

crystal paramagnetic

- Energia interna e entropia dependem das vibrações da rede e dos dipolos magnéticos.

$$Z = Z_0 \times Z_M \quad \begin{array}{l} \rightarrow \text{função de partição magnética} \\ \rightarrow \text{função de partição da rede} \end{array}$$

momento dipolo magnético

$$\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 10^{-23} \text{ A}\cdot\text{m}^2$
(magneton de Bohr)

$\vec{\mu} = 2\mu_B \vec{S}$

$\vec{B}$ ↑
 $\vec{\mu}$ at angle θ to $\vec{B}$

$\epsilon = -2\mu_B B m_s$ for $m_s = \pm 1/2$

- Conjunto de N dipolos de spin $1/2$ independentes e localizados

$$\begin{cases} Z_M = Z_N^N \\ Z_N = \sum_{\text{states}} e^{-\beta \epsilon_m} \end{cases} \quad \epsilon_m = \begin{cases} \mu_B B & (m_s = -1/2) \\ -\mu_B B & (m_s = 1/2) \end{cases}$$

$$\Rightarrow Z_N = e^{-\beta \mu_B B} + e^{+\beta \mu_B B} = 2 \cosh a \quad a = \frac{\mu_B B}{kT}$$

$$P(\mu_z = \mu_B) = \frac{e^a}{Z_N}$$

$$P(\mu_z = -\mu_B) = \frac{e^{-a}}{Z_N}$$

$$Z_N = e^a + e^{-a} = 2 \cosh a$$

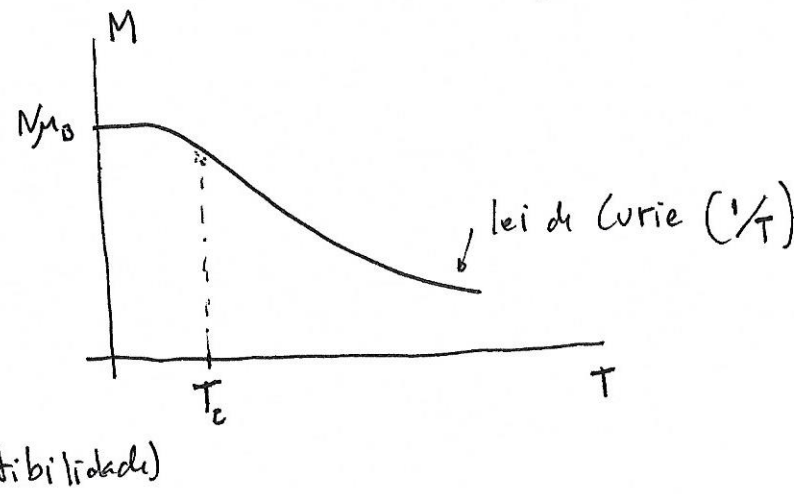
$$a = \frac{T_c}{T} \quad T_c = \frac{\mu_B B}{k} \quad (1K) \quad B = 10^4 \text{ G}$$

em geral, $a \ll 1$

$$M = N \langle \mu_z \rangle = N \mu_B \frac{(e^a - e^{-a})}{(e^a + e^{-a})} = \boxed{N \mu_B \tanh a}$$

baixas temperaturas : $\tanh a \rightarrow 1 \Rightarrow M = N \mu_B$
($T \ll T_c \Rightarrow a \rightarrow \infty$)

altas temperaturas : $\tanh a \rightarrow a \Rightarrow M = N \mu_B a = \underbrace{\left(\frac{N \mu_B^2}{kT} \right)}_{\chi \text{ (susceptibilidade)}} B$
($T \gg T_c \Rightarrow a \ll 1$)



• Entropia : $Z_n(T, B)$

$$S = \left. \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z) \right|_{B, V} = \underbrace{\left. \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z_0) \right|_V}_{S_0 \text{ (entropia da rede)}} + \left. \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z_n) \right|_B$$

$$S = S_0(T) + \underbrace{Nk \ln Z_n}_{\ln 2 \cosh a} + NkT \left. \frac{\partial \ln Z_n}{\partial T} \right|_B$$

$$= \left(\frac{\partial \ln Z_n}{\partial a} \right)_B \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)^{-\frac{a}{T}}$$

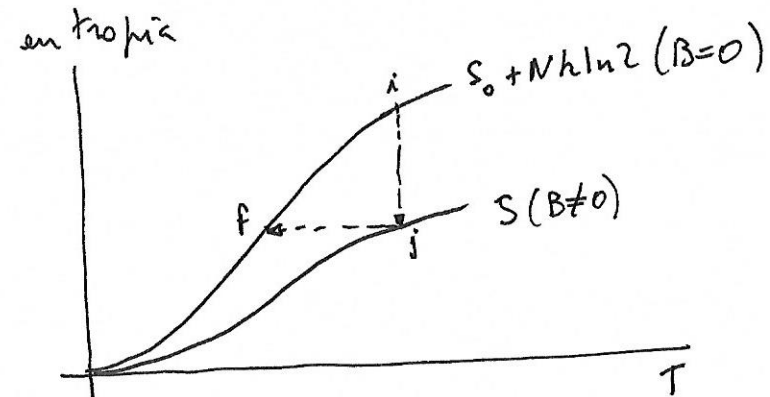
$$S = (S_0 + Nk \ln 2) + Nk \left[\ln(\cosh a) - a \tanh a \right]$$

$$S_0 + Nk \ln 2 \quad (T \gg T_c \Rightarrow a \rightarrow 0)$$

$$0 \quad (T \rightarrow 0 \Rightarrow a \rightarrow \infty)$$

• magnetização implica maior ordem
 $S < S_0 + Nk \ln 2$

⇓
 refrigeração magnética



(i → j) magnetização isotérmica $\Rightarrow T ds < 0$ (perda de calor)

(j → f) desmagnetização isentrópica (adiabática)

$$T_f < T_i$$

Calor específico dos metais

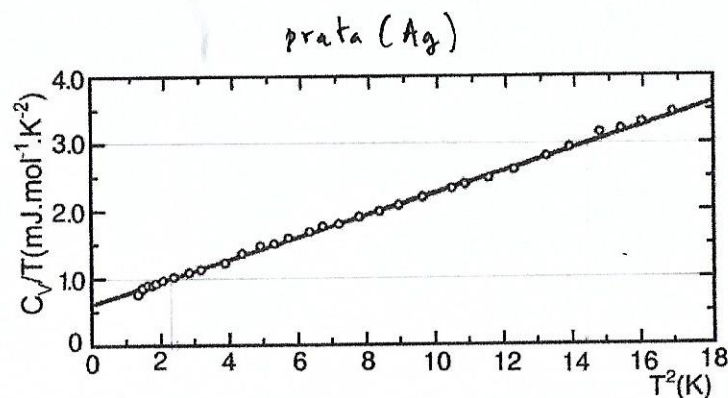
- classe especial de sólidos cristalinos
- além dos íons positivos que constituem a rede cristalina, e vibram em torno de suas posições de equilíbrio, possuem também o mesmo número de elétrons (condução) que se movem pela rede como constituintes de um gás.
- Essa hipótese remonta à época de Drude e Lorentz (1822), e se apoia no fato de que em um cristal metálico os íons positivos estabelecem campos eletromagnéticos que tendem a anular a ação dos outros elétrons sobre um determinado elétron.
- Apenas quando Sommerfeld (1928) considerou os elétrons de condução como um gás degenerado de férmions não-relativísticos de spin $1/2$, os resultados teóricos se tornaram compatíveis com os experimentos.
- O calor específico de um metal ^{em baixas temperaturas} possui uma componente devido às vibrações da rede, ou de um gás degenerado de fónons, e outra devida a um gás degenerado de elétrons.

$$C_{\text{metal}} = C_{\text{fónons}} + C_{\text{elétrons}}$$

- Nessas condições (baixas temperaturas), o calor específico de um metal pode ser expresso como

$$C_{\text{metal}} = \alpha T^3 + \gamma T \quad (T \ll T_D) \quad \begin{cases} T_F \sim 10^5 \text{ K} \\ T_D \sim 10^2 - 10^3 \text{ K} \end{cases}$$

- Os parâmetros α e γ determinam as temperaturas de Debye e Fermi.
- Este comportamento, observado desde 1935 por Keesom, foi estabelecido nos experimentos realizados em 1955 por Corak et al. (Phys. Rev. 98, 1699 (1955))



$$\begin{cases} \gamma = (0.609 \pm 0.009) \text{ mJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-2} \\ T_D = (225.0 \pm 0.5) \text{ K} \end{cases}$$

Estimativas a partir dos dados de Corak

$$\alpha \approx \frac{2.0 \times 10^{-3}}{1.2} \approx 1.67 \times 10^{-4} \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-4} \quad (\text{coeficiente angular})$$

$$= \frac{12}{5} \pi^4 \frac{R}{T_D^3} \Rightarrow T_D = \left(\frac{12 \times \pi^4 R}{5 \alpha} \right)^{1/3} \approx 226 \text{ K}$$

$$\gamma = 0.6 \times 10^{-3} \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-2}$$

$$= 4.9 \frac{R}{T_F} \Rightarrow T_F \approx 6.8 \times 10^4 \text{ K}$$

- A relação entre o fator γ e a temperatura de Fermi (T_F) decorre da relação entre a energia (E) e o momento (p).

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{relação de dispersão}).$$

- Para gases ideais de elétrons, o nível de Fermi é igual ao raio (E_F) da superfície esférica, $E_F = \frac{p^2}{2m}$, no espaço dos momentos, e define o estado fundamental do gás.

- Para os elétrons de um metal, a relação de dispersão $\overset{E(p)}{\text{exibe}}$ uma dependência mais complexa, que reflete o efeito dos outros elétrons e íons da rede sobre um determinado elétron.

- Apesar de ainda caracterizar o estado fundamental do sistema, a superfície de Fermi, $E(p) = E_F$, pode ter uma forma bem mais complicada.

- Para alguns metais (alcalinos), a relação de dispersão pode ser aproximada por

$$E = \frac{p^2}{2m_{ef}}$$

onde m_{ef} é a massa efetiva dos elétrons de condução

- Desse modo, a partir do fator γ , e da temperatura de Fermi, pode-se determinar a massa efetiva por

$$m_{ef} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2T_F}$$

Gases ideais moleculares

- gases monoatômicos (He, Ar)
- moléculas diatômicas (H_2, O_2, CO, HCl)
- moléculas poliatômicas (CO_2, C_4H_{10}, O)

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{\text{moléc.}} = \epsilon_{\text{transl.}} + \epsilon_{\text{vib.}} + \epsilon_{\text{rot.}} \quad (\text{translação, vibração, rotação}) \\ Z_{\text{moléc.}} = Z_{\text{transl.}} \times Z_{\text{vib.}} \times Z_{\text{rot.}} \end{array} \right.$$

gases monoatômicos : $\epsilon_{\text{moléc.}} = \epsilon_{\text{transl.}} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} \quad (n=1, 2, \dots) \Rightarrow Z_{\text{transl.}} = (2\pi mkT)^{3/2} V$

$$Z_{\text{transl.}} = \frac{Z_{\text{transl.}}^N}{N!} \Rightarrow \ln Z_{\text{transl.}} = N \ln \left(\frac{Z_{\text{transl.}}}{N} \right) = N \ln \left[(2\pi mkT)^{3/2} \frac{V}{N} \right]$$
$$= N \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + c_1 \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\text{transl.}} = -kT \ln Z_{\text{transl.}} = -NkT \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + c_1 \right) \end{array} \right.$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$$

$$U_{\text{transl.}} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{transl.}}}{\partial \beta} \right) = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_v^{\text{transl.}} = \frac{3}{2} Nk$$

de 3 graus
 $\left(\epsilon_{\text{transl.}} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \right)$
(3 termos quadráticos)

$$S_{\text{transl.}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + c_1 \right)$$

moléculas diatômicas

$$\epsilon_{\text{molec}} = \epsilon_{\text{transl.}} + \underbrace{n \hbar \omega}_{\epsilon_{\text{vib}}} + \underbrace{l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}}_{\epsilon_{\text{rot}}} \quad (n, l = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\epsilon_{\text{rot}} = I \frac{\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}$$

contribuição vibracional: $Z_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-T_{\text{vib}}/T}} = (1 - e^{-T_{\text{vib}}/T})^{-1}$

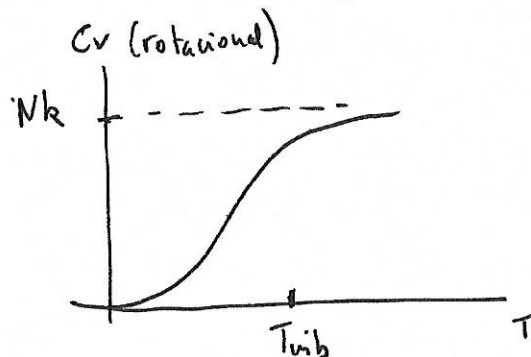
$$\begin{cases} Z_{\text{vib}} = Z_{\text{vib}}^N = (1 - e^{-T_{\text{vib}}/T})^{-N} \\ \ln Z_{\text{vib}} = -N \ln (1 - e^{-T_{\text{vib}}/T}) \quad \beta = 1/kT \end{cases}$$

$$10^{12} - 10^{14} \text{ Hz (vibrational frequency)}$$

$T_{\text{vib}} = \hbar \omega / k$	
2200K	O_2
3000K	CO
4100K	HCl
6100K	H_2

$$\begin{cases} U_{\text{vib}} = \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial \beta} = Nk T_{\text{vib}} \frac{e^{-T_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-T_{\text{vib}}/T}} = \frac{Nk T_{\text{vib}}}{e^{T_{\text{vib}}/T} - 1} \begin{cases} Nk T_{\text{vib}} e^{-T_{\text{vib}}/T} & (T \ll T_{\text{vib}}) \\ Nk T & (T \gg T_{\text{vib}}) \text{ (ambiente)} \end{cases} \\ C_v^{\text{vib}} = \frac{Nk \left(\frac{T_{\text{vib}}}{T} \right)^2 e^{T_{\text{vib}}/T}}{(e^{T_{\text{vib}}/T} - 1)^2} \begin{cases} Nk \left(\frac{T_{\text{vib}}}{T} \right)^2 e^{-T_{\text{vib}}/T} & (T \ll T_{\text{vib}}) \\ Nk & (T \gg T_{\text{vib}}) \end{cases} \end{cases}$$

classico: $(\epsilon_{\text{vib}} \sim \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2)$
 (2 termos quadráticos)



- abaixo de 1000K a contribuição vibracional é desprezível em relação à translacional.
- apenas no interior das estrelas a contribuição vibracional é considerada.

contribuição rotacional (átomos distintos - HCl, CO) $\Rightarrow \epsilon_{rot} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$ ($l = 0, 1, 2, \dots$)

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1) T_{rot}/T}$$

↳ fator de degenerescência

$T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2kI} = \frac{1}{md^2}$	
85,4	H ₂
15,2	HCl
2,78	CO
2,07	O ₂

altas temperatura ($T \gg T_{rot}$) ~ temperatura ambiente

$$Z_{rot} = \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-l(l+1) T_{rot}/T}$$

$$= \frac{T}{T_{rot}} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{T_{rot}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x(l) = (2l+1) \frac{T_{rot}}{T} \\ dl = \frac{dx}{(2l+1)} \frac{T}{T_{rot}} \end{array} \right.$$

$$Z_{rot.} = Z_{rot.}^N = \left(\frac{T}{T_{rot}} \right)^N \Rightarrow \ln Z_{rot.} = N \ln \frac{T}{T_{rot}} \quad \left(\ln T \sim -\ln \beta + c_1 \right) \quad \beta = 1/kT$$

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{rot.} = NkT \\ C_v^{rot} = Nk \end{array} \right. \quad (T \gg T_{rot})$$

diátomos ($\epsilon_{rot} = \frac{I_x \omega_x^2}{2} + \frac{I_y \omega_y^2}{2}$) (2 termos quadráticos)

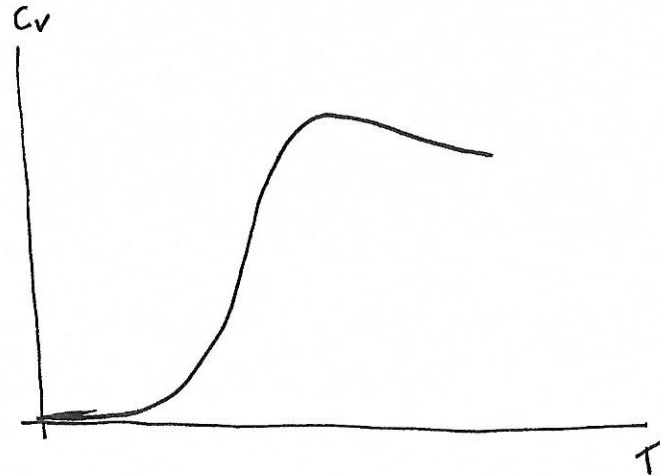
gases diatômicos
em altas temperaturas
(ambiente)

$$\left\{ \begin{array}{l} F = -kT \ln (Z_{transl} \times Z_{rot}) = -NkT \left(\ln Z_{transl} + \ln Z_{rot} \right) = -NkT \left(\frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + c_1 \right) \\ P = \frac{NkT}{V} \quad U = \frac{5}{2} NkT \quad C_v = \frac{5}{2} Nk \\ S = Nk \left(\frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + c_1 \right) \end{array} \right.$$

baixas temperaturas ($T \ll T_{\text{rot}}$)

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_{\text{rot}} = 1 + 3 e^{-2T_{\text{rot}}/T} + \dots \quad (\text{apenas pequenos valores de } l \text{ contribuem}) \\ \ln Z_{\text{rot}} = 3 e^{-2T_{\text{rot}}/T} \Rightarrow \ln Z_{\text{rot}} = \ln Z_{\text{rot}}^N = 3N e^{-2T_{\text{rot}}/T} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{\text{rot}} = 6Nk T_{\text{rot}} e^{-2T_{\text{rot}}/T} \\ C_v^{\text{rot}} = 12Nk \left(\frac{T_{\text{rot}}}{T} \right)^2 e^{-2T_{\text{rot}}/T} \end{array} \right. \quad (T \ll T_{\text{rot}})$$



moléculas diatômicas

contribuição rotacional (núcleos iguais = H_2 , D_2) $\Rightarrow$ férmions - função de onda total antissimétrica

• $S=1$ $\begin{cases} 1 & |\uparrow\uparrow\rangle & \text{estados de spin simétricos} \\ 0 & |\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle & \Rightarrow \text{orbital antissimétrico } (l=1, 2, 3, \dots) \rightarrow \text{orto hidrogênio} \\ -1 & |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$

$(-1)^l Y_l - \text{simetria da parte orbital}$

• $S=0$ $\xrightarrow{0}$ $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \Rightarrow \text{orbital simétrico } (l=0, 2, 4, \dots) \rightarrow \text{para hidrogênio}$

$$C_v = NkT \left[\underbrace{\frac{2}{3}}_{\text{experimental}} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \frac{\partial \ln Z_{\text{rot}}^{\text{orto}}}{\partial T} \right) + \underbrace{\frac{1}{4}}_{\text{experimental}} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \frac{\partial \ln Z_{\text{rot}}^{\text{para}}}{\partial T} \right) \right]$$

$$F = -NkT \ln Z$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

$$C_v = T \frac{\partial S}{\partial T} = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Z)$$

