_P^s - C_P^n\right)_{T=T_c} = \frac{VTH_o^2}{2\pi T_c} \quad 41$$

A termodinâmica clássica permite explicar o fenômeno da supercondutividade somente em casos onde o perfeito diamagnetismo é alcançado (supercondutores do tipo 1), ou seja, quando o comportamento supercondutor não é influenciado pela forma do corpo de prova utilizado. Quando a forma do sistema deve ser levada em consideração (supercondutores do tipo 2), existirá um estado intermediário a “n” e “s” onde o campo magnético interno não é capaz de anular o campo magnético externo em regiões próximas à superfície do corpo de prova; a penetração do campo aplicado é da ordem de 10^{-4} cm [18].

O C_P característico do estado “n” em temperaturas próximas a 0 K pode ser modelado através da Eq. (31). Como as estruturas e propriedades elásticas de “n” e “s” são idênticas, a diferença entre os valores de C_P pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta C_{ns} = \gamma T - C_s^e \quad 42$$

Empregando-se a ultima equação do conjunto (40) chega-se ao conjunto de equações (43). A segunda relação do conjunto de equações (43) é útil na determinação do parâmetro de Sommerfeld para uma série de metais [18]. No entanto, a mesma tem como premissa a dependência térmica parabólica do campo magnético crítico (Eq. 36).

$$\Delta C_{ns} = \left(\frac{VH_o^2}{2\pi T_c^2} \right) T - \left(\frac{3VH_o^2}{2\pi T_c^4} \right) T^3 \quad 43$$

$$\gamma = \frac{VH_o^2}{2\pi T_c^2}$$

$$C_s^e = \left(\frac{3VH_o^2}{2\pi T_c^4} \right) T^3$$

No entanto, mesmo em condições em que essa relação não se aplica é possível calcular o parâmetro de Sommerfeld no limite quando a temperatura tende ao zero absoluto através do emprego da identidade (44) [18].

$$\gamma = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C_{ns}}{T} \right) \quad 44$$

Rigorosos experimentos realizados em temperaturas próximas a 0 K demonstram que o campo crítico não é mais uma função parabólica da temperatura. De forma equivalente, a contribuição eletrônica para o C_P no estado “s” não é diretamente proporcional ao cubo da temperatura, mas apresenta uma tendência descrita pela seguinte forma exponencial:

$$C_s^e = ae^{-\frac{b}{T}} \quad 45$$

Tal tipo de dependência pode ser explicado pela teoria de Barden – Cooper – Schrieffer que imagina a formação de pares de elétrons (pares de Cooper) [18]. A formação dos pares de Cooper envolve o acoplamento entre elétrons e fônons (visão corpuscular para os níveis energéticos vibracionais dos átomos). O termo b está relacionado com a energia para se desfazer o acoplamento, sendo a estabilidade dos pares de Cooper dependente da natureza dos átomos que compõem a rede cristalina, ou seja, a interação entre a densidade eletrônica e a rede (contribuição vibracional) é decisiva para explicar a estabilidade dos pares de elétrons formados. A teoria funciona para todos os materiais, desde que sejam supercondutores do tipo 1. Supercondutores do tipo 2 exigem uma abordagem mais complexa [18].

O fenômeno da supercondutividade, no entanto, está longe de ser elucidado por completo. O significativo efeito de dopantes e a presença de transições em etapas constituem interessantes exemplos neste contexto. O óxido $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$, por exemplo, apresenta uma transição supercondutora em torno de 40 K. Dopando-se a estrutura com Zn, nenhuma anomalia foi observada para temperaturas iguais ou superiores a 4.2 K [20]. Para a adequada modelagem da contribuição do C_P associada à supercondutividade os autores afirmam ser necessária uma contribuição de excesso, que se sobrepõe à

contribuição eletrônica usual (Eq. 41). Na ocasião, nenhum modelo com embasamento teórico foi proposto capaz de explicar tal contribuição.

Outro exemplo interessante consiste no óxido $\text{PbOs}_4\text{Sb}_{12}$. Medidas de capacidade calorífica em baixas temperaturas revelaram a existência de uma transição supercondutora que ocorre em duas etapas (Fig. 15) [34]. A prova de que existe uma componente magnética vinculada à transição supercondutora em questão foi obtida realizando-se medidas de C_p com campos na faixa entre 0 T e 1 T (Fig. 16). O aumento do campo magnético desloca os picos para temperaturas inferiores, bem como também reduz sensivelmente o pico. Este exemplo ilustra o caso de um material onde há uma forte correlação entre propriedades eletrônicas e magnéticas.

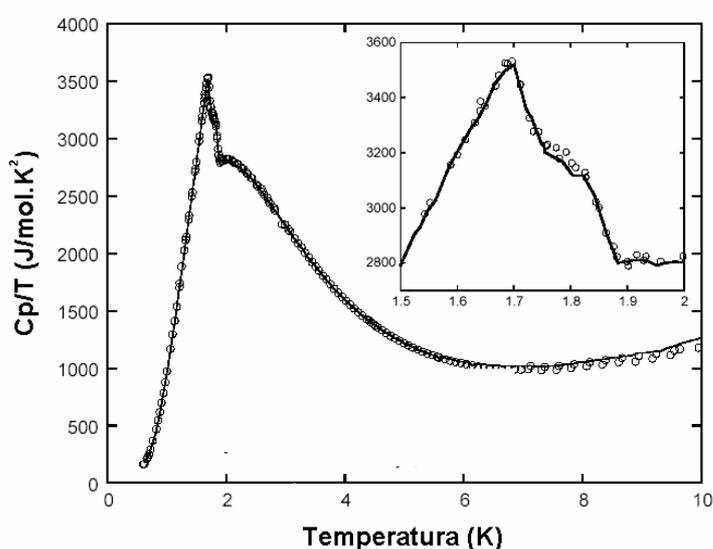


Fig. 15. Dupla transição supercondutora do óxido $\text{PbOs}_4\text{Sb}_{12}$ [34]

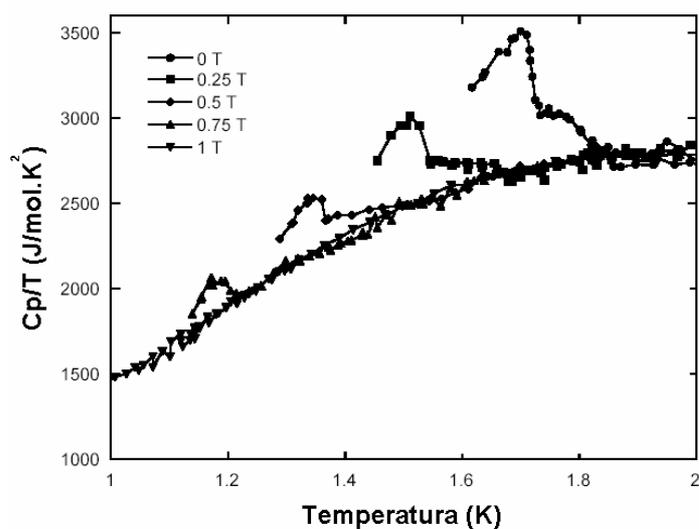


Fig. 16. Efeito do campo magnético sobre transição supercondutora do óxido $\text{PbOs}_4\text{Sb}_{12}$ [34]

3.2 Dados de C_P acima de 298 K

Em temperaturas elevadas o C_V é determinado preponderantemente pela componente vibracional. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, este tende ao valor constante dado pelo princípio da equipartição da energia. Neste limite, a dependência térmica do C_P passa a ser governada pelo termo associado à diferença entre C_P e C_V (Eq. 4).

$$C_P = 3R + Tf(T) \quad 46$$

$$f(T) = \frac{V\alpha_p^2}{\beta_T}$$

Recentemente Berman e Brown [35] propuseram um modelo polinomial capaz de descrever satisfatoriamente o termo $Tf(T)$ da Eq. (46). Este modelo foi testado pelos autores para uma série de materiais cerâmicos, e além de permitir um ajuste satisfatório dos dados experimentais, garante maior confiabilidade ao se realizarem extrapolações além da faixa coberta pelos dados. O modelo de Berman e Brown [35] apresenta a seguinte representação matemática.

$$C_P = k_0 + k_1T^{-0.5} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3} \quad 47$$

Na Eq. (47) k_0 , k_1 , k_2 , e k_3 são parâmetros ajustáveis. O parâmetro k_0 é positivo e representa a contribuição do C_V dada pelo princípio da equipartição da energia. Na tabela (2) foram incluídos valores dos parâmetros do modelo representado pela Eq. (47) para alguns espinélios.

Tabela 2. Parâmetros do modelo de Berman e Brown para alguns espinélios

Composto	k_0	$k_1 \cdot 10^{-2}$	$k_2 \cdot 10^{-5}$	$k_3 \cdot 10^{-7}$
Al_2CaO_4	247.04	-16.691	-5.608	-8.554
Al_2MgO_4	245.00	-17.666	-17.104	4.062
Fe_2CaO_4	208.52	-8.471	0	-15.859

3.3 Métodos experimentais para medidas de C_p

Medidas de capacidade calorífica podem ser atualmente efetuadas com significativa precisão tanto em baixas temperaturas quanto em temperaturas elevadas. Cada regime trás consigo determinadas dificuldades. A precisão das medidas de temperatura efetuadas durante o experimento, e problemas de perdas térmicas por irradiação consistem em importantes problemas a serem considerados.

Por sua vez, em temperaturas baixas, interferências como a adsorção de contaminantes, a volatilização parcial da amostra para a atmosfera evacuada, e o preciso controle de fluxos térmicos e temperaturas consistem em variáveis fundamentais capazes de influenciar a precisão e reprodutibilidade alcançadas.

No regime de temperaturas elevadas, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) tem sido largamente empregada. Embora não se trate de um método direto e possa vir a ser influenciada por fatores dinâmicos, a versatilidade da técnica, aliada à qualidade dos equipamentos disponíveis no mercado, têm atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa. Já no regime em temperaturas baixas, a calorimetria de relaxação térmica tem sido empregada com crescente frequência. O principal atrativo consiste no preciso controle da temperatura da amostra e das quantidades de calor administradas. A essência de ambas as técnicas será abordada no presente tópico.

3.3.1 Calorimetria de relaxação térmica

A calorimetria de relaxação térmica vem sendo largamente empregada em medidas de capacidade térmica em baixas temperaturas [36].

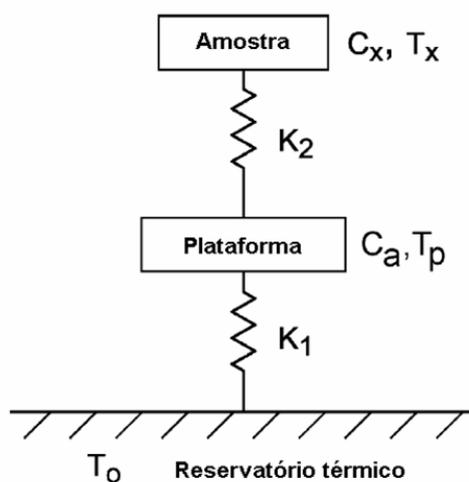


Fig. 17 Sistema para calorimetria de relaxação térmica

Nesta técnica, a amostra de interesse é colada na superfície de uma plataforma de silício ou safira, em cuja base foi depositado um filme fino que serve de resistência durante o aquecimento. Na superfície do filme são acoplados termômetros de precisão e fios de cobre, que servem, tanto de contato térmico entre a plataforma e o reservatório de calor, quanto para a administração de potência ao sistema durante o aquecimento do mesmo (Fig. 17). O contato térmico entre a amostra e a plataforma é feito mediante o uso de graxas especiais, resistentes ao vácuo, e livres de qualquer tipo de transição na faixa de temperatura de interesse.

A temperatura do reservatório térmico é ajustada através do programa de controle do equipamento, e pulsos de calor são enviados ao conjunto constituído pela amostra e plataforma. A temperatura do conjunto constituído pela amostra e plataforma é medida como função do tempo até que o equilíbrio térmico com o reservatório seja estabelecido; o retorno à temperatura do reservatório é denominado relaxação térmica. Admitindo-se que as resistências térmicas K_1 e K_2 são ambas significativas, porém de magnitudes distintas, dois tipos de relaxação se farão presentes. Há a relaxação da temperatura real da amostra para a temperatura da plataforma, e da temperatura da plataforma para a temperatura do reservatório de calor.

Realizando-se um experimento sem amostra (Adenda) e outro com a amostra de interesse, mantendo-se fixo o programa de aquecimento, pode-se calcular a capacidade térmica da amostra subtraindo-se do sinal total o sinal obtido no experimento onde a amostra se encontra ausente [36]. Significativa reprodutibilidade é alcançada, pois para cada valor de temperatura do reservatório o programa que controla o calorímetro realiza diversos ciclos envolvendo aquecimento e relaxação, extraindo-se por fim a média dos valores de C_p medidos em cada temperatura. Valores de C_p com incerteza relativa da ordem de 1% podem ser obtidos em temperaturas inferiores a 50 K mediante o uso de amostras sinterizadas ou monocristais. Em temperaturas superiores, a incerteza se torna ainda menor, chegando a 0.3%.

A precisão do método foi avaliada comparando-se valores de C_p com dados publicados para materiais bem conhecidos, como o Al_2O_3 , e os minerais sandinita e faialita. A precisão (discrepância relativa entre o valor medido e o valor reportado) é da ordem de 0.1% para temperaturas acima de 100 K, aumentando para 0.4% em temperaturas inferiores [36].

Tanto a sandinita quanto a faialita exibem anomalias magnéticas vinculadas a uma transição de Neel. Os dados de C_p obtidos ao longo da transição apresentam excelente concordância com valores da literatura [36]. Para este tipo de transição cooperativa existe um valor bem definido para o C_p do sistema em qualquer temperatura na faixa em que ocorre a transição. Isso não é verdade no caso de uma transição onde há mudanças

estruturais significativas no cristal (transições de primeira ordem). Nesses casos, as alterações no C_p ocorrem ao longo do tempo, de forma que não se pode assumir a priori que esta propriedade é constante durante o intervalo de tempo compreendido entre o envio do pulso de calor e o término da relaxação do sistema [36].

3.3.2 DSC

A calorimetria diferencial de varredura [37] tem sido amplamente aplicada em medidas de propriedades termodinâmicas. As aplicações deste tipo de técnica têm crescido principalmente com o advento de equipamentos comerciais de elevada precisão.

Equipamentos como o DSC-7 produzido pela empresa Perkin-elmer são denominados calorímetros diferenciais por compensação de potências. A engenharia envolvida permite que uma precisão superior seja alcançada em medidas de propriedades termodinâmicas, como, por exemplo, a entalpia associada a uma transformação de fases, ou mesmo a capacidade térmica de um dado material [37].

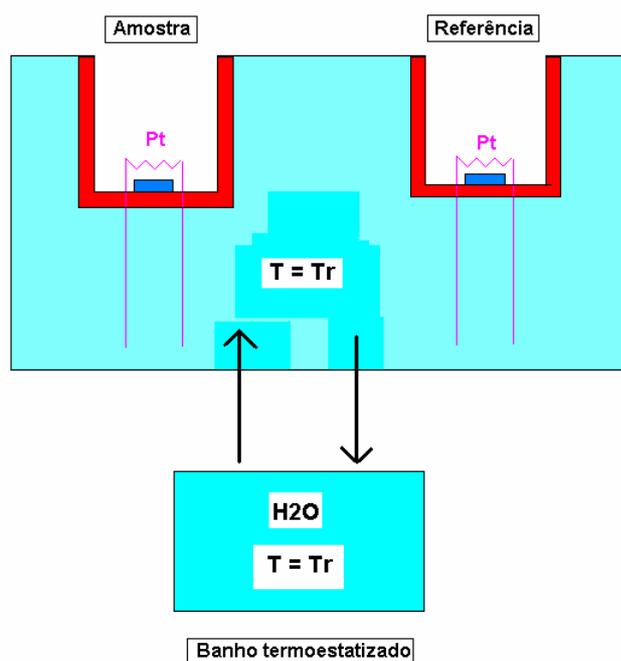


Fig. 18 DSC por compensação de potências

Em um calorímetro diferencial por compensação de potências há duas células colocadas em contato térmico com um reservatório de calor cuja temperatura é controlada e mantida constante. A temperatura do reservatório (T_r) deve ser inferior à menor temperatura investigada no experimento e é regulada externamente mediante a circulação de um fluido, de maneira que permaneça constante durante todo o experimento. Em uma

célula é colocada a amostra a ser analisada (célula da amostra). A outra célula é utilizada como referência (célula de referência), podendo estar ou não vazia (Fig. 18).

A precisão do DSC por compensação de potências reside no fato das células serem aquecidas de forma independente. A taxa de perturbação térmica é fixada, e o programa controla o fluxo de calor fornecido a cada célula, de maneira que as temperaturas das mesmas sejam idênticas à temperatura instantânea determinada pelo programa de aquecimento.

Para cada temperatura, o programa calcula a diferença entre os fluxos térmicos administrados à célula da amostra e referência. O sinal do experimento de DSC é então gerado construindo-se um gráfico onde a diferença de fluxos térmicos é apresentada como função do tempo ou da temperatura.

Como toda técnica experimental, os parâmetros medidos pelo equipamento (temperatura e diferença de fluxo de calor) devem ser devidamente calibrados. Além da calibração, é importante considerar o eventual efeito do transporte de calor no que tange às medidas de temperatura. No aquecimento, a temperatura real é sempre inferior à temperatura do programa, efeito este dependente da geometria e da natureza da amostra analisada [38].

O C_p medido via calorimetria diferencial de varredura é determinado de maneira indireta mediante a utilização de um padrão. Este consiste em uma substância de capacidade térmica bem estabelecida na literatura, e livre de transições em toda a faixa de temperaturas investigada. Um experimento é realizado com o padrão, e em seguida outro é realizado com a amostra, mantendo-se fixo o programa de aquecimento [38]. Existem, no entanto, diferentes maneiras de se relacionar o C_p da amostra com a capacidade térmica do padrão. Uma delas consiste em se empregar a diferença dos fluxos térmicos determinados nos experimentos realizados com o padrão e amostra.

Nos experimentos de DSC é interessante que amostra e padrão sejam inseridos em cadinhos de mesma natureza. Isso contribui para que as condições de transporte de calor sejam equivalentes nos dois experimentos. O contato térmico pode ser otimizado mediante o emprego de massas pequenas, da ordem de 6 mg, e de cadinhos selados. Considerando-se a análise de um material na forma de pó, gotas de álcool iso-propílico permitem o alcance de uma melhor condição de agregação, o que também favorece o contato térmico.

A célula de referência pode estar ou não vazia. No entanto, a mesma deve ser equivalente para os experimentos realizados com o padrão e amostra, de forma que a diferença entre os fluxos medidos no experimento com a amostra desconhecida e padrão sejam unicamente associados à diferença de C_p entre essas substâncias.

Com o devido cuidado, dados de C_p de elevada precisão e reprodutibilidade podem ser obtidos, mesmo no advento de uma transição de natureza cooperativa, como foi verificado recentemente para a transição de Curie do ferro [38]. Neste contexto incertezas relativas inferiores a 1% podem ser alcançadas, desde que se tenha disponível um equipamento de qualidade, e que o efeito do transporte de calor sobre as medidas de temperatura seja devidamente quantificado.