

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

F 7 12

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS MONOCALCOGENETOS

DE Sm E DE LIGAS DO TIPO $Sm_{1-x}M_xS$

Irene Maria Strauch Aveline

Tese realizada sob a orientação do Prof. José Roberto Iglesias-Sicardi e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Porto Alegre
1981

"Em outra ocasião, quando Sidarta, acompanhado de Govinda, saía do mato, a fim de mendigarem na aldeia alguma comida para si e para os mestres, começou a abrir-se novamente dizendo:

- Que achas, Govinda? Estamos no caminho certo? Pensas que nos aproximamos do conhecimento? Chegamos mais perto da graça? Ou, quem sabe, movimentamo-nos num círculo fechado, justamente nós que queríamos escapar ao circuito?*

A isso respondeu Govinda:

- Olha Sidarta, aprendemos muito, mas, muita coisa ainda resta-nos aprender. Não nos movimentamos num círculo fechado, mas subimos sempre. O círculo é uma espiral. Já galgamos numerosos degraus".*

Sidarta, Herman Hesse.

A todos que de alguma forma construíram comigo este trabalho, gostaria de agradecer e compartilhar a alegria de sua concretização.

Em especial, quero agradecer ao meu orientador, prof. José R. Iglesias-Sicardi, os ensinamentos, o acompanhamento durante todas as fases desta tese e principalmente, o apoio que me deu diante das dificuldades desanimadoras encontradas na parte numérica.

A Cláudio Scherer agradeço pelo interesse e estímulo recebidos.

A Hugo Nazareno, pelas úteis sugestões na parte de computação.

A Cylon Gonçalves da Silva pelas discussões e pelas palavras amigas de confiança no trabalho.

A Affonso Gomes, pelos esclarecimentos prestados em várias oportunidades.

A Bernard Coqblin, Jacques Flouquet e Miguel Kiwi pelo apoio quanto à validade do presente trabalho e pelas inúmeras sugestões de ampliação e extensão do mesmo.

Agradeço também

À Maria Cecília do Amaral pela maneira zelosa e gentil com que datilografou a tese.

À Zuleika Berto pelo atento ordenamento da bibliografia.

A Cleto Tartarelli pela cuidadosa confecção dos gráficos.

À Ivone Medero, cuja amizade e incentivo me foram muito importantes.

Ao Alfredo, pela companhia serena que me proporcionou o ambiente de paz necessário à realização deste trabalho.

À Ana Claudia pela compreensão e pelo afeto com que distraiu o maninho durante as minhas ausências.

A todos o meu reconhecimento.

RESUMO

Apresentamos um modelo teórico para explicar as transições de valência do Sm nas ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, onde M é um metal de transição (por ex. Y ou La), como uma função da concentração x . O sistema é descrito por um modelo de duas bandas: uma banda de largura nula e de energia E_0 (o nível 4f do Sm) e uma banda de condução, a qual é tratada na aproximação do potencial coerente (CPA). Os elétrons 4f interagem entre si via uma repulsão coulombiana finita U , que separa a banda f em duas sub-bandas de energias E_0 e E_0+U . Considera-se que as bandas f e de condução se hibridizam, sendo V o parâmetro de hibridização. Com este modelo é possível obter uma transição contínua de um estado fundamental não-magnético a um estado não magnético ou magnético, conforme se varia a razão U/V .

A variação de valência como uma função da pressão nos monocalcogenetos de Sm ($x = 0$) é também calculada. O modelo usado é uma extensão do descrito acima, ao qual nós incluímos uma repulsão coulombiana G entre elétrons f e de condução, mantendo finito o valor de U . Para diferentes valores de G/V obtemos transições de primeira ou de segunda ordem de um estado semicondutor a um estado metálico. A resistividade elétrica em ambas as fases é também calculada como uma função da temperatura e os resultados teóricos obtidos estão em boa concordância com os experimentais.

ABSTRACT

We present a theoretical model to explain the valence transitions of Sm in $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ alloys, where M is a transition metal (e.g. Y or La) as a function of the concentration x. The system is described by a two-band model: a zero width band of energy E_0 (the 4f-level of Sm) and a conduction band, which is treated in the coherent potential approximation (CPA). The 4f-electrons interact between them via a finite intra-atomic coulomb repulsion U, which splits the f-band in two sub-bands at energies E_0 and E_0+U . The f- and conduction bands hybridize, being V the hybridization parameter. Within this model it is possible to obtain a continuous valence transition from a non-magnetic to a non-magnetic or a magnetic ground-state, varying the ratio U/V.

The change of valence as a function of pressure in the Sm monochalcogenides ($x=0$) is also computed. The model used is an extension of the one described above, in which we include a Coulomb repulsion G between f- and conduction electrons, preserving the finite value of U. For different values of G/V we obtain first or second order transitions from a semiconducting to a metallic state. The electrical resistivity in both phases as a function of temperature is also computed and the theoretical results obtained are in good agreement with the experimental ones.

I N D I C E

INTRODUÇÃO	1
I - TRANSIÇÕES DE VALÊNCIA EM MONOCALCOGENETOS DE TERRAS- -RARAS - ASPECTOS EXPERIMENTAIS	
I.1 - Considerações Gerais	6
I.2 - Transições de Valência Induzidas por Pressão	9
I.2.1 - Medidas de Volume versus Pressão	12
I.2.2 - Medidas de Constante de Rede sob Pressão: Cálculo da Valência Intermediária	16
I.2.3 - Medidas de Resistividade	18
I.2.4 - Medidas de Reflectividade	22
I.2.5 - Medidas de Susceptibilidade Magnética	25
I.2.6 - Medidas de Efeito Mössbauer	29
I.2.7 - Medidas de Foto-Emissão por Raios-X (XPS)	31
I.2.8 - Medidas de Absorção Ótica: Esquema de Bandas	35
I.3 - Transições de Valência Induzidas por Alterações na Composição Química	37
I.3.1 - O Sistema $Sm_{1-x}Y_xS$	40
I.3.2 - O Sistema $Sm_{1-x}Gd_xS$	46
I.3.3 - O Sistema $Sm_{1-x}La_xS$	49
I.3.4 - Comentários	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO I	54
II - MODELOS TEÓRICOS	
II.1 - Introdução	59
II.2 - O Modelo de Ramirez-Falicov-Kimball (RFK)	60
II.2.1 - Teoria Para o Ce Metálico	60

II.2.2 - Teoria RFK Para os Calcogenetos de Sm	68
II.3 - Modelos RFK com Hibridização	70
II.3.1 - O Hamiltoniano	70
II.3.2 - Modelos de Estado Ligado Virtual (V.B.S)	72
II.3.3 - Modelos de Hibridização Coerente	76
II.3.4 - Críticas à Aproximação de Elétron-Único	77
II.4 - Modelos Baseados em Alterações de Rede	78
II.4.1 - O Modelo do "Deslocamento por Compressão" de Hirst	79
II.4.2 - O Modelo de Varma e Heine	85
II.4.3 - A Teoria de Coqblin e Blandin	86
II.4.4 - Os Modelos com Interação Elétron-Fonon	90
II.4.5 - Comentários	91
II.5 - O Estado Fundamental dos Compostos de Valência Intermediária	92
II.5.1 - A Teoria de Kaplan-Mahanti	92
II.5.2 - A Aproximação de Estados-Base de Configuração de Hirst	98
II.5.3 - O Modelo de Stevens	103
II.5.4 - Representação Iônica - O Modelo de Foglio-Falicov	105
II.6 - Conclusões	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO II	110
III - A APROXIMAÇÃO DO POTENCIAL COERENTE (CPA)	
III.1 - Introdução	115
III.2 - CPA: Uma Visão Física	117
III.3 - Formulação do Problema	120
III.3.1 - Médias Configuracionais	120
III.3.2 - Funções de Green de Partícula-Única	124

III.4 - Teoria de Espalhamento Múltiplo	129
III.4.1 - Equações Básicas	131
III.4.2 - Aproximação de Sítio-Único	133
III.5 - A Liga de Banda-Única	137
III.5.1 - Definição do Modelo	137
III.5.2 - O Modelo de Banda-Única e a Aproximação de Sítio-Único	141
III.5.3 - Casos Limites	144
III.5.4 - Aproximação do Potencial Coerente: Solução Autoconsistente	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO III	151
IV - MODELO TEÓRICO PARA A TRANSIÇÃO DE VALÊNCIA EM LIGAS DO TIPO $Sm_{1-x}M_xS$	
IV.1 - Introdução	153
IV.2 - O Hamiltoniano	154
IV.3 - Funções de Green	158
IV.3.1 - Funções de Green de Zubarev	158
IV.3.2 - Equações de Movimento Para as Funções de Green	164
IV.3.3 - Cálculo das Funções de Green e das Densidades de Estados	166
IV.4 - O Limite Atômico	169
IV.5 - Cálculos Numéricos	170
IV.5.1 - Procedimentos	170
IV.5.2 - Cálculo das Auto-Energias	173
IV.5.3 - Densidades de Estados da Banda d	175
IV.5.4 - Densidade de Estados do Sistema $Sm_{1-x}Y_xS$ e Densidade de Estados f por Átomo de Sm	177
IV.5.5 - A Valência do Samário	182

IV.6 - Comparação Com os Resultados Experimentais	184
IV.7 - Conclusões	187
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO IV	190
V - TRANSIÇÃO DE VALÊNCIA E RESISTIVIDADE DOS MONOCALCOGENETOS DE Sm	
V.1 - Introdução	191
V.2 - Funções de Green e Densidades de Estados	195
V.3 - Resultados Numéricos	198
V.3.1 - Número Médio de Elétrons f	199
V.3.2 - Densidades de Estados s e f	202
V.4 - Comentários	206
V.5 - Resistividade Elétrica dos Monocalcogenetos de Sm	207
V.5.1 - Fórmula de Kubo-Greenwood Para a Condutividade Elétrica	207
V.5.2 - Cálculo da Resistividade Elétrica	210
V.5.3 - Comparação com Resultados Experimentais	215
V.6 - Discussão	216
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO V	218
VI - Conclusões	220
PUBLICAÇÕES INCLUIDAS NESTA TESE	223

INTRODUÇÃO

A série dos elementos terras-raras se caracteriza pelo preenchimento sucessivo da camada 4f. A diferença dos metais de transição, as terras-raras em sua maior parte, apresentam íons de valência inteira, isto é, um número inteiro de elétrons 4f, sendo os estados correspondentes bastante localizados. Estes dois aspectos, preenchimento parcial da camada 4f e localização, determinam o aparecimento de um momento magnético em cada íon. A interação de troca (do tipo RKKY) entre estes momentos localizados e os elétrons de condução está na origem do ordenamento magnético que a maior parte dos lantanídeos apresenta. A susceptibilidade estática a altas temperaturas obedece, por conseguinte, a uma lei de Curie ou de Curie-Weiss, com um momento magnético μ_{ef} deduzido das regras de Hund. Para estas terras-raras, a valência (que é igual ao número de elétrons de condução por átomo de terra-rara) é geralmente três. (A configuração é do tipo, $4f^n 5d^1 6s^2$). Entretanto, certos elementos, apresentam uma valência diferente de três, em particular Ce^{4+} (no início da série), o Sm^{2+} e o Eu^{2+} (no meio da série) e o Tm^{2+} e o Yb^{2+} (no fim da série). Em alguns compostos destas terras-raras, ditas "anormais", os estados de valência 2+ ou 4+ são energeticamente mais favoráveis que o estado trivalente, porém variações de temperatura, de composição química ou de pressão podem induzir uma transição a um outro estado de valência.

Esta transição é caracterizada principalmente por uma variação de volume. O raio atômico é determinado pelo raio da camada 6s5d. Uma transição $f^n \rightarrow f^{n-1}$ reduz a blindagem que a ca-

mada 4f exerce na carga nuclear. Então a carga Z do núcleo, vista pelos elétrons externos, aumenta e o raio atômico deve diminuir, o que provoca a redução do parâmetro de rede. Como consequência, as variações de valência dos íons terras-raras estão, desta forma, relacionadas à rede. Um exemplo, já clássico, destas variações de valência é a transição γ - α do Ce metálico, induzida por pressão, e que foi muito estudada quer experimentalmente quer teoricamente. Um grande número de compostos e ligas vieram a seguir aumentar a lista dos sistemas "anormais". Em alguns casos, a transição eletrônica é induzida por pressão externa (como, por ex., SmS, SmSe e SmTe). Em outros casos, a transição é provocada pela "pressão química", isto é, por uma variação da composição de uma liga a pressão normal (por ex., $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Th}, \text{La}$), $\text{Sm}_{1-x}\text{T}_x$ ($\text{T} = \text{As}, \text{P}$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$, etc. A transição pode ser também induzida por temperatura, como em algumas ligas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ou $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ou como na transição γ - α do cério à pressão constante.

Mais recentemente, observou-se que este novo estado de valência pode existir mesmo à pressão e temperatura ambiente, o que facilitaria bastante seu estudo; entre estes sistemas se encontram TmSe , CeAl_3 , CePd_3 , SmB_6 , etc.

Em geral, a transição não leva o sistema a um outro estado de valência inteira. O novo estado de valência é caracterizado por um parâmetro de rede e uma susceptibilidade intermediárias entre os valores esperados pelas configurações de valência inteira. Este estado é dito então, de "valência intermediária" ou "valência mista" e suas propriedades físicas apresentam comportamentos anômalos.

Os compostos de valência mista são considerados como metálicos, pois sua condutividade elétrica possui a magnitude típica dos metais e os dados de reflectividade indicam um número razoável de portadores livres. O que destaca estes compostos frente aos demais metais é que, próximo à energia de Fermi, estão presentes tanto os elétrons f , que obedecem regras espectrais atômicas, e elétrons s e d que possuem massas efetivas bem menores.

Pode-se então, perguntar qual é a diferença entre esta situação e a dos metais de transição e de seus compostos, onde, no nível de Fermi, as funções de onda são frequentemente expressas como uma combinação de estados s e d . As diferenças estão na ordem de grandeza dos parâmetros envolvidos (assim, por ex., enquanto nos metais s - d , a semilargura da banda d é da ordem de 5 eV, nos compostos de valência mista a semilargura da banda f é menor que 0,1 eV) e no fato de serem as transições, em alguns casos abruptas e acompanhadas de grandes mudanças nas propriedades físicas (por ex., a transição semicondutor-metal).

Devido a este comportamento das terras-raras anormais, o problema de valência intermediária tem despertado enorme interesse na última década e, grande quantidade de trabalho experimental e teórico tem sido desenvolvido para explicar suas propriedades. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo teórico que explique algumas propriedades eletrônicas dos sistemas de valência intermediária. Em particular, estudaremos os compostos de samário sujeitos à pressão externa e à "pressão química".

Do ponto de vista experimental, existe uma variedade

muito grande de resultados que serviram para caracterizar o estado de valência intermediária. No capítulo I fazemos uma revisão dos aspectos experimentais mais relevantes das transições de valência nos monocalcogenetos de terras-raras, e será dada ênfase aos compostos de Sm.

As principais teorias para tratar o problema da valência intermediária serão apresentados no capítulo II. Devido ao grande número de trabalhos teóricos existentes nesta área, nos limitaremos a uma exposição dos modelos básicos e, dentre estes, destacamos o de Ramirez, Falicov e Kimball, originalmente destinado a explicar a transição γ - α do Ce metálico e que será usado como base de nossos cálculos.

Como as ligas de Sm serão estudadas na "aproximação do potencial coerente" (CPA), apresentamos no capítulo III, o formalismo desta aproximação, baseado na teoria de espalhamento múltiplo e cuja aplicação se dará no capítulo seguinte.

Nos capítulos IV e V, é apresentado o modelo teórico que usaremos. O sistema é descrito por um modelo de duas bandas: uma banda de largura zero (o nível 4f do Sm) e uma banda de condução de caráter s-d. Os elétrons 4f do Sm interagem entre si via uma interação coulombiana finita. A hibridização entre os elétrons f e de condução também é considerada. No caso das ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, a banda d do sistema será tratada em CPA. Para o caso dos compostos puros (SmS, SmSe e SmTe) consideramos ainda a presença da interação coulombiana entre elétrons localizados e de condução e a pressão externa é simulada pelo deslocamento do nível 4f do Sm.

No capítulo IV, se aplica este modelo ao estudo dos

sistemas do tipo $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, onde $\text{M} = \text{Y}$, La e Gd . Calcula-se as funções de Green, as densidades de estados, a valência e a susceptibilidade magnética do Sm.

No capítulo V, estudamos os monocalcogenetos de Sm, com o objetivo de explicar as transições de valência nestes compostos. Usando as curvas de densidades de estados aqui deduzidas, calculamos as resistividades elétricas nas fases semicondutora e metálica em função da temperatura.

Finalmente no capítulo VI, apresentamos as conclusões finais e algumas sugestões para trabalhos futuros.

I - TRANSIÇÃO DE VALÊNCIA EM MONOCALCOGENETOS DE TERRAS-RARAS - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

I.1 - Considerações Gerais

Nestes últimos anos os monocalcogenetos e outros compostos de terras-raras tem sido alvo de muitas investigações experimentais e teóricas. Os monocalcogenetos são compostos de elementos terras-raras com o O, S, Se e Te que cristalizam em uma estrutura Na-Cl⁽¹⁾. Seus parâmetros de rede, obtidos a partir de medidas de raios-X, apresentam um comportamento interessante, como pode ser visto na Figura I.1.

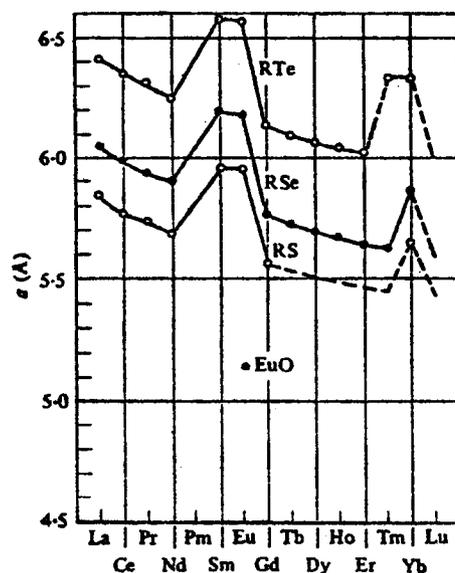


Figura I.1 - Parâmetros de rede dos monocalcogenetos de terras-raras (R) (Ref.(1)).

Estes dados separam os monocalcogenetos em duas clas

ses: uma classe incluindo os compostos de samário, európio, itérbio e tulio (em TmTe apenas) para os quais as respectivas constantes de rede estão em bom acordo com os valores calculados usando o raio iônico dos Sm, Eu, Yb e Tm divalentes (ver seção I.2.2).

A outra classe inclui os compostos restantes para os quais os valores medidos estão de acordo com os valores calculados se os raios iônicos usados forem os dos íons terras-raras trivalentes. Medidas mais recentes realizadas em monocristais por Bucher et al⁽²⁾ confirmam estes resultados, mas também atribuem um parâmetro de rede maior para TmSe, e que varia com a estequometria do sistema. Em vista desta diferença, os monocalcogenetos apresentam diversas propriedades elétricas e magnéticas que dependem da valência do íon terra-rara e esta por sua vez do número de elétrons na camada 4f. Assim, estes compostos serão semicondutores ou metálicos conforme o íon terra-rara for divalente ou trivalente, respectivamente. Os monocalcogenetos cujo íon terra-rara for divalente apresentam um interesse especial pois eles podem sofrer uma transição semicondutor-metal de um estado divalente (raio iônico maior) para um estado trivalente (raio iônico menor) quando sujeitos a pressão, temperatura ou variação de composição química.

Essa transição semicondutor-metal é caracterizada por uma forte variação de volume e envolve uma delocalização de um elétron 4f (de $4f^n 5d^0 6s^2 \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$) a estados itinerantes. Porém, os valores dos parâmetros de rede da fase metálica não correspondem aos do estado trivalente, mas a valores intermediários entre os correspondentes às configurações de valência inteira

2^+ e 3^+ . Este estado é dito de valência intermediária ou mista.

Os estados fundamentais na fase de valência intermediária dos monocalcogenetos são em geral não magnéticos ou quase-magnéticos com bloqueio do momento magnético a baixas temperaturas. Uma exceção é o TmSe, o único composto entre os monocalcogenetos de valência mista que apresenta uma ordem magnética a baixas temperaturas⁽²⁾.

Os estados de valência intermediária ocorrem também no Ce metálico, em certos compostos de Cerio tipo CeA_2 com A um metal não raro, em alguns compostos de actinídeos e em certos compostos de metais de transição. Uma relação totalizando mais de vinte compostos é apresentada por Varma⁽³⁾, no entanto esse número tem aumentado nos últimos anos.

O termo "valência mista" foi pela primeira vez introduzido na física de estado sólido, com relação a sistemas do tipo: $(La_{1-x}Ca_x)Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$ investigados em 1950 por Jonker e van Santen⁽⁴⁾. Estes óxidos apresentam propriedades físicas interessantes decorrentes de uma delocalização de elétrons acompanhada por uma ordenação magnética.

Também óxidos do tipo Fe_3O_4 , a baixas temperaturas, podem ser chamados de valência mista, porque dois estados iônicos Fe^{2+} e Fe^{3+} coexistem em diferentes sítios da rede. Por outro lado, o sulfeto de samário SmS, e os outros monocalcogenetos que aqui discutiremos diferem destes óxidos, pois há evidências de que Sm^{2+} e Sm^{3+} não existem como íons separados tanto em misturas ordenadas como em ligas.

Portanto, um estado de valência mista pode se cons-

truir fundamentalmente de duas maneiras distintas. Um caso é a mistura estática, heterogênea, de íons de valência inteira em sítios diferentes, durante um tempo infinito. Como exemplo, podemos citar os compostos do tipo Fe_3O_4 , que são convenientemente chamados de compostos "inhomogêneos de valência mista". Na outra situação, temos o caso de valência mista propriamente que, segundo a descrição de Hirst⁽⁵⁾, trata-se de um estado dinâmico onde todos os sítios de terras-raras são equivalentes e as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}$ possuem tempos de vida muito curtos, podendo flutuar no tempo originando um valor médio não-inteiro. Este é o caso do SmS na fase de valência intermediária e dos demais compostos que aqui discutiremos. São os chamados compostos "homogêneos de valência mista", ou também de "valência flutuante" (valência intermediária, flutuação interconfiguracional, redes de Anderson ou de Kondo são outros nomes que ocorrem na literatura). Os modelos teóricos existentes para descrever estes compostos serão abordados no capítulo II. A seguir apresentamos alguns resultados experimentais que fundamentam a ocorrência de estados de valência intermediária nos monocalcogenetos de terras-raras e de suas ligas.

I.2 - Transições de Valência Induzidas por Pressão

Variações de valência induzidas por pressões foram pioneiramente observadas em 1927 e após em 1951 por Bridgman⁽⁶⁾. Bridgman constatou no Ce metálico uma transição, tanto em resistividade como em volume, medida sob pressão. Investigações pos-

teriores levavam à caracterização de uma transição de fase isos_{tr}utural em torno de 7 kbar. Nesta pressão crítica a constante de rede cai de $a = 5.16 \text{ \AA}$ para $a = 4.85 \text{ \AA}$ ⁽⁷⁾ (veja Figura I.2), sem qualquer variação na simetria da rede.

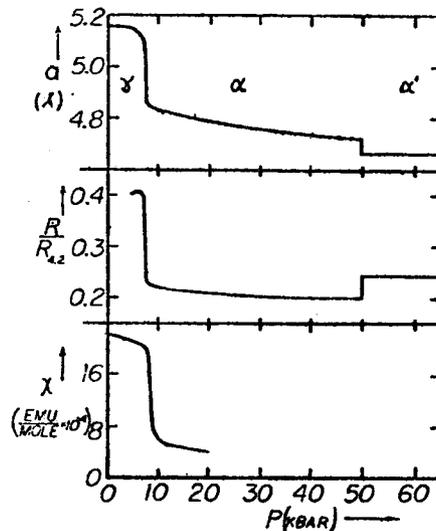


Figura I.2 - Constante de rede a ⁽⁷⁾, resistividade elétrica R relativa a seu valor a 4.2°K ⁽⁸⁾ e susceptibilidade magnética⁽⁹⁾ do Ce como função da pressão aplicada P , à temperatura ambiente.

A fase que entra em "colapso" é chamada de fase α . A resistividade elétrica decresce por um fator de aproximadamente 2 na transição de fase γ - α ⁽⁸⁾, indicando que elétrons adicionais são promovidos à banda de condução. A Figura I.2 mostra que também a susceptibilidade decresce⁽⁹⁾ rapidamente. Estes resultados indicam que a transição γ - α é devida a uma delocalização de elétrons $4f$ para a banda de condução s - d e em consequência a valência dos átomos de Ce varia de $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ para um valor próximo a $\text{Ce}^{4+}(4f^0)$. A constante de rede na fase α é cerca de 33%

maior do que o valor esperado se o raio iônico dos átomos de Ce fosse o do íon Ce^{4+} . Com base nesta diferença Franceschi e Oscese⁽⁷⁾, calcularam um valor de 3.67 para a valência intermediária da fase α .

Na série dos monocalcogenetos de terras-raras uma transição análoga a essa foi observada pela primeira vez em 1970 por Jayaraman et al⁽¹⁰⁾ nos compostos de Sm: SmTe, SmSe e SmS.

Logo após foram feitos estudos experimentais nos teluretos de Eu, Tm e Yb⁽¹¹⁾, e em 1974 completou-se a série investigando-se possíveis transições eletrônicas nos compostos EuSe, EuS, YbS e YbSe⁽¹²⁾. De todos esses compostos, apenas EuTe, EuSe e EuS não apresentam transições de valência; e dos outros compostos apenas o SmS sofre uma transição de 1ª ordem.

Deve-se aqui fazer um parêntese e observar que embora as técnicas de pressão e o composto sulfeto de samário fossem conhecidos já há vinte anos, muito tempo decorreu até que os problemas de crescimento de cristais fossem resolvidos. Assim, por exemplo uma mudança de cor ao se polir a superfície de SmS já havia sido observada em 1964⁽¹³⁾, mas uma indicação definitiva de uma transição semicondutor-metal, surgiu somente com o uso de monocristais. Ficou também constatado que uma observação anterior de uma transição descontínua no EuTe⁽¹⁴⁾ estava de fato relacionada com problemas nas amostras usadas. Atualmente, sabe-se que o EuTe apresenta apenas uma transição estrutural a 110 kbar⁽¹¹⁾, conforme veremos a seguir.

I.2.1 - Medidas de Volume versus Pressão

Como já foi dito, a transição de valência pode ser descrita em termos da delocalização de um elétron 4f para a banda de condução, sob efeito da pressão. O valor da pressão crítica, ou seja, o início da promoção de elétrons 4f para a banda depende da magnitude da energia de separação ΔE_g entre o nível 4f e a banda de condução e também da taxa $\partial(\Delta E_g)/\partial P$ com que ΔE_g cresce com a pressão. Assim, quanto menor for ΔE_g e quanto maior for o coeficiente de pressão tanto maior será a probabilidade de ocorrer uma transição de valência. Os valores experimentais de ΔE_g e de $\partial(\Delta E_g)/\partial P$ obtidos através de estudos de absorção ótica nos monocalcogenetos^(10,15-17) são apresentados na Tabela I.1. Medidas do módulo volumétrico B_0 para estes compostos foram realizadas por Jayaraman et al⁽¹²⁾, que a partir destes dados puderam estimar o volume relativo no qual ΔE_g tende a zero, o que foi feito dividindo ΔE_g por $[\partial(\Delta E_g)/\partial P \cdot B_0]$. Estes resultados quando comparados com as curvas de pressão versus volume (Figura I.3) obtidas por ajustes polinomiais dos pontos experimentais⁽¹²⁾, permitem concluir se a transição envolve ou não uma mudança de valência.

Na Figura I.3 (a) observa-se que apenas para o EuO ocorre uma transição isostrutural próxima ao valor $V/V_0 = 0.77$ predito pelas medidas de absorção ótica, a qual apresenta evidências de ser uma transição de valência. Por outro lado, a variação rápida de V/V_0 de cerca de 0.82 para 0.77 a 300 kbars, sugere que a transição deve ser de primeira ordem. Nos demais compostos de európio: EuTe , EuSe e EuS a transição $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ ocorre

Tabela I - Parâmetros de rede, módulos volumétricos, energias de separação e características das curvas de compressibilidade para os monocalcogenetos de terras-raras (conforme referências (12) e (18))

(a) ref. (17) (b) ref. (19)

Composto	Parâmetro de rede (Å)	Módulo volumétrico B_0 (kbar)	Separação entre a banda 4f e a beira da banda de condução ΔE_g (ev)	$\frac{d\Delta E_g}{dp}$ (meV/kbar ⁻¹)	V/V_0 p/ $\Delta E_g \rightarrow 0$	Transição de fase (kbar)
EuTe	6.60	400 ± 50	~2.0	-12.0	0.58	~110
EuSe	6.19	520 ± 50	~1.7	-8.4	0.59	~145 } NaCl → CsCl
EuS	5.97	610 ± 50	~1.64	-7.9	0.66	~215
EuO	5.14	1100 ± 50	~1.12	-4.4	0.77	~300 colapso eletrônico
YbTe	6.36	460 ± 50	~1.80	-11 ± 1	0.65	~400 } NaCl → CsCl
YbSe	5.93	610 ± 50	~1.50	-10 ± 1	0.75	150-200 colapso eletrônico
YbS	5.68	720 ± 50	~1.0	-6 ± 1	0.77	
SmTe	6.60	400	0.70	-11.9	0.85	
SmSe	6.22	520	0.50	-11.0	0.92	1 - 50 } contínuo
SmS	5.97	600 476 ± 50(a)	0.065 0.2(b)	-10.0	0.98(a) 0.99	6.5 } colapso eletrônico descontínuo
TmTe	6.34	465	0.20	-10.0	0.95	colapso eletrônico contínuo

re muito antes de que V/V_0 alcance o valor calculado para o fechamento de ΔE_g nas suas respectivas fases NaCl.

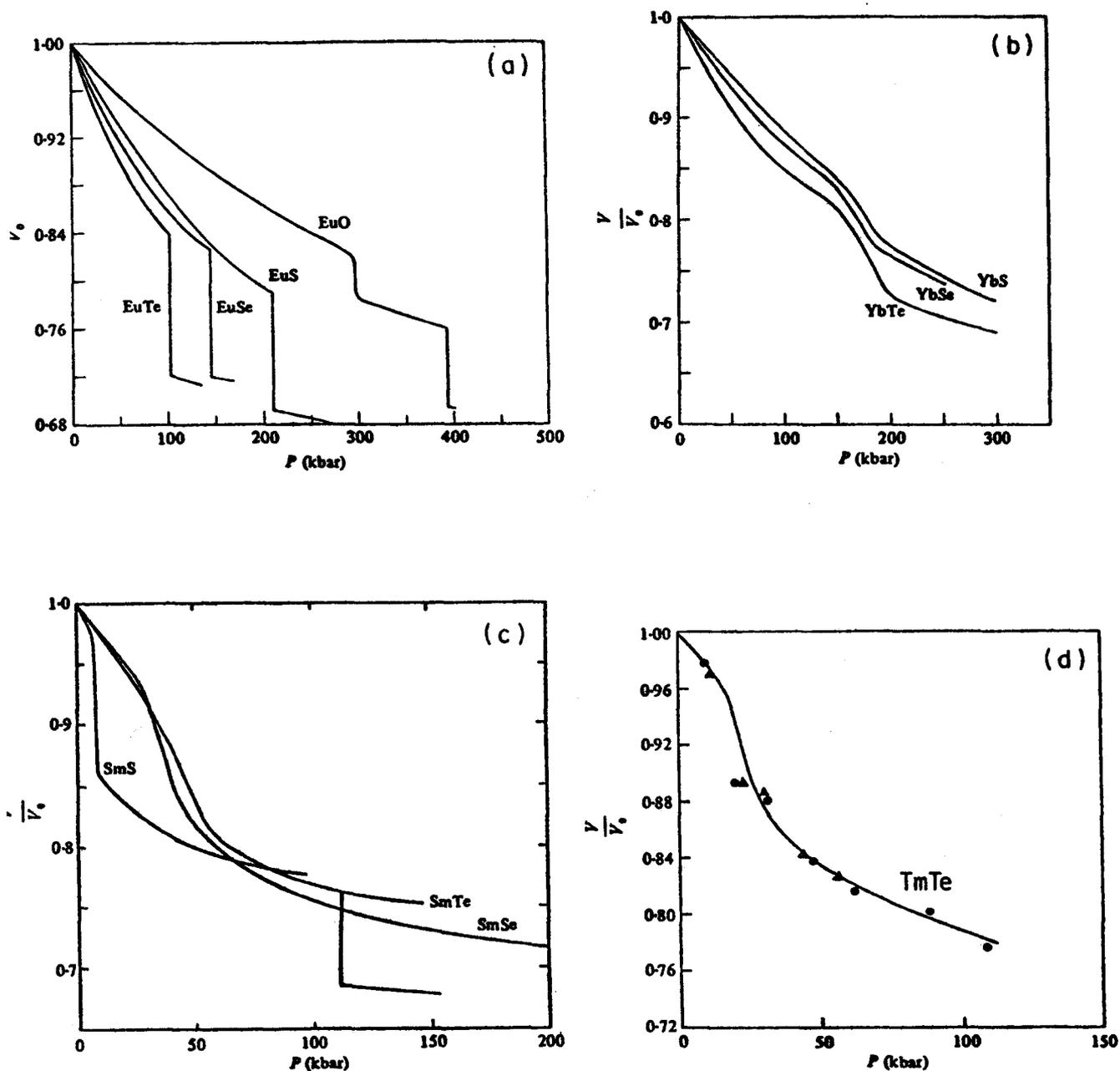


Figura I.3 - Curvas $P \times V$ obtidas por ajustes polinomiais aos dados experimentais para os monocalcogenetos de terras-raras divalentes, conforme o estudo realizado por Jayaraman et al^(12,18).

Aparentemente, a transição $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ compete com uma transição eletrônica em todos os monocalcogenetos de Eu e, somente no caso do EuO a transição eletrônica precede a anterior. Isto significa que a energia livre da fase CsCl nos compostos EuTe , EuSe e EuS diminui mais rapidamente com a pressão, forçando essa transição.

No caso dos compostos de itérbio (Figura I.3 (b)) as curvas de compressão apresentam fortes evidências de que ocorre uma transição eletrônica, pois na região entre 150 - 200 kbar a razão V/V_0 está bem próxima dos valores obtidos a partir dos estudos de absorção ótica (veja Tabela I.1). Pode-se observar também a partir dessas curvas, que o colapso eletrônico devido a uma variação no estado de valência do Yb, indo de 2^+ para próximo de 3^+ , ocorre de modo contínuo com a pressão para todos os calcogenetos de Yb. Contudo, essas medidas de $P \times V$ não são suficientemente finas para distinguir com certeza uma transição contínua de uma descontínua. Medidas de resistividade sob pressão dão maiores evidências neste sentido, conforme veremos mais adiante.

Na Figura I.3 (c) apresentamos os dados de $P \times V$ para os calcogenetos de Sm, onde se observa uma compressibilidade anômala na região de 1 a 60 kbar e uma variação descontínua de volume a 6.5 kbar no SmS , sem contudo alterar a estrutura cristalina que se mantém NaCl . Aqui, como no caso dos compostos de itérbio, estas variações são atribuídas a uma mudança no estado de valência do íon Sm^{2+} passando para um valor próximo a Sm^{3+} . Esta transição de valência ficou comprovada por medidas de resistividade⁽¹⁰⁾ como sendo de 1.^a ordem no SmS , enquanto que no SmTe e SmSe ela ocorre continuamente com a pressão. Uma descontinui-

dade no volume do composto SmTe próximo a 110 kbar é devida a uma transição estrutural, passando de uma estrutura NaCl para CsCl.

Finalmente, na Figura I.3 (d) apresentamos a curva $P \times V$ para o único monocalcogeneto de tulio que é semicondutor à pressão ambiente e no qual o íon Tm está em um estado divalente: TmTe. Sua curva de compressão é similar a do SmSe, indicando a possível ocorrência de um colapso eletrônico contínuo $4f \rightarrow 5d$, no qual o íon Tm^{2+} mudaria para um estado de valência mais alta.

Podemos concluir que os estudos do comportamento do volume com a pressão realizados por Jayaraman et al^(12,18), foram decisivos no entendimento e estabelecimento das transições nos monocalcogenetos de terras-raras. Mostrou-se com base nessas curvas e nos resultados de medidas de propriedades óticas que, dos onze monocalcogenetos que apresentam parâmetros de rede anormais (veja Figura I.1), apenas os compostos de Eu: EuSe, EuTe e EuS não sofrem transições eletrônicas mas apenas transições estruturais.

I.2.2 - Medidas de Constante de Rede sob Pressão: Cálculo da Valência Intermediária

A medida da constante de rede para o SmS a 10 kbar foi realizada por Jayaraman et al⁽¹⁰⁾. O valor encontrado foi de $5.70 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Este valor é intermediário entre os valores das constantes de rede de $Sm^{2+}S$ ($a_0 = 5.97 \text{ \AA}$)⁽¹⁾ e de $Sm^{3+}S$ ($a_0 = 5.62 \text{ \AA}$) (este último obtido por interpolação entre NdS e GdS na curva

da Figura I.1). Esta variação no parâmetro de rede reflete uma mudança no tamanho do íon de Sm, a qual por sua vez está diretamente relacionada com a variação no estado de valência. O novo valor de valência foi calculado através da expressão⁽²⁰⁾:

$$v_i = 2 + \epsilon$$

onde v_i é a valência intermediária e ϵ é calculada como:

$$\epsilon = \frac{a^{2+} - a_i}{a^{2+} - a^{3+}}$$

Para o caso do SmS temos:

$$a^{2+} = 5.97 \text{ \AA}$$

$$a_i = 5.70 \text{ \AA}$$

$$a^{3+} = 5.62 \text{ \AA}$$

e portanto um valor de 0.77 para ϵ , o que corresponde a uma valência intermediária de 2.77.

Chatterjee et al⁽¹¹⁾ usando técnicas de difração de raios-X e altas pressões investigaram as constantes de rede dos monocalcogenetos de samário, e dos teluretos de tulio e iterbio. As valências intermediárias computadas a partir destes dados são mostradas na tabela a seguir.

Tabela I.2 - Valores de valência intermediária para vários monocalcogenetos, calculados a partir de dados de raios-X, conforme Ref. (11).

COMPOSTO	a_j	VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA
SmS	5.68	2.80
SmSe	5.70	2.76
SmTe	5.74	2.66
TmTe	6.10	2.70
YbTe	6.05	2.80

I.2.3 - Medidas de Resistividade

A Figura I.4 mostra a variação da resistividade em SmS, SmSe e SmTe⁽¹⁰⁾ como uma função da pressão, a 293^oK.

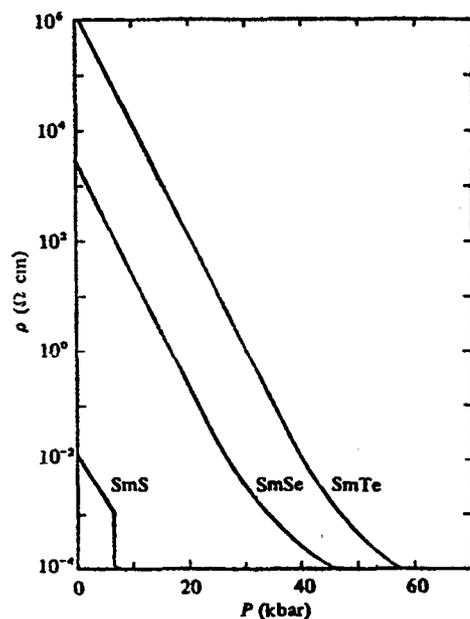


Figura I.4 - Resistividade, ρ , como uma função da pressão, P , para os monocalcogenetos de Sm (Ref. (10)).

Observa-se que a resistividade, no caso de SmSe e SmTe decresce várias ordens de grandeza com a pressão, mostrando uma transição contínua para um estado metálico. Já no caso do SmS, o decréscimo na resistividade é de somente cerca de duas ordens de grandeza. Contudo a 6.5 kbar há um salto descontínuo característico de uma transição de 1.^a ordem.

O decréscimo logarítmico da resistividade com a pressão é atribuído a um estreitamento do gap ΔE_g entre o nível localizado 4f e a beira da banda de condução 6s - 5d. Este decréscimo do gap deve produzir um aumento exponencial no número de elétrons 4f excitados para a banda de condução, reduzindo o valor da resistividade. A pressão acima de 65 kbar (para o SmTe) e de 50 kbar (para o SmSe) supõe-se que o nível 4f esteja dentro da banda de condução. Já no caso do SmS, o nível 4f se moveria bruscamente em direção à banda de condução causando uma transição descontínua a 6.5 kbar.

Liberando a pressão, a fase metálica persiste até 1.5 kbar (Figura I.5), e a grande histerese é a prova adicional para a transição ser de primeira ordem no SmS.

As resistividades metálicas observadas em SmTe, SmSe e SmS a altas pressões são comparáveis e próximas a $3-4 \times 10^{-4} \Omega m$. Isto sugere uma origem comum para a transição semiconductor-metal nestes compostos.

Para os demais monocalogenetos de terras-raras, são poucos os resultados de medidas de propriedades de transporte. Assim, experiências realizadas em EuO e nos monocalcogenetos de Yb⁽²¹⁾ não são muito confiáveis pois segundo ref. (15), as amostras utilizadas estavam dominadas por condução extrínseca. No ca

so do TmTe⁽²²⁾ a resistividade decresce por um fator 10^3 no intervalo entre 1 e 35 kbar e após satura.

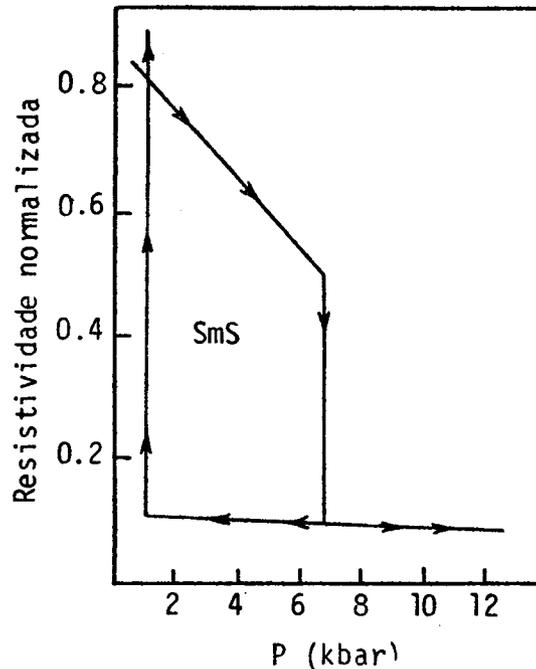


Figura I.5 - Resistividade normalizada versus pressão para o SmS - monocristalino (Ref. (10)).

A partir dos dados de resistividade versus pressão, a variação do gap $\partial(\Delta E_g)/\partial P$ foi obtida⁽¹⁸⁾ pela aplicação de equações estatísticas para a excitação dos elétrons para a banda de condução e o gap de energia ΔE_g foi calculado a partir da resistividade de saturação. Os valores assim obtidos estão em bom acordo com os valores obtidos das medidas de propriedades óticas.

Por outro lado, a variação da resistividade elétrica do SmS com a temperatura é mostrada nas figuras I.6 e I.7, respectivamente nas fases metálica⁽²³⁾ e semicondutora⁽²⁴⁾. A re

sistividade da fase metálica se caracteriza por um comportamento constante com a temperatura para $T > 50^{\circ}\text{K}$ e aumenta com o decréscimo de T para valores de T menores que 50°K . Esse aumento da resistividade a baixas temperaturas foi atribuído⁽²⁵⁾ a uma possível transição para a fase semicondutora, que por sua vez se caracteriza por um aumento gradual de $\rho(T)$ com o decréscimo de temperatura (Figura I.7).

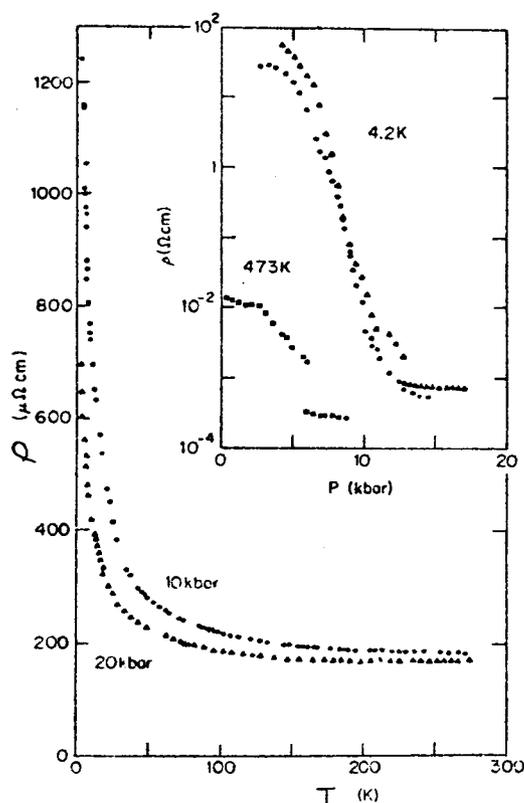


Figura I.6 - Resistividade de SmS em função da temperatura a 10 e 20 kbar. O quadro menor compara a transição como uma função da pressão para duas temperaturas diferentes (Ref. (23)).

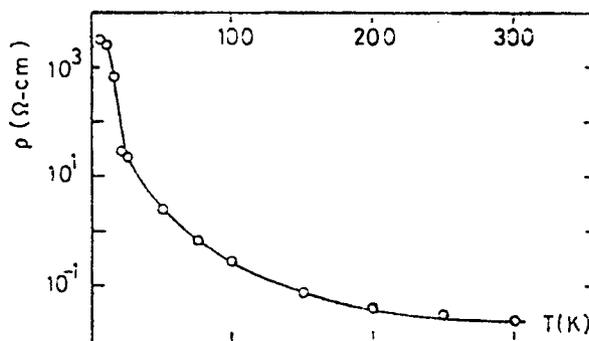


Figura I.7 - Resistividade do SmS na fase semicondutora, como uma função da temperatura (Ref. (24)).

Na Figura I.8 é mostrado o comportamento da resistividade elétrica versus temperatura para o Tm_xSe , onde x é a pro-

porção de íons de Tm para íons de Se. Batlogg et al⁽²⁶⁾ realizaram um estudo sistemático de várias propriedades físicas deste composto com diferentes composições químicas. Destas experiências resultou de modo consistente que o caráter divalente dos íons de Tm cresce com o aumento de x.

As alternativas teóricas para explicar os resultados mostrados nesta seção serão discutidos nos capítulos II e V.

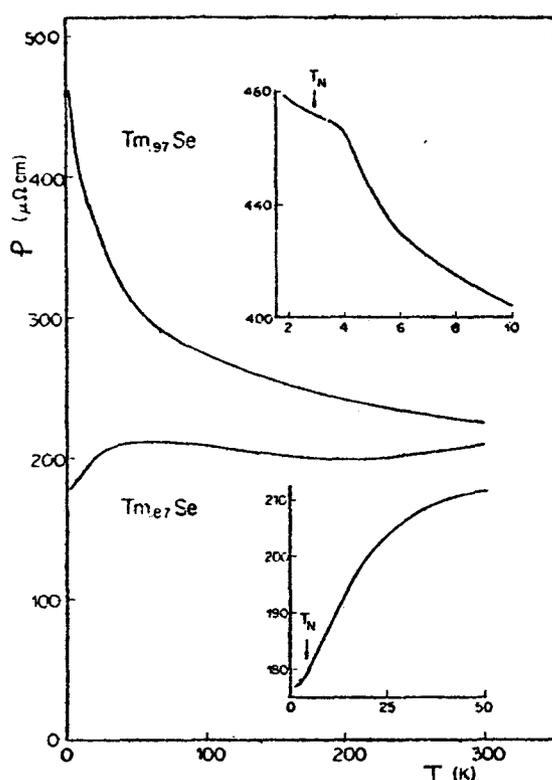


Figura I.8 - Resistividade elétrica do Tm_xSe ($x=0.87$ e $x=0.97$) como função da temperatura. T_N indica as temperaturas de ordenação magnética (ref. (26)).

I.2.4 - Medidas de Reflectividade

A variação da reflectividade sob o efeito de pressão é um dos fenômenos mais interessantes relacionados com a transi

ção semicondutor-metal e neste sentido é mais seguro do que a variação de resistividade que pode ser influenciada por impurezas extrínsecas.

Os resultados quantitativos⁽²⁷⁾ da reflectividade para o caso do sulfeto de samário são mostrados nas figuras I.9 e I.10.

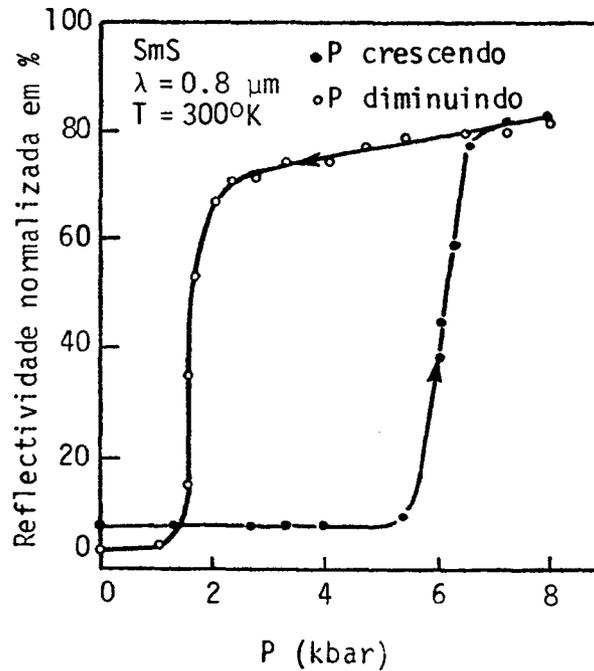


Figura I.9 - Variação na reflectividade normal de SmS na transição semicondutor-metal a $0.8 \mu\text{m}$. Note-se a histerese da transição (ref. (27)).

A Figura I.9 mostra a reflectividade do SmS monocristalino para um comprimento de onda de $0.8 \mu\text{m}$ em função da pressão. A reflectividade mantém-se praticamente constante até 6 kbar, porém entre 6 e 6.5 kbar ela varia em cerca de uma ordem de grandeza; além disso a transição exibe uma acentuada histerese retornando ao seu valor original a ~ 1.5 kbar. A pequena diferença em reflectividade abaixo de 1 kbar, é atribuída a uma múltipla quebra do cristal durante a transição reversa.

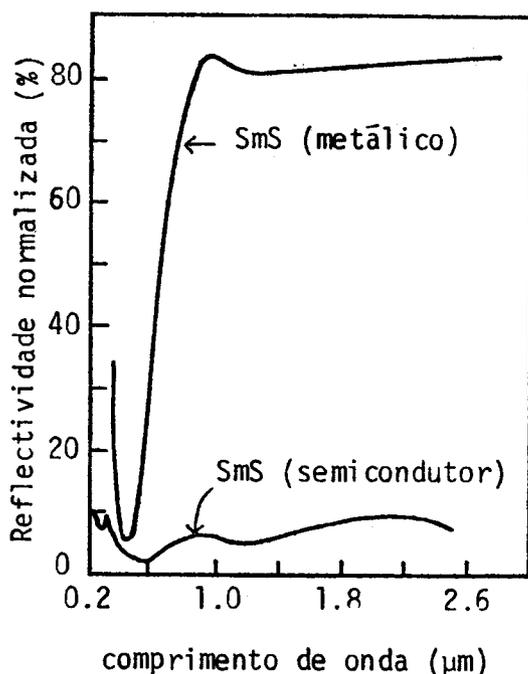


Figura I.10 - Dados de reflectividade ótica para as fases semicondutora e metálica do SmS (Ref. (27)).

Na Figura I.10 é mostrada a dependência da reflectividade com o comprimento de onda para o SmS metálico (8 kbar) e para o SmS semicondutor. Em seu estado metálico o SmS possui uma reflectividade dez vezes maior que na sua fase semicondutora, sendo comparável a do Al na região acima de 0,5 μm . Por outro lado, a observação visual da transição através de um microscópio ótico⁽²⁷⁾, mostra que à pressão de cerca de 6 kbar alguns pontos no cristal começam a brilhar e exibir uma cor amarela. Em 6,5 kbar o cristal inteiro apresenta um lustro dourado brilhante, completando a transição de primeira ordem.

As observações visuais em SmSe e SmTe foram feitas usando uma câmara de diamante⁽²⁷⁾. No SmSe constatou-se uma variação para uma cor cobre metálica e no SmTe para uma cor púrpura

escura. Observações similares em YbTe e YbS⁽¹²⁾ mostraram que estes compostos, que são pretos a pressão normal se tornam, respectivamente vermelho escuro, cobreado e amarelo dourado. Nos compostos de Eu⁽¹²⁾ apenas, o EuO exibe um lustro prateado, enquanto que nenhuma variação na reflectividade de EuTe, EuSe e EuS foi observada até 300 kbar.

I.2.5 - Medidas de Susceptibilidade Magnética

Um dos mais interessantes aspectos dos compostos que apresentam transições de valência é a sua susceptibilidade magnética.

Vamos tomar mais uma vez o exemplo do SmS. O estado fundamental de Sm^{2+} tem $L = 3$, $S = 3$ e $J = 0$, estando o multiplete excitado $J = 1$ situado a cerca de 0,035 eV (410°K) acima, no íon livre. O comportamento experimental de sua susceptibilidade magnética⁽¹⁹⁾ com a temperatura é mostrado na Figura I.11, e é típico de um paramagneto de Van Vleck. Era de se esperar da experiência com outros metais terras-raras que a configuração f^5d presente na fase metálica, levasse a uma lei de Curie devido aos momentos localizados ($L = 5$, $S = \frac{5}{2}$, $J = \frac{5}{2}$) e também a uma susceptibilidade de Pauli devido à contribuição da densidade de estados d ao nível de Fermi.

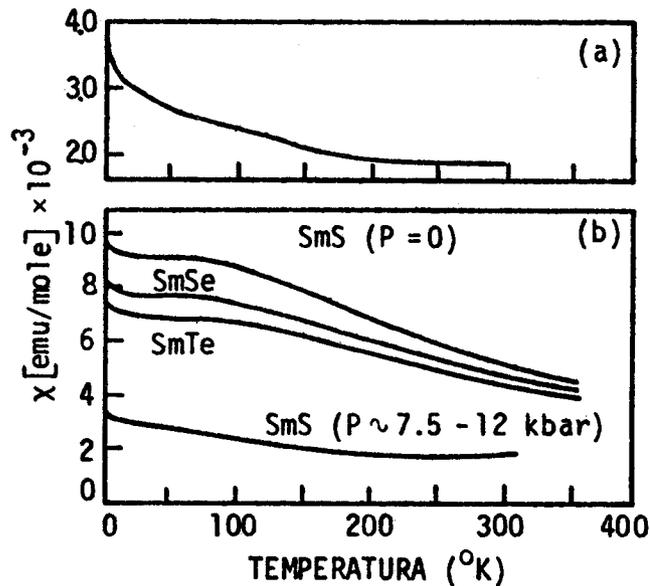


Figura I.11 - (a) Dependência da susceptibilidade de SmS com a temperatura na fase de alta pressão; (b) Comparação de $\chi(T)$ para SmS, SmSe e SmTe a pressão zero⁽¹⁹⁾ e de SmS no estado de valência mista⁽²⁰⁾.

No entanto, Maple e Wohleben⁽²⁰⁾ constataram que até temperaturas da ordem de 1°K nenhuma ordenação magnética é encontrada no SmS e também nenhuma contribuição do tipo lei de Curie está presente na susceptibilidade (Figura I.11(a)). Na Figura I.11(b), comparando-se as susceptibilidades dos três compostos de Sm, observa-se que a susceptibilidade é maior no SmS que possui o menor gap de energia e menor no SmTe que possui o maior gap. Esta observação indica que a interação dos estados localizados 4f com a banda aumenta a susceptibilidade. Isto pode parecer surpreendente porque os estados de banda, derivados de orbitais 5d, são fracamente magnéticos. Bucher et al⁽¹⁹⁾ sugerem que a hibridização 4f-5d (isto é, a mistura quântica en

tre estados 4f e 5d) enfraquece a interação spin-órbita e portanto, reduz o denominador na expressão da susceptibilidade de Van Vleck:

$$\chi = 8N\mu_B^2 / (E(J=1) - E(J=0))$$

O efeito de hibridização 4f-5d deveria aumentar conforme o gap de energia entre os estados 4f e 5d diminui. Uma segunda possibilidade sugerida por Shapiro et al⁽²⁸⁾ é a de que as susceptibilidades são acentuadas pela interação de troca indireta.

Finalmente Balseiro et al⁽²⁹⁾ se baseiam no fato de que, se um elétron 4f é transferido de um íon $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$ para a banda, o íon Sm fica na configuração $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$. O estado fundamental do $4f^5$, ${}^6H_{5/2}$, é magnético e portanto deve aumentar a susceptibilidade. A probabilidade de tal transferência é proporcional à hibridização 4f-5d e aumenta conforme o gap diminui.

Voltando à Figura I.11, observam-se picos na susceptibilidade a baixas temperaturas. Segundo Bucher et al⁽¹⁹⁾ tais picos são devidos a momentos localizados com valores da ordem de mil vezes menores que o momento de saturação do Sm^{3+} . É uma vez que as medidas a pressão nula obtiveram a mesma ordem de grandeza para os picos dos três compostos, chegou-se a conclusão que eles são devidos à presença de impurezas de terras-raras, cujos momentos magnéticos não são afetados pela transição magnética dos íons de Sm.

A Figura I.12 mostra a susceptibilidade do SmS ⁽²⁰⁾ entre 0 e 18 kbar à temperatura ambiente. Constata-se que a suscep

tibilidade inicialmente cresce, mas a 6 kbar ela cai em 65%, dentro de um intervalo de meio kbar e após continua a decrescer porém a uma taxa bem menor. A transição reversa ocorre a pressões bem menores, isto é, entre 1 e 2 kbar. Este comportamento é similar ao que ocorre no caso do α -Ce conforme foi mostrado na Figura I.2.

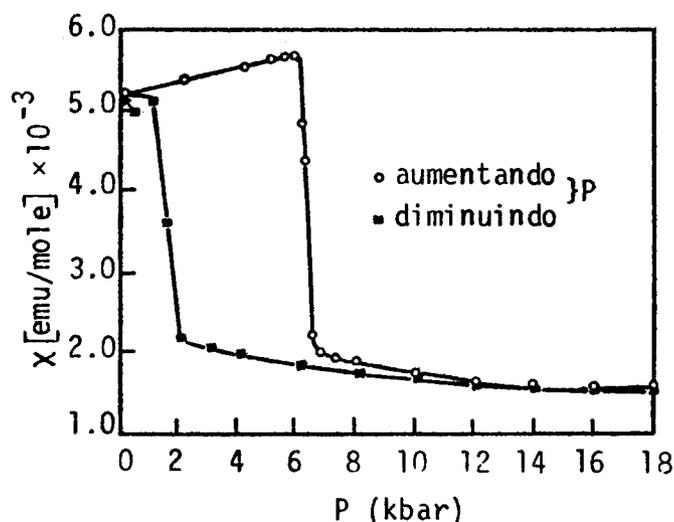


Figura I.12 - Susceptibilidade magnética de SmS versus pressão, a temperatura ambiente (Ref. (20)).

Medidas análogas⁽²⁰⁾ foram feitas nos SmSe e SmTe até 18 kbar, as quais mostraram um aumento inicial de $\chi(P)$ e a partir de 15 kbar um decréscimo gradual.

Como conclusão dos trabalhos de Bucher et al e de Maple e Wohleben, pode-se afirmar que a saturação da susceptibilidade a um valor constante próximo a $T \rightarrow 0$ implica que o estado fundamental dos íons Sm nesta fase é não magnético, contrário ao comportamento dos íons trivalentes. Também, se conclui que a susceptibilidade é praticamente independente de temperatura, apre

sentando um momento de saturação de 8.5 emu/mol, valor este muito menor que o esperado para o estado fundamental do Sm^{3+} . Estas conclusões são indicações adicionais de que estamos diante de um estado de valência intermediária.

I.2.6 - Medidas de Efeito Mössbauer

Uma experiência importante para elucidar se os compostos de valência mista são ou não homogêneos é a medida do deslocamento isomérico na espectroscopia Mössbauer.

O deslocamento isomérico é uma medida da densidade de carga eletrônica no núcleo. No caso do SmS, as configurações f^5 e f^6 diferem na maneira pela qual elas blindam o núcleo de Sm e portanto apresentam diferentes deslocamentos isoméricos. Medidas de efeito Mössbauer no SmS realizadas por Coey et al^(30,31) mostram uma única linha de ressonância que se desloca com a pressão. Na Figura I.13 é mostrado o espectro Mössbauer típico do SmS à pressão atmosférica e a 11 kbar. O deslocamento isomérico e a largura de linha resultantes são apresentadas como uma função da pressão nas figuras I.14(a) e (b), respectivamente. A valência dos íons de Sm em SmS pode ser deduzida interpolando os deslocamentos isoméricos entre aqueles de configuração Sm^{2+} e Sm^{3+} e levando em conta a contribuição dos elétrons 5d. Deste modo, os autores acima, mostram que a valência varia bruscamente de ~ 2.1 a uma pressão de 4 kbar a ~ 2.7 a uma pressão de 7 kbar, isto é, logo acima da pressão crítica de 6.5 kbar.

Estes valores são similares àqueles derivados a partir dos dados de constantes de rede (seção I.2.2).

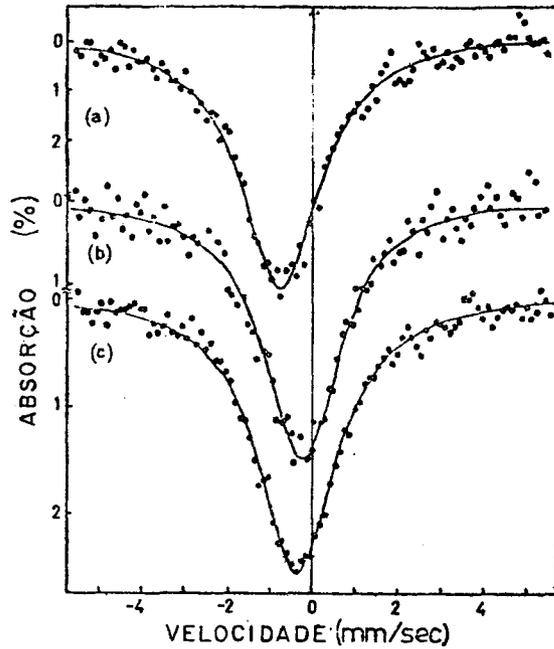


Figura I.13 - Espectro Mössbauer do ^{149}Sm , à temperatura ambiente para (a) SmS à pressão atmosférica e (b) a 11 kbar (ref. 30).

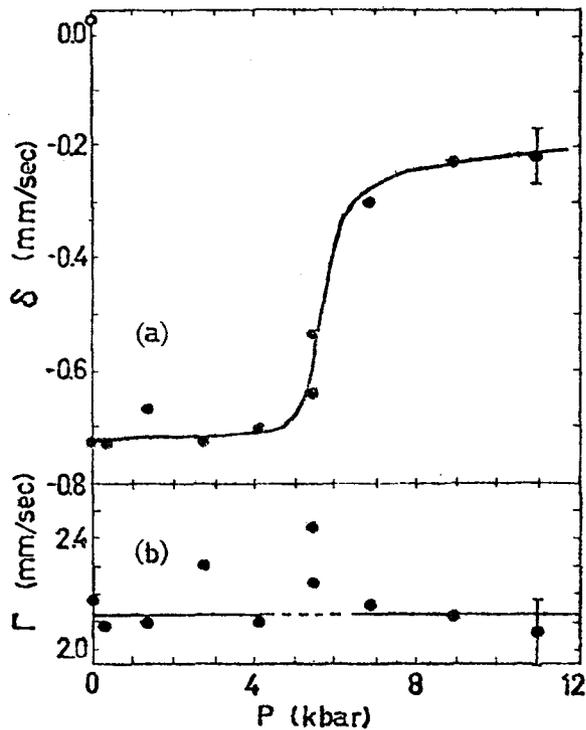


Figura I.14 - (a) Deslocamento isomérico e (b) largura de linha de ressonância do ^{149}Sm em SmS , como uma função da pressão (ref.30).

A partir da largura de linha, Figura I.14(b), se pode obter informações a cerca do tempo relacionado com as possíveis flutuações de configuração. Como apenas uma linha de ressonância é observada na Figura I.13, os íons de Sm devem flutuar entre os dois estados de valência com uma frequência muito maior do que 10^9 s^{-1} , que é a frequência característica da técnica Mössbauer. Isto coloca um limite superior de $\sim 10^{-9} \text{ s}$ no tempo de vida de um dado estado de valência. Se o tempo de vida fosse muito maior que este valor, duas linhas distintas de ressonância deveriam ter sido observadas, uma para cada valência. Como veremos no parágrafo seguinte, a espectroscopia por foto-emissão de raios-X (XPS) estabelece um limite inferior de $\sim 10^{-17}$ para o tempo de vida de um estado de valência.

I.2.7 - Medidas de Foto-emissão por Raios-X (XPS)

Uma possível verificação da presença de dois estados de valência nas fases colapsadas dos compostos de Sm é dada pela espectroscopia de foto-emissão por raios-X⁽³²⁻³⁵⁾ (XPS). A técnica XPS consiste em fazer incidir ftons de uns poucos keV de energia em um sólido, e analisar a energia dos elétrons emergentes, os quais dentro de uma boa aproximação se comportam como ondas planas. Os elétrons emergentes possuem um espectro que depende dos estados deixados atrás no sólido. No caso do SmS, a uma energia de poucos keV, a secção de choque para a ionização de eletrons d é várias ordens de grandeza menor do que aquela para a ionização de elétrons f, e portanto pode-se desprezar o primeiro processo.

Vamos considerar o efeito da emissão de um elétron da configuração f^6 de um único íon de Sm^{2+} por meio de um foton de raios-X. O estado fundamental do estado f^6 é 7F . Quando o elétron é lançado, o íon de Sm fica em um dos multipletos 6H , 6F e 6P da configuração f^5 . Estes multipletos possuem energias diferentes, e portanto o elétron emitido terá uma energia dependente do estado final do buraco do Sm^{3+} . Assim, o íon Sm^{2+} possui um espectro XPS de três picos⁽³³⁾ conforme é mostrado na Figura I.15(a) para SmS na sua fase divalente. Analogamente, se um elétron for removido da configuração f^5 do íon Sm^{3+} , deveriam surgir quatro picos no espectro do elétron emitido correspondendo aos quatro estados de buraco f^4 : 5D , 5G , 5F e 5I . Contudo, o estado 5F tem probabilidade pequena e frequentemente não é resolvido. O espectro do íon Sm^{3+} no SmAs é visto na Figura I.15 (b). Na Figura I.15 (c) é mostrado o espectro XPS do composto $\text{Sm}_{0.18}\text{S}_{0.82}$, o qual é um material tipicamente colapsado⁽³³⁾. Vê-se claramente o espectro característico de ambos os íons Sm^{2+} e Sm^{3+} , evidenciando a existência de um estado de valência intermediária neste material. Resultados similares foram encontrados para $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{S}$, SmSe e SmTe⁽³²⁻³⁵⁾. Das intensidades relativas dos dois conjuntos de espectros pode ser deduzida a razão entre as configurações f^5 e f^6 . As valências intermediárias assim derivadas estão no intervalo 2.6 - 2.8 e concordam razoavelmente bem com os resultados deduzidos das constantes de rede (seção I.2.2).

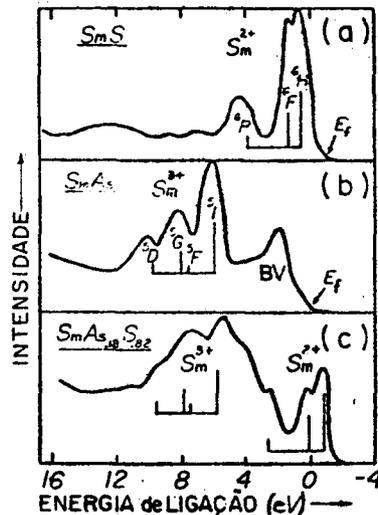


Figura I.15 - Intensidade dos foto-elétrons (em unidades arbitrárias) versus energia de ligação eletrônica para três compostos de $\text{Sm}^{(33)}$. As barras verticais mostram o espectro dos estados de valência indicados. O símbolo BV indica a emissão da banda de valência.

Estes dados de XPS colocam um limite superior na frequência com a qual um elétron flutua entre a camada localizada f e a banda d . O tempo necessário para que um raio-X ejecte um elétron f é cerca de 10^{-17} s, o qual deve ser muito menor do que o tempo de vida da configuração f^5 ou f^6 , pois do contrário o espectro seria coberto pelas flutuações. Portanto, a medida XPS daria uma visão instantânea dos íons de Sm em um ou outro estado de valência. Já, as experiências de efeito Mössbauer em compostos de valência intermediária por serem lentas medem um único deslocamento isomérico, que é uma média dos dois estados de valência. Estas experiências colocaram, como vimos, um limite inferior de 10^9 s^{-1} na frequência de flutuação. Todavia, se

gundo de Châtel et al⁽³⁶⁾, estas interpretações não devem ser tomadas literalmente, porque elas implicam na existência de flutuações no estado fundamental do sistema quântico, contrariamente à condição de que o estado fundamental deve ser estacionário. Com respeito, Gonçalves da Silva e Falicov⁽³⁷⁾ mostraram que não é necessário usar várias escalas de tempo para explicar a diferença entre os espectros Mössbauer e XPS dos sistemas de valência mista. Eles calcularam a resposta de um sistema simples de dois níveis a várias frequências e encontraram, para uma certa combinação de parâmetros, uma única resposta a uma frequência média, e, para outras combinações, dois sinais a frequências diferentes. É importante salientar que esses cálculos foram feitos independentemente de tempos de medidas, mostrando que é possível entender a dualidade refletida nas medidas XPS e Mössbauer sem invocar flutuações no tempo.

Além disso, deve-se ter uma certa precaução ao interpretar os dados de XPS no samário e outros compostos de terras-raras. As experiências XPS necessitam de superfícies planas de monocristais clivados opticamente e são muito sensíveis à oxidação superficial e contaminação. Espectroscopia de mais baixa energia⁽³⁸⁾ mostra que a valência do Sm é 2.6 próximo à superfície dos cristais de SmS e divalente no volume destes cristais na fase semi-condutora. As observações acima podem explicar porque resultados preliminares de Campagna et al⁽³⁹⁾ e Freeouf et al⁽³⁵⁾ no SmS e compostos de Tm deram valências intermediárias maiores do que aquelas encontradas em experiências posteriores^(33,34).

I.2.8 - Medidas de Absorção Ótica: Esquema de Bandas

As características gerais da estrutura de bandas destes compostos foram deduzidas a partir de dados de absorção ótica e cálculos de estrutura de banda. Um resumo bastante completo foi apresentado recentemente por Suryanarayanan⁽⁴⁰⁾. Na Figura I.16 são mostrados os dados de absorção ótica para os monocalcogenetos de Sm e na Figura I.17, a estrutura de bandas para o estado semicondutor.

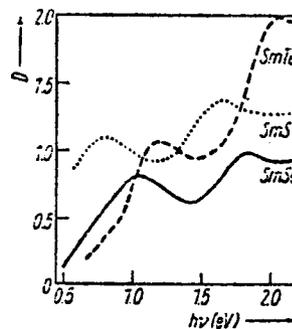


Figura I.16 - Densidade ótica de cristais finos de calcogenetos de Sm divalente como uma função da energia dos fótons⁽⁴⁰⁾.

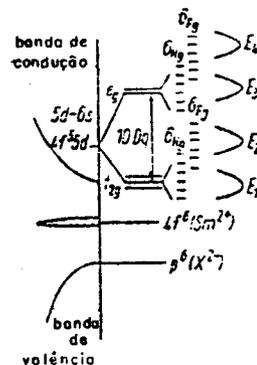


Figura I.17 - Esquema de níveis de energia para os calcogenetos de Sm divalente⁽⁴⁰⁾.

A banda de condução (derivada dos estados 6s-5d do íon terra-rara) está separada da banda de valência (derivada dos estados p) por um "gap" de energia. Os estados $4f^6$ do Sm, $4f^7$ do Eu, $4f^{14}$ do Yb e $4f^{13}$ do Tm (no TmTe) localizam-se neste gap. A banda d no campo cristalino se separa em dois ramos: t_{2g} e e_g . No estado atômico estes níveis são degenerados, porém no cristal eles formam duas bandas. Sua separação é de $10 Dq$ e aumenta com o aumento da intensidade do campo cristalino. Em consequência, o estado t_{2g} da banda d sofre um abaixamento, e isso tem sido considerado⁽¹⁷⁾ como a origem da variação do gap de energia com a pressão nos monocalcogenetos de terras-raras divalentes.

Os aspectos acima citados são bem gerais para estes compostos. Já no caso do SmS, as interações coulombianas entre os elétrons 4f dão surgimento a níveis de energia que são os mesmos do Sm^{3+} e consistem de multipletos. Dois de tais multipletos, 6H_J e 6F_J , são mostrados na Figura I.17 para os ramos t_{2g} e e_g . A transição do nível $4f^6$ para a banda de condução domina o espectro de absorção (Figura I.16) nestes materiais, e nos monocalcogenetos de Sm dá origem a quatro picos de absorção: E_1 , E_2 , E_3 e E_4 , dos quais apenas os dois primeiros são visíveis. Do ponto de vista da transição semicondutor-metal é o fundo da banda de condução o que importa, e o gap de energia envolvido seria a diferença de energia entre o estado $4f^6$ e o limite da banda de condução. (Convém notar que as posições dos picos $E_2 - E_1 = 0.8$, não representam o gap entre nível 4f e a banda de condução). Para SmSe e SmTe, muitos autores concordam quanto ao valor dos gaps de energia, determinados tanto por propriedades

elétricas como óticas^(10,19). Contudo, para o SmS existem discrepâncias (veja Tabela I.1).

Um gap de 0.2 eV foi obtido por Jayaraman et al⁽¹⁰⁾ e Bucher et al⁽¹⁹⁾ enquanto que Kaldis e Wachter⁽¹⁷⁾ e Zhuze et al⁽⁴¹⁾ obtiveram um valor de 0.06 eV. Contudo, medidas mais precisas em filmes de SmS mostraram que o espectro se estende para energias mais baixas devido a impurezas e não estequiometria⁽⁴²⁾. Fica, então determinado um intervalo de valores $0.065 < \Delta E_g < 0.35$. E isto foi posteriormente confirmado por Batlogg et al⁽⁴³⁾, que também fizeram uma estimativa para o gap intrínseco do SmS e chegaram ao valor de 0.16 eV, em bom acordo com os primeiros resultados. Por outro lado, tomando $\Delta E_g > 0.065$ o gap não se anula a 6.5 kbar, a não ser que sua variação com a pressão seja não-linear a partir de 2 kbar.

I.3 - Transições de Valência Induzidas por Substituição na Composição Química

Variações no estado de valência podem também ocorrer pela substituição do íon Sm na rede de SmS, por um íon de terra-rara trivalente^(44,45) assim também como por íons de Y⁽⁴⁶⁾ e Th⁽⁴⁷⁾, formando compostos do tipo $Sm_{1-x}M_xS$. Alguns exemplos são mostrados na Figura I.18⁽⁴⁵⁾, onde se pode ver que quando a concentração atinge um certo valor crítico x_c , o parâmetro de rede (com exceção do La) sofre um decréscimo abrupto, à pressão e temperatura ambientes, passando a liga para uma fase metálica sem contudo alterar a sua estrutura cristalina que permanece do ti-

po NaCl. A rede de SmS, nesta fase é dita "quimicamente colapsada". Como os íons substituintes mencionados acima são muito menores em tamanho do que o íon Sm^{2+} , parece à primeira vista que a dimensão do íon seria o principal fator responsável pela transição de valência, pois íons menores exerceriam uma pressão interna na rede. Essa "pressão interna" foi uma primeira explicação dada por Jayaraman et al⁽⁴⁴⁾. Contudo experiências posteriores realizadas em ligas com Eu, Yb ou Ca^(45,48) mostraram que é necessário também considerar a estrutura eletrônica do sulfeto substituinte.

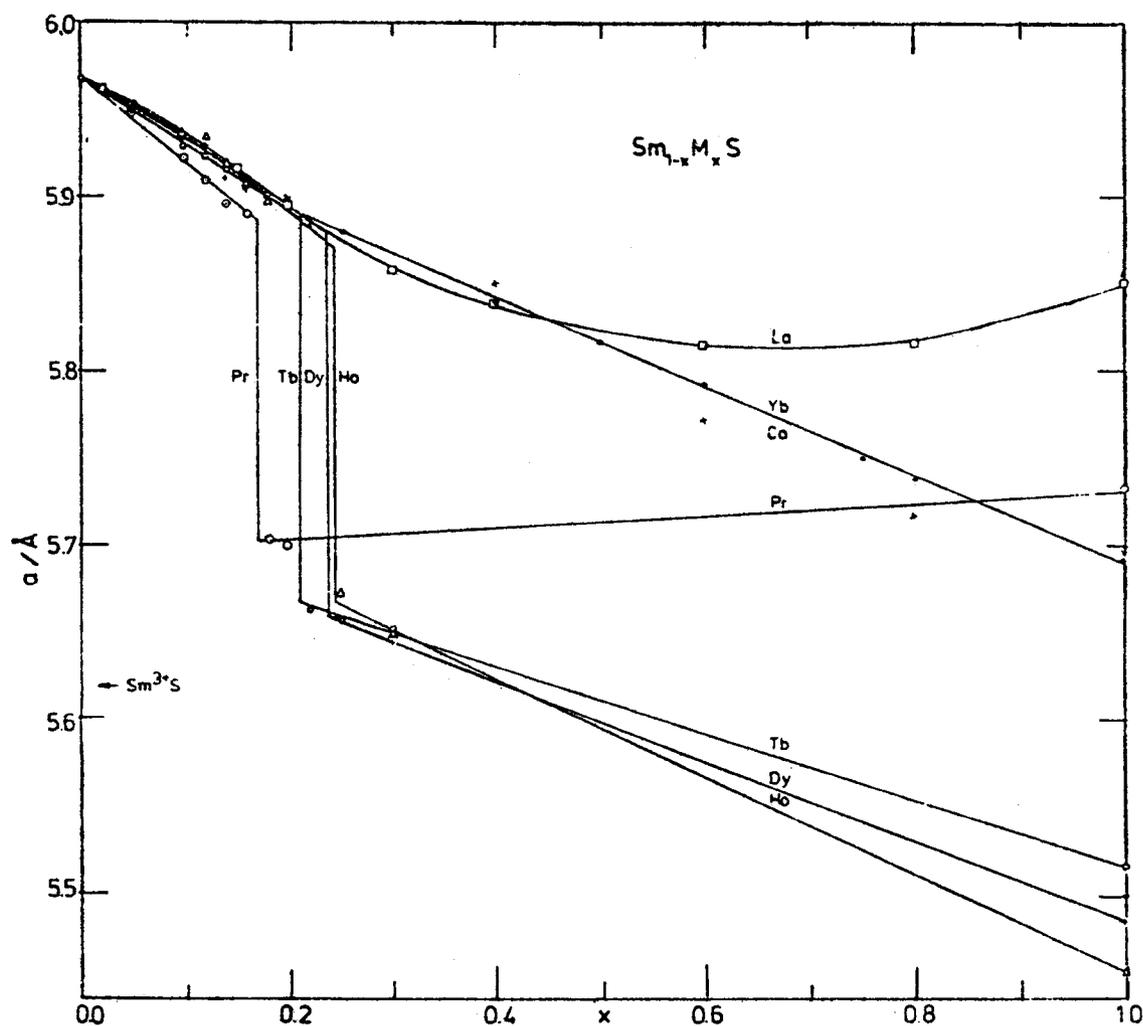


Figura I.18 - Parâmetros de rede em $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Yb^{2+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Ho^{3+} , como uma função da concentração x a 300°K , conforme referência (45).

Com base nos resultados da Figura I.18, Gronau e Methfessel⁽⁴⁵⁾ concluíram que a hibridização dos orbitais 4f do Sm^{2+} com as orbitais 5d dos cations vizinhos é o parâmetro fundamental que controla a transição de valência. Assim, à pressão ambiente a transição de primeira ordem ocorre somente para os íons terras-raras trivalentes, os quais possuem orbitais 5d suficientemente baixas para formar monocalcogenetos metálicos. No caso do La a constante de rede varia lentamente com a concentração, não ocorrendo pois transição de primeira ordem. A explicação sugerida pelos autores⁽⁴⁵⁾ é que isto poderia ser causado por uma forte hibridização 5d-6s. A presença de caráter 6s reduziria a densidade de estados no nível de Fermi, de tal modo que o ganho em energia pela delocalização do elétron 4f seria compensado por uma rápida elevação do nível de Fermi. Por ser este um fator desacelerador, a transição ocorreria continuamente.

Por outro lado é conhecido do cálculo de bandas em terras-raras, que com o preenchimento da camada 4f, a tendência geral dos íons terra-rara trivalentes é deslocar as suas orbitais 5d para valores de energia mais altos em relação aos elétrons 6s.

É de se esperar pois que a hibridização 4f-5d e sua influência na transição diminua com o aumento do número atômico. E isso de fato está ocorrendo na Figura I.18, onde os íons mais pesados precisam de concentrações críticas maiores: uma energia maior dos elétrons 5d é compensada por um overlap f-d com um número maior de cations 5d. Este último aspecto mostra que a transição de valência não depende apenas do tamanho dos íons.

Já no caso de substituição por Ca^{2+} e Yb^{2+} , embora re

duzindo o volume da rede, não ocorre transição porque os orbitais 5d estão muito altos para que ocorra hibridização com os orbitais 4f do Sm.

Foi mostrado por Jayaraman et al⁽⁴⁸⁾ que para estas ligas, assim como para $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ a transição só ocorrerá sob efeito de pressão externa e conforme o intervalo de concentração a transição será de primeira ordem ou contínua.

A substituição de Th em SmS tem se mostrado efetiva⁽⁴⁷⁾ na ocorrência de transição de valência e isto se deve à transferência de dois elétrons extras para a banda 5d do Sm.

O efeito da substituição por Y será visto com maiores detalhes a seguir, assim também como as ligas com Gd e La.

I.3.1 - O Sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$

A variação da constante de rede com a concentração x nas ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ é apresentada na Figura I.19. Quando $0.15 < x < 0.20$ ocorre uma transição do preto para o dourado e a constante de rede sofre um decréscimo repentino indo de $a = 5.82 \text{ \AA}$ para $a = 5.69 \text{ \AA}$ sem alterar a estrutura NaCl⁽⁴⁹⁾.

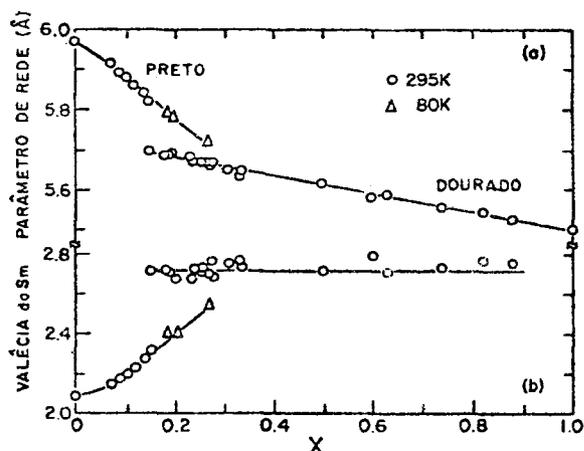


Figura I.19 - (a) A constante de rede a , (b) a consequente valência do Sm, em $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ como uma função de x (segundo ref. (49)), para dois valores de temperatura. A valência do Sm em SmS (2.0-2.1) depende do valor da constante de rede (5.955 - 6.00 Å) para o SmS divalente.

A valência dos íons de Sm deduzida das constantes de rede (10,11) ou das medidas Mössbauer (30,50) varia de 2.2 na fase preta para 2.7 na fase dourada. Por outro lado, medidas de efeito Hall realizadas por Penney e Holtzberg (49) indicam que o número de elétrons de condução na fase preta é 2.0 em vez de 2.2. Assim, nesta fase os elétrons que deixam a camada f não entram na banda d como elétrons livres no nível de Fermi, mas permanecem em sua maior parte localizados, como Cohen et al (47) também concluíram. A explicação dada por Penney e Holtzberg (49) para essa diferença nas valências, se deve ao fato de que as medidas de constante de rede, Mössbauer e XPS medem a razão das configurações f^5 e f^6 , enquanto que o efeito Hall na fase preta mede somente os elétrons na banda d . Reproduzimos abaixo (Figu-

ra I.20) essas medidas de constante Hall R_H , juntamente com as medidas de resistividade elétrica como uma função da temperatura.

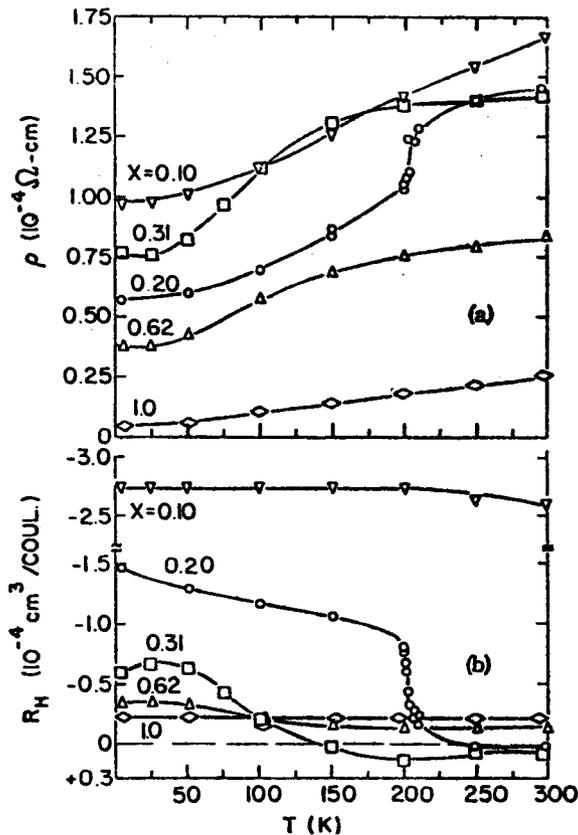


Figura I.20 - (a) Resistividade e (b) constante Hall versus temperatura para várias concentrações x em $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}^{(49)}$.

Na fase não colapsada ($x < 15\%$) do $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ os autores mostraram que os valores da resistividade e da constante Hall são devidos aos portadores do YS diluídos em SmS, sem contribuição do SmS. Isto é, YS possui propriedades de transporte de um metal monovalente simples e a densidade de estados de banda única obtida das medidas de efeito Hall mede corretamente a

a densidade de portadores.

Para valores de $x > 0.15$, se observa um aumento de ρ e um decréscimo de R_H com a temperatura. Para explicar estes resultados Penney e Holtzberg⁽⁴⁹⁾ sugeriram um modelo de densidade de estados (Figura I.21), segundo o qual a hibridização d-f produziria um estado ligado virtual $B(E)$ localizado em cada sítio de Sm em $Sm_{1-x}Y_xS$.

Na fase preta, este estado se situa abaixo do nível de Fermi e não contribui à condutividade, enquanto que na fase dourada $B(E)$ fica no nível de Fermi e existe uma excitação térmica para a banda d de 0.5 elétrons f adicionais por átomo. A presença do estado virtual $B(E)$ no nível de Fermi deve levar a um aumento da resistividade elétrica devido ao espalhamento de elétrons d dentro e fora deste estado.

Este modelo foi posteriormente desenvolvido por Kaplan et al⁽⁵¹⁾ e será discutido no capítulo seguinte (seção II.5.1).

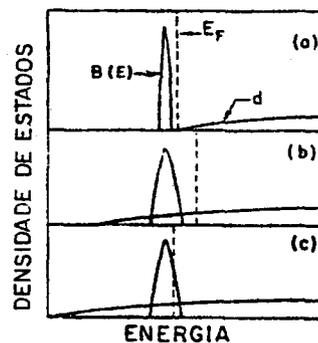


Figura I.21 - Esquema da densidade de estados eletrônicos versus energia para (a) SmS ; (b) $Sm_{1-x}Y_xS$ na fase preta; e (c) $Sm_{1-x}Y_xS$ na fase dourada (ref.49).

O calor específico eletrônico de $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ a baixas temperaturas aumenta de 3 mJ/mole K^2 em $x = 0.09$ até 50 mJ/mole K^2 em $x = 0.33$ ⁽⁵²⁾. Esta observação também suporta a descrição acima de uma alta densidade de estados próximo ao nível de Fermi na fase colapsada.

A dependência da susceptibilidade magnética dessas ligas com a temperatura foi determinada por Tao e Holtzberg⁽⁴⁶⁾ e apresenta um comportamento muito similar ao do SmS, como pode ser visto na Figura I.22. A interpretação dos resultados da susceptibilidade nestes sistemas está sujeita ao fato de que as impurezas de terra-rara frequentemente mascaram o verdadeiro comportamento de χ especialmente a baixas temperaturas. Nas medidas apresentadas na Figura I.22 os efeitos de impurezas foram minimizados, mas mesmo assim ainda são responsáveis pelo pequeno aumento na susceptibilidade a baixas temperaturas.

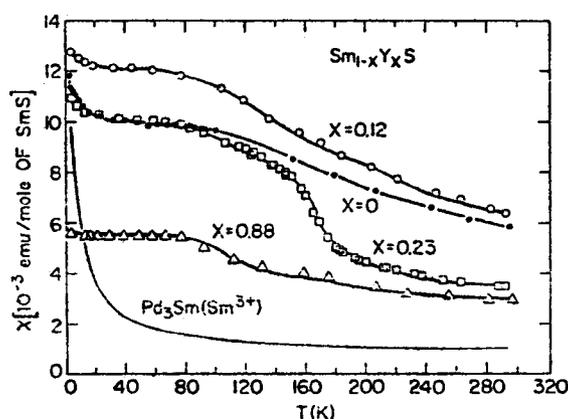


Figura I.22 - Susceptibilidade magnética versus temperatura para três concentrações x em $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ comparada com SmS onde Sm é divalente e com Pd_3Sm onde Sm é trivalente (Ref. (46)).

Três aspectos podem ser observados na Figura I.22. Primeiramente, a susceptibilidade à temperatura ambiente na fase colapsada ($x \geq 23\%$) tem um valor intermediário entre aqueles de Sm^{2+} (em SmS) e Sm^{3+} (em Pd_3Sm). Em segundo lugar, para concentrações $0.15 \leq x \leq 0.23$, a susceptibilidade apresenta um salto quando se diminui a temperatura. O samário passa de um comportamento próximo de 3^+ a um comportamento próximo de 2^+ . E em terceiro lugar, a susceptibilidade das amostras que na fase dourada não apresentam expansão em seu parâmetro de rede a baixas temperaturas, possuem uma susceptibilidade independente da temperatura para $T < 100^\circ\text{K}$. Estas observações são mais algumas evidências no sentido de que o Sm nestas amostras está em um estado similar àquele do SmS sob pressão.

Para compreender melhor o efeito da concentração x na susceptibilidade magnética, Tao e Holtzberg construíram um gráfico de $\chi \times x$ (Figura I.23) para duas temperaturas diferentes, 295°K e 77°K , nas quais a susceptibilidade se torna praticamente independente de temperatura. As linhas tracejadas em $x = 0.12$ e $x = 0.15$ separam o sistema em suas fases preta e dourada, a temperatura ambiente. A susceptibilidade da fase dourada a $T = 295^\circ\text{K}$ varia linearmente com x . A $T = 77,3^\circ\text{K}$, contudo, a susceptibilidade das amostras com $0.15 \leq x \leq 0.27$ se desvia da extrapolação e possui valores próximos do Sm^{2+} .

O aumento inicial da susceptibilidade na região de baixas concentrações foi atribuído pelos autores⁽⁴⁶⁾ a um aumento da interação de troca J entre a rede de Sm^{2+} e o Y. Uma vez que esse efeito satura, a adição de mais Y diminui o número de vizinhos próximos e faz diminuir a susceptibilidade. Um comportamen

to similar a este, porém não tão drástico, é observado também no sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$, como veremos mais adiante.

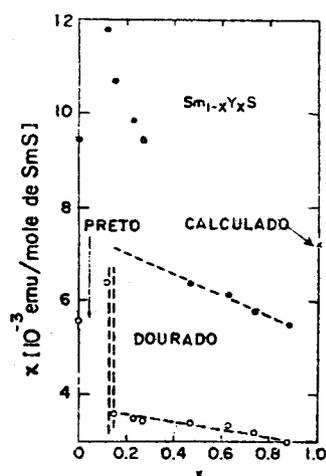


Figura I.23 - Susceptibilidade magnética versus concentração x para $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ para duas temperaturas. As linhas tracejadas verticais separam a fase preta ($x < 0.12$) da fase dourada, à temperatura ambiente (Ref. (46)).

I.3.2 - O sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

Na Figura I.24 são mostrados os dados de Jayaraman et al⁽⁴⁴⁾ para as constantes de rede do sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ como uma função da concentração x , à temperatura ambiente e a 4.2°K .

À temperatura ambiente e a uma concentração de Gd em torno de 15 at.%, o parâmetro de rede sofre uma transição descontínua. O composto $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ é preto e tem uma constante de rede de 5.875 \AA . A cerca de 16 at.% de Gd a amostra se apresenta amarelo-dourada e o parâmetro de rede cai para 6.68 \AA . Assim, a concentração crítica para o colapso de rede neste compos

to à temperatura ambiente está entre 15 e 16 at.% de Gd. Para concentrações maiores do que 16 at.% de Gd, o parâmetro de rede continua a decrescer porém lentamente até alcançar o valor característico de GdS puro, 5.56 Å.

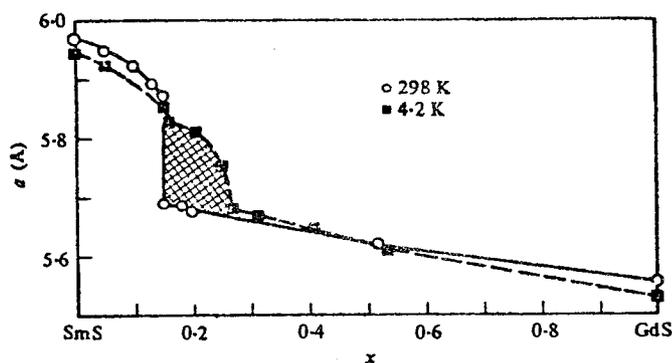


Figura I.24 - Parâmetros de rede para os compostos $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. A área sombreada representa o intervalo de concentração no qual ocorre a transição de primeira ordem (transição explosiva) ao se resfriar o material dourado⁽⁴⁴⁾.

Para valores de x no intervalo $0.16 \leq x < 0.27$ foi observado⁽⁴⁴⁾, ao se resfriar a amostra, uma transição explosiva de primeira ordem da fase dourada para a fase preta (B'). Durante a transição o cristal se desintegra em um pó preto.

Jayaraman et al⁽⁵²⁾ estimaram a partir da constante de rede observada, a valência dos íons de Sm como sendo de 2.45 na fase B' . A Figura I.25 mostra o diagrama de fase no plano x - T para $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, no qual aparecem as três fases indicadas por B' , B e M . A fase preta B é a fase semicondutora a altas temperaturas, B' é a estável a baixas temperaturas e M é a fase metálica

lica estável a baixas temperaturas.

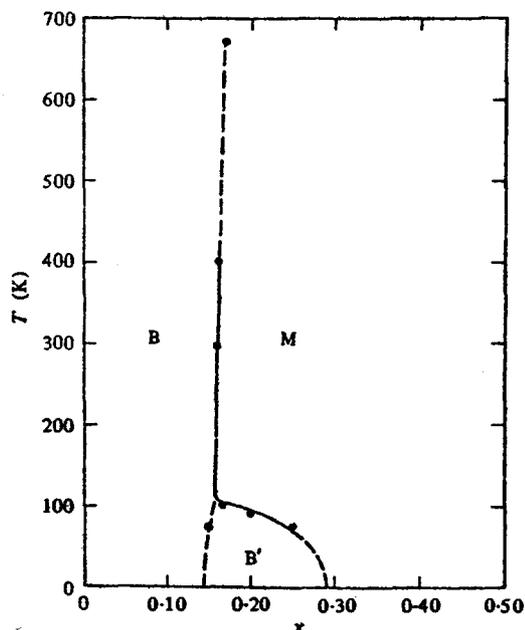


Figura I.25 - Diagrama de fase no plano x - T para o sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. As fases B e B' são pretas (semicondutoras) e M indica a fase metálica (dourada) ⁽⁵²⁾.

Medidas de susceptibilidade magnética ⁽⁵³⁾ mostram que há muita semelhança no comportamento magnético do íon Sm em $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ e em SmS e que o momento magnético do Gd praticamente não tem influência na transição de fase.

Também foram realizadas medidas de resistividade elétrica para estes sistemas num intervalo de temperaturas de 4.2 a 300°K. Os resultados mostram que os compostos com $x \leq 0.15$ se comportam como semicondutores e aqueles com $x > 0.15$ como metais, apresentando um mínimo a baixas temperaturas.

I.3.3 - O Sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$

Um aspecto interessante no sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ é o comportamento de sua constante de rede como uma função da concentração x , como pode ser visto na Figura I.18. Observa-se que nenhuma descontinuidade parece existir neste sistema a temperatura ambiente. As primeiras medidas experimentais neste sistema foram realizadas por Holtzberg et al (55,46). Constatou-se que amostras com $x = 0.33$, se contraem muito pouco, enquanto que amostras com $x = 0.39$ se expandem ao resfriar e ao aquecer. A temperatura de 80°K e 600°K suas cores variam do dourado para o marron escuro, indicando que estas amostras possuem características similares à fase dourada do sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$.

A susceptibilidade magnética como uma função de temperatura e concentração é mostrada respectivamente, nas Figuras I.26 e I.27.

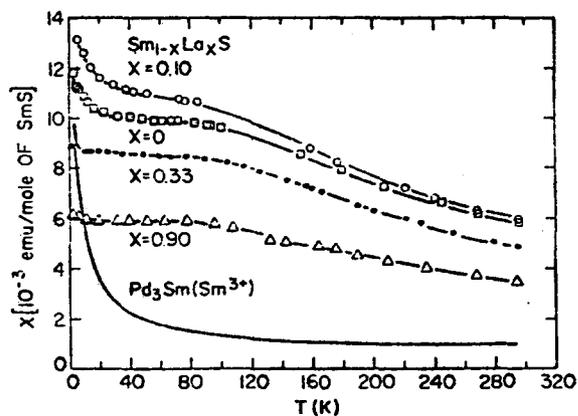


Figura I.26 - Susceptibilidade magnética versus temperatura para três amostras de $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ comparadas com Sm^{2+}S e Sm^{3+}Pd (46).

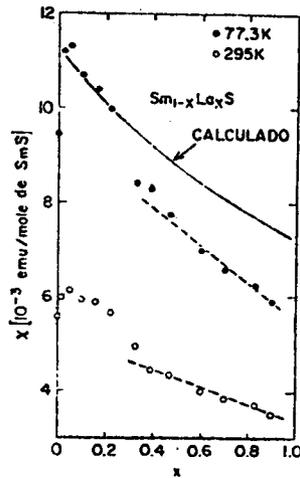


Figura I.27 - Susceptibilidade magnética do sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ versus composição, para duas temperaturas (46).

Existe muita similaridade entre os comportamentos magnéticos dos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ e $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ como pode ser visto, comparando as figuras I.22 e I.26. As mesmas considerações feitas na seção I.3.1 podem aqui ser aplicadas, observando que no caso do La a concentração crítica está em torno de 0.33.

Outro resultado interessante nos é fornecido a partir de medidas de resistividade elétrica neste sistema (56). Na Figura I.28 estão representadas as resistividades de diferentes amostras medidas entre 4°K e 300°K.

Para valores decrescentes de x, o número de elétrons de condução diminui e a resistividade aumenta. Observa-se também a existência de um mínimo de ρ em função de T, para $0 < x < 20\%$, seguido de um aumento a baixas temperaturas. A posição do mínimo praticamente não se altera com a concentração. Os autores (56) argumentam que este comportamento Kondo não pode ser intrínseco

ao sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ pois os níveis excitados estão muito afastados do estado fundamental para serem a origem da resistividade magnética.

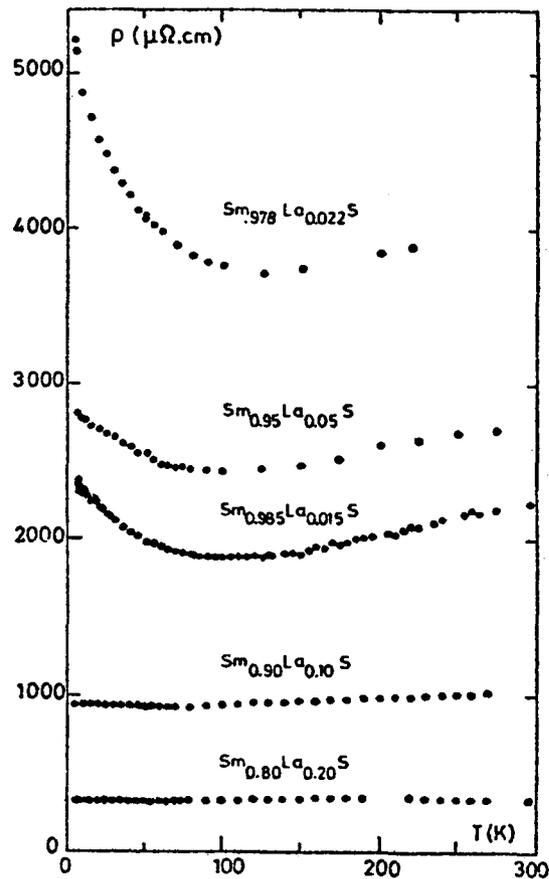


Figura I.28 - Resistividade total do $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ⁽⁵⁶⁾.

Provavelmente o mínimo na resistividade é devido à presença de íons Sm^{3+} . Este resultado viria confirmar medidas de EPR realizadas em SmS ⁽⁵⁷⁾ que detetaram a presença de Sm^{3+} no intervalo de temperatura onde o efeito Kondo é observado. O número de íons de Sm^{3+} , os quais provavelmente são devidos a defeitos cristalinos ou vacâncias, foi estimado entre 0.5 e 5%.

I.3.4 - Comentários

Neste capítulo foi apresentado um resumo dos principais aspectos experimentais do problema de valência intermediária nos monocalcogenetos de terras-raras, com ênfase nos compostos de Sm e suas ligas. Contudo, não foi nosso objetivo, fazer uma revisão exhaustiva, mas selecionar as características mais relevantes que devem ser consideradas num estudo teórico do assunto.

Nos detivemos mais extensivamente nos monocalcogenetos de Sm, particularmente no SmS, por ser um dos compostos mais interessantes dentro dos sistemas de valência intermediária e por terem sido medidas nele, por diferentes grupos de pesquisa, um grande número de propriedades físicas, o que garante uma boa visão experimental do problema. Assim, alguns pontos estão bem estabelecidos. A estabilidade da estrutura cristalina; o decréscimo de volume; o grande decréscimo da resistividade, que assinala a promoção de elétron 4f para a banda de condução; o próprio fato da valência (ou ocupação da camada 4f) ser não inteira; a ausência de momento magnético; a existência de um gap de energia que diminui com a pressão e, finalmente a existência de transições de primeira e segunda ordem.

Com respeito, às ligas, nos detivemos mais nos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ e $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$, onde a variação de valência e de susceptibilidade magnética com a concentração serão objeto do cálculo teórico apresentado no capítulo V.

Por outro lado, resta a possibilidade de que um resumo como este possa ser aproveitado como ponto de partida por

aqueles que pretendem se iniciar ou ter uma idéia global na pes
quisa dos problemas de valência intermediária.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO I

1. IANDELLI, A. In: KLEBER, E.V. ed. Rare earth research.
New York, Macmillan, 1961. p.135.
2. BUCHER, E.; ANDRES, K.; Di SALVO, F.J.; MAITA, J.P.; GOSSARD,
A.C.; COOPER, A.S.; HULL Jr., G.W. Phys.Rev.B, 11:500,
1975.
3. VARMA, C.M. Rev.Mod.Phys., 48:219, 1976.
4. JONKER, G.H. & Van SANTEN, J.H. Physica, 16:337, 1950.
5. HIRST, L.L. Phys.Kondens.Mater, 11:255, 1970.
6. BRIDGMAN, P.W. Proc.Am.Acad.Arts Sci., 62:207, 1927; 79:149,
1951.
7. FRANCESCHI, E. & OSCESE, G. Phys.Rev.Lett., 22:1299, 1969.
8. WITTIG, J. Phys.Rev.Lett., 21:1250, 1968.
9. Mac PHERSON, M.R.; EVERETT, G.E.; WOHLEBEN, D.; MAPLE, M.B.
Phys.Rev.Lett., 26:20, 1971.
10. JAYARAMAN, A.; NARAYANAMURTI, V.; BUCHER, E.; MAINES, R.G.
Phys.Rev.Lett., 25:368, 1970; 25:1430, 1970.
11. CHATTERJEE, A.; SINGH, A.K.; JAYARAMAN, A. Phys.Rev.B, 6:
2285, 1972.
12. JAYARAMAN, A.; SINGH, A.K.; CHATTERJEE, A.; USHA DEVI, S.
Phys.Rev.B, 9:2513, 1974.
13. ZHUZE, V.P.; GOLUBKOV, A.V.; GONCHAROVA, E.V.; KOMAROVA, T.J.;
SERGEEVA, V.M. Sov.Phys.Solid State, 6:213, 1964.
14. ROOYMANS, C.J. Solid State Commun., 3: 421, 1965.
15. WACHTER, P. Solid State Commun., 7:693, 1969.
16. NARAYANAMURTI, V.; JAYARAMAN, A.; BUCHER, E. Phys.Rev.B, 9:
2521, 1974.

17. KALDIS, E. & WACHTER, P. Solid State Commun., 11:907, 1972.
18. JAYARAMAN, A.; DERNIER, P.D.; LONGINOTTI, L.D. High Temp. High Pressures, 7:1, 1975.
19. BUCHER, E.; NARAYANAMURTI, V.; JAYARAMAN, A. J.Appl.Phys., 42:1741, 1971.
20. MAPLE, M.B. & WOHLEBEN, D. Phys.Rev.Lett., 27:511, 1971.
21. FRANCILLON, M.; JEROME, D.; ACHARD, J.C.; MALFAIT, G. J.Phys. (France), 31:709, 1970.
22. JAYARAMAN, A.; BUCHER, E.; McWHAN, D.B. In: Proceedings of the 8th rare earth research conference. Washington, USGPO, 1970. v.1 p.333.
23. BADER, S.D. & PHILLIPS, N.E. Phys.Rev.B, 7:4686, 1973.
24. PEÑA, O. Changement de valence et magnetisme induits dans des composés de terres-rares par des impuretés et des écarts à la stoechiometrie. Grenoble, L'Université Scientifique et Médicale et L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1979. Thèse.
25. GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. Comunicação privada.
26. BATLOGG, B.; OTT, H.R.; KALDIS, E.; THÖNI, W.; WACHTER, P. Phys.Rev.B, 19:247, 1979.
27. KIRK, J.L.; VEDAM, K.; NARAYANAMURTI, V.; JAYARAMAN, A.; BUCHER, E. Phys.Rev.B, 6:3023, 1972.
28. SHAPIRO, S.M.; BIRGENEAU, R.J.; BUCHER, E. Phys.Rev.Lett., 34:470, 1975.
29. BALSEIRO, C.; PASSEGGI, M.; ALASCIO, B. Solid State Commun., 16:737, 1975.
30. COEY, J.M.D.; GHATAK, S.K.; AVIGNON, M.; HOLTZBERG, F. Phys. Rev. B, 14:3744, 1976.

31. COEY, J.M.D. & MASSENET, O.. In: Parks, R.D. ed. Valence instabilities and related narrow-band phenomena. New York, Plenum, 1977. p.211.
32. CAMPAGNA, M.; WERTHEIM, G.K.; BUCHER, E. In: GRAHAM Jr., C. D. ed. Magnetism and magnetic materials-1974. New York, American Institute of Physics, 1975. (AIP Conference proceedings, 24) p.22.
33. POLLAK, R.A.; HOLTZBERG, F.; FREEOUF, J.L.; EASTMAN, D.E. Phys.Rev.Lett., 33:820, 1974.
34. CAMPAGNA, M.; BUCHER, E.; WERTHEIM, G.K.; LONGINOTTI, L.D. Phys.Rev.Lett., 33:165, 1974.
35. FREEOUF, J.L.; EASTMAN, D.E.; GROBMAN, W.D.; HOLTZBERG, F.; TORRANCE, J.B. Phys.Rev.Lett., 33:161, 1974.
36. De CHÂTEL, P.F.; AARTS, J.; KLAASSE, J.C.P. Commun.Phys., 2:151, 1977.
37. GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. & FALICOV, L.M. Phys.Rev.B, 13:3948, 1976.
38. ROWE, J.E.; CAMPAGNA, M.; CHRISTMAN, S.B.; BUCHER, E. Phys.Rev.Lett., 36:148, 1976.
39. CAMPAGNA, M.; BUCHER, E.; WERTHEIM, G.K.; BUCHANAN, D.N.E.; LONGINOTTI, L.D. Phys.Rev.Lett., 32:885, 1974.
40. SURYANARAYANAN, R. Phys.Stat.Sol.(b), 85:9, 1978.
41. ZHUZE, V.P.; GONCHAROVA, E.V.; KARTENKO, N.F.; KOMAROVA, T.J.; PARFENEVA, L.S.; SERGEEVA, V.M.; SMIRNOV, I.S. Phys.Stat.Sol.(a), 18:63, 1973.
42. SURYANARAYANAN, R.; SMIRNOV, J.A.; BRUN, G.; SHULMAN, S.G. J.Phys.Colloq.(France), 37:C4-271, 1976.

43. BATLOGG, B.; KALDIS, E.; SCHLEGEL, A.; WACHTER, P. Phys.Rev.
B, 14:5503, 1976.
44. JAYARAMAN, A.; DERNIER, P.; LONGINOTTI, L.D. Phys.Rev.B,
11:2783, 1975.
45. GRONAU, M. & METHFESSEL, S. Physica, 86-88B-C:218, 1977.
46. TAO, L.J. & HOLTZBERG, F. Phys.Rev.B, 11:3842, 1975.
47. COHEN, R.L.; NOWIK, I.; WEST, K.W.; BUCHER, E. Phys.Rev.B,
16:4455, 1977.
48. JAYARAMAN, A. & MAINES, R.G. Phys.Rev.B, 19:4154, 1979.
49. PENNEY, T. & HOLTZBERG, F. Phys.Rev.Lett., 34:322, 1975.
50. AVIGNON, M.; GHATAK, S.K.; COEY, J.M.D. J.Magn. & Magn.Mater.,
3:88, 1976.
51. KAPLAN, T.A. & MAHANTI, S.D. Phys.Lett, 51A:265, 1975.
52. JAYARAMAN, A.; BUCHER, E.; DERNIER, P.D.; LONGINOTTI, L.D.
Phys.Rev.Lett., 31:700, 1973.
53. HEDMAN, L.; JOHANSSON, B.; RAO, K.V. Physica, 86-88B-C:221,
1977.
54. OHASHI, M.; KANEKO, T.; YOSIDA, H.; ABE, S. Physica, 86-
-88B-C, 224, 1977.
55. HOLTZBERG, F. In: GRAHAM Jr., C.D. ed. Magnetism and
magnetic materials - 1973. New York, American Institute
of Physics, 1974. (AIP conference proceedings, 18, pt.1)
p.478.
56. CHOUTEAU, G.; PEÑA, O.; HOLTZBERG, F.; PENNEY, T.;
TOURNIER, R.; Von MOLNAR, S. J.Phys.Colloq.(France), 37:
C4-283, 1976.

57. WALSH, W.M.; BUCHER, E.; RUPP, L.W.; LONGINOTTI, L.D. In:
GRAHAM Jr., C.D. ed. Magnetism and magnetic materials -
- 1974. New York, American Institute of Physics, 1975.
(AIP conference proceedings, 24) p.34.

II - MODELOS TEÓRICOS

II.1 - Introdução

Muitas tentativas tem sido feitas para explicar teoricamente os resultados experimentais descritos no capítulo anterior. Parece evidente que a mudança de valência é originada pela transferência de elétrons 4f para a banda de condução. Os mecanismos que regem a transição, porém, não são ainda completamente conhecidos.

As perguntas mais importantes a serem respondidas são: (a) Por que a transição semiconductor-metal é descontínua em SmS e contínua em SmSe, SmTe e TmTe? (b) Por que a valência tem um valor não-inteiro? Trata-se da presença simultânea de duas configurações eletrônicas ou o nível 4f tem uma largura suficiente para possibilitar uma ocupação fracionária? (c) Qual a explicação da ausência de magnetismo na fase de valência intermediária dos monocalcogenetos de Sm e qual o papel que desempenha o magnetismo dos íons substituintes, nas ligas de Sm?

Neste capítulo fazemos uma revisão dos modelos teóricos mais usados. As teorias para as transições de valência induzidas por pressão e temperatura podem, segundo Robinson⁽¹⁾, ser classificadas em duas categorias. Na primeira, discutida nas seções II.2 e II.3 estão aquelas para as quais a transição é explicada pela existência de uma repulsão coulombiana entre os elétrons localizados f e os elétrons da banda de condução, mecanismos este sugerido por Ramirez, Falicov e Kimbal (RFK)^(2,3). Na seção II.4, apresentamos um segundo tipo de modelo teórico, nos

quais a interação elétron-rede e a energia elástica são de importância fundamental no estabelecimento da ordem de transição. Na seção II.5 serão apresentados alguns cálculos de propriedades de sólidos na fase de valência intermediária, partindo do estado fundamental quântico.

As teorias mencionadas acima podem ainda ser subdivididas de acordo com a maneira pela qual os elétrons f são tratados. Assim, na aproximação de elétron-único, os níveis f são descritos como uma banda estreita próxima ao nível de Fermi. Já nos modelos ditos configuracionais, os estados f são construídos a partir de um campo cristalino localizado ao qual é adicionada uma mistura quântica com os estados de banda, tratados como uma perturbação fraca. Finalmente, na seção II.6 é feita uma comparação e discussão das características de cada modelo com vistas aos cálculos teóricos que serão apresentados nos capítulos IV e V.

Não é nosso objetivo apresentar uma revisão completa de todos os trabalhos teóricos existentes nesta área mas, discutir aqueles que tem contribuído mais significativamente na resposta às perguntas formuladas no início deste capítulo.

II.2 - O Modelo de Ramirez-Falicov-Kimball (RFK)

II.2.1 - Teoria Para o Ce Metálico

O modelo RFK^(2,3) é uma das primeiras descrições que

leva em conta a presença simultânea de uma banda localizada 4f e uma banda de condução. Por este motivo tem sido largamente utilizado e com razoável sucesso.

Como o modelo foi originalmente desenvolvido para explicar a transição γ - α do Ce, vamos inicialmente considerar a sua versão mais simples.

As hipóteses são as seguintes:

(a) Existe uma banda de condução de estados eletrônicos derivada das orbitais 6s e 5d do Ce.

(b) Existe um estado localizado 4f para cada íon de Ce com energia E_0 e degenerescência $2J+1$, onde $J = |L-S| = 5/2$.

(c) A repulsão coulombiana U entre dois elétrons f no mesmo sítio da rede é considerada suficientemente grande para que só um elétron 4f possa estar localizado em um íon de Ce (ou seja, toma-se o limite $U \rightarrow \infty$).

(d) Existe uma repulsão coulombiana G entre um elétron localizado f e um elétron de condução na mesma cela atômica.

Quando a camada f de cada íon está ocupada por um elétron, o Ce está na fase γ , na qual cada íon é trivalente (Ce^{3+}) e possui um momento magnético μ . Nesta fase, existem $z = 3$ elétrons por átomo na banda de condução. Se o estado 4f está vazio, cada íon é tetravalente (Ce^{4+}), tendo ocorrido o "salto" do elétron f para a banda de condução. Esta situação corresponderia à fase α' do Ce, supercondutora e sem momento magnético localizado.

Finalmente, entre as fases γ e α' , existe a fase α que apresenta uma ocupação parcial do nível 4f, também sem momento magnético.

Para explicar o diagrama de fase do Ce, RFK fazem as seguintes considerações:

Seja p a probabilidade de que um íon de Ce tenha "perdido" seu elétron 4f, então o número ω de elétrons de condução por átomo é dado por:

$$\omega = z + p \quad (\text{II.1})$$

o qual é igual também à valência média de átomos de Ce.

Se $0 < p < 1$, caracteriza-se a fase de valência intermediária (fase α).

A fim de determinar o valor de p como uma função da temperatura, é necessário calcular a energia livre

$$F = U - TS \quad (\text{II.2})$$

onde U é a energia interna e S a entropia do sólido. (O valor mais provável de p será aquele que minimiza F). A partir das su posições (a) - (d), tem-se:

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) + E_0 (1-p)N + \omega G (1-p)N \quad (\text{II.3})$$

onde $\rho(\varepsilon)$ é a densidade de estados da banda de condução, N é o número total de íons e $f(\varepsilon)$ é a probabilidade de ocupação de um estado de banda com energia ε . A conservação do número de elétrons impõe a condição adicional:

$$N\omega = N(z+p) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (\text{II.4})$$

A entropia S é o resultado da soma de dois termos: a entropia S_b da banda de condução e a entropia S_i dos íons. Usando um resultado da mecânica estatística:

$$S_b = -k_B \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \{f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) + (1-f(\varepsilon)) \ln(1-f(\varepsilon))\} . \quad (\text{II.5})$$

E a entropia iônica é dada por

$$S_i = -k_B N \{ (1-p) \ln(1-p) + p \ln p - (1-p) \ln(2J+1) \} . \quad (\text{II.6})$$

Os dois primeiros termos na equação (II.6) dão uma contribuição positiva à entropia desde que $0 < p < 1$. Isto se deve a existência de mais microestados (ou distribuições distinguíveis) em uma rede com dois tipos de íons (isto é, Ce^{3+} e Ce^{4+}) do que em uma rede com somente um tipo de íon. O último termo na equação (II.6) é a entropia associada com a desordem magnética dos elétrons f localizados. Como a entropia tende a um máximo, os dois primeiros termos na (II.6) favorecem uma fase de valência mista ($0 < p < 1$), enquanto que o último termo favorece a fase localizada ($p = 0$).

A energia livre resulta então:

$$F = U - T(S_b + S_i) + \zeta N \left(z + p - \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) \right) \quad (\text{II.7})$$

onde o último termo em parênteses foi incluído para satisfazer a equação (II.4). A quantidade ζ é um multiplicador de Lagrange que virá a ser a energia de Fermi.

Minimizando F com respeito a $f(\varepsilon)$ obtêm-se a distribuição de Fermi-Dirac

$$f(\epsilon) = \{\exp(\beta(E-\zeta)) + 1\}^{-1}, \quad (\text{II.8})$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Minimizando F com respeito a p resulta a expressão:

$$p^{-1} = 1 + (2J+1)\exp[\beta(\zeta - E_0 + (1-z)G - 2pG)] \quad (\text{II.9})$$

onde ζ é determinado pela equação

$$z + p = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \{\exp\beta(\epsilon - \zeta) + 1\}^{-1} \quad (\text{II.10})$$

A equação (II.9) é uma equação não linear, devendo ser resolvida numericamente de maneira auto-consistente para a probabilidade de delocalização p . As quantidades E_0 , G , e $\rho(\epsilon)$ são parâmetros ajustáveis.

Para certos valores de E_0 e G podem surgir duas soluções da equação (II.9), como se pode concluir pelo seguinte argumento. Primeiro, considere-se a fase delocalizada ($p = 1$). A energia mínima E necessária para delocalizar um elétron nesta fase é

$$E = E_0 - E_F(1) + 4G \quad (\text{II.11})$$

onde $E_F(1)$ é a energia de Fermi quando $p = 1$, isto é, quando a banda de condução está ocupada por quatro elétrons por átomo de Ce. Em segundo lugar, na fase localizada ($p = 0$), a energia mínima E' necessária para delocalizar um elétron é

$$E' = E_F(0) - E_0 - 2G = 2G - E - (E_F(1) - E_F(0)) \quad (\text{II.12})$$

Se E e E' forem ambos positivos, então ambas as fases serão estáveis frente a excitações e portanto estados fisicamente possíveis (veja fig. II.1).

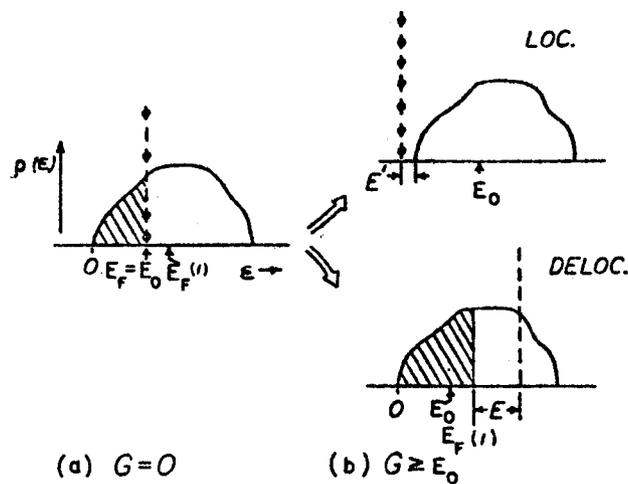


Figura II.1 - Distribuição de equilíbrio de elétrons entre estados localizados (linha tracejada) e estados de banda em um modelo RFK simplificado, conforme ref. (4). Para valores suficientemente grandes de G , existem duas fases estáveis competindo, a fase localizada (loc.) e a delocalizada (deloc.). Os círculos e as áreas sombreadas representam estados ocupados pelos elétrons.

A $T = 0^{\circ}\text{K}$, será mais estável a fase com o mais baixo valor de energia interna $u(p)$ (eq. II.3). Podem-se ajustar E_0 , G e $\rho(\epsilon)$ de tal modo que $E > 0$, $E' > 0$ e $u(1) < u(0)$, e então a fase delocalizada (tetraivalente) será o estado fundamental. Conforme a temperatura aumenta, a entropia magnética (último termo

da eq. (II.6)) favorecerá uma transição para a fase localizada (trivalente) devido ao termo $-TS$ na energia livre F . Uma transição de primeira ordem na valência ocorrerá então a uma temperatura crítica na qual as energias livres das duas fases se tornem iguais.

Esta é a explicação física da transição α - γ induzida por temperatura no modelo RFK. A fim de explicar a transição induzida por pressão, supõe-se que a energia E (ou E_0) na equação (II.11) cresce linearmente com a pressão P . Isto aumenta a energia livre da fase localizada (γ) devido ao segundo termo na eq. (II.3) e, portanto, favorece uma transição para a fase α . Deste modo, o modelo RFK proporciona uma boa explicação do limite da fase α - γ no diagrama de fase do Ce e do ponto crítico, ainda que ã custa de ter introduzido uma densidade de estados $\rho(\epsilon)$ constante⁽³⁾.

A variação de valência estimada pelo modelo RFK depende da temperatura de transição, mas é basicamente uma variação de 3.1 na fase γ para 3.9 na fase α . Os valores experimentais (veja fig. I.2) são respectivamente 3.06 e 3.63⁽⁵⁾. Assim, a valência intermediária da fase α não é explicada neste modelo. Existe ainda uma terceira solução da eq. (II.9), correspondente a um valor intermediário de p ($p = 0.7$) e na qual a energia mínima necessária para uma transferência entre estados localizados e de banda é zero. Esta fase foi denominada por Hirst⁽⁶⁾ de "estado de flutuação interconfiguracional" (ICF). Com os valores dos parâmetros E , G e $\rho(\epsilon)$ escolhidos por RFK para aplicar ao metal Ce, não é possível obter uma transição de primeira ordem para o estado ICF, porque a energia livre do ICF é sempre mais alta do que a dos estados trivalente ou tetravalente. Então no modelo RFK não é possível obter um valor intermediário para a

valência. Na seção II.3 veremos que introduzindo um termo de hibridização no hamiltoniano essa dificuldade pode ser superada.

Por outro lado, a susceptibilidade magnética no modelo RFK é dada pela expressão:

$$\chi = N g_J J(J+1) \mu_B^2 (1-p) / 3k_B T \quad (\text{II.13})$$

Esta equação prevê uma descontinuidade em χ , na transição α - γ , muito maior do que a realmente observada⁽⁷⁾ e uma divergência de χ a baixas temperaturas em ambas as fases que também não é observada experimentalmente.

Phischke⁽⁸⁾ e Ghosh⁽⁹⁾ sugeriram que a transição de primeira ordem obtida pelo modelo RFK é um efeito espúrio da aproximação feita ao deduzir a eq. (II.3), isto é, que a densidade de estados $\rho(\epsilon)$ é independente do número $N(1-p)$ de elétrons localizados, o que somente é válido se o potencial da rede tiver invariância translacional. De fato, se $0 < p < 1$, os elétrons de condução "veem" um potencial randômico devido a uma distribuição espacial randômica de íons $4f^0$ e $4f^1$. A situação é similar àquela da liga binária desordenada, onde aqui os dois constituintes são os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} . Considerando de modo auto-consistente o efeito do potencial randômico em $\rho(\epsilon)$ pela teoria de CPA⁽¹⁰⁾ de ligas desordenadas, Phischke e Ghosh não encontraram transição de valência de primeira ordem. Contudo, usando procedimentos um pouco diferentes, Gonçalves da Silva e Falicov⁽¹¹⁾, Rössler e Ramirez⁽¹²⁾ e Schweitzer⁽¹³⁾ encontram transições de primeira ordem. Os resultados são, portanto, muito sensíveis à forma de $\rho(\epsilon)$ assumida para a rede perfeita ($p = 0$ ou $p = 1$). Dois

aspectos interessantes do artigo de Rossler e Ramirez são: a obtenção das soluções de valência intermediária e o fato de que a descontinuidade de valência na transição é pequena (~ 0.24) mesmo quando não se considera a hibridização d-f.

Estes aspectos resultam do fato de que o potencial randômico alarga a banda (veja fig. II.2) e leva a um maior overlap com os elétrons localizados f. O modelo de liga desordenada deve pois ser mais estudado para entender o papel que ele desempenha na determinação da valência intermediária dos compostos de valência mista. Voltaremos a este modelo no capítulo III.

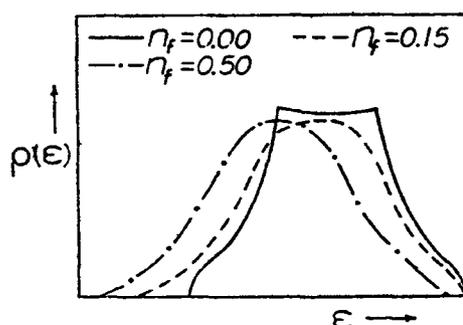


Figura II.2 - Densidade de estados $\rho(\epsilon)$ (em unidades arbitrárias) dos elétrons de condução para três concentrações n_f diferentes de elétrons localizados f no modelo de Rossler e Ramirez⁽¹²⁾. A banda é alargada e deslocada em energia pelo potencial da rede de elétrons f distribuídos aleatoriamente no espaço.

II.2.2 - Teoria RFK para os Calcogenetos de Sm

O modelo RFK tem sido usado para descrever as transições de valência nos compostos de Sm. Com este propósito, a ener

gia E_0 na eq. (II.3) é redefinida como a energia necessária para levar um elétron do fundo da banda de condução ($\epsilon = 0$) e localizá-lo no íon Sm^{3+} ($4f^5$), transformando-o em Sm^{2+} ($4f^6$). A interação coulombiana G é inicialmente assumida como sendo zero. A quantidade p passa agora a representar a fração de íons Sm^{3+} . Se todos os íons forem Sm^{2+} , isto é se $p = 0$, então é necessário que $z = 0$ a fim de que a banda de condução esteja vazia. Uma outra alteração é que $J = 0$ para a configuração Sm^{2+} e, $J = 5/2$ para a configuração Sm^{3+} , o que influi no último termo da eq.(II.6). Supõe-se que a energia E_0 decresce linearmente com a pressão externa P . Deste modo, Bucher e Maines⁽¹⁴⁾ explicaram a variação da pressão crítica e a descontinuidade na resistividade com a concentração x nos compostos $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$, a $T = 0^\circ\text{K}$.

Alascio e Lopez⁽¹⁵⁾ e Wio et al⁽¹⁶⁾ tentaram explicar as variações de volume associadas com as transições de valência nos compostos do tipo SmX acrescentando ao modelo RFK a energia elástica da rede, o "splitting" (devido ao campo cristalino) do estado fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ dos íons de Sm^{3+} , e o primeiro estado excitado $^7\text{F}_1$ dos íons Sm^{2+} . A energia elástica depende da valência através do valor do raio iônico. Porém este modelo, prevê variações de volume três a cinco vezes maiores do que as observadas. As teorias de variações de valência essencialmente induzidas por compressão de rede serão discutidas na seção II.4.

II.3 - Modelos RFK com Híbridação

II.3.1 - O Hamiltoniano

O modelo RFK na sua versão original^(2,3) não considera a híbridação s-d-f, ou a mistura quântica dos estados localizados com os estados da banda de condução s-d. Esses efeitos de híbridação foram incluídos usando, um hamiltoniano H do tipo Anderson⁽¹⁷⁾. Para o caso do Ce metálico, H tem a forma:

$$H = H_o + H_c + H_h \quad (\text{II.14})$$

sendo

$$H_o = \sum_{\vec{k}\sigma} E_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + E_o \sum_{im} b_{im}^+ b_{im} \quad (\text{II.15})$$

onde $a_{\vec{k}\sigma}$ destrói um elétron em um estado com vetor de onda \vec{k} , spin $\sigma = \pm 1/2$ e energia $E_{\vec{k}}$. Da mesma forma, b_{im} destrói um elétron f no sitio i com energia E_o e número quântico m. (Somente será considerado o multiplete J de mais baixa energia)

Obviamente, esta representação de H_o só será válida se o número de elétrons no nível f for no máximo um. Se, por exemplo, dois elétrons ocuparem o nível f, o número quântico J e a energia E_o teriam que ser diferentes devido a forte correlação e ao acoplamento spin orbital. O termo H_c é dado pela expressão:

$$H_c = G \sum_{i\sigma m} b_{im}^+ a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} b_{im} + U \sum_{imm'} b_{im}^+ b_{im'}^+ b_{im} b_{im'} \quad (\text{II.16})$$

O primeiro termo resulta da interação coulombiana G entre um elétron de banda em uma orbital de Wannier (veja eq. (II.17)) e um elétron localizado f no mesmo sítio i . O operador $a_{i\sigma}$ está relacionado ao operador $a_{\vec{k}\sigma}$ pela equação:

$$a_{i\sigma} = N^{-1/2} \sum_{\vec{k}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) a_{\vec{k}\sigma} \quad (\text{II.17})$$

onde \vec{R}_i é o vetor de rede do sítio i . O segundo termo da (II.16) é a repulsão coulombiana entre dois elétrons f no mesmo sítio.

Toma-se o limite $U \rightarrow \infty$ (2.18) em todas as expressões derivadas do hamiltoniano H , afim de garantir que não mais que um elétron ocupe o nível f de um íon. Finalmente, a hibridização é levada em conta através da expressão para H_h :

$$H_h = \sum_{\vec{k}i\sigma} (V_{\vec{k}i\sigma} a_{\vec{k}\sigma}^+ b_{im} + V_{\vec{k}i\sigma}^* b_{im}^+ a_{\vec{k}\sigma}) \quad (\text{II.18})$$

A quantidade $V_{\vec{k}i\sigma}$ é a hibridização, isto é, a energia necessária para que um elétron f seja transferido à banda de condução.

A conexão com o modelo RFK é estabelecida segundo Robinson⁽¹⁾, pelas relações:

$$\sum_m \langle b_{im}^+ b_{im} \rangle = 1 - p \quad (\text{II.19})$$

$$\sum_{\vec{k}\sigma} \langle a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} \rangle = p + z = \omega \quad (\text{II.20})$$

onde $\langle \dots \rangle$ significa média estatística quântica. Se tomássemos $H_h = 0$ e o valor médio de $H_o + H_c$ sujeito à condição de que no máximo um elétron f ocupe o sítio i , obteríamos novamente a eq. (II.3) do modelo RFK para o Ce.

II.3.2 - Modelos de Estado Ligado Virtual (VBS)

Existem duas maneiras de tratar o hamiltoniano completo H dado pela eq. (II.14). O método mais usado segue as idéias originais de Anderson⁽¹⁷⁾ e Friedel⁽¹⁹⁾, onde íons contendo camadas f são considerados como impurezas isoladas não interagentes e $V_{\vec{k}i m \sigma}$ é suposto independente do sítio i . Surge então o conceito de "estado ligado virtual" no qual o nível inicialmente localizado em E_o sofre um alargamento proporcional a $|V_{\vec{k}i m \sigma}|^2$. Isto significa que, se um elétron é colocado em uma orbital f de energia E , ele "escaparã" para a banda de condução após um tempo de vida devido à hibridização. E pelo princípio de incerteza, o nível de energia f não mais estará bem definido mas se estenderã em torno do valor E_o (ver figs. II.3 e II.4(a)).

A densidade de estados f passa a ser⁽¹⁷⁾:

$$\rho_f(E) = \Gamma/\pi ([E - E_o]^2 + \Gamma^2) \quad (II.21)$$

com Γ dado por

$$\Gamma = \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 / (E - E_{\vec{k}} - i\eta) \quad (II.22)$$

(Os primeiros a usar o conceito de VBS periódico no problema do Ce foram Coqblin e Blandin⁽²⁰⁾. Mas como o seu tratamento envolve também a energia elástica e alterações de rede, deixaremos a discussão deste modelo para a seção II.4.)

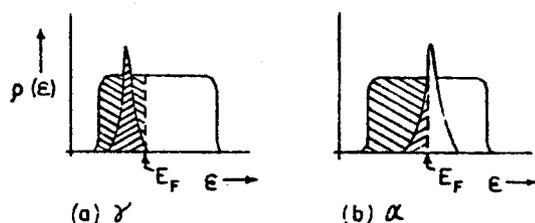


Figura II.3 - Densidade de estados eletrônicos $\rho(\epsilon)$ nos modelos de estado ligado virtual do Ce. Na fase α , (b), a energia de Fermi E_F corta o pico de densidade de estados f, enquanto que na fase γ , (a), o nível f está abaixo da energia de Fermi.

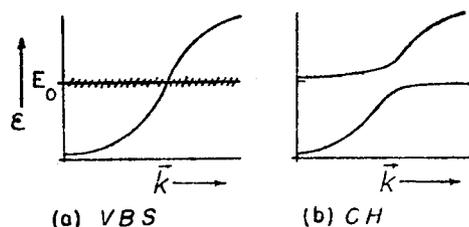


Figura II.4 - Efeitos da hibridização nas bandas de energia no espaço de \vec{k} de acordo com o modelo VBS, (a), e o modelo de hibridização coerente (CH), (b). O sombreado indica o alargamento do nível f centrado em E_0 .

Alascio et al⁽¹⁸⁾ consideraram Γ como um parâmetro cons

tante igual a 0.018 eV e escolheram para os parâmetros E_0 e G , valores similares aos usados no modelo RFK para o Ce. Deste modo obtiveram uma variação de valência de 3.01 na fase γ para 3.76 na fase α . Este resultado concorda melhor com a experiência do que o modelo anterior. Um aspecto ainda mais importante deste modelo é que ele prevê corretamente uma susceptibilidade magnética χ não divergente na fase α , a baixas temperaturas, $T \ll T/k_B$. Esta alta densidade de estados f no nível de Fermi ocasiona o aumento da susceptibilidade de Pauli, a qual é aproximadamente independente de temperatura. O cálculo da magnitude de χ é, contudo cerca da metade do valor experimental. O nível f alargado contribui com um pico pronunciado para a densidade de estados eletrônicos (fig. II.3), e a localização do nível de Fermi E_F próximo a esse pico na fase α também explica o aumento do calor específico eletrônico. O valor calculado do coeficiente γ do calor específico eletrônico é cerca de 15% menor do que o resultado experimental⁽²¹⁾.

Muitos autores (Avignon e Ghatak⁽²²⁾, Barabanov et al⁽²³⁾, Coey et al⁽²⁴⁾, Coqblin et al⁽²⁵⁾, Khomskii e Kocharjan⁽²⁶⁾, Kanda et al⁽²⁷⁾, Iglesias-Sicardi et al⁽²⁸⁾) usaram o modelo do estado virtual ligado para as transições de valência dos calco-genetos de Sm. O modelo de Iglesias-Sicardi et al⁽²⁸⁾ considera um nível 4f estreito próximo ao nível de Fermi E_F que produz um efeito de espalhamento ressonante. O nível 4f cruza E_F quando varia a pressão ou temperatura. E_0 é a energia do nível $J = 5/2$, seis vezes degenerado. Quando $E_0 < 0$, o nível 4f está bem localizado com largura zero e abaixo da banda de condução; tem-se então um semicondutor. Quando $E_0 > 0$, o nível 4f se alarga e ocor

re uma transferência de elétrons do nível 4f para a banda de condução e o composto se torna metálico.

A energia de Fermi \bar{e} é ajustada a fim de manter:

$$n_c + n_f = 6 \quad (\text{II.23})$$

onde n_c e n_f são, respectivamente o número de elétrons de condução e o número de elétrons f. A densidade de estados f do estado ligado virtual \bar{e} (20):

$$\rho_f(E) = \frac{6}{\pi} \frac{\Delta(E)}{[\Delta(E)^2 + (E - E_0)^2]} \quad (\text{II.24})$$

e a semilargura $\Delta(E)$ é uma função crescente de E que descreve o aumento na largura conforme o nível 4f penetra na banda de condução. A banda de condução é assumida como sendo parabólica. Uma transição de primeira ordem, a $T = 0$, ocorre para $E_0 = 0$ quando então n_f varia de 6 para 5.23. A fase de alta pressão é não magⁿética devido ao fato de que $U\rho_f(E_F) < 1$ (critério de Stoner), on^de U é a energia necessária para separar os estados com $J = 5/2$. Este modelo prevê na fase de alta pressão, um máxⁱmo na resisti^vidade a temperaturas muito baixas e também uma transição para a configuração magnética 4f⁵. Por outro lado, a transição contíⁿua em SmSe e SmTe não é explicada.

As demais teorias citadas no início deste parágrafo, chegam a resultados similares no sentido de explicar a valência intermediária da fase colapsada, como no modelo de Alascio et al⁽¹⁸⁾, discutido anteriormente. Contudo, estas aplicações aos compos-

tos de Sm estão sujeitas a algumas críticas que serão levantadas na seção II.3.4.

II.3.3 - Modelos de Hibridização Coerente

A segunda maneira de considerar o hamiltoniano H_h (eq. (II.18)) é levar em conta a simetria translacional do cristal. Com isso, a energia de hibridização passará a depender da posição da rede, isto é:

$$V_{\vec{k}i\sigma} = N^{-1/2} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) V_{\vec{k}m\sigma} \quad (\text{II.25})$$

Nesta aproximação os níveis 4f se misturam "coerentemente" com estados de banda, formando novas bandas de energia e adquirindo um caráter itinerante. A transição de valência nos diferentes sítios está espacialmente correlacionada, em contraste com a aproximação dos estados ligados virtuais na qual os íons são tratados como independentes e não interagentes. Quando a energia E_0 do nível f se iguala à energia $E_{\vec{k}}$ da banda s-d no espaço \vec{k} , ocorre um gap de energia de largura $\sim 2|V_{\vec{k}}|$. A diferença entre os dois tipos de mistura é ilustrada na fig. II.4.

Os efeitos da hibridização coerente sobre as transições de valência foram considerados inicialmente por Robinson⁽³⁰⁾. Mais tarde, Robinson^(31,32) e Varma e Yafet⁽³³⁾ mostraram que a hibridização coerente explica a não divergência da susceptibilidade magnética para $T \rightarrow 0$ na fase de valência intermediária. Se o nível de Fermi cruza a banda f hibridizada, $\chi(T)$ aumenta e se

aproxima de um valor constante para $T \rightarrow 0$. Se, E_F se localiza no gap induzido pela hibridização, $\chi(T)$ irá a zero para $T \rightarrow 0$ e apresentará um máximo a temperaturas mais altas, como foi observado em vários compostos de Yb⁽³⁴⁾. Cálculos realizados por Bringer⁽³⁵⁾ indicam que uma não divergência na susceptibilidade χ pode resultar de correlações antiferromagnéticas neste modelo. Outros cálculos usando a hibridização coerente são desenvolvidos na presente tese e serão discutidos nos capítulos IV e V.

II.3.4 - Críticas à Aproximação Elétron-Único

Os modelos discutidos acima estão baseados essencialmente no hamiltoniano dado pelas eqs. (II.14) e (II.18). As críticas usuais⁽¹⁾ a estes modelos se baseiam no fato de que as aproximações feitas reduzem o hamiltoniano a um hamiltoniano de partícula única no qual a energia de excitação E_0 é tratada como a energia de um único fermion e portanto nas mesmas condições das bandas de energia de partícula única. Como consequência, fica difícil levar em conta as interações coulombiana, de spin orbital e de campo cristalino, as quais afetam a degenerescência magnética e a entropia dos estados f . Assim, vamos supor que o termo da mistura H_h , eq. (II.18), transfira para a banda de condução um elétron de um íon no estado fundamental da configuração $4f^n$, deixando um buraco com a configuração $4f^{n-1}$. Em geral o "buraco" pode subsistir em qualquer um dos níveis cristalinos da configuração $4f^{n-1}$. Resultam, então, muitas bandas de energia (ou níveis virtuais alargadas) devido a possíveis estados de "buraco".

No entanto, em muitos casos a experiência tem mostrado que basta considerar apenas uma de tais bandas, a qual pode então ser identificada com a banda estreita ou de ressonância (centrada em E_0) dos modelos de partícula única.

No caso do Ce, a situação é mais simples, porque a configuração do buraco é $4f^0$. Portanto, para o Ce é válido tratar E_0 como energia de elétron-único, e é por isso que a aproximação VBS^(18,20) tem tido considerável sucesso ao explicar as propriedades da fase α do Ce e a transição α - γ . Já para os compostos de SmS, onde a configuração de buraco é $4f^5$, a aplicação dos modelos hibridizados de partícula única fica um pouco limitada e a natureza quântica dos níveis, por exemplo, não pode ser explicada. Mesmo assim, foram obtidos bons resultados que explicam dados experimentais tais como o aumento da susceptibilidade, do calor específico e da valência. Isso, de certo modo, reflete que a aproximação é válida, ainda mais se levarmos em conta que os valores do splitting por campo cristalino ($\sim 10^{-3}$ eV) e o do primeiro multiplete excitado ($\sim 10^{-2}$ eV) são pequenos quando comparados com o valor do gap de energia ($\sim 10^{-1}$ eV) nos compostos de SmS⁽³⁶⁾. Outra vantagem destes modelos é a sua simplicidade, o que permite ter uma visão física relativamente completa do problema e entender as relações causa-efeito dos diversos parâmetros.

II.4 - Modelos Baseados em Alterações de Rede

Como vimos no capítulo I existe uma estreita conexão

entre o estado de valência da terra-rara e as dimensões de rede. Nas seções II.4.1 a II.4.3, faremos uma revisão das teorias nas quais as transições de valência são descritas levando em conta as alterações estáticas da rede. Outros modelos mais recentes que incluem a dinâmica da rede através da interação elétron-fon, serão discutidas na seção II.4.4.

II.4.1 - O Modelo do "deslocamento por compressão" de Hirst

No modelo RFK, a interação coulombiana G é responsável pela existência de duas fases metaestáveis, a $T = 0^{\circ}\text{K}$: uma fase localizada e outra delocalizada como ilustra a fig. II.1. Para valores de G maiores que um certo valor crítico pode ocorrer uma transição de primeira ordem entre as duas fases, em função de pressão ou de temperatura. Porém, Hirst mostrou que uma transição de primeira ordem induzida por pressão é possível mesmo se $G = 0$ ⁽⁶⁾, desde que seja considerada a dependência das energias de rede e dos elétrons com o volume do cristal. Tomemos o caso do γ - Ce a $T = 0^{\circ}\text{K}$ e, para simplificar uma densidade de estados $\rho(E)$ da banda de condução constante:

$$\rho(E) = \begin{cases} ND, & 0 \leq E \leq W \\ 0, & 0 \geq E, W < E \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Vamos agora considerar o nível f localizado, com energia E_0 , em cada um dos N sítios da rede (veja fig. II.5). Como

antes, p é a probabilidade de que um íon de Ce perca um elétron para a banda de condução e passe do estado Ce^{3+} para Ce^{4+} . A quantidade p depende de E_0 da seguinte maneira:

$$p = \begin{cases} 0, & \text{se } E_0 < Z/D \\ DE_0 - Z, & \text{se } Z/D \leq E_0 \leq (Z+1)/D \\ 1, & \text{se } (Z+1)/D < E_0 \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

onde Z é o número de elétrons de banda na fase localizada ($Z = 3$, para γ -Ce).

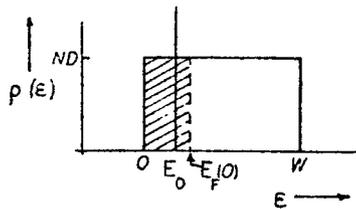


Figura II.5 - Densidade de estados eletrônicos no modelo de Hirst⁽⁶⁾ para o Ce. A área tracejada representa os estados ocupados.

A equação (II.27) é obtida a partir da condição

$$N(Z+p) = \int_0^{E_F(p)} dE \rho(E) = NDE_F(p) \quad (\text{II.28})$$

e da observação de que $E_0 = E_F(p)$ se $E_F(0) < E_0 < E_F(1)$. A linha do meio da eq. (II.27) é uma fase dita de flutuação interconfi-

guracional (ICF), na qual a energia E_{ex} necessária para transferir um elétron do nível f para o nível de Fermi E_F da banda de condução é nula.

Por conveniência, as energias eletrônicas serão medidas a partir de $E_F(0)$. A energia livre do sólido com relação a da fase localizada é

$$\frac{F}{N} = p(E_F(0) - E_0) + \frac{p^2}{2D} + \frac{B_0(V - V_0)^2}{2V_0} \quad (\text{II.29})$$

onde B_0 é o módulo de compressibilidade e V_0 é o volume por íon de Ce (na fase localizada e à pressão nula).

Os dois primeiros termos na eq. (II.29) dão a energia necessária para transferir p elétrons dos níveis localizados à banda, e o último termo é uma aproximação grosseira para a energia elástica da rede.

A variação da energia E_0 com o volume V é:

$$E_F(0) - E_0 = \beta_0(V - V_b) \quad (\text{II.30})$$

onde β_0 e V_b são parâmetros positivos. Supõe-se $V_b < V_0$ de tal modo que $E_0 < E_F(0)$ à pressão nula, assegurando $p = 0$.

Chega-se assim à relação $P - V$:

$$P = -\frac{dF}{dV} = -p\beta_0 - \frac{B_0(V - V_0)}{V_0} \quad (\text{II.31})$$

Desta última equação sai uma relação de volume V como

função da pressão P para cada um dos três casos da eq. (II.27):

$$V = V_0 - \frac{V_0 P}{B_0}, \text{ se } p = 0 \quad (\text{II.32})$$

$$V = (-P - \beta_0^2 D V_b + B_0) / (B_0 V_0^{-1} - \beta_0^2 D), \text{ se } p = DE_0 - Z \quad (\text{II.33})$$

$$V = -V_0 (P + \beta_0) / B_0 + V_0, \text{ se } p = 1 \quad (\text{II.34})$$

O gráfico das eqs. (II.32-II.34) consiste de três segmentos lineares como é mostrado na fig. II.6. Conforme a pressão P aumenta, o volume V diminui sem nenhuma variação em p (ou na valência) até que $V = V_b$. Quando isto ocorre a energia E_0 sobe até o nível de Fermi $E_F(0)$ (ver eq. II.30) e os elétrons caem na banda de condução. Surgem, então, dois casos. Primeiro, se o denominador na eq. (II.33) for positivo, a transferência de elétrons, isto é, a transição de um estado localizado para um delocalizado, será contínua. Segundo, se o denominador na eq. (II.33) for negativo, a transição será descontínua (ver fig. II.6). A condição para uma transição ser de primeira ordem é pois:

$$B_0 < \beta_0^2 D V_0 \quad (\text{II.35})$$

A razão física da descontinuidade é a seguinte. A aplicação de pressão causa uma compressão da rede, a qual desloca para cima a energia E_0 dos elétrons localizados e faz com que eles se delocalizem. Esta delocalização por sua vez comprime a rede, porque o volume da fase delocalizada é menor que o da fase lo

calizada γ . Se o parâmetro de realimentação β_0 for suficientemente grande, ocorrerá um colapso no volume e uma variação na valência. Isto explica o mecanismo dito "deslocamento por compressão" ("compression-shift").

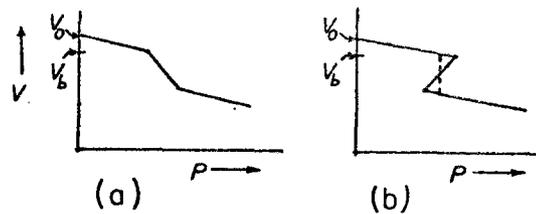


Figura II.6 - Gráficos de pressão versus volume no modelo de Hirst⁽⁶⁾. No caso (a) a rede é suficientemente "dura" para que a transição seja contínua, enquanto que no caso (b), uma rede menos "dura" resulta em uma transição repentina indicada pela linha tracejada.

Porém, neste modelo a transição é de um estado de valência inteira ($p = 0$) para outro também de valência inteira ($p = 1$). Para obter uma fase de valência intermediária, Hirst⁽⁶⁾ modificou o modelo heurísticamente, introduzindo um módulo de compressibilidade B e uma largura de banda que também variam com a pressão. Estes detalhes evitam o colapso completo do volume (B aumenta conforme V é reduzido), explicam a valência intermediária do α -Ce, e permitem um ajuste razoável das curvas P - V para os compostos de Sm.

Para estes compostos, foi usado em lugar da eq. (II.26) uma densidade de estados parabólica. Na fig. II.7 (a), que representa SmSe ou SmTe, os parâmetros foram escolhidos de tal modo

que a relação P-V seja contínua. Na fig. II.7 (b), que representa o SmS, os parâmetros foram escolhidos com a finalidade de produzir um colapso descontínuo no volume. A linha sólida representa as várias soluções da equação de estado, sendo a-b o segmento que representa uma configuração $4f^n$, b-c uma solução ICF e c-d uma configuração $4f^{n-1}$. O colapso de volume leva o sistema diretamente de g a h, e a relação P-V macroscopicamente observável é a-g-h-d. Ao longo da linha g-h, coexistem duas fases correspondendo a g e h. A coexistência destas duas fases com diferentes volumes específicos em um sólido, gera grandes tensões de cisalhamento as quais seriam responsáveis pela fragmentação da amostra durante a transição.

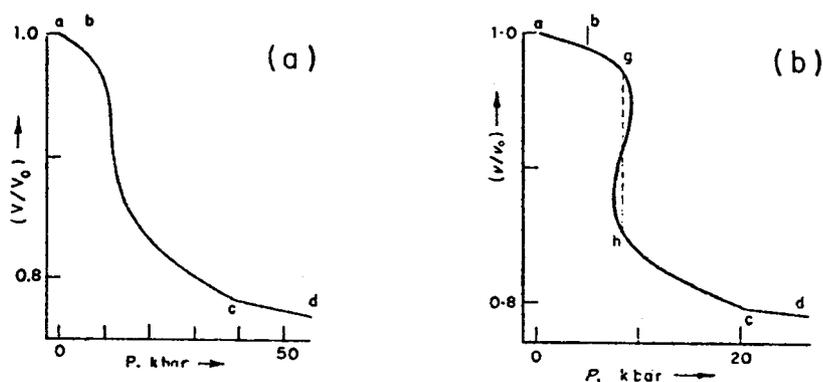


Figura II.7 - Curva P-V para (a) SmSe e SmTe e (b) SmS, no modelo de Hirst⁽⁶⁾ que inclui a dependência com o volume do módulo de compressibilidade e da densidade de estados de condução. A notação é explicada no texto.

A concordância das figs. II.7 com as correspondentes curvas experimentais⁽³⁷⁾ é bastante satisfatória. Contudo, é con

veniente lembrar que o modelo usa seis parâmetros ajustáveis. Por outro lado, segundo Hirst, aumentado mais a pressão, se entraria na região c-d da curva, ou seja numa nova fase de valência inteira ($p=1$) o que não acontece no caso dos compostos de Sm.

Penney et al⁽³⁸⁾ usaram um modelo muito similar ao de Hirst para explicar o amortecimento do módulo de compressibilidade da fase dourada do $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ para $x > 0.15$. Contudo não calcularam a valência intermediária dessa fase.

Jefferson⁽³⁹⁾ generalizou o modelo de Hirst para temperaturas finitas, acrescentando a contribuição da entropia $-TS$ à energia livre F e o aplicou às ligas da forma $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ onde R é um elemento terra-rara. A concentração x , considerada como uma pressão externa P , e o splitting do estado fundamental dos íons Sm^{2+} e Sm^{3+} foram tomados como parâmetros. Com este modelo, Jefferson explica qualitativamente as variações de valência induzidas por temperatura nos compostos $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$, e a existência de um mínimo na curva de volume versus temperatura⁽⁴⁰⁾, para o caso do $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$.

II.4.2 - O Modelo de Varma e Heine

Varma e Heine⁽⁴¹⁾ consideram que a energia elástica E_L dos diferentes volumes atômicos V_2 e V_3 dos íons Sm^{2+} e Sm^{3+} é:

$$E_L = B(V)(V - V_0)^2 / 2V_0 \quad (\text{II.36})$$

com

$$V_0 = V_2(1 - p) + pV_3 - V_4p(1 - p) \quad (\text{II.37})$$

O último termo da eq. (II.37) resulta de uma interação atrativa entre íons de diferentes tamanhos (ou valência) em uma rede e sua origem foi discutida por Anderson e Chui⁽⁴²⁾ com base em campos de tensão internos. Varma e Heine incluíram também o aumento de largura da banda d e o deslocamento do gap $f-d$ com a pressão. Assim, na prática, esta teoria é uma teoria de "compression shift" muito similar a de Hirst, tendo como diferença a forma de E_L (eq. (II.36)). No entanto, embora haja uma concordância quantitativa entre o modelo e as curvas $P-V$ no SmS, SmSe e SmTe, a variação de valência no SmS na pressão crítica é menor que a metade do valor experimental. Esta pequena variação de valência é devido ao último termo da eq. (II.37) o qual favorece um valor intermediário para p . Assim, o modelo de Varma e Heine embora não apresentando nenhuma melhoria com relação ao de Hirst, contém uma base teórica mais firme.

II.4.3 - A Teoria de Coqblin-Blandin

Uma das primeiras teorias para explicar o diagrama de fase do Ce, e que combina elementos de todos os modelos apresentados até aqui, foi desenvolvida por Coqblin e Blandin⁽²⁰⁾. Eles aplicaram o modelo VBS (seção II.3) ao problema de transição de fase $\gamma-\alpha$ do Ce, incluindo a energia elástica da rede. Esta teoria leva em conta as interações coulombiana e de troca entre elétrons localizados, considera o alargamento dos estados localizados devido à interação com a banda e inclui também a degeneres-

cência do estado 4f. Entretanto, a transição de primeira ordem γ - α no modelo de Coqblin e Blandin é o resultado do mecanismo de "compression-shift" e por esse motivo foi colocada nesta seção.

A energia $E_{m\sigma}$ de um elétron em um dado sítio em uma orbital atômica f de spin σ e número quântico m ($m = -3, -2, \dots, 3$) é dada por:

$$E_{m\sigma} = E_0 + \sum_{m' \neq m} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m'\sigma} + \sum_{m'} U_{mm'} n_{m' - \sigma} \quad , \quad (II.38)$$

onde $U_{mm'}$ e $J_{mm'}$ são as energias coulombiana e de troca entre orbitais m e m' no mesmo sítio, $n_{m'\sigma}$ é o número médio de elétrons na orbital $|m'\sigma\rangle$ e E_0 é a energia de um orbital f quando nenhum outro elétron f ocupa o mesmo sítio. A energia $E_{m\sigma}$ é alargada pela hibridização Γ com a banda de condução conforme se discutiu na seção II.3.2, de tal modo que a distribuição $\rho_{m\sigma}(E)$ fica:

$$\rho_{m\sigma}(E) = \Gamma / \pi (\Gamma^2 + [E - E_{m\sigma}]^2) \quad (II.39)$$

No caso do Ce, $U_{mm'}$ é bem maior que $J_{mm'}$. Supõe-se que E_0 esteja cerca de 0.1 eV abaixo do nível de Fermi, $E_F(0)$, na fase γ . A largura Γ é da ordem de 0.02 eV, muito menor que $U_{mm'}$ e $J_{mm'}$. Conseqüentemente, estados com mais do que um elétron f localizado no átomo de Ce terão energias altas e poderão ser desprezados (veja fig. II.8). Isto foi subentendido nas teorias de Hirst e RFK como uma hipótese. De maneira análoga a estas duas últimas teorias, assume-se uma densidade de estados de condução $\rho(E)$ constante e igual a ND, onde D é igual a 2 estados por eV.

A energia interna u do sólido \bar{e} :

$$u = u_L + u_b + u_f \quad (\text{II.40})$$

onde a energia de rede u_L e a energia da banda u_b são as mesmas da eq. (II.29). E a energia dos elétrons f \bar{e} é dada por:

$$u_f = \sum_{m\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{m\sigma}(E) \{1 + \exp(E - E_F / k_B T)\}^{-1} E dE \quad (\text{II.41})$$

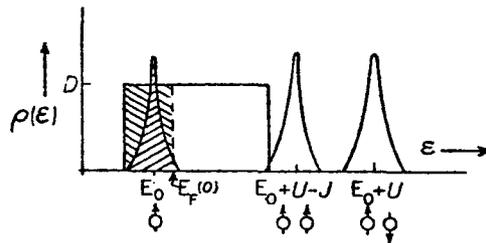


Figura II.8 - A densidade de estados $\rho(E)$ na fase γ do metal Ce, de acordo com a teoria de Coqblin e Blandin⁽²⁰⁾. Abaixo de cada pico \bar{e} mostrada a correspondente configuração de elétron f . As setas indicam a direção do spin e os demais símbolos são explicados no texto.

O nível de Fermi E_F \bar{e} é obtido a partir da conservação de elétrons:

$$D E_F + \sum_{m\sigma} n_{m\sigma} = 4 \quad (\text{II.42})$$

onde o primeiro e segundo termos dão respectivamente, o número de elétrons de banda e do nível 4f, por átomo de Ce. Os valores de $n_{m\sigma}$ são determinados de forma autoconsistente.

Para as magnitudes de U_{mm} , J_{mm} , e Γ dados acima, existem duas soluções de interesse a $T \leq 600^{\circ}\text{K}$: (1) uma solução magnética com $n = \approx 1.0$ e $n_{m\sigma} \approx 0$ e (2) uma solução não magnética com $\sum_{m\sigma} n_{m\sigma} \approx 0.3$, a qual descreve a fase α do Ce. A transição entre as duas soluções é de primeira ordem devido ao mecanismo de "compression-shift".

Para valores apropriados dos parâmetros β_0 , B_0 , V_0 , D , Γ , E_F e E_0 , Coqblin e Blandin calcularam o diagrama de fase minimizando a entalpia $H = U + PV$ em relação a V e obtiveram uma boa concordância com os dados experimentais. Porém, o limite teórico da fase γ - α fica acima do valor experimental⁽⁴³⁾, talvez como consequência do fato de que o modelo não leva em conta a entropia $k_B \ln(2J+1)$ dos íons de Ce^{3+} na fase γ . A variação de valência da transição γ - α é de 3.1 (γ) para 3.7 (α), em bom acordo com a experiência. A descontinuidade em volume V/V_0 a $T = 300^{\circ}\text{K}$ é 0.10 enquanto que o valor experimental é de 0.15 (ver fig. I.2). Na fase α , o nível 4f atravessa o nível de Fermi de tal modo que a densidade de estados ao nível de Fermi aumenta de cinco vezes seu valor, explicando assim o alto valor do coeficiente γ do calor específico eletrônico do Ce na fase α ⁽²¹⁾. Este modelo une as características positivas do modelo VBS com o mecanismo de "compression-shift" e explica a transição de primeira ordem γ - α , o magnetismo da fase γ e o alto valor do coeficiente γ do calor específico. É uma teoria particularmente eficaz no caso do Ce que é considerado um caso típico de VBS periódico.

II.4.4 - Modelos com Interação Elétron-Fonon

O efeito do acoplamento elétron-fonon na transição de valência está sendo muito estudado na atualidade. Diversos trabalhos (44-47,71-75) tem se ocupado de incluir esta interação em hamiltonianos dos tipos já discutidos.

Não apresentaremos aqui uma discussão detalhada dos mesmos, limitando-nos a descrever uma das aproximações, a desenvolvida por Entel et al (44-47), caracterizada pela simplicidade no tratamento e por resultados que permitem uma comparação com as experiências.

Entel et al (44-47) usaram o hamiltoniano de Anderson periódico para discutir a influência da interação entre elétrons 4f e fônons óticos longitudinais, no estado de valência intermediária. Foram considerados dois termos na interação elétron-fonon cujos efeitos são os seguintes:

a) Renormalização da posição E_0 do nível 4f com relação à banda de condução, devido ao acoplamento entre os elétrons 4f e fônons. Esta renormalização depende fracamente de temperatura.

b) Renormalização da hibridização V entre os elétrons 4f e de condução, devido ao surgimento de transições interbandas 4f-5d. O valor renormalizado de V pode ser nulo ou variar de sinal como uma função de E_0 ou de temperatura, tornando-se a condição básica, dentro da aproximação Hartree-Fock usada, para a ocorrência de transição descontínua.

Outra consequência da presença de fônons, segundo os autores (44), seria a supressão de instabilidades ferromagnética

ou antiferromagnética.

Foram calculados com este modelo a susceptibilidade magnética como função de temperatura e de E_0 ⁽⁴⁴⁾ e o diagrama de fase pressão-temperatura ⁽⁴⁶⁻⁴⁷⁾.

Entre as restrições a este modelo, está a necessidade do termo de acoplamento elétron-fonon responsável pela ocorrência de uma transição descontínua, ser um resultado da aproximação Hartree-Fock. Por outro lado, o tratamento Hartree-Fock dado ao problema de valência intermediária é aqui uma aproximação fraca, uma vez que o modelo de Anderson periódico inclui o problema da rede de Kondo.

II.4.5 - Comentários

Vimos nas seções II.2, II.3 e II.4 que existem dois caminhos teóricos nitidamente diferentes para explicar a origem das transições de valência, isto é, o dos modelos eletrônicos e o dos modelos de rede. Nos primeiros, a variação de volume é vista como um efeito enquanto que no segundo, ela é a causa da transição. Nos modelos eletrônicos, a repulsão coulombiana d-f de curto alcance torna a transição de valência brusca e a hibridização d-f ocasiona o aparecimento da valência mista. Segundo Hirst ⁽⁶⁾ os elétrons de condução blindam a repulsão Coulombiana d-f e a tornam desprezível. No entanto, cálculos de banda ⁽⁴⁸⁾ indicam $G = 1.5$ eV no metal Ce, um valor relativamente grande. Por outro lado, nos modelos de rede, o mecanismo de deslocamento por compressão é o responsável pela transição brusca, e a dureza da rede atua no sentido de interromper a variação da valência em

um valor não inteiro. Uma desvantagem destes últimos modelos é a suposição de expressões fenomenológicas para a energia de rede, sem considerar a origem dos parâmetros que aparecem nestas expressões.

Devido ao fato de que ambos os caminhos teóricos dão resultados quantitativamente razoáveis, não é possível decidir qual dos efeitos, o eletrônico ou o de rede, predomina. Na realidade, se deve supor que ambos são importantes.

II.5 - O Estado Fundamental dos Compostos de Valência Intermediária

Nas teorias discutidas anteriormente, a energia do estado f foi em geral considerada como um parâmetro fenomenológico e o mecanismo fundamental para o aparecimento de uma valência mista foi a hibridização. Nesta seção vamos discutir outro tipo de aproximação e algumas tentativas de obter de modo mais explícito as propriedades quânticas do estado fundamental dos sistemas de valência intermediária.

II.5.1 - A Teoria de Kaplan-Mahanti (K-M)

Kaplan e Mahanti⁽⁴⁹⁾ propuseram uma explicação alternativa para a mistura das configurações $4f^6$ e $4f^55d$ observadas no SmB_6 a pressão nula, e em outros compostos de samário. Para estes materiais, como vimos no capítulo I, há evidências indicando que, a temperaturas suficientemente baixas, o elétron $5d$

da configuração $4f^5 5d$ não ocupa um estado itinerante e não contribui para a condutividade. A fim de ilustrar o fundamento do mecanismo, os autores consideram um modelo simples no qual existem dois elétrons externos por íon de Sm. Os elétrons podem ambos ocupar um orbital f de energia $-E_0/2$, ou um elétron pode ser excitado para um orbital d localizado de energia $E_0/2$ (veja fig. II.9). Que interação pode causar uma mistura quântica destas duas configurações? Para responder, é necessário introduzir a função de onda

$$\psi_i = A\alpha_i + B\beta_i \quad (\text{II.43})$$

onde α_i e β_i representam os estados f^2 e $f^1 d^1$, respectivamente. Esta função de onda possui um momento de dipolo q , conforme está mostrado na fig. II.10. Supõe-se que os dipolos elétricos nos sítios i e j dos vizinhos mais próximos interagem com uma energia $\xi_{ij} = -|\xi|$. Se $|\xi|$ for suficientemente grande, energeticamente é favorável para os íons de Sm irem do estado puro α_i para o estado de mistura ψ_i .

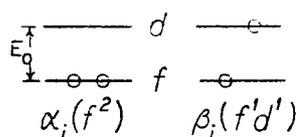


Figura II.9 - As duas configurações eletrônicas α_i e β_i de um íon de Sm no sítio i na teoria de Kaplan-Mahanti⁽⁴⁹⁾. Os círculos representam elétrons, que podem ocupar um orbital $4f$ localizado de energia $-E_0/2$ ou um orbital $5d$ localizado, de energia $E_0/2$. O estado fundamental da mistura é uma combinação linear das duas configurações.

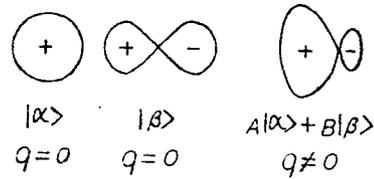


Figura II.10 - Esquema de como surge um momento de dipolo elétrico q a partir de uma mistura linear de orbitais atômicas d e f no mesmo sítio. Essas orbitais são representadas pelos estados $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$, respectivamente. Na teoria de K-M, o estado da mistura se estabiliza por meio das interações entre os dipolos de diferentes sítios.

A probabilidade de mistura, B^2 , foi obtida para um hamiltoniano H de "spin efetivo" tendo como estados-base α_i ($s_{iz} = +1/2$) e β_i ($s_{iz} = -1/2$). A interação ξ_{ij} é responsável por transições entre esses dois estados, os quais são gerados pelos operadores s_i^\pm e s_j^\pm .

O hamiltoniano fica

$$H = -E \sum_i s_{iz} + \sum_{ij} \xi_{ij} (s_i^+ s_j^+ + s_i^+ s_j^- + s_i^- s_j^- + s_i^- s_j^+) \quad (\text{II.44})$$

A função de onda ψ do sólido na aproximação de campo médio é escrita por:

$$\psi = \prod_i (A\alpha_i + B\beta_i) \quad (\text{II.45})$$

O valor médio da energia $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ a $T = 0^\circ \text{K}$ é

$$E = -\frac{1}{2} E_0 N (A^2 - B^2) - 4|\xi| z N A^2 B^2 \quad (\text{II.46})$$

onde z é o número de vizinhos mais próximos. A seguir, se substitui $A^2 = 1 - B^2$ na equação acima e se minimiza E com relação a B . Encontra-se

$$B^2 = \begin{cases} 0 & n \leq 1 \\ (n-1)/2n & n \geq 1 \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

onde $n = 4z|\xi|/E_0$. Os autores estimaram que $4z|\xi| \approx 0.1$ eV, de tal modo que o gap de energia E_0 deve ser menor que 2.1 eV para que haja um estado de valência intermediária, i.e. $0 < |B|^2 < 1$.

O mecanismo de mistura descrito acima é novo e interessante, porém existem algumas dificuldades. Em primeiro lugar, essa teoria prevê um ordenamento de dipolos atômicos do tipo ferro (ou antiferro) -elétrico, para os quais até agora não parece existir uma comprovação experimental. Em segundo lugar, a teoria não leva em conta a estrutura de multipletto das configurações localizadas.

Em cálculos posteriores, Mahanti et al⁽⁵⁰⁾ e Kaplan et al^(51,52) estenderam o modelo para os compostos de SmX acrescentando a energia elástica E_L à energia do sistema (eq.(II.46)), sendo E_L dada por

$$E_L = \frac{1}{4} N \left[k_2 (V - V_2)^2 \right] + \frac{1}{2} N \left[\frac{1}{2} k_3 (V - V_3)^2 + c \right] \quad (\text{II.48})$$

onde V_2 e V_3 são os volumes atômicos das fases di e trivalente,

respectivamente, k_2 e k_3 são as constantes elásticas e c uma constante. O primeiro termo da eq. (II.48) representa a energia E_2 da fase divalente e o segundo termo a energia E_3 da fase trivalente. A energia E_0 depende do volume atômico V através da expressão $NE_0 = E_3 - E_2$. E a relação entre a pressão P e o volume V é obtida da equação $P = -d(E - E_L)/dV$. Tal como foi descrito na seção II.4.1, uma variação descontínua de valência e um colapso de volume podem ocorrer via o mecanismo de "compression-shift". As curvas $P \times V$ assim calculadas (fig. II.11) concordam qualitativamente com as curvas experimentais para os calcogenetos de Sm (ver fig. I.3(c)). O valor calculado da valência intermediária na fase colapsada do SmS, nesta teoria é de 2.7 e resulta do mecanismo de mistura.

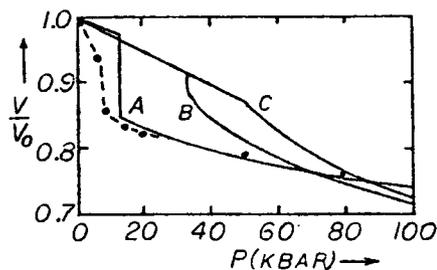


Figura II.11 - O volume relativo V/V_0 versus pressão P para (A) SmS, (B) SmSe e (C) SmTe, de acordo com a ref. (50). Os círculos são os valores experimentais da ref. (37).

A teoria prevê uma segunda transição no SmS e uma pressão de cerca de 40 kbar, na qual o estado de mistura ($Af^6 + Bf^5d$) passaria para o estado puro (f^5d). Existe alguma evidência de tal transição a 20 kbar, conforme dados de compressibilidade e

constantes de rede⁽⁵³⁾.

É interessante enfatizar que, neste modelo, o estado de valência mista é uma combinação linear de orbitais localizadas 4f e 5d, isto é, não há promoção de elétron d para uma banda de condução larga, como nos modelos discutidos anteriormente. Portanto, não contribui à condutividade, o que está de acordo com os resultados das medidas de efeito Hall e Mössbauer para os compostos de Sm (seções I.2.3 e I.2.6). Existe, naturalmente, uma banda de condução s-d larga, mas no modelo de Kaplan et al. para o SmS^(51,52) a banda sobrepõe escassamente o estado de mistura localizado, de tal modo que apenas 0.1 elétrons por átomo de Sm ocupam esta banda (ver fig. II.12). As transições interbandas mostradas na fig. II.12 podem explicar⁽⁵²⁾ os dados ópticos⁽⁵³⁻⁵⁵⁾. O modelo em que um pequeno número de elétrons d é itinerante e o resto é localizado é similar a teoria de Stearns⁽⁵⁶⁾ para os metais de transição 3d. São que estes metais são magnéticos e este é um ponto importante que o modelo de Kaplan et al. deixa em aberto, isto é a previsão de um estado fundamental não magnético.

Nestes últimos anos, os hamiltonianos de pseudo-spin⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾, similares à eq. (II.44), junto com técnicas de grupo de renormalização continuam sendo muito usados com a finalidade de elucidar a natureza do estado fundamental dos sistemas de valência intermediária.

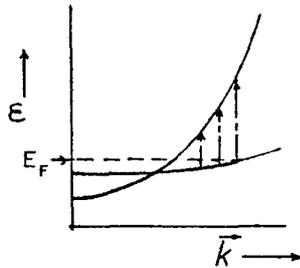


Figura II.12 - Esquema de bandas no espaço de \vec{k} no modelo proposto por Kaplan et al. (51,52) para os monocalcogenetos de Sm. A banda estreita próxima a E_F surge do movimento itinerante de um buraco no estado localizado de valência mista e a banda larga é a banda de condução. As setas indicam transições óticas típicas de estados ocupados abaixo de E_F a estados desocupados.

II.5.2 - A Aproximação de Estados-Base de Configuração de Hirst

Já foi mencionada a necessidade de se considerar a estrutura intra-atômica dos níveis de energia da camada f parcialmente ocupada. Uma descrição desta estrutura de níveis deve levar em conta as interações com o campo cristalino, o acoplamento spin-orbita e a interação coulombiana. Uma proposição de Hirst⁽⁶⁰⁾ para descrever os sistemas de valência mista foi considerar os estados iônicos como estados-base não perturbados. Esta aproximação foi chamada de aproximação de estados-base de configuração (configuration-based approach). O correspondente hamiltoniano é escrito por

$$H = H_{\text{ion}} + H_{\text{banda}} + H_{\text{df}} \quad (\text{II.49})$$

onde H_{ion} descreve a energia para a formação de estados do tipo iônico-localizados, H_{banda} a energia da banda de condução (d ou s) e H_{d-f} , a hibridização responsável pela mistura de estados f com a banda.

O valor médio $\overline{N E_{n_f}}$ do hamiltoniano iônico H_{ion} , é tomado por Hirst como:

$$E_{n_f} = -E_0 n_f + \frac{1}{2} U n_f (n_f - 1) + E_{so}(n_f) + E_{cf}(n_f) \quad (\text{II.50})$$

Na equação acima, $-E_0$ é o negativo da energia de um orbital f no potencial atômico, n_f é o número inteiro de elétrons f localizados, U é a repulsão coulombiana entre dois elétrons localizados e, os dois últimos termos são as energias de spin-órbita e de campo cristalino. Na fig. II.13 são mostradas esquematicamente as energias E_{ion} dos vários estados. Usualmente, existe um valor de n_f que minimiza a energia iônica. Se não houvesse estados de banda, o íon teria uma valência bem definida, isto é, uma ocupação n inteira da camada f.

Contudo, como a banda de condução no nível de Fermi $E_F(n)$ pode receber ou perder um elétron, o critério de estabilidade fica:

$$0 < (E_{n+1} - E_n) - E_F(n) \approx -E_0 + nU - E_F(n) \quad (\text{II.51})$$

$$0 < E_F(n) - (E_n - E_{n-1}) \approx E_F(n) + E_0 - (n-1)U \quad (\text{II.52})$$

onde as energias de spin-órbita e campo cristalino são suposta-

mente pequenas. Se, por exemplo, o lado direito da eq. (II.52), que representa a energia de excitação E_{ex}^+ , for pequeno ou nulo, tem-se o caso dito "passagem de configuração" ("configuration-crossover": CC). Neste caso, segundo Hirst o termo de hibridização H_{d-f} agirã no sentido de causar flutuações entre as configurações f^n e f^{n-1} . O campo cristalino e os níveis LSJ de energia terão seus tempos de vida alargados se H_{df} for pequeno, e serão completamente anulados se H_{df} for grande comparado a E_0 e U . No último caso, os níveis f se tornam itinerantes e sua descrição fica melhor num modelo de banda.

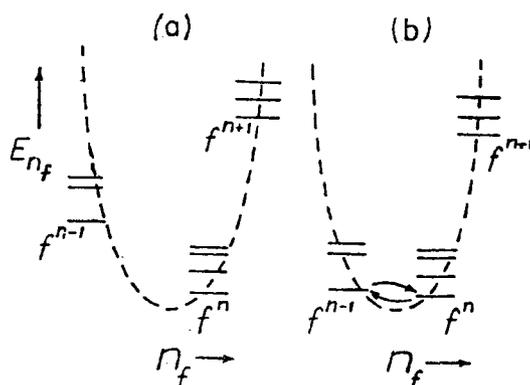


Figura II.13 - Esquema da energia E_{n_f} da camada atômica f como uma função do número n_f de elétrons localizados no modelo de Hirst⁽⁶⁰⁾. Caso (a) ilustra estabilidade configuracional de f^n ; uma grande energia é necessária para adicionar ou subtrair um elétron. Caso (b) ilustra a passagem de configuração, na qual uma pequena energia é necessária para promover um elétron à banda de condução (não mostrada), ficando o átomo na configuração f^{n-1} .

A fig. II.14 mostra o diagrama de fase como uma função do potencial de ligação E_0 e da energia Γ que é uma combinação da energia de mistura com a de sobreposição. A razão Γ/U aumenta conforme se vai das terras-raras para os actinídeos e para os metais 3d. Os limites das fases representam transições contínuas, em contraste com as teorias que usam Hartree-Fock, como por exemplo a teoria de Coqblin e Blandin⁽²⁰⁾, que prevê uma maioria de transições descontínuas.

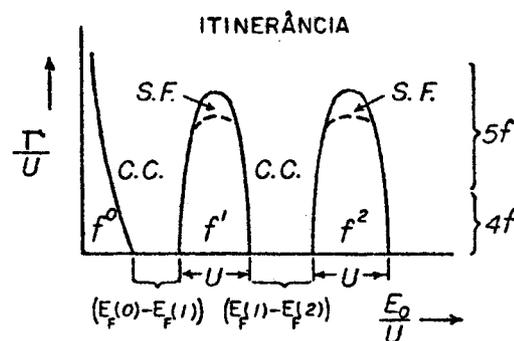


Figura II.14 - Esquema para o diagrama de fase do modelo de Hirst⁽⁶⁰⁾. E_0 é a energia de ligação de um elétron f , Γ a interação itinerante, U a repulsão coulombiana f - f , $E_F(n)$ o nível de Fermi da banda quando n elétrons f estão na camada atômica. Os elétrons f estão localizados e a valência é estável nas regiões marcadas por f^n . As regiões marcadas por C.C. (configuration crossover) são regiões de valência mista e S.F. indica o regime de flutuação de spin.

Outra diferença importante entre a aproximação de Hirst e a aproximação de Hartree-Fock no modelo do estado ligado virtual surge no tratamento da hibridização H_{df} . Nesta última teoria, os níveis iônicos do estado fundamental se alargam de uma quantidade Γ , mesmo no regime em que a configuração esteja fortemente estável quando então as energias de excitação E_{ex}^+ e E_{ex}^- (lado direito das eqs. II.51 e II.52, respectivamente) são muito maiores que Γ . Por outro lado, o argumento de Hirst é de que se $\Gamma < E_{ex}^{\pm}$, a hibridização não pode causar flutuações de valência devido à conservação de energia. Os níveis iônicos da configuração do estado fundamental se mantêm nitidamente definidos em energia, e somente os estados excitados se alargam. Neste regime, isto é, quando $\Gamma < E_{ex}^{\pm}$, Schrieffer e Wolf⁽⁶¹⁾ mostraram que o efeito da hibridização é causar um acoplamento de exchange magnético efetivo entre os spins dos elétrons f localizados e os elétrons de banda. No modelo de Hirst, os níveis do estado fundamental somente se misturam com a banda para regiões fora das regiões marcadas por f^0 , f^1 , f^2 , etc, da fig. II.14. Esta mistura suprime os momentos magnéticos locais. Portanto, o critério para a existência de momentos localizados no modelo de Hirst é

$$\Gamma < E_{ex}^{\pm} \quad (\text{II.53})$$

a qual é bem diferente do critério de Hartree-Fock

$$\Gamma < U/\pi \quad (\text{II.54})$$

Próximo aos picos das regiões de configuração estável na fig. II.14, os momentos localizados flutuam devido à forte

mistura, e existem por um tempo suficiente para que sejam espalhados por elétrons de condução.

Este é o regime dito de "flutuação-de-spin" (SF), no qual a resistividade aumenta com a temperatura, o que é observado em um grande número de intermetálicos⁽⁶²⁾.

As críticas à descrição de Hirst são muitas. Em primeiro lugar seus argumentos com relação ao efeito de hibridização baseiam-se no princípio de incerteza e nos tempos reais de flutuação entre os estados localizados e estados de banda. Gonçalves da Silva e Falicov⁽⁶³⁾ mostraram que este tipo de argumento certamente engana, porque o verdadeiro estado fundamental quântico deve ser estacionário. Além disso, Hirst não considera a aproximação da hibridização coerente discutida na seção II.3.3, na qual qualquer hibridização finita produz novos estados quânticos f contendo misturas virtuais de configurações de diferentes valências. Estes estados formam bandas estreitas altamente correlacionadas. Finalmente, a aproximação de estados-base de configuração deveria ser formalmente formulada em termos de operadores atômicos (como por exemplo a representação de Hubbard⁽⁶⁴⁾). Estes operadores permitiriam uma transição entre a estatística de Boltzmann do sistema iônico localizado e a estatística de Fermi-Dirac da descrição de banda. Como foi salientado por Hirst⁽⁶⁰⁾ a diferença fundamental entre esses dois tipos de estatística tem dificultado o desenvolvimento teórico de seu modelo.

II.5.3 - O Modelo de Stevens

Stevens^(65,66) por sua vez, descreve o estado funda-

mental quântico da fase colapsada do SmS usando uma aproximação de estados-base de configuração, sem no entanto incluir os argumentos de alargamento e flutuação usados por Hirst. Ele construiu o estado fundamental ψ de uma forma muito similar a do modelo de Kaplan-Mahanti:

$$\psi = A|4f^6; ^7F_0\rangle + B|4f^5; d; J=0\rangle \quad (\text{II.55})$$

O estado ψ é uma soma linear do nível $4f^6(J=0)$ do Sm^{2+} e uma segunda componente na qual o nível $^6H_{5/2}(J=5/2)$ do $4f^5$ está acoplado a uma combinação de funções de Wannier 5d em sítios adjacentes, tendo também $J=5/2$. O acoplamento é tal que a segunda componente de ψ tem $J=0$. Portanto, o estado fundamental da fase colapsada é um singleto, mesmo existindo um número ímpar de elétrons na camada 4f. Deste modo, é possível explicar o comportamento não divergente da susceptibilidade na fase colapsada. O cancelamento do momentum angular da camada $4f^5$ dos compostos de Sm pelo elétron d fora também sugerido por Mahanti et al⁽⁵²⁾. Stevens mostrou ainda que é possível construir as bandas estreitas mais baixas dos estados excitados para valores de \vec{k} não nulos. Nestes estados, alguns sítios tem $J=1$ e outros $J=0$. Portanto, na fase colapsada do SmS, este modelo prevê a existência de um singleto $J=0$ separado de uma banda de níveis por um estreito gap, como já havia sido sugerido por Mott⁽⁶⁷⁾. Infelizmente, Stevens não realizou nenhum cálculo quantitativo de propriedades físicas usando este modelo.

II.5.4 - Representação Iônica - O Modelo de Foglio-Falicov

Recentemente, um modelo usando um novo tipo de operadores foi proposto por Foglio e Falicov⁽⁶⁸⁾, baseado em uma representação iônica para os estados f . O sistema físico é descrito como uma rede de íons que podem existir em dois estados de valência e uma banda de elétrons de condução. O estado fundamental da configuração $(4f)^n$ é representado por um singleto $|G\rangle$, o estado excitado de configuração $(4f)^{n+1}$ é por um duplete $|+\rangle$ e $|-\rangle$ e outras possíveis configurações são desprezadas.

A parte iônica do hamiltoniano é

$$H_i = \sum_{jm} E_m B_{jm}^+ B_{jm} \quad (\text{II.56})$$

onde o índice m indica os estados excitados $|+\rangle$ ou $|-\rangle$, os operadores B_{jm}^+ (B_{jm}) introduzidos por Foglio⁽⁶⁹⁾ criam (destroem) um íon na configuração m no sítio j . Convém salientar que os operadores B_{jm} satisfazem regras especiais de produto⁽⁶⁹⁾:

$$B_{jm} B_{jm} = B_{jm}^+ B_{jm}^+ = 0 \quad (\text{operador nulo})$$

$$B_{jm} B_{jm'}^+ = \delta_{mm'} B_{jm} B_{jm}^+$$

$$B_{jm}^+ B_{jm} B_{jm'}^+ = B_{jm}^+$$

$$B_{jm} B_{jm'}^+ B_{jm} = B_{jm}$$

Na expressão (II.56), E_m é a energia necessária para criar um

estado iônico $|m\rangle$ a partir do estado $|G\rangle$ pelo acréscimo de um elétron de banda ao íon.

O termo de banda do hamiltoniano em presença de um campo magnético h é descrito por

$$H_b = \sum_{ij,\sigma} t a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_i h (a_{i\uparrow}^+ a_{i\uparrow} - a_{i\downarrow}^+ a_{i\downarrow}) \quad (\text{II.57})$$

onde $a_{i\sigma}^+$ e $a_{i\sigma}$ são os operadores criação e destruição para os estados de Wannier no sítio i e spin σ , t é um parâmetro de hopping entre vizinhos mais próximos ij .

O último termo do hamiltoniano é a hibridização

$$H_h = \sum_{jm\sigma} (V_{m\sigma} B_{jm}^+ a_{j\sigma} + V_{m\sigma} a_{j\sigma}^+ B_{jm}) \quad (\text{II.58})$$

onde, por conservação de spin, é suposto que

$$V_{+\uparrow} = V_{-\downarrow} = V = V^* ; V_{+\downarrow} = V_{-\uparrow} = 0$$

Como ponto de partida, os autores assumem $t = 0$. O sistema se reduz assim a um conjunto de íons com um número bem definido de elétrons ($n + v$), onde $0 \leq v \leq 3$, porém mantendo a hibridização. A seguir é realizada uma diagonalização do hamiltoniano com $t = 0$, e dos estados iônicos resultantes somente quatro possuem configurações energeticamente estáveis. Por meio de técnica de projeção do hamiltoniano neste subespaço são eliminados os outros oito estados de energia mais alta.

O passo seguinte no método de Foglio-Falicov consiste em converter os quatro estados em estados equivalentes de spin $\frac{1}{2}$ e definir os correspondentes operadores criação e destruição de fermions. O objetivo deste novo formalismo é expressar todos os termos do hamiltoniano, inclusive o termo de hopping ($t \neq 0$) em função destes novos operadores. O hamiltoniano resultante o qual inclui termos de partícula única, de duas e de três partículas, é tratado por um esquema de desacoplamento análogo à aproximação de Hartree-Fock.

Este método foi aplicado por Foglio et al⁽⁷⁰⁾ para cálculo de susceptibilidade magnética do estado paramagnético. Os principais resultados desta aplicação mostram um aumento considerável na susceptibilidade, a qual consiste de uma contribuição tipo Hubbard à susceptibilidade de Pauli e um termo do tipo Van-Vleck, causado pela mistura de configurações excitadas. As instabilidades frente ao ferro e antiferromagnetismo se mostraram independentes da contribuição de Van-Vleck à susceptibilidade.

Um dos méritos desta representação foi mostrar qualitativamente o aparecimento do aumento da susceptibilidade na configuração magnética que é uma das características marcantes das propriedades magnéticas dos compostos de valência intermediária.

Por outro lado, os operadores de criação de estados iônicos B_{jm}^+ introduzidos por Foglio⁽⁶⁹⁾ permitem incluir a correlação de forma exata na energia E_m de cada estado. A desvantagem é que os operadores não possuem regras simples de comutação e produto.

II.6 - Conclusões

O estudo que aqui desenvolvemos sobre as teorias de transição de valência mostra que o modelo de Ramirez, Falicov e Kimball e suas várias extensões, as quais procuram explicar a transição como resultado de interações elétron-elétron, é uma das técnicas que teve maior sucesso do ponto de vista quantitativo. O mecanismo do "compression-shift" é um argumento fenomenológico razoável, mas incompleto quanto à descrição microscópica da transição. Além disso, se levarmos em conta os resultados experimentais descritos na seção I.3, estes modelos não são válidos para as ligas de calcogenetos. Mostraremos no capítulo IV que argumentos puramente eletrônicos podem explicar a mudança de valência nestas ligas. Por outro lado, constata-se que todas as teorias são parciais no enfoque do problema e por isso, de certo modo se complementam: os modelos eletrônicos permitem calcular as propriedades eletrônicas e os modelos de rede as propriedades termodinâmicas. No cálculo teórico que desenvolveremos nos capítulos IV e V seguiremos, parcialmente o modelo RFK com hibridização coerente e obteremos as curvas de densidade de estados eletrônicos para, a partir delas, explicar as transições de valência e as demais propriedades microscópicas dos compostos de valência intermediária.

Esta revisão de modelos teóricos serve para fazer uma avaliação das vantagens das descrições de partícula-única ou iônica dos estados eletrônicos f no estado de valência intermediária. Se considerarmos a hibridização no modelo iônico, ambas as descrições dão resultados similares, no sentido de que um pico

estreito ou uma ressonância na densidade eletrônica de estados aparece próximo ao nível de Fermi, e com isso podem ser explicadas a resistividade elétrica, a susceptibilidade magnética, o aumento do calor específico eletrônico e a valência do estado intermediário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO II

1. ROBINSON, J.M. Phys.Rep., 51:3, 1979.
2. RAMIREZ, R.; FALICOV, L.M.; KIMBALL, J.C. Phys.Rev.B, 2:3383, 1970.
3. RAMIREZ, R.; FALICOV, L.M. Phys.Rev.B, 3:2425, 1971.
4. ROBINSON, J.M. & ERDÖS, P. Phys.Rev.B, 8:4333, 1973; 9:2187, 1974.
5. GSCHNEIDNER, Jr., K.A. & SMOLUCHOSWSKI, R. J.Less-Common Met., 5:374, 1963.
6. HIRST, L.L. J.Phys.Chem.Solids, 35:1285, 1974.
7. Mac PHERSON, M.R.; EVERETT, G.E.; WOHLLEBEN, D.; MAPLE, M.B. Phys.Rev.Lett., 26:20, 1971.
8. PLISCHKE, M. Phys.Rev.Lett., 28:361, 1972.
9. GHOSH, D.K. Solid State Commun., 18:1377, 1976.
10. VELICKY, B.; KIRKPATRICK, S.; EHRENREICH, H. Phys.Rev., 175:747, 1968.
11. GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. & FALICOV, L.M. J.Phys.C, 5:906, 1972.
12. RÖSSLER, J. & RAMIREZ, R. J.Phys.C, 9:3747, 1976.
13. SCHWEITZER, J.W. Phys.Rev.B, 17:758, 1978.
14. BUCHER, E. & MAINES, R.G. Solid State Commun., 11:1441, 1972.
15. ALASCIO, B. & LOPES, A. Solid State Commun., 11:321, 1974.
16. WIO, H.S.; ALASCIO, B.; LOPEZ, A. Solid State Commun., 15:1933, 1974.
17. ANDERSON, P.W. Phys.Rev., 124:41, 1961.

18. ALASCIO, B.; LOPEZ, A.; OLMEDO, C.F.E. J.Phys.F, 3:1324, 1973.
19. FRIEDEL, J. Nuovo Cimento, 52:287, 1964.
20. COOBLIN, B. & BLANDIN, A. Adv.Phys., 17:281, 1968.
21. PHILLIPS, N.E.; HO, J.C.; SMITH, T.F. Phys.Lett., 27A:49, 1968.
22. AVIGNON, M. & GHATAK, S.K. Solid State Commun., 16:1243, 1975.
23. BARAVANOV, A.F.; KIKOIN, K.A.; MAKSIMOV, L.A. Solid State Commun., 20:21, 1976.
24. COEY, J.M.O.; GHATAK, S.K.; AVIGNON, M.; HOLTZBERG, F. Phys. Rev.B, 14:3744, 1976.
25. COOBLIN, B.; BHATTACHARJEE, A.K.; CORNUT, B.; GONZALEZ-JIMINEZ, F.; IGLESIAS-SICARDI, J.R.; JULIEN, R. J.Magn. & Magn.Mater., 3:67, 1976.
26. KHOMSKII, D.I. & KOCHARJAN, A.N. Solid State Commun., 18:985, 1976.
27. KANDA, K.; MACHIDA, K.; MATSUBARA, T. Solid State Commun., 19:651, 1976.
28. IGLESIAS-SICARDI, J.R.; BHATTACHARJEE, A.K.; JULIEN, R.; COOBLIN, B. Solid State Commun., 16:499, 1975.
29. HIRST, L.L. J.Magn. & Magn.Mater., 3:99, 1976.
30. ROBINSON, J.M. In: GRAHAM Jr., C.D. Magnetism and magnetic materials - 1974. New York, American Institute of Physics, 1975. (AIP conference proceedings, 24) p.246.
31. _____. In: BECKER, J.J. ed. Magnetism and magnetic materials - 1975. New York, American Institute of Physics, 1976. (AIP conference proceedings, 29) p.319.

32. ROBINSON, J.M. In: PARKS, R.D. ed. Valence instabilities and related narrow band phenomena. New York, Plenum, 1977. p.423.
33. VARMA, C.M. & YAFET, J. Phys.Rev.B, 13:2950, 1976.
34. SALES, B.C. & WOHLLEBEN, D.K. Phys.Rev.Lett., 35:1240, 1975.
35. BRINGER, A. J.Magn. & Magn.Mater., 3:84, 1976.
36. VARMA, C.M. Rev.Mod.Phys., 48:219, 1976.
37. CHATTERJEE, A.; SINGH, A.K.; JAYARAMAN, A. Phys.Rev.B, 6: 2285, 1972.
38. PENNEY, T.; MELCHER, R.L.; HOLTZBERG, F.; GÜNTHERODT, G. In: BECKER, J.J. ed. Magnetism and magnetic materials - 1975. New York, American Institute of Physics, 1976. (AIP conference proceedings, 29) p.329.
39. JEFFERSON, J.H. J.Phys.C. 9:269, 1976.
40. JAYARAMAN, A.; DERNIER, P.; LONGINOTTI, L.D. Phys.Rev.B. 11: 2783, 1975.
41. VARMA, C.M. & HEINE, V. Phys.Rev.B, 11:4763, 1975.
42. ANDERSON, P.W. & CHUI, S.T. Phys.Rev.B, 9:3229, 1974.
43. KING, E.; LEE, J.A.; HARRIS, I.R.; SMITH, T.F. Phys.Rev.B, 1:1380, 1970.
44. ENTEL, P.; LEDER, H.J.; GREWE, N. Z.Physik B, 30:277, 1978.
45. GREWE, N.; ENTEL, P.; LEDER, H.J. Z.Physik B, 30:393, 1978.
46. ENTEL, P. & LEDER; H.J. Z.Physik B, 32:93, 1978.
47. GREWE, N. & ENTEL, P. Z.Physik B, 33:331, 1979.
48. COX, B.N. & LLOYD, P. J.Phys.F, 6:797, 1976.
49. KAPLAN, T.A. & MAHANTI, S.D. Phys.Lett., 51A:265, 1975.
50. MAHANTI, S.D.; KAPLAN, T.A.; BARMA, M. Phys.Lett., 58A:43, 1976.

51. KAPLAN, T.A.; MAHANTI, S.D.; BARMA, M. In: PARKS, R.D. ed. Valence instabilities and related narrow band phenomena. New York, Plenum, 1977. p.153.
52. MAHANTI, S.D.; KAPLAN, T.A.; BARMA, M. J.Appl.Phys., 49: 2084, 1978.
53. GÜNTHERODT, G.; KELLER, R.; GRÜNBERG, P.; FREY, A.; KRESS, W.; MERLIN, R.; HOLZAPFEL, W.B.; HOLTZBERG, F. In: PARKS, R.D. ed. Valence instabilities and related narrow band phenomena. New York, Plenum, 1977. p.321.
54. BATLOGG, B.; SCHELEGEL, A.; WACHTER, P. Physica, 86-88B-C: 229, 1977.
55. KALDIS, E. & WACHTER, P. Solid State Commun., 11:907, 1972.
56. STEARNS, M.B. Phys.Rev.B, 8:4383, 1973.
57. GHATAK, S.K. Phys.Lett., 62A:168, 1977.
58. JULLIEN, R.; PFEUTY, P.; FIELDS, J.N.; DONIACH, S. J.Phys. Colloq.(France), 40:C5-293, 1979.
59. JULLIEN, R.; PFEUTY, P.; BHATTACHARJEE, A.K.; COOBLIN, B. J.Phys. Colloq.(France), 41:C5-331, 1980.
60. HIRST, L.L. In: GRAHAM Jr., C.D. ed. Magnetism and magnetic materials - 1974. New York, American Institute of Physics, 1975. (AIP conference proceedings, 24) p.11.
61. SCHRIEFFER, J.A. & WOLFF, P.A. Phys.Rev., 149:491, 1966.
62. ARKO, A.J.; BRODSKY, M.B.; NELLIS, W.J. Phys.Rev.B, 5:4564, 1972.
63. GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. & FALICOV, L.M. Phys.Rev.B., 13: 3948, 1976.
64. HUBBARD, J. Proc.Phys.Soc. A 277:237, 1964; 285:542, 1965.
65. STEVENS, K.W.H. J.Phys.C, 9:1417, 1976.

66. STEVENS, K.W.H. J.Phys.C, 9:985, 1978.
67. MOTT, N.F. Phil.Mag., 30:403, 1974.
68. FOGLIO, M.E. & FALICOV, L.M. Phys.Rev.B, 20:4554, 1979.
69. FOGLIO, M.E. J.Phys.C, 11:4171, 1978.
70. FOGLIO, M.E.; BALSEIRO, C.A.; FALICOV, L.M. Phys.Rev.B, 20:
4560, 1979.
71. SHERRINGTON, D. & Von MOLNAR, S. Solid State Commun., 16:
1347, 1975.
72. HEWSON, A.C. & NEWNS, D.M. J.Phys.C, 12:1665, 1979.
73. AVIGNON, M.; BROUERS, F.; BENNEMANN, K.H. J.Phys.Colloq.
(France), 40:C5-377, 1979.
74. BROUERS, F.; BENNEMANN, K.H.; MENEZES, O.L.T.de; TROPER, A.;
GOMES, A.A. J.Phys.Colloq. (France), 40:C5-352, 1979.
75. MENEZES, O.L.T.de & TROPER, A. Phys.Rev.B, 22:2127, 1980.

III - A APROXIMAÇÃO DO POTENCIAL COERENTE (CPA)

III.1 - Introdução

Um dos nossos objetivos é o estudo teórico das ligas do tipo $Sm_{1-x}M_xS$, cujos aspectos experimentais foram descritos no capítulo I. Estas ligas substitucionais desordenadas fazem parte de uma enorme lista de materiais que possuem uma estrutura regular mas que não são periódicas. Outros exemplos de sistemas desordenados são os semicondutores dopados, os amorfos, os cristais líquidos e todas as substâncias biológicas. O tratamento teórico dos sistemas desordenados exige técnicas diferentes das usadas nos cristais perfeitos. Uma revisão de tais técnicas pode ser encontrada na ref. (1). Nos sistemas periódicos o problema se reduz, devido ao teorema de Bloch, a resolver a equação de Schrödinger em uma cela unitária enquanto que, nos sistemas sem periodicidade o teorema de Bloch não é mais válido e a equação de Schrödinger deveria, ser tratada para um potencial de alcance infinito, o que é impossível de resolver, exceto para certos casos especiais. Um método alternativo consiste em tratar os sistemas desordenados por uma estatística conveniente que possibilite a obtenção das propriedades macroscópicas destes materiais.

Com o desenvolvimento das técnicas da teoria de espalhamento múltiplo e em especial, com o uso das funções de Green, foi possível relacionar as grandezas físicas macroscópicas às funções de Green médias, evitando com isso a descrição em termos da equação de Schrödinger.

A aplicação destas técnicas ao cálculo das propriedades eletrônicas de ligas começou com os trabalhos de Edwards⁽²⁾, Beeby⁽³⁾ e Soven⁽⁴⁾. Por um longo período se procurou uma aproximação razoável para a função de Green média, e no fim da década de 60, as conclusões de vários autores convergiram para a aproximação do potencial coerente (CPA)⁽⁴⁻⁸⁾. Esta aproximação aplica, para os elétrons numa liga metálica, uma idéia desenvolvida anteriormente por Foldy⁽⁹⁾ e Lax⁽¹⁰⁾ para descrever a propagação de ondas eletromagnéticas em meios aleatórios. Foldy⁽⁹⁾ mostrou como o índice de refração efetivo de um meio poderia estar relacionado com as médias das amplitudes de espalhamento em um meio heterogêneo; esta foi a primeira teoria não autoconsistente de espalhamento no limite de baixa concentração. Lax⁽¹⁰⁾ estendeu este tratamento introduzindo um meio efetivo cujos parâmetros foram determinados por médias similares a de Foldy, mas agora com uma equação implícita para determinar autoconsistentemente o meio. Em suma, esta foi a filosofia que, transportada para o contexto das ligas e cristais desordenados, deu origem à conhecida "aproximação do potencial coerente". Como se vê a CPA não é uma idéia nova, pois sendo uma teoria de campo médio, ela é análoga à teoria de Weiss do magnetismo. Assim, dentro de certos limites, esta teoria mantém alguns aspectos do problema do potencial periódico, embora, contrastando com o cristal perfeito, os estados eletrônicos possuem energias complexas. E esta distinção é essencial. Uma interpretação física específica de CPA será apresentada na seção seguinte.

A aproximação do potencial coerente e suas extensões^(11,12) foram aplicadas intensivamente no estudo de ligas

desordenadas. Uma de suas principais vantagens reside no fato de explicar detalhes dos estados eletrônicos em todo o intervalo de concentrações. Como exemplo, podemos citar os estudos teóricos das ligas de CuNi^(13,14), AgPd⁽¹⁵⁾ e AgAu^(16,17), cujos resultados permitiram explicar muitas propriedades físicas observadas nestes sistemas (outras aplicações podem ser encontradas nas refs. (18) e (19)).

A apresentação da técnica CPA que será desenvolvida neste capítulo, segue basicamente as referências (7), (19) e (20).

III.2 - CPA: Uma Visão Física

Como já foi dito, o conceito de potencial coerente foi introduzido originalmente dentro da teoria de espalhamento múltiplo para sistemas desordenados. Tal procedimento é indicado se o potencial da liga puder ser decomposto em uma soma de contribuições individuais de cada sítio. Neste caso, não estamos considerando o espalhamento por eventuais clusters de átomos, o que caracteriza a aproximação de sítio-único (S.S.A.). A propagação de um elétron num meio desordenado pode então ser vista como uma sucessão de espalhamentos elementares aleatoriamente distribuídos, os quais são mediados sobre todas as possíveis configurações de átomos. Seguindo Soven⁽⁴⁾ e Taylor⁽⁵⁾, supõe-se que um dado centro espalhador esteja imerso em um meio efetivo cuja escolha deverá ser feita autoconsistentemente. Esta escolha determina, por sua vez, um hamiltoniano efetivo chamado hamiltoniano do potencial coerente. A condição física imposta a

esta escolha é, simplesmente de que um único espalhador imerso nesse meio efetivo não deverá em média ocasionar nenhum espalhamento posterior. O hamiltoniano efetivo deve ser visto como uma incôgnita do problema, enquanto que o hamiltoniano do cristal perfeito deve ser conhecido, pois constitui o ponto de partida na teoria de espalhamento múltiplo.

Uma outra maneira de interpretar a CPA agora em termos da matriz T , foi proposta por Shiba⁽²¹⁾, e está esquematizada nas figs. III.1 e III.2.

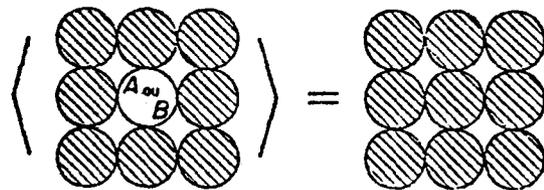
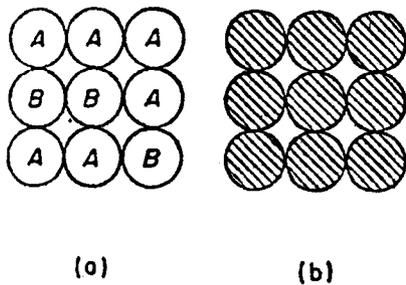


Figura III.1 - (a) Um exemplo de configurações de átomos A e B em uma liga desordenada substitucional. Em CPA o conjunto de sistemas desordenados com todas as possíveis configurações é representado por um sistema periódico (b) com um átomo médio em cada sítio, o qual é determinado autoconsistentemente⁽²¹⁾.

Figura III.2 - Uma representação simbólica para determinar autoconsistentemente a matriz T ou a auto-energia Σ (conforme ref. (21)).

A figura III.1(a) mostra um exemplo de configuração em uma liga substitucional desordenada com dois tipos de átomos A e B. As grandezas físicas que nos interessam, tal como a densi

dade de estados, não são aquelas em uma particular configuração, mas mediadas sobre o ensemble de todas as possíveis configurações. Assim, tenta-se substituir este ensemble de sistemas com várias configurações por um meio efetivo, representado simbolicamente na fig. III.1(b), no qual os átomos efetivos estão localizados periodicamente nos pontos de rede.

O problema mais importante a ser resolvido consiste em encontrar um procedimento que determine a matriz T do átomo médio. De acordo com a CPA, esta quantidade pode ser determinada de um modo autoconsistente tal como é mostrado na figura III.2 e cujo significado é o seguinte. Supõe-se que cada sítio esteja ocupado por um átomo médio, exceto a origem, onde se localiza um átomo A ou B. Então, calcula-se a média sobre a concentração de átomos da onda total espalhada pelo átomo na origem. A igualdade na fig. III.2 significa que a onda espalhada calculada deste modo, deve ser igual à correspondente grandeza no caso em que a origem esteja ocupada pelo mesmo átomo médio que o meio. Esta condição fornece uma equação, da qual a matriz T do átomo médio pode ser obtida.

Yonezawa e Morigaki⁽¹⁸⁾, usando o mesmo esquema de Shiba⁽²¹⁾, descreveram a CPA não em termos de matriz T , mas em termos de um potencial coerente Σ , que caracteriza o meio efetivo. Assim, a fig. III.2 representa a solução autoconsistente que determina o potencial coerente, isto é, o potencial coerente dado no início deve coincidir com o potencial coerente solução do problema.

Das considerações acima resulta bastante claro o sentido físico da CPA, e sua representação matemática é também re-

lativamente simples, conforme veremos a seguir.

III.3 - Formulação do Problema

III.3.1 - Médias Configuracionais

A liga desordenada substitucional que será aqui considerada é descrita cristalograficamente da seguinte maneira: uma rede periódica com N sítios equivalentes está ocupada por dois tipos de átomos, A e B , distribuídos aleatoriamente. As respectivas concentrações por cela unitária são x e $y = 1-x$, ambas variando de 0 a 1. Estas condições definem um conjunto de possíveis arranjos de átomos. Interessa-nos somente as médias das grandezas físicas sobre todas essas possíveis distribuições de átomos. Estas médias são chamadas de médias configuracionais.

Os elétrons são descritos numa aproximação de partícula única. O hamiltoniano de partícula única, correspondente a uma dada configuração da liga $A_x B_y$ é da forma:

$$H = H_0 + U \quad (\text{III.1})$$

onde H_0 é um hamiltoniano periódico e não perturbado e U é o potencial total de partícula única, expresso como a soma de potenciais u_n de cada sítio n . u_n assume os valores u^A ou u^B conforme o sítio n estiver ocupado respectivamente por um átomo A ou B . Assim U e conseqüentemente H são dependentes de configuração.

Embora estejamos interessados em calcular proprieda-

des médias em vez de propriedades associadas a uma dada configuração, é conveniente definir auto-estados eletrônicos $|\alpha\rangle$ dependentes de configuração para os quais

$$H|\alpha\rangle = \epsilon_{\alpha}|\alpha\rangle \quad (\text{III.2})$$

As variáveis eletrônicas e configuracionais serão consideradas independentes, ou, de outro modo, supõe-se que a contribuição eletrônica à energia livre da liga permite, com igual probabilidade, a ocorrência de todas as configurações, sem impor qualquer ordem de curto alcance. Esta aproximação possibilita que as médias termodinâmicas e configuracionais sejam realizadas independentemente.

A fim de calcular estas médias num sistema em equilíbrio e para uma dada configuração da liga, define-se o operador densidade:

$$\mathcal{D}(H) = \{\exp[\beta(H - \mu)] + 1\}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

a qual possui a propriedade

$$\mathcal{D}(H)|\alpha\rangle = f(\epsilon_{\alpha})|\alpha\rangle \quad (\text{III.4})$$

Aqui $\beta = 1/kT$, μ é o potencial químico e

$$f(\epsilon_{\alpha}) = \{\exp[\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)] + 1\}^{-1} \quad (\text{III.5})$$

é a função distribuição de Fermi-Dirac. O potencial químico μ

de ser determinado, como uma função de T e x , pela condição de normalização:

$$\text{Tr}[\mathcal{D}] = N[(1-x)n_B + x n_A] \quad (\text{III.6})$$

onde $n_{A(B)}$ é o número de elétrons por cela unitária da componente $A(B)$ e N é o número de celas unitárias na liga.

As médias termodinâmica e configuracional de um dado operador O de partícula única é então:

$$\langle\langle O \rangle\rangle = \langle \text{Tr}[\mathcal{D}O] \rangle \quad (\text{III.7})$$

onde $\langle \rangle$ indica a média configuracional do valor esperado $\text{Tr}[\mathcal{D}O]$.

Com a finalidade de tornar prático o tratamento das médias configuracionais implícitas na eq. (III.7), limitaremos a discussão a operadores O que dependam somente de $H^{(20)}$.

É conveniente, usando a (III.4), escrever a eq. (III.7) na forma integral:

$$\begin{aligned} \langle\langle O \rangle\rangle &= \langle \text{Tr} \int_{-\infty}^{+\infty} dn f(n) \delta(n-H) O(n) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dn O(n) f(n) \text{Tr}[\langle \delta(n-H) \rangle] \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

A média configuracional aparece agora relacionada ao operador densidade espectral

$$A(n) = \langle \delta(n-H) \rangle \quad (\text{III.9})$$

Este procedimento, embora de aplicabilidade limitada, oferece uma separação conveniente entre a estatística eletrônica e as médias de configuração.

O significado da densidade espectral pode ser entendido se for expresso como um elemento de matriz com respeito a um conjunto de estados $|\vec{k}\rangle$ independentes de configuração, que podem, por exemplo, ser auto-estados de Bloch do hamiltoniano H_0 :

$$H_0 |\vec{k}\rangle = E_{\vec{k}}^0 |\vec{k}\rangle \quad (\text{III.10})$$

(Para valores de U razoavelmente pequenos, os $|\vec{k}\rangle$ são também auto-estados aproximados).

A quantidade

$$A(\vec{k}, E) \equiv \langle \vec{k} | \langle \delta(E - H) \rangle | \vec{k} \rangle = \langle \sum_{\alpha} |\langle \alpha | \vec{k} \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \rangle \quad (\text{III.11})$$

é simplesmente a probabilidade média de que um elétron com energia E na liga esteja no estado $|\vec{k}\rangle$. A equação (III.11) também mostra que $A(\vec{k}, E)$ é definido positivo e hermitiano. Além disso, para cada \vec{k} , $A(\vec{k}, E)$ satisfaz a regra de soma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}, E) dE = \langle \sum_{\alpha} |\langle \alpha | \vec{k} \rangle|^2 \rangle = 1 \quad (\text{III.12})$$

O traço do operador densidade espectral está relacionado pela eq. (III.11), com a densidade média de estados por átomo:

$$\begin{aligned} \rho(E) &\equiv N^{-1} \langle \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \rangle = N^{-1} \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}, E) \\ &= N^{-1} \text{Tr } A(E) \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Assim, dentro da aproximação de partícula única, as propriedades termodinâmicas da liga são determinadas por integrais em energia tendo a forma já conhecida $\int O(n)f(n)\rho(n)dn$.

III.3.2 - Funções de Green de Partícula Única

A densidade espectral $\bar{\epsilon}$ convenientemente calculada em termos da função de Green de partícula única. Para uma energia complexa z , define-se a função de Green dependente de configuração pelo operador resolvente:

$$G(z) = (z - H)^{-1} \quad (\text{III.14})$$

Seu elemento diagonal de matriz na representação \vec{k} , expresso em termos dos auto-estados $|\alpha\rangle$ dependentes de configuração, é

$$G(\vec{k}, z) \equiv \langle \vec{k} | G(z) | \vec{k} \rangle = \sum_{\alpha} \frac{|\langle \vec{k} | \alpha \rangle|^2}{z - \epsilon_{\alpha}} \quad (\text{III.15})$$

Esta expressão mostra que $G(\vec{k}, z)$ é analítica no plano complexo z , exceto nas singularidades ϵ_{α} ao longo do eixo real. Estas singularidades podem ser tanto polos isolados ou cortes de ramificação, dependendo se o espectro for discreto ou contínuo. (Maiores detalhes sobre as propriedades analíticas das funções de Green são encontradas, por exemplo, na ref. (22)).

É útil também, a seguinte decomposição espectral, conhecida como representação de Lehmann para a $G(z)$:

$$G(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{1}{z-\eta} \delta(\eta - H) \quad (\text{III.16})$$

Com a ajuda da identidade

$$\frac{1}{E \pm i\epsilon} \equiv \frac{1}{(E \pm i\epsilon)^{-1}} = P(E^{-1}) \mp i\pi\delta(E) \quad (\text{III.17})$$

obtêm-se

$$\delta(E - H) = (2\pi i)^{-1} [G(E^-) - G(E^+)] \quad (\text{III.18})$$

onde ϵ é um infinitésimo positivo, P indica a parte principal e E é real.

Mas a quantidade que nos interessa é a média de configuração da função de Green, que é obtida das eqs. (III.16) e (III.9):

$$\langle G(z) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{1}{z-\eta} \langle \delta(\eta - H) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{1}{z-\eta} A(\eta) \quad (\text{III.19})$$

Ao contrário da $G(z)$, a média $\langle G(z) \rangle$ possui a simetria da rede e dentro de uma aproximação de partícula única $\langle G(z) \rangle$ possui toda a informação necessária para calcular as propriedades de equilíbrio da liga. Por exemplo, combinando as eqs. (III.13), (III.17) e (III.19), a densidade média de estados por átomo é dada por

$$\rho(E) = -(\pi N)^{-1} \text{Im Tr}[\langle G(E^+) \rangle] \quad (\text{III.20})$$

Em muitos casos, é conveniente usar o operador auto-energia $\bar{\Sigma}(z)$, definido por

$$\langle G(z) \rangle = (z - H_0 - \bar{\Sigma}(z))^{-1} \quad (\text{III.21})$$

$\bar{\Sigma}(z)$ representa a variação na energia resultante da desordem e do amortecimento dos estados eletrônicos. Esta forma para $\langle G(z) \rangle$ tem a vantagem de eliminar o potencial U dependente de configuração.

Reescrevendo a eq. (III.21) na forma

$$\langle G(z) \rangle = [z - H_{\text{ef}}]^{-1} \quad (\text{III.22})$$

onde

$$H_{\text{ef}} = H_0 + \bar{\Sigma}(z) \quad (\text{III.23})$$

o hamiltoniano original dependente de configuração foi substituído por um hamiltoniano efetivo $H_{\text{ef}}(z)$ não hermitiano e dependente de energia, que por ser representativo do cristal médio, possui a simetria completa da rede. Conseqüentemente, os únicos elementos de matriz de $\bar{\Sigma}(z)$ não nulos são da forma $\langle \vec{k} | \bar{\Sigma}(z) | \vec{k} + \vec{K}_n \rangle$, onde \vec{K}_n é um vetor da rede recíproca. Em particular, é interessante calcular esta quantidade no caso em que $\vec{K}_n = 0$, isto é, em situações em que predomine uma única banda ou regiões da zona de Brillouin para as quais \vec{k} está fracamente acoplado a algum dos $\vec{k} + \vec{K}_n$.

Então, da eq. (III.21) temos

$$\Sigma(\vec{k}, z) = \langle \vec{k} | \widehat{\Sigma}(z) | \vec{k} \rangle = z - E_{\vec{k}}^0 - \langle \vec{k} | \langle G \rangle^{-1} | \vec{k} \rangle \quad (\text{III.24})$$

onde $\langle \vec{k} | \langle G(z) \rangle^{-1} | \vec{k} \rangle \approx \langle G(\vec{k}, z) \rangle^{-1}$ e neste caso importantes conclusões físicas podem ser obtidas. Assim, a eq. (III.24) pode ser reescrita como

$$\langle G(\vec{k}, z) \rangle \approx \left[z - E_{\vec{k}}^0 - \Sigma(\vec{k}, z) \right]^{-1} \quad (\text{III.25})$$

onde

$$\Sigma(\vec{k}, E^+) = \text{Re } \Sigma(\vec{k}, E^+) + i \text{Im } \Sigma(\vec{k}, E^+)$$

(No caso de um hamiltoniano H diagonal a aproximação é exata).

Por outro lado, as partes real e imaginária de $\langle G(\vec{k}, z) \rangle$ podem ser deduzidas da representação espectral (III.19) com a ajuda da eq. (III.17).

Escreve-se

$$\langle G(\vec{k}, E^+) \rangle = P \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{A(\vec{k}, \eta)}{E - \eta} - i\pi A(\vec{k}, E) \quad (\text{III.26})$$

$$= \text{Re } \langle G(\vec{k}, E^+) \rangle + i \text{Im } \langle G(\vec{k}, E^+) \rangle \quad (\text{III.27})$$

obtendo-se portanto, a seguinte relação entre a função de Green e a densidade espectral

$$A(\vec{k}, E) = -\pi^{-1} \text{Im } \langle G(\vec{k}, E^+) \rangle \quad (\text{III.28})$$

Calculando a parte imaginária da (III.25) e substituindo na (III.28) obtêm-se

$$A(\vec{k}, E) = \frac{-\pi^{-1} \text{Im}\Sigma(\vec{k}, E^+)}{\left[E^+ - E_{\vec{k}}^0 - \text{Re}\Sigma(\vec{k}, E^+) \right]^2 + \left[\text{Im}\Sigma(\vec{k}, E^+) \right]^2} \quad (\text{III.29})$$

É interessante comparar as eqs. (III.25) e (III.29) com as correspondentes para um cristal perfeito:

$$G_0(\vec{k}, z) = \left[z - E_{\vec{k}}^0 \right]^{-1} \quad (\text{III.30})$$

$$A_0(\vec{k}, E) = \delta(E - E_{\vec{k}}^0) \quad (\text{III.31})$$

Em particular, se o espalhamento for suficientemente fraco, o efeito principal da desordem é simplesmente de alargar a densidade espectral de sua forma de função δ no cristal perfeito para um pico lorentziano na liga. Tais lorentzianas descrevem os estados de quase-partícula na liga. A localização e a largura dos picos determinam respectivamente, as energias e os tempos de vida das quase-partículas. Contudo, a forma lorentziana para $A(\vec{k}, E)$ somente é obtida se, para cada \vec{k} , $\Sigma(\vec{k}, E)$ variar lentamente como uma função de E sobre a largura do pico espectral. As energias das quase-partículas $E_{\vec{k}}$ são descritas por

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^0 + \text{Re}\Sigma(\vec{k}, E_{\vec{k}}) \quad (\text{III.32})$$

e são funções de \vec{k} somente. De maneira análoga, as semi-largu

ras dos picos podem ser definidas como*

$$\frac{1}{2} \Gamma_{\vec{k}} = -\text{Im}\Sigma(\vec{k}, E_{\vec{k}}) \quad (\text{III.33})$$

e se obtêm o resultado esperado

$$A(\vec{k}, E) = \frac{\pi^{-1} (\frac{1}{2} \Gamma_{\vec{k}})}{(E - E_{\vec{k}})^2 + (\frac{1}{2} \Gamma_{\vec{k}})^2} \quad (\text{III.34})$$

Observa-se que a eq. (III.34) segue direto da (III.30), válida para o cristal perfeito se o autovalor real $E_{\vec{k}}^0$ for formalmente substituído pelo autovalor complexo $E_{\vec{k}} - \frac{1}{2} i\Gamma_{\vec{k}}$. Esta caracterização do espectro da liga em termos de bandas de energia complexas, embora nem sempre válida, é contudo importante porque permite levar para o problema da liga muitos dos conceitos desenvolvidos na teoria de banda de cristais ordenados.

III.4 - Teoria de Espalhamento Múltiplo

A interação de um elétron com um sistema quântico de muitas partículas deve ser tratada como um problema de muitos corpos, isto é, a interação do elétron é com o sistema como um todo. Por outro lado, é possível usar a teoria de espalhamento múltiplo^(9,10) e neste caso a interação é descrita em termos de uma sucessão de espalhamentos. A vantagem da teoria de espalha-

* Pode-se ver das eqs. (III.11) e (III.29) que $\Gamma_{\vec{k}} \geq 0$.

mento múltiplo consiste em expressar um problema complexo em termos de propriedades individuais dos espalhadores, o que fez com que seu uso se estendesse a uma variedade muito grande de problemas. É propósito desta seção indicar qualitativamente as su posições que restringem a validade desta teoria.

Uma das suposições iniciais é a de que as propriedades do espalhamento individual não são modificadas pelo fato de cada centro estar vinculado a um sistema de muitas partículas. Esta suposição pode algumas vezes ser afastada se a modificação nas propriedades do centro espalhador for adequadamente con siderada.

Outra hipótese assumida na teoria de espalhamento múl tiplo é a de que os espalhadores se movem suficientemente lentos a fim de que suas posições possam ser consideradas como parâmetros adiabáticos. Com isso, a onda total espalhada pode ser calculada para um conjunto fixo de posições dos espalhadores, e então, se faz a média do resultado sobre a distribuição de posições no tempo, ou no espaço de configuração. Esta su posição é válida se a velocidade do espalhador for pequena quando comparada com a velocidade do elétron.

A teoria de espalhamento múltiplo é uma descrição cinética e não leva em conta adequadamente as considerações de con servação de energia e momentum envolvidas na colisão. Para explicar este aspecto, é necessário fazer uma comparação com a teoria de muitos corpos. Assim, a relação de completicidade na teoria de espalhamento múltiplo é válida se a soma for feita sobre todos os estados finais enquanto que na teoria de muitos corpos esta soma é feita somente sobre aqueles estados que conservam

energia. A razão pela qual a teoria de espalhamento múltiplo continua válida se deve ao fato de que o momentum associado à onda incidente é grande comparado com o momentum do espalhador. Conseqüentemente, os elementos da matriz de transição terão uma fonte ressonância para aqueles estados finais que praticamente obedecem à conservação de energia, conforme foi demonstrado por Lax⁽¹⁰⁾. Com isso a teoria de espalhamento múltiplo se torna aplicável.

III.4.1 - Equações Básicas

A teoria de espalhamento múltiplo é apropriada para todo hamiltoniano de partícula única no qual o termo de desordem pode, como na eq. (III.1), ser decomposto em uma soma de contribuições associadas com cada sítio. Dado um hamiltoniano desta forma, as propriedades macroscópicas de interesse podem ser determinadas pela função de Green média $\langle G(z) \rangle$, ou alternativamente, pelo operador auto-energia $\bar{\Sigma}(z)$, por meio de

$$\langle G(z) \rangle = \langle (z - H)^{-1} \rangle \equiv [z - H_0 - \bar{\Sigma}(z)]^{-1} \quad (\text{III.35})$$

Assim como foi definida, $\langle G(z) \rangle$ representa a função de Green de um único elétron propagando em um meio efetivo com auto-energia $\bar{\Sigma}(z)$. A relação entre $\langle G(z) \rangle$ e $G(z)$ (eq. (III.14)) é dada pela equação:

$$G(z) = \langle G(z) \rangle + \langle G(z) \rangle T \langle G(z) \rangle \quad (\text{III.36})$$

onde

$$T = (u - \hat{\Sigma}) + (u - \hat{\Sigma}) \langle G \rangle T \quad (\text{III.37a})$$

$$= (u - \hat{\Sigma}) [1 - \langle G \rangle (u - \hat{\Sigma})]^{-1} \quad (\text{III.37b})$$

Fazendo a média em ambos os lados da eq. (III.36) obtem-se

$$\langle G(z) \rangle = \langle G(z) \rangle + \langle G(z) \rangle \langle T \rangle \langle G(z) \rangle \quad (\text{III.38})$$

que tem como solução

$$\langle T(\hat{\Sigma}) \rangle = 0 \quad (\text{III.39})$$

Esta equação pode ser usada de dois modos. Tanto $T(\hat{\Sigma})$, correspondendo a uma dada escolha inicial para $\hat{\Sigma}(z)$ pode ser inserido na eq. (III.37a), como de outro modo, a eq. (III.39) pode ser usada para determinar $\hat{\Sigma}(z)$. Estas duas possibilidades definem dois tipos diferentes de aproximações. A primeira, considerada não auto-consistente, em geral é aplicada em limites especiais, como no caso da liga diluta ($x \ll 1$), conforme veremos na seção III.5.3. Por outro lado, a segunda proposta é auto-consistente e leva a um esquema de interpolação válido para amplos intervalos dos parâmetros que caracterizam o sistema. Esta última aproximação, contudo é menos simples de calcular numericamente que a anterior.

III.4.2 - Aproximação de Sítio Único

O objetivo deste parágrafo consiste em calcular dentro de uma certa aproximação o valor médio do operador espalhamento $T(z)$.

Para tanto, vamos decompor a "perturbação" $(u - \widehat{\Sigma})$ na (III.37), em uma soma de contribuições de cada sítio. Como, por hipótese, $u = \sum_n u_n$, resta escrever $\widehat{\Sigma}$ como uma soma de contribuições atômicas que se repetem periodicamente

$$\widehat{\Sigma} = \sum_n \widehat{\Sigma}_n \quad (\text{III.40})$$

Esta expressão não está relacionada com nenhuma hipótese adicional, pois $\widehat{\Sigma}$ é periódico e existem infinitas maneiras diferentes de decompô-lo. A quantidade (III.40), com um dos $\widehat{\Sigma}_n$ substituídos pelo potencial atômico real u_n , descreve o efeito de um átomo real (A ou B) imerso em um meio efetivo, com auto-energia $\widehat{\Sigma}$ (ver fig. III.2). Assim podemos expressar a matriz T , eq. (III.37a), como uma soma de contribuições oriundas dos espalhadores individuais:

$$T = \sum_n (u_n - \widehat{\Sigma}_n) [1 + \langle G \rangle T] \equiv \sum_n Q_n \quad (\text{III.41})$$

Introduzindo, agora, a matriz T associada com o sítio n

$$T_n = (u_n - \widehat{\Sigma}_n) [1 + \langle G \rangle T_n] \quad (\text{III.42a})$$

$$= (u_n - \widehat{\Sigma}_n) [1 - \langle G \rangle (u_n - \widehat{\Sigma}_n)]^{-1} \quad (\text{III.42b})$$

obtemos

$$Q_n = T_n (1 + \langle G \rangle \sum_{m \neq n} Q_m) \quad (\text{III.43})$$

As equações (III.41) e (III.43) podem ser interpretadas dentro da formulação original da teoria de espalhamento múltiplo como: A onda total espalhada é uma soma de contribuições vindas de cada átomo. Cada contribuição atômica é dada pela matriz T atômica aplicada em uma onda efetiva. Esta onda efetiva consiste de uma onda incidente e de contribuições de todos os outros sítios à onda espalhada.

Substituindo agora a (III.43) na (III.41) e iterando se obtém a série padrão:

$$T = \sum_n T_n + \sum_{n \neq m} \sum T_n \langle G \rangle T_m + \sum_{n \neq m \neq \ell} \sum \sum T_n \langle G \rangle T_m \langle G \rangle T_\ell + \dots \quad (\text{III.44})$$

Com esta última expressão, descreve-se o operador espalhamento total como uma soma de infinitos termos nos quais o elétron sofre processos de espalhamento sucessivamente mais complicados. As exclusões nas somas são devidas ao fato de que o operador T_n representa o espalhamento completo pelo sítio n : um elétron so pode ser espalhado novamente pelo sítio n após ter sofrido pelo menos um processo intermediário de espalhamento.

As equações acima são exatas para qualquer configuração da liga desordenada e são válidas para qualquer escolha do hamiltoniano H_0 . Fazendo a média de configuração nas equações (III.41) e (III.43) obtemos

$$\langle T \rangle = \sum_n \langle Q_n \rangle \quad (\text{III.45})$$

$$\langle Q_n \rangle = \langle T_n (1 + \langle G \rangle \sum_{m \neq n} Q_m) \rangle \quad (\text{III.46})$$

A equação (III.46) pode ser reescrita como

$$\langle Q_n \rangle = \langle T_n \rangle (1 + \langle G \rangle \sum_{m \neq n} \langle Q_m \rangle) + \langle T_n \langle G \rangle \sum_{m \neq n} (Q_m - \langle Q_n \rangle) \rangle \quad (\text{III.47})$$

onde

$$\langle T_n \rangle = x T_n^A + y T_n^B \quad (\text{III.48})$$

O primeiro termo na (III.47) representa a onda efetiva média incidente no sítio n , enquanto que o segundo termo descreve os efeitos de flutuações na onda efetiva. A aproximação básica usada por Velicky, Kirkpatrick e Ehrenreich⁽⁷⁾, conhecida como "aproximação de sítio único" (S.S.A.), consiste em desprezar este segundo termo. Isto é

$$\langle Q_n \rangle \cong \langle T_n \rangle (1 + \langle G \rangle \sum_{m \neq n} \langle Q_m \rangle) \quad (\text{III.49})$$

Fazendo a média de configuração da eq. (III.42a) e expressando-a na aproximação de sítio único temos:

$$\langle T_n \rangle = (\langle u_n \rangle - \tilde{\Sigma}_n) (1 + \langle G \rangle \langle T_n \rangle) \quad (\text{III.50})$$

Para uma conveniente escolha de $\tilde{\Sigma}_n$, tanto $\langle T_n \rangle$ como

$\langle G \rangle$ podem ser calculados e da equação acima surge uma possibilidade de resultado final para $\hat{\Sigma}_n$:

$$\hat{\Sigma}_n = \langle u_n \rangle + [1 + \langle G \rangle \langle T_n \rangle]^{-1} \langle T_n \rangle \quad (\text{III.51})$$

Dentro deste tratamento não autoconsistente, o segundo termo desta equação é simplesmente o potencial espalhador efetivo correspondente à média da matriz T no sítio n , $\langle T_n \rangle$. A esta aproximação se dá o nome de aproximação da matriz T média⁽²³⁾ (ATA).

A outra possibilidade consiste em escrever a equação (III.39), em S.S.A.:

$$\langle T_n(\hat{\Sigma}) \rangle = 0 \quad (\text{III.52})$$

para todos n . Este tratamento autoconsistente é chamado de aproximação do potencial coerente (CPA)⁽⁷⁾ e a (III.52) é chamada de equação CPA. Nesta equação, devido a periodicidade das grandezas médias, é suficiente considerar somente um único sítio, digamos o sítio de ordem zero. É importante salientar que na CPA, o meio de referência é a incôgnita do problema enquanto que na ATA, o meio de referência deve ser conhecido, pois é o ponto de partida. Fisicamente, a equação (III.52) que determina $\hat{\Sigma}$ significa que se o meio efetivo tiver sido escolhido autoconsistentemente, então a substituição de parte do meio pertencente a um dado sítio pelo potencial verdadeiro não deve, em média, produzir mais espalhamentos (veja seção III.2). Convém observar que a CPA necessita uma solução iterativa da eq. (III.52). Embora, es

sa aproximação seja mais confiável que a ATA, do ponto de vista matemático é mais complexo. Uma comparação entre a ATA e a CPA é dada na ref. (24).

O significado da aproximação de sítio único pode ser entendido comparando equações de mesma estrutura, como a (III.43) e (III.49). O desacoplamento das médias na última equação corresponde à substituição do fator que descreve a onda efetiva dependente de configuração por um fator equivalente que descreve a liga de uma maneira média. Assim a validade da aproximação

$$\langle T_n \langle G \rangle \sum_{m \neq n} (Q_m - \langle Q_n \rangle) \rangle \rightarrow 0 \quad (\text{III.53})$$

depende do fato de se desprezar as correlações estatísticas entre n e todos os outros sítios m . Estas correlações são de dois tipos, resultantes respectivamente, da ordem de curto alcance e do espalhamento múltiplo. A primeira destas correlações já foi eliminada por hipótese, na seção III.3.1. Já o outro tipo de correlação está sempre presente. Desprezã-la é a hipótese básica de toda teoria de "campo médio" em que um único sítio está imerso em um meio médio. A presente aproximação possui características muito similares às da teoria de campo molecular do magnetismo.

III.5 - A Liga de Banda Única

III.5.1 - Definição do Modelo⁽⁷⁾

Discutiremos aqui um modelo de banda única para as ligas do tipo $A_x B_y$ no qual as energias das componentes A e B são descritas na aproximação "tight-binding".

Considera-se uma rede periódica contendo N sítios equi

valentes ocupados por átomos de dois tipos, A e B, de uma maneira aleatória. A cada sítio n associa-se um único orbital atômico $|n\rangle$. Supõe-se ainda que a estrutura de banda dos cristais puros A e B consiste de bandas únicas de largura W centradas nos níveis locais de energia ε_A e ε_B , respectivamente. Assim, usa-se o termo "modelo de banda única" embora em certos casos duas sub-bandas possam ocorrer na liga.

Para cada configuração da liga, o hamiltoniano de partícula única é dado por

$$\begin{aligned} H &= \sum_{n \neq m} |n\rangle h_{nm} \langle m| + \sum_n |n\rangle \varepsilon_n \langle n| \\ &= H_0 + U \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

onde a segunda linha define a decomposição de H em uma parte diagonal U e uma não-diagonal H_0 com relação à representação de Wannier. Nos elementos diagonais ε_n , os termos de campo cristalino são supostamente independentes da composição e da configuração da liga. Assim, estes elementos podem ser vistos como níveis atômicos sem periodicidade que, assumem um dos dois possíveis valores ε_A ou ε_B , dependendo se um átomo A ou B ocupa o sítio n . Por outro lado, as integrais de "hopping" h_{nm} são consideradas independentes da composição da liga (isto é, o valor de h_{nm} não depende da ocupação dos sítios n e m). Isto equivale à suposição de que as densidades de estados dos metais puros A e B são idênticas, exceto pelo fato de estarem deslocadas na escala de energia. Assim, se A e B tiverem igual semilargura de banda W e se $\varepsilon_A - \varepsilon_B \lesssim W$ então os resultados da aplicação de CPA a este modelo são bastante bons. O operador H_0 pode ser interpretado como o hamiltoniano do cristal perfeito para o qual

$$\epsilon_A = \epsilon_B = 0.$$

Resumindo, os elementos de U são diagonais porém desordenados enquanto os de H_0 são não diagonais porém periódicos.

O operador H_0 é diagonal na representação de Bloch:

$$\langle \vec{k} | H_0 | \vec{k}' \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_n h_{0n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \equiv \delta_{\vec{k}\vec{k}'} Ws(\vec{k}) \quad (\text{III.55})$$

onde

$$|\vec{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} |n\rangle \quad (\text{III.56})$$

relaciona os estados de Bloch com os de Wannier. A quantidade adimensional $s(\vec{k})$ descreve a dependência da energia com \vec{k} . Em casos simples, como nas redes cúbicas, $-1 \leq s(\vec{k}) \leq 1$. Para um certo H_0 , o conjunto de possíveis hamiltonianos da liga caracteriza-se por dois parâmetros adimensionais: a concentração x e a separação entre os níveis atômicos, $(\epsilon_A - \epsilon_B)/W$.

Introduziremos a seguir, algumas relações formais numa notação conveniente. Como $H_{ef}(z)$, eq. (III.23), possui a simetria do cristal, então tanto H_{ef} como $\langle G(z) \rangle = (z - H_{ef})^{-1}$ são diagonais na representação \vec{k} . Fazendo uso da definição (III.23), escrevemos

$$\langle \vec{k} | H_{ef} | \vec{k}' \rangle = [s(\vec{k}) + \Sigma(\vec{k}, z)] \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (\text{III.57})$$

A equação (III.57) define a grandeza $\Sigma(\vec{k}, z)$ que contém toda a informação a respeito das correções do espalhamento ao hamiltoniano efetivo. Com a notação deste parágrafo, a equa-

ção (III.25) fica

$$\langle G(\vec{k}, z) \rangle = \langle \vec{k} | \langle G(z) \rangle | \vec{k} \rangle = [z - s(\vec{k}) - \Sigma(\vec{k}, z)]^{-1} \quad (\text{III.58})$$

a qual se relaciona com a densidade espectral pela eq. (III.28). É conveniente expressar a densidade média de estados por átomo, dada pela eq. (III.20), na representação de Wannier por

$$\begin{aligned} \rho(E) &= -\pi^{-1} \text{Im} \langle n | \langle G(E + i\varepsilon) \rangle | n \rangle = \\ &= -\pi^{-1} \text{Im} \langle 0 | \langle G(E + i\varepsilon) \rangle | 0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.59})$$

Esta última igualdade vem do fato de que os elementos de matriz de $\langle G(E) \rangle$ são independentes do sítio.

E finalmente, introduzimos a função

$$F(z) \equiv N^{-1} \text{Tr} \langle G(z) \rangle = \langle 0 | \langle G(z) \rangle | 0 \rangle \quad (\text{III.60a})$$

$$= N^{-1} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{z - s(\vec{k}) - \Sigma(\vec{k}, z)} = \frac{1}{N} \int \sum_{\vec{k}} \frac{\delta(E - E_{\vec{k}})}{z - E} dE \quad (\text{III.60b})$$

onde a primeira linha é expressa na representação de Wannier e a segunda na de Bloch, com $E_{\vec{k}} = s(\vec{k}) + \Sigma(\vec{k})$. Por outro lado, tendo em vista a eq. (III.59), pode-se escrever

$$\rho(E) = -\pi^{-1} \text{Im} F(E + i\varepsilon) \quad (\text{III.61})$$

e ainda

$$F(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{z-E} \rho(E) \quad (\text{III.62})$$

Esta última equação é obtida combinando as eqs. (III.13), (III.19) e a definição de $F(z)$, eq. (III.60).

III.5.2 - O Modelo de Banda Única e a Aproximação de Sítio Único

Neste parágrafo aplicaremos a teoria de espalhamento múltiplo ao hamiltoniano descrito na seção III.5.1. Partiremos da eq. (III.42b) que na representação de Wannier pode ser escrita como

$$T_n = |n\rangle (\epsilon_n - \Sigma(z)) [1 - F(z)(\epsilon_n - \Sigma(z))]^{-1} \langle n| \quad (\text{III.63})$$

onde se usou a definição (III.60) e $\hat{\Sigma}_n = |n\rangle \Sigma(z) \langle n|$. Este resultado mostra a não dependência de $\Sigma(\vec{k}, z)$ com \vec{k} , o que é uma consequência direta da S.S.A. Do ponto de vista físico, as contribuições dependentes de momentum estão associadas com espalhamento por potenciais de alcance espacial finito. No presente modelo, onde os níveis atômicos ϵ_A e ϵ_B representam centros espalhadores com alcance zero, tais contribuições seriam devidas unicamente a possíveis efeitos de cluster, os quais não são considerados pela S.S.A.

A média configuracional da (III.63) é

$$\begin{aligned}
\langle T_n \rangle &= |n\rangle \left[\frac{x[\epsilon_A - \Sigma]}{1 - F(\epsilon_A - \Sigma)} + \frac{y[\epsilon_B - \Sigma]}{1 - F(\epsilon_B - \Sigma)} \right] \langle n| \\
&\equiv |n\rangle \{x\tau_A + y\tau_B\} \langle n| \equiv |n\rangle \tau \langle n|
\end{aligned} \tag{III.64}$$

Com as definições acima, a eq. (III.51) fica

$$\Sigma(z) = x\epsilon_A + y\epsilon_B + \tau(z) [1 + \tau(z)F(z)]^{-1} \tag{III.65}$$

A função $F(z)$ definida pela (III.60) pode ser também expressa de uma maneira simples em função de

$$\begin{aligned}
F^0(z) &= N^{-1} \text{Tr} \langle (z - H_0)^{-1} \rangle = N^{-1} \sum_{\vec{k}} (z - s(\vec{k}))^{-1} = \\
&= N^{-1} \int \sum_{\vec{k}} \frac{\delta(E - s(\vec{k}))}{z - E} dE
\end{aligned} \tag{III.66}$$

por

$$F(z) = F^0(z - \Sigma(z)) \tag{III.67}$$

A equação (III.67) leva a uma segunda maneira de expressar a densidade de estados, eq. (III.61):

$$\rho(E) = -\pi^{-1} \text{Im} F^0(z - \Sigma(z)) \tag{III.68}$$

Por outro lado, a aproximação de sítio único fornece meios de se estudar a contribuição dos sítios A e B à densidade total de

estados. No presente modelo é possível definir de maneira precisa as componentes da densidade média de estados:

$$\rho_{A,B}(E) = -\pi^{-1} \text{Im} \langle 0 | \langle (z - H_{A,B})^{-1} \rangle | 0 \rangle \quad (\text{III.69})$$

onde $H_{A,B}$ é o hamiltoniano correspondente a uma dada configuração da liga com átomos A, B, respectivamente localizados no sítio $n = 0$. Como o conjunto completo de hamiltonianos consiste de dois sub-conjuntos compostos por H_A e H_B , com pesos x e y ,

$$\rho(E) = x\rho_A(E) + y\rho_B(E) \quad (\text{III.70})$$

o que pode ser visto comparando a (III.61) com a (III.69).

Pode-se dar uma interpretação física a essa expressão. Assim, integrando-a sobre uma porção ocupada de banda, resulta que a densidade total de carga por átomo é a soma das densidades dos constituintes A e B, devidamente ponderados.

A aproximação da onda efetiva permite o cálculo explícito de $\rho_{A,B}$, porque neste caso, a média de ensemble resulta na substituição de ϵ_n por $\Sigma(z)$ em todos os sítios exceto no sítio de ordem zero onde $\epsilon_0 = \epsilon_{A,B}$. E isto é consistente com o caráter de sítio único da aproximação, isto é, A, B devem ser imaginados como que imersos em um cristal efetivo com um hamiltoniano H_{ef} . Assim

$$\langle 0 | \langle (z - H_{A,B})^{-1} \rangle | 0 \rangle = \langle 0 | \{ z - H_{ef} - | 0 \rangle [\epsilon_{A,B} - \Sigma(z)] \langle 0 | \}^{-1} | 0 \rangle \quad (\text{III.71})$$

e portanto

$$\rho_{A,B}(E) = -\pi^{-1} \operatorname{Im}\{F(z) [1 - (\epsilon_{A,B} - \Sigma(z))F(z)]^{-1}\} \quad (\text{III.72})$$

E como resultado, a eq. (III.70) torna-se a seguinte condição para $\Sigma(z)$.

$$x[1 - (\epsilon_A - \Sigma(z))F(z)]^{-1} + y[1 - (\epsilon_B - \Sigma(z))F(z)]^{-1} = 1 \quad (\text{III.73})$$

onde $F(z)$ por sua vez depende de $\Sigma(z)$, devido a eq. (III.69).

III.5.3 - Casos Limites

Mostraremos aqui como os casos limites mais conhecidos na descrição de ligas substitucionais podem ser obtidos dos resultados em S.S.A. Deve-se contudo fazer exceção aos efeitos relacionados a "clusters". Mostraremos também que a CPA é simplesmente a S.S.A. tratada autoconsistentemente.

Comparando os vários aspectos, vê-se que a CPA é atualmente a aproximação mais satisfatória para descrever ligas.

a) A Liga Diluta, $x \ll 1$

Neste caso apenas os termos lineares em x serão mantidos na expressão (III.65). Obtém-se

$$\Sigma(z) = \epsilon_B + x\tau_A(z) \quad (\text{III.74a})$$

$$= \bar{\epsilon} + x\delta_w^2 F^0(z - \epsilon_B) [1 - \delta_w F^0(z - \epsilon_B)]^{-1} \quad (\text{III.74b})$$

onde $\bar{\epsilon} = x\epsilon_A + y\epsilon_B$ e $\delta = (\epsilon_A - \epsilon_B)/W$. A equação (III.74a) descreve o efeito na auto-energia $\Sigma(z)$ de xN impurezas A independentes na matriz B⁽²⁵⁾.

b) Limite de Espalhamento Fraco, $\delta \ll 1$

Neste limite a separação entre os níveis atômicos $\bar{\epsilon}$ é pequena comparada com a largura de banda do cristal perfeito. O segundo termo na (III.54) pode ser considerado como uma pequena correção ao hamiltoniano do cristal perfeito e desta maneira se justifica a aplicação da teoria de perturbação em potências de δ .

Até a ordem δ^2 , a (III.65) permite escrever

$$\Sigma(z) = \bar{\epsilon} + xy\delta^2 W^2 F^0(z - \bar{\epsilon}) \quad (\text{III.75})$$

Este $\bar{\epsilon}$ é um resultado familiar da teoria de espalhamento fraco de Edwards⁽²⁾. Observa-se que o primeiro termo da eq. (III.75) reproduz a aproximação do cristal virtual⁽²⁶⁾, isto é, para a ordem mais baixa em δ , $H_{ef} = \langle H \rangle$.

c) Limite Atômico, $\delta \gg 1$

O caso $\delta = (\epsilon_A - \epsilon_B)/W \rightarrow \infty$ pode ser obtido de duas maneiras fisicamente diferentes. Na primeira, chamada de limite de bandas separadas, W é fixo e $(\epsilon_A - \epsilon_B)$ cresce indefinidamente. Já na segunda situação a semilargura $W \rightarrow 0$ e a separação entre os níveis permanece constante. Este último, é dito limite atômico⁽²⁷⁾ e a eq. (III.65) fica

$$\Sigma(z) = \bar{\epsilon} + xy\delta^2 W^2 (z + \bar{\epsilon})^{-1} \quad (\text{III.76})$$

Este resultado é exato no limite $\delta \rightarrow \infty$, quando então $H_0 \rightarrow 0$ e $G(z) = (z - u)^{-1}$. É válido também no limite de bandas separadas se se desprezar termos da ordem de W os quais são unitários neste limite e não se anulam quando $\delta \rightarrow \infty$.

III.5.4 - Aproximação do Potencial Coerente: Solução Auto-Consistente

Até aqui se usou o primeiro dos dois possíveis tratamentos discutidos após a eq. (III.51), para determinar H_{ef} . Agora passaremos a segunda possibilidade, que consiste na condição autoconsistente dada pela eq. (III.52). No presente modelo, T_n é dado pela eq. (III.64) e portanto a eq. C.P.A., $\tau(\Sigma) = 0$, fica

$$x \frac{\epsilon_A - \Sigma}{1 - (\epsilon_A - \Sigma)F} + y \frac{\epsilon_B - \Sigma}{1 - (\epsilon_B - \Sigma)F} = 0 \quad (\text{III.77a})$$

A equação acima pode ser colocada na forma:

$$\Sigma(z) = \bar{\epsilon} + xy\delta^2 W^2 \frac{F^0(z - \Sigma(z))}{1 + [\Sigma(z) + \bar{\epsilon}] F^0(z - \Sigma(z))} \quad (\text{III.77b})$$

que é idêntica à obtida por Onodera e Toyozawa⁽⁶⁾, ou ainda na forma como foi obtida por Soven⁽⁴⁾

$$\Sigma(z) = \bar{\epsilon} - [\epsilon_A - \Sigma(z)] F(z) [\epsilon_B - \Sigma(z)] \quad (\text{III.77c})$$

Assim, dado um valor de z , as eqs. (III.77) devem ser iteradas até que convirjam a um valor final $\Sigma(z)$. Para valores de $\delta > 1$, os esquemas de iteração baseados na segunda das eqs. (III.77) se mostram mais eficientes.

Passaremos agora a comparar a CPA com outras aproximações de sítio único. Com isso, tentamos mostrar que a CPA apresenta claras vantagens em relação às outras. Assim, como exemplo, a condição física de conservação de carga (III.70), que em S.S.A. assume a forma (III.73), é idêntica a (III.77c). A CPA é entre todas as S.S.A. a única que obedece a condição de conservação de carga.

É interessante também comparar os comportamentos limites a), b) e c) da seção III.5.3 com os correspondentes obtidos a partir da aproximação do potencial coerente. Assim, para a liga diluída, $x \ll 1$, a eq. (III.77b) em ordem mais baixa em x , fica

$$\Sigma(z) = \bar{\epsilon} + x\delta^2 W^2 F^0(z - \Sigma) [1 - \delta W F^0(z - \Sigma)]^{-1} \quad (\text{III.78})$$

De maneira análoga, no cristal virtual, $\delta \ll 1$ e

$$\Sigma(z) = \bar{\epsilon} + xy\delta^2 W^2 F^0(z - \Sigma) \quad (\text{III.79})$$

em segunda ordem em δ . Finalmente, no limite atômico, $W \rightarrow 0$ e $F^0(z) \sim z^{-1}$, que substituídos na (III.77b) fornece um resultado idêntico a (III.76). Pode-se observar que as eqs. (III.78) e (III.79) são versões autoconsistentes das eqs. (III.74b) e (III.75), pois ϵ_B e $\bar{\epsilon}$, respectivamente foram substituídos por Σ

nos argumentos de F^0 . Uma solução iterativa das (III.78) e (III.79) dá a (III.74b) e (III.75) em ordem mais baixa. Portanto, a aproximação do potencial coerente representa um esquema de interpolação que em casos limites se reduz a soluções exatas. Convém salientar, contudo, que não existe uma solução exata no limite de bandas separadas, pois o esquema de interpolação é menos apropriado no regime para o qual $\delta \gg 1$ e W finito. Retornaremos a este ponto posteriormente.

Apresentamos a seguir, uma comparação numérica, feita por Velicky et al⁽⁷⁾, entre três aproximações, a do cristal virtual, a do potencial coerente e a do limite descrito pela equação (III.76), que coincide com o resultado obtido pela aproximação da matriz T média (ATA). Para esta discussão, os detalhes do modelo não são importantes, uma vez que o objetivo é caracterizar os aspectos mais gerais das três aproximações.

Os resultados para a densidade de estados nos três casos, são apresentados nas figs. (III.3) (a), (b) e (c), respectivamente. A CPA, para valores crescentes de δ , mostra uma banda que evolui de um regime do tipo cristal virtual, até um ponto onde a banda única se distorce no contorno superior e após se separa. Já o comportamento tipo cristal virtual é caracterizado por uma banda sempre simétrica, que nunca se separa e que somente se alarga conforme δ aumenta.

A comparação com a ATA é mais interessante. A figura (III.3(c)) mostra bandas sempre separadas. A razão pode ser deduzida da eq. (III.76), na qual $\Sigma(z)$ possui um polo em $z = -\bar{\epsilon}$ mesmo para valores muito pequenos de δ . Tal polo implica que ρ se anula em sua vizinhança. Por outro lado, no caso da CPA pode-

-se mostrar⁽⁷⁾ que um polo em $\Sigma(z)$ somente aparece se δ for su ficientemente grande.

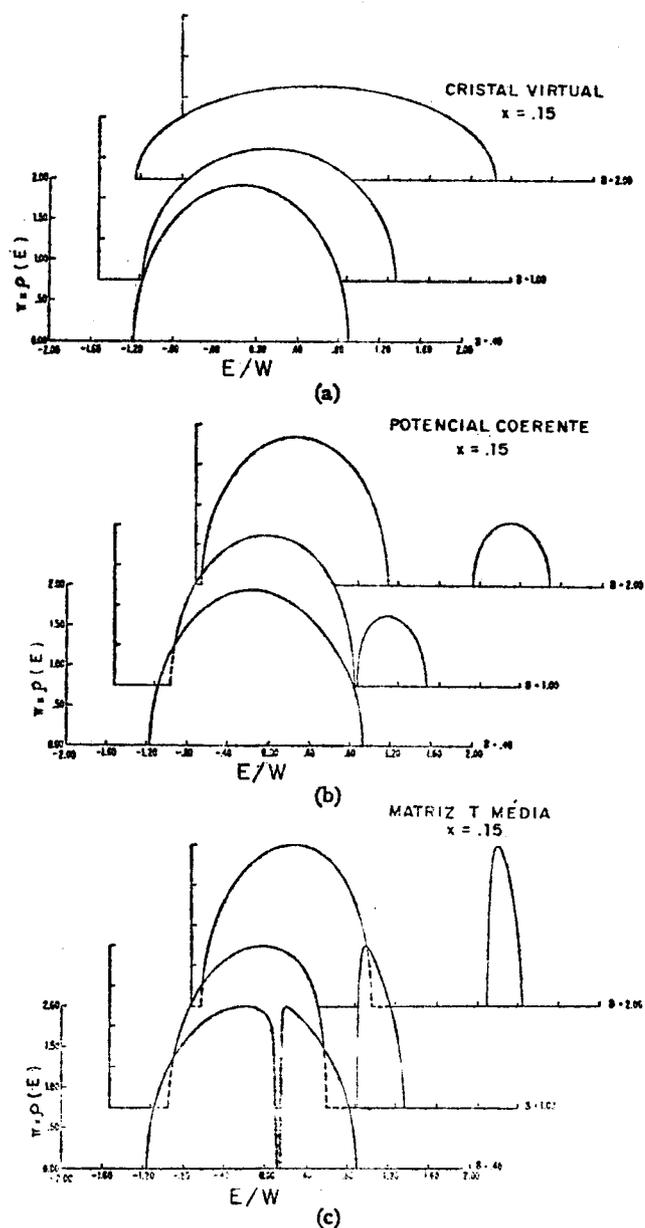


Figura III.3 - Comparação da densidade de estados conforme foi calculada em (a) aproximação autoconsistente do cristal virtual, (b) aproximação do potencial coerente e (c) aproximação da matriz T média. Em cada caso, $x = 0.15$ e os valores de δ são 0.4, 1.0 e 2.0 (ref. (7)).

Para valores intermediários de δ , as duas aproximações dão resultados similares. Contudo, uma comparação mais detalhada mostra que as proporções das duas sub-bandas são corretas na aproximação CPA.

Assim, a despeito da CPA desprezar os clusters moleculares e não ser correta no limite de bandas separadas, os argumentos acima são suficientes para mostrar que, como um esquema de interpolação, ela é bem melhor do que qualquer outra aproximação.

É dentro da aproximação CPA que calcularemos no capítulo seguinte as propriedades das ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO III

1. ELLIOTT, R.J.; KRUMHANSL, J.A.; LEATH, P.L. Rev.Mod.Phys., 46:465, 1974.
2. EDWARDS, S.F. Phys.Mag., 6:617, 1961.
3. BEEBY, J.L. & EDWARDS, S.F. Proc.Roy.Soc.A, 274:395, 1962.
4. SOVEN, P. Phys.Rev., 156:809, 1967; 178:1136, 1969.
5. TAYLOR, D.W. Phys.Rev., 156:1017, 1967.
6. ONODERA, Y. & TOYOZAWA, Y. J.Phys.Soc.Japan, 24:341, 1968.
7. VELICKY, B.; KIRKPATRICK, S.; EHRENREICH, H. Phys.Rev., 175:
747, 1968.
8. YONOZAWA, F. Prog.Theor.Phys., 40:734, 1968.
9. FOLDY, L.L. Phys.Rev., 67:107, 1945.
10. LAX, M. Rev.Mod.Phys., 23:287, 1951; Phys.Rev., 85:621, 1952.
11. SCHWARTZ, L. & SIGGIA, E. Phys.Rev.B, 5:383, 1972; 6:2923,
1972.
12. FOO, E.N.; BOSE, S.M.; AUSLOOS, M. Phys.Rev.B, 7:3454, 1973.
13. KIRKPATRICK, S.; VELICHY, B.; EHRENREICH, H. Phys.Rev.B, 1:
3250, 1970.
14. STOCKS, G.M.; WILLIAMS, R.W.; FAULKNER, J.S. Phys.Rev.B, 4:
4390, 1971.
15. STOCKS, G.M.; WILLIAMS, R.W.; FAULKNER, J.S. J.Phys.F, 3:
1688, 1973.
16. LEVIN, K. & ENRENREICH, H. Phys.Rev.B, 3:4172, 1971
17. GELATT Jr., C.D. & EHRENREICH, H. Phys.Rev.B, 10:398, 1974.
18. YONEZAWA, F. & MORIGAKI, K. Prog.Theor.Phys.Suppl., (53):
1, 1973.

19. EHRENREICH, H. & SCHWARTZ, L.M. In: EHRENREICH, H. ed.
Solid state physics. New York, Academic Press, 1976.
v.31 p.149.
20. VELICKY, B. Phys.Rev., 184:614, 1969.
21. SHIBA, H. Progr.Theor.Phys., 46:77, 1971.
22. NOZIERES, P. Theory of interacting Fermi systems. New York,
Benjamin, 1964.
23. KORRINGA, J. J.Phys. & Chem.Solids, 7:252, 1958.
24. SCHWARTZ, L.; BROUERS, F.; VEDYAYEV, A.V.; EHRENREICH, H.
Phys.Rev.B, 4:3383, 1971.
25. EDWARDS, S.F. Proc.Roy.Soc.A, 267:518, 1962.
26. NORDHEIM, L. Ann.Physik, 9:607, 1931.
27. HUBBARD, J. Proc.Roy.Soc.A, 276:238, 1963.

IV - MODELO TEÓRICO PARA A TRANSIÇÃO DE VALÊNCIA EM LIGAS DO TIPO $Sm_{1-x}M_xS$

IV.1 - Introdução

Como vimos no capítulo I, as variações de valência nas ligas $Sm_{1-x}M_xS$ estão associadas com a transferência de elétrons 4f para a banda de condução, quando então a configuração dos átomos de Sm passa de $4f^6$ a um estado de valência intermediária com 5,3 elétrons f⁽¹⁾.

Alguns modelos teóricos foram desenvolvidos para explicar a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas destes sistemas: nestes modelos o nível 4f foi tratado ora como um estado ligado virtual⁽²⁾ ora como uma banda estreita⁽³⁾ com ocupação praticamente completa a $x = 0$ e fracionária a concentrações maiores. Contudo, ambos os tratamentos não conseguem explicar a valência do Sm para todo o intervalo de concentrações.

Schweitzer⁽⁴⁾ trata o sistema $Sm_{1-x}R_xS$ (R um elemento terra-rara) como uma liga ternária inhomogênea composta de $Sm^{2+}S$, $Sm^{3+}S$ e RS , o que é um argumento um tanto artificial. Ele encontra uma transição de primeira ordem devido ao fato de considerar a interação coulombiana d-f, mas não chega a um valor intermediário para a valência.

Nós desenvolveremos a seguir, um modelo teórico no qual os estados 4f do SmS formam uma banda de largura nula com interação coulombiana finita U. A banda d da liga será tratada em CPA (capítulo III) e se inclui ainda uma hibridização coerente entre as duas bandas (seção II.3.3).

A repulsão coulombiana entre os elétrons f separa a banda $4f$ em duas sub-bandas, com energias E_0 e $(E_0 + U)$. Assumimos que a banda $5d$ do SmS está separada por um gap de energia da banda $4f$ mais alta e que a banda d do MS se localiza abaixo da banda $5d$ do SmS. Assim, para $x = 0$, o SmS é um semicondutor com o nível de Fermi entre $(E_0 + U)$ e o fundo da banda $5d$. Aumentando a concentração x , observamos que o fundo da banda d se desloca em direção a energias mais baixas até a sobreposição com a sub-banda $4f$, centrada em $(E_0 + U)$. Conseqüentemente estabelece-se uma transferência de elétrons $4f$ para a banda d , explicando o aumento da valência do samário.

Na seção IV.2 apresentamos o hamiltoniano adequado a este sistema. Nas duas seções seguintes calculamos as funções de Green e os números de ocupação das bandas d e f . Na seção IV.5 descrevemos o método numérico e apresentamos seus resultados, concluindo com o cálculo explícito da valência do Sm. As duas últimas seções são destinadas à comparação com os resultados experimentais e conclusões.

IV.2 - O Hamiltoniano

Nosso modelo teórico pretende descrever as transições de valência do Sm nas ligas ternárias $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, onde M é um metal de transição, tal como Y ou La. A liga será descrita por duas bandas: uma banda de largura nula e de energia E_0 (a banda $4f$ do Sm), e a banda de condução da liga. Esta banda de condução é de caráter $s-d$, mas para simplificar será tratada somente como

uma banda d e portanto, desprezando a contribuição dos estados s a densidade total de estados. Os elétrons f interagem entre si via uma interação coulombiana intra-atômica U. Considera-se também uma hibridização V_{df} entre a banda estreita 4f do Sm e a banda d da liga. Todas as demais interações coulombianas, U_{dd} e U_{df} são desprezadas.

O hamiltoniano do sistema fica

$$H = H_d + H_f + H_{df} \quad (IV.1)$$

onde H_d é o hamiltoniano da banda d da liga, H_f o do nível 4f e H_{df} o termo de mistura entre elétrons 4f e d.

A banda d da liga será tratada em CPA para o caso de desordem diagonal (ver seção III.5). Assume-se que a banda d do MS se localize abaixo da banda d do SmS e que ambas possuem a mesma semilargura W (ver fig. IV.1). A forma comum para as densidades de estados d por átomo dos constituintes puros, $\rho_{Sm}^d(E)$ e $\rho_M^d(E)$, é fixada pela relação de dispersão $s(\vec{k})$:

$$\rho_{Sm}^d(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \delta(E - \epsilon_{Sm} - s(\vec{k})) = \rho_d^0(E - \epsilon_{Sm}) \quad (IV.2)$$

$$\rho_M^d(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \delta(E - \epsilon_M - s(\vec{k})) = \rho_d^0(E - \epsilon_M) \quad (IV.3)$$

com

$$\rho_d^0(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \delta(E - s(\vec{k})) \quad (IV.4)$$

As densidades de estados são normalizadas a fim de incluir a degenerescência da banda d, isto é, cinco elétrons por direção de spin.

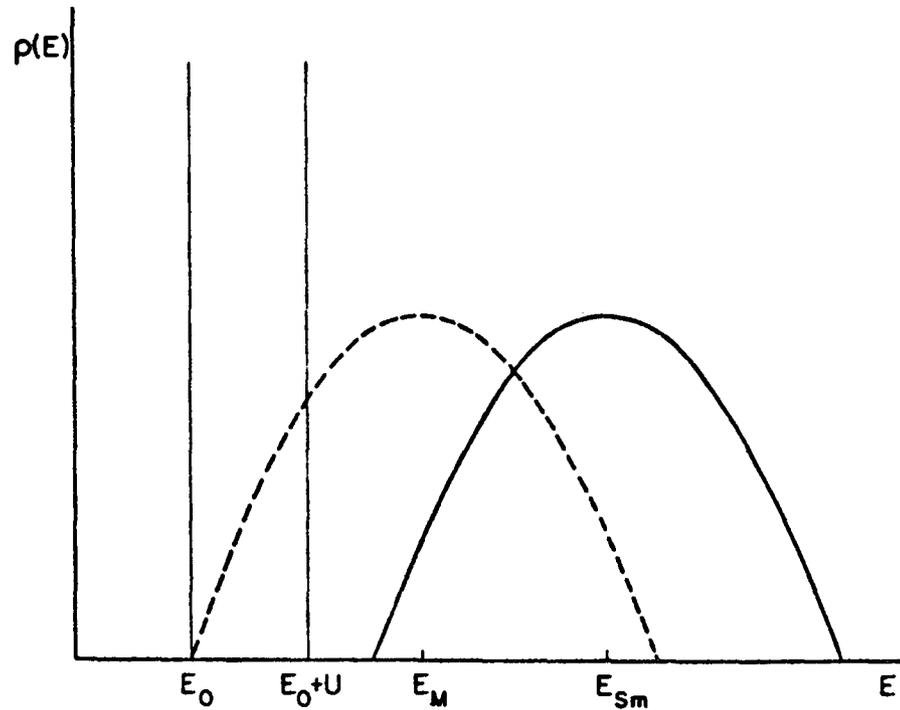


Figura IV.1 - Posição relativa dos níveis 4f do SmS (linhas verticais) e das bandas d do SmS (linha sólida) e do MS (linha pontilhada).

O hamiltoniano da banda d é:

$$H_d = \sum_{\vec{k}, \sigma} E_{\vec{k}}^d a_{\vec{k}, \sigma}^+ a_{\vec{k}, \sigma} \quad (\text{IV.5})$$

onde $a_{\vec{k}, \sigma}^+$ ($a_{\vec{k}, \sigma}$) cria (destrói) um elétron d no estado $|\vec{k}, \sigma\rangle$ e $E_{\vec{k}}^d$ são as energias da banda d calculadas em CPA:

$$E_{\vec{k}}^d = s(\vec{k}) + \Sigma(z) \quad (\text{IV.6})$$

Os elétrons 4f são descritos pelo hamiltoniano de Hubbard⁽⁵⁾ não degenerado com largura de banda nula:

$$H_f = \sum_{i,\sigma} \left[E_0 n_{i\sigma} + \frac{1}{2} U n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \right] \quad (\text{IV.7})$$

com $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$, onde $a_{i\sigma}^+$ ($a_{i\sigma}$) cria (destrói) um elétron de spin σ no sítio i , E_0 é a energia do nível f e U a repulsão coulombiana intra-atômica entre os elétrons f . Esta interação separa a banda 4f em duas sub-bandas, com energias E_0 e (E_0+U) . Consideramos que o nível mais alto (E_0+U) está separado da banda do SmS por um "gap" de energia, $(\epsilon_{\text{Sm}} - W) - (E_0+U)$, (ver fig. IV.1).

Assumimos também que o estado fundamental do Sm possui uma degenerescência de ordem dois em vez de seis ($J=5/2$), o que é razoável para considerações qualitativas. Ao estado com dois elétrons fazemos corresponder a configuração $4f^6$ do Sm, e ao estado com um elétron a configuração $4f^5$.

A soma na eq. (IV.7) se aplica apenas para os sítios de samário, mas devido a dificuldade de manipular H_f deste modo, fazemos a aproximação que consiste em estender a soma sobre todas as celas e no final do cálculo multiplicamos a densidade de estados resultante por $(1-x)$, o que é equivalente à aproximação do cristal virtual para a banda f da liga.

O termo de mistura, escrito na forma usual é

$$H_{df} = \sum_{\vec{k}, i, \sigma} \left\{ V_{\vec{k}, f} \left[\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) \right] a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{i\sigma} + \text{h.c.} \right\} \quad (\text{IV.8})$$

onde a soma em i abrange novamente todos os sítios da rede.

IV.3 - Funções de Green

Um dos nossos objetivos é estudar o comportamento da valência do Sm como uma função da concentração x da liga. Como a valência do Sm está relacionada com o número de elétrons f , devemos em primeiro lugar calcular as densidades de estados, que, como vimos no capítulo III (rel. III.20), são expressas em termos de funções de Green. Para o cálculo destas funções de Green usaremos a técnica de Zubarev⁽⁶⁾, que será apresentada a seguir.

IV.3.1 - Funções de Green de Zubarev

As funções de Green retardada (+) e avançada (-) envolvendo dois operadores de fermions A e B são definidas por⁽⁶⁾:

$$\langle\langle A(t), B(t) \rangle\rangle^{(\pm)} = \mp i \theta[\pm(t-t')] \langle [A(t), B(t')]_{\pm} \rangle \quad (\text{IV.9})$$

onde se assume $\hbar = 1$ e com

$$[A, B]_{+} = AB + BA \quad ,$$

$$A(t) = e^{iHt} A(0) e^{-iHt} \quad ,$$

$\theta(t)$ é a função de Heaviside e $\langle \dots \rangle$ indica uma média sobre um ensemble gran-canônico a temperatura T , isto é

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}\{A \exp[-\beta(H-\mu n)]\}}{\text{Tr}\{\exp[-\beta(H-\mu n)]\}} \quad (\text{IV.10})$$

onde μ é o potencial químico e $\beta = 1/k_B T$. Na prática, é conveniente trabalhar com a transformada de Fourier da função de Green:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_z^{(\pm)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)} e^{iz(t-t')} d(t-t') \quad (\text{IV.11})$$

A transformada de Fourier satisfaz a equação do movimento:

$$z \langle\langle A; B \rangle\rangle_z = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_+ \rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_z \quad (\text{IV.12})$$

Assim

$$\begin{aligned} \langle\langle A; B \rangle\rangle_z &= \langle\langle A; B \rangle\rangle_z^{(+)} \quad \text{se } \text{Im } z > 0 \\ &= \langle\langle A; B \rangle\rangle_z^{(-)} \quad \text{se } \text{Im } z < 0 \end{aligned}$$

A função de Green do lado direito da eq. (IV.12) é, em geral, diferente e de ordem mais alta do que a função de Green inicial. Isto leva a uma série encadeada de equações que, na maior parte das vezes, não pode ser resolvida exatamente e deve ser desacoplada dentro de certas aproximações.

Definiremos, a seguir, as funções de correlação

$$F_{BA}(t, t') = \langle B(t') A(t) \rangle, \quad F_{AB}(t, t') = \langle A(t) B(t') \rangle \quad (\text{IV.13})$$

observando que as funções de Green podem ser expressas como combinações lineares de F_{AB} e F_{BA} .

A transformada de Fourier, $J(\omega)$, é definida pela equação

$$F_{BA}(t, t') = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{IV.14})$$

Das equações (IV.13) e (IV.10) e usando uma representação na qual H é diagonal,

$$\langle \nu | H | \mu \rangle = E_{\nu} \delta_{\nu\mu}$$

encontra-se após alguns cálculos

$$J(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | B | \mu \rangle \langle \mu | A | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \delta(\omega - E_{\nu} + E_{\mu})$$

onde $Z = \text{Tr}\{\exp(-\beta H)\}$. Nestas equações o potencial químico foi tomado como o zero de energia.

De maneira análoga, se escrevermos

$$F_{BA}(t', t) = \int_{-\infty}^{+\infty} J'(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{IV.15})$$

encontramos

$$J'(\omega) = J(\omega) e^{\beta\omega} \quad (\text{IV.16})$$

Voltemos agora às funções de Green retardada e avançada e às suas transformadas de Fourier. Escrevendo

$$\theta(t) = e^{-\delta t} (\delta \rightarrow 0^+), t > 0 ; \theta(t) = 0, t < 0$$

obtemos a seguinte representação espectral de Lehmann para as

funções de Green

$$\langle\langle A;B \rangle\rangle_z^{(\pm)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (e^{\beta\omega} + 1) J(\omega) \frac{d\omega}{z - \omega \pm i\delta} \quad (\text{IV.17})$$

A função $G(z)$, definida por

$$G(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (e^{\beta\omega} + 1) J(\omega) \frac{d\omega}{z - \omega} \quad (\text{IV.18})$$

é uma função analítica de z igual a $\langle\langle A;B \rangle\rangle^{(+)}$ no semiplano superior e igual a $\langle\langle A;B \rangle\rangle^{(-)}$ no semiplano inferior, com singularidades no eixo real.

Da equação (IV.18) e com a ajuda da identidade (III.17), obtemos

$$(e^{\beta\omega} + 1) J(\omega) = -i \lim_{\delta \rightarrow 0} [G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta)] \quad (\text{IV.19})$$

Em $T = 0$ ($\beta = \infty$), $J(\omega)$ será não nulo somente se $\omega < 0$. Neste limite, a eq. (IV.18) se reduz a uma expressão análoga à (III.19):

$$G(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \frac{d\omega}{z - \omega} \quad (\text{IV.20})$$

com $J(\omega)$ correspondendo à densidade espectral $\frac{1}{2\pi} A(\vec{k}, \eta)$ do cap. III⁽⁷⁾. Substituindo a (IV.19), no limite $T = 0$, na eq. (IV.14) e tomando $t \rightarrow t'$, obtemos a função correlação:

$$\begin{aligned}
\langle BA \rangle &= i \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} [G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta)] d\omega \\
&= -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Im } G(\omega + i\delta) d\omega
\end{aligned} \tag{IV.21}$$

Esta última igualdade foi obtida usando a propriedade $[G(z)]^* = G(z^*)$ que a função de Green satisfaz sempre, exceto no eixo real⁽⁸⁾.

Para o cálculo dos valores médios de nosso interesse, trabalharemos com as funções de Green retardadas:

$$G_{\mu\nu}^{\sigma}(z) = \langle\langle a_{\mu\sigma}; a_{\nu\sigma}^+ \rangle\rangle^{(+)} \tag{IV.22}$$

onde μ e ν podem ser tanto estados \vec{k} da banda de condução como estados f dos sítios i ou j . Teremos, portanto, ao todo quatro tipos diferentes de funções de Green: G_{ij}^{σ} , $G_{i\vec{k}}^{\sigma}$, $G_{\vec{k}j}^{\sigma}$ e $G_{\vec{k}\vec{k}}^{\sigma}$, cada uma satisfazendo equações de movimento, eq. (IV.12), do tipo:

$$z G_{\mu\nu}^{\sigma}(z) = \frac{1}{2\pi} \langle [a_{\mu\sigma}, a_{\nu\sigma}^+]_+ \rangle + \langle\langle [a_{\mu\sigma}, H]; a_{\nu\sigma}^+ \rangle\rangle \tag{IV.23}$$

A função de Green G_{ij}^{σ} é representada no espaço dos \vec{k} através da função $G_{f\vec{k}}^{\sigma}(z)$ definida por⁽⁵⁾:

$$G_{ij}^{\sigma}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{f\vec{k}}^{\sigma}(z) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \tag{IV.24}$$

e, para $i = j$, temos

$$\sum_i G_{ii}^{\sigma}(z) = \sum_{\vec{k}} G_{f\vec{k}}^{\sigma}(z) \tag{IV.25}$$

Estas expressões serão úteis no cálculo do número médio de elétrons por átomo. Assim, partindo da eq. (IV.21), resulta para o número médio de elétrons d, $\langle n_d^\sigma \rangle$ e de elétrons f, $\langle n_f^\sigma \rangle$, por átomo e por direção de spin

$$\begin{aligned} \langle n_d^\sigma \rangle &= \frac{5}{N} \sum_{\vec{k}} \langle a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} \rho_d^\sigma(E) dE \end{aligned} \quad (IV.26)$$

$$\begin{aligned} \langle n_f^\sigma \rangle &= \frac{(1-x)}{N} \sum_i \langle a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} \rho_f^\sigma(E) dE \end{aligned} \quad (IV.27)$$

onde

$$\rho_d^\sigma(E) = -5 \left(\frac{2}{N} \sum_{\vec{k}} \text{Im} G_{\vec{k}\vec{k}}^\sigma(E+i\delta) \right) \quad (IV.28)$$

$$\begin{aligned} \rho_f^\sigma(E) &= -(1-x) \left(\frac{2}{N} \sum_i \text{Im} G_{ii}^\sigma(E+i\delta) \right) \\ &= -(1-x) \left(\frac{2}{N} \sum_{\vec{k}} \text{Im} G_{f\vec{k}}^\sigma(E+i\delta) \right) \end{aligned} \quad (IV.29)$$

O fator 5 que aparece na (IV.26) surge devido à degenerescência orbital da banda d e o fator (1-x) na (IV.27) é proveniente da concentração de samário na liga. A segunda igualdade na eq. (IV.29) se deve à identidade (IV.25).

IV.3.2 - Equações de Movimento Para as Funções de Green

As equações de movimento para as funções de Green do nosso problema são obtidas da eq. (IV.23), com o hamiltoniano H dado pela eq. (IV.1).

Com os comutadores

$$\left[a_{\vec{k}\sigma}, H \right] = E_{\vec{k}}^d a_{\vec{k}\sigma} + \sum_i V_{\vec{k}f} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{i\sigma} \quad (\text{IV.30a})$$

$$\left[a_{i\sigma}, H \right] = E_0 a_{i\sigma} + U n_{i-\sigma} a_{i\sigma} + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}\sigma} \quad (\text{IV.30b})$$

as equações do movimento para as funções de Green podem ser escritas como

$$(z - E_{\vec{k}}^d) G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\sigma}(z) = \frac{\delta_{\vec{k}\vec{k}'}}{2\pi} + \sum_i V_{\vec{k}f} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{i\vec{k}'}^{\sigma}(z) \quad (\text{IV.31a})$$

$$(z - E_{\vec{k}}^d) G_{\vec{k}\vec{k}j}^{\sigma}(z) = \sum_i V_{\vec{k}f} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{ij}^{\sigma}(z) \quad (\text{IV.31b})$$

$$(z - E_0) G_{ij}^{\sigma}(z) = \frac{\delta_{ij}}{2\pi} + U \langle\langle n_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{j\sigma}^+ \rangle\rangle + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{\vec{k}j}^{\sigma}(z) \quad (\text{IV.31c})$$

$$(z - E_0) G_{i\vec{k}'}^{\sigma}(z) = U \langle\langle n_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\vec{k}',\sigma}^+ \rangle\rangle + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\sigma}(z) \quad (\text{IV.31d})$$

A função de Green de ordem mais alta $\langle\langle n_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle$ que aparece nas eqs. (IV.31c) e (IV.31d) satisfaz a equação do movimento

$$z \langle\langle n_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [n_{i-\sigma} a_{i\sigma}, a_{\mu\sigma}^+]_+ \rangle + \langle\langle [n_{i-\sigma} a_{i\sigma}, H]; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{IV.32})$$

onde μ pode ser tanto j como \vec{k}' .

Calculando os comutadores

$$[n_{i-\sigma} a_{i\sigma}, a_{\mu\sigma}^+]_+ = n_{i-\sigma} \delta_{i\mu} \quad (\text{IV.33a})$$

$$\begin{aligned} [n_{i-\sigma} a_{i\sigma}, H] &= n_{i-\sigma} [a_{i\sigma}, H] + [n_{i-\sigma}, H] a_{i\sigma} = \\ &= n_{i-\sigma} \left\{ E_0 a_{i\sigma} + U n_{i-\sigma} a_{i\sigma} + \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}\sigma} \right\} + \\ &+ \left\{ - \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}f} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}-\sigma}^+ a_{i-\sigma} + \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{i-\sigma}^+ a_{\vec{k}-\sigma} \right\} a_{i\sigma} \end{aligned} \quad (\text{IV.33b})$$

podemos reescrever a (IV.32) como:

$$\begin{aligned} (z - E_0 - U) \langle\langle n_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle &= \frac{\langle n_{i-\sigma} \rangle}{2\pi} \delta_{i\mu} + \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle\langle n_{i-\sigma} a_{\vec{k}\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle + \\ &+ \sum_{\vec{k}} \left\{ v_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle\langle a_{i-\sigma}^+ a_{\vec{k}-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle - \right. \\ &\left. - v_{\vec{k}f} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle\langle a_{\vec{k}-\sigma}^+ a_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

IV.3.3 - Cálculo das Funções de Green e das Densidades de Estados

A fim de interromper a seqüência de equações de funções de Green (eqs. (IV.31) e (IV.34)), é necessário substituir os três últimos termos da eq. (IV.34) por expressões aproximadas. Estas expressões são obtidas pelos métodos indicados por Zubarev, isto é, o desacoplamento deve ser feito projetando sobre todas as funções de Green existentes. No nosso caso, consideramos apenas aquelas, que conservam o spin⁽⁵⁾:

$$\langle\langle n_{i-\sigma} a_{\vec{k}\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \approx \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle\langle a_{\vec{k}\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{IV.35a})$$

$$\langle\langle a_{\vec{k}-\sigma}^+ a_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \approx \langle a_{\vec{k}-\sigma}^+ a_{i-\sigma} \rangle \langle\langle a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{IV.35b})$$

$$\langle\langle a_{i-\sigma}^+ a_{\vec{k}-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \approx \langle a_{i-\sigma}^+ a_{\vec{k}-\sigma} \rangle \langle\langle a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{IV.35c})$$

Assumiremos que as correlações entre elétrons de condução e elétrons f são pequenas comparadas com as correlações entre elétrons de mesmo sítio^(9,10), com isso as funções $\langle a_{\vec{k}-\sigma}^+ a_{i-\sigma} \rangle$ e $\langle a_{i-\sigma}^+ a_{\vec{k}-\sigma} \rangle$ são pequenas e comparáveis em ordem de magnitude.

Substituindo as aproximações (IV.35b) e (IV.35c) na eq. (IV.34) e levando em conta a simetria de translação⁽⁵⁾ e as considerações acima, o último termo da eq. (IV.34) se anula. Esta equação, então se reduz a

$$\langle\langle n_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_{\mu\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{\langle n_{i-\sigma} \rangle}{z - E_0 - U} \left\{ \frac{\delta_{i\mu}}{2\pi} + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}f}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{\vec{k}\mu}^\sigma(z) \right\} \quad (\text{IV.36})$$

Finalmente, inserindo esta última expressão nas equações (IV.31c) e (IV.31d) obtemos um conjunto de equações que, usando a (IV.24), nos permite chegar às funções $G_{\vec{k}\vec{k}}^{\sigma}$ e $G_{f\vec{k}}^{\sigma}$:

$$G_{\vec{k}\vec{k}}^{\sigma}(z) = (1/2\pi) [z - E_{\vec{k}}^d - \Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma})]^{-1} \quad (\text{IV.37a})$$

$$G_{f\vec{k}}^{\sigma}(z) = [\Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma})/V^2] [(1/2\pi) + \Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma})G_{\vec{k}\vec{k}}^{\sigma}(z)] \quad (\text{IV.37b})$$

onde

$$\Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma}) = V^2 [z - E_0 - U(1 - \bar{n}_{f-\sigma})] / (z - E_0)(z - E_0 - U)$$

$$V^2 = N |V_{\vec{k}f}|^2 \quad (\text{IV.38})$$

Aqui,

$$\bar{n}_{f-\sigma} = \langle n_{i-\sigma} \rangle \quad (\text{IV.39})$$

é o número de elétrons f por átomo de samário, assumido como independente de i .

O método de aproximação usado aqui, conhecido como Hubbard I, embora muito similar ao método Hartree-Fock, apresenta uma diferença importante que consiste em preservar as funções de Green que envolvem a correlação entre elétrons f de spins opostos e que estão multiplicadas pelo fator U . Por esta razão as equações aproximadas tornam-se exatas no limite atômico, $V \xrightarrow{d\vec{k}} 0$, conforme veremos na seção IV.4.

Usando as eqs. (IV.6) e (IV.37), as densidades de es

tados, eqs. (IV.28) e (IV.29) podem ser escritas

$$\begin{aligned}\rho_d^\sigma(E) &= -\frac{5}{N\pi} \sum_{\vec{k}} \text{Im} \int \frac{d\eta \delta(\eta - s(\vec{k}))}{z - \Sigma(z) - \eta - \Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma})} \\ &= -\frac{5}{\pi} \text{Im} F_0(z - \Sigma(z) - \Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma}))\end{aligned}\quad (\text{IV.40})$$

e

$$\rho_f^\sigma(E) = -\frac{(1-x)}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{\Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma})}{\sqrt{2}} \left[1 + \Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma}) F_0(z - \Sigma(z) - \Delta(z, \bar{n}_{f-\sigma})) \right] \right\} \quad (\text{IV.41})$$

onde $F_0(z)$ é definido pela eq. (III.66):

$$F_0(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho_d^0(E)}{z - E} dE \quad (\text{IV.42})$$

É interessante também observar que na eq. (IV.40) se usou o mesmo procedimento que na eq. (III.68).

Finalmente, o número médio de elétrons d , $\langle n_{d\sigma} \rangle$, e o número médio de elétrons f $\langle n_{f\sigma} \rangle$, por átomo, por spin σ são calculados usando as eqs. (IV.26) e (IV.27), onde E_F é o nível de Fermi determinado pelo número total de elétrons d e f da liga. Os integrandos, dados pelas eqs. (IV.40) e (IV.41), são funções do número de elétrons f de spin σ , por átomo de Sm

$$\bar{n}_{f-\sigma} = \frac{\langle n_{f-\sigma} \rangle}{(1-x)} \quad (\text{IV.43})$$

e conseqüentemente as equações (IV.26) e (IV.27) devem ser resolvidas autoconsistentemente.

IV.4 - O Limite Atômico

É interessante estudar em primeiro lugar, o limite de hibridização zero, que tem uma solução simples.

Tomando $V_{\vec{k}f} = 0$, obtemos a densidade de estados d das equações (IV.40) e (IV.38):

$$\rho_d^\sigma(E) = -\frac{5}{\pi} \text{Im } F_0(z-\Sigma) \quad (\text{IV.44})$$

Esta é a solução CPA do problema da liga binária.

Para a banda f encontramos a solução exata no limite atômico, que dá para a densidade de estados f o conhecido resultado de Hubbard⁽⁵⁾

$$\rho_f^\sigma(E) = (1-\bar{n}_{f-\sigma})\delta(E-E_0) + \bar{n}_{f-\sigma}\delta(E-E_0-U) \quad (\text{IV.45})$$

Pode-se ver, neste caso que o número de elétrons f por átomo só pode ser 0, 1 ou 2; ou seja, é impossível resolver a (IV.45) para um número não inteiro de elétrons para ρ_f^\uparrow e ρ_f^\downarrow .

Assim, podemos explicar a variação de valência de Sm do seguinte modo: a $x = 0$ (SmS puro) o nível de Fermi está localizado acima do nível E_0+U e abaixo do fundo da banda d (veja figura IV.1). Portanto, existem dois elétrons f por átomo de Sm. Se a banda d de MS estiver situada em energias mais baixas do que do SmS, como na figura IV.1, o efeito de aumentar a concentração fará decrescer a energia do fundo da banda d . O novo nível de Fermi é ajustado considerando o número total de elétrons d na liga. Quando o nível de Fermi cruzar por E_0+U ocorrerá uma

transição abrupta: a banda d será arrastada a fim de acomodar os $(1-x)$ elétrons adicionais e o número de elétrons f por átomo de Sm passará de dois a um. Conseqüentemente, a valência aumentará de dois a três.

Veremos na próxima seção que o efeito da hibridização será o de "suavizar" a transição e permitir um número não inteiro de elétrons f .

IV.5 - Cálculos Numéricos

IV.5.1 - Procedimentos

Para facilitar os cálculos das eqs. (IV.26) e (IV.27), em vez de partir de uma relação de dispersão $s(\vec{k})$, escolhemos um modelo para a densidade de estados ρ_d^0 (eq.(IV.4)). Consideramos densidades parabólicas descritas por⁽¹¹⁾

$$\begin{cases} \rho_d^0(E) = \frac{3}{4W} \left[1 - \left(\frac{E}{W}\right)^2 \right] & , \quad |E| \leq W \\ \rho_d^0(E) = 0 & |E| > W \end{cases} \quad (\text{IV.46})$$

o que corresponde a uma relação de dispersão do tipo "tight binding".

Com esta escolha, a função complexa $F_0(z)$, eq. (IV.42), toma a seguinte forma analítica:

$$F_0(z) = \frac{3}{4W^3} \left[2zW + (W^2 - z^2) \ln \frac{z+W}{z-W} \right] \quad (\text{IV.47})$$

onde a determinação correta do logaritmo complexo deve ser tal que $\text{Im } F_0(z) < 0$ para $\text{Im } z > 0$, o que garante uma densidade de estados positiva.

Os outros parâmetros foram escolhidos a fim de reproduzir aproximadamente as posições esperadas para as bandas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$. Eles são: W , a semilargura da banda d comum ao SmS e ao YS puros; ϵ_{Sm}^d e ϵ_{Y}^d , as posições dos níveis atômicos d de energia do SmS e do YS , respectivamente; V , o parâmetro de hibridização, e U a repulsão coulombiana f - f .

Os valores numéricos usados nos cálculos são

$$\delta = \frac{\epsilon_{\text{Sm}}^d - \epsilon_{\text{Y}}^d}{W} = 0.8 \quad \frac{\epsilon_{\text{Sm}}^d - E_0}{W} = 1.8 \quad (\text{IV.48})$$

$$\frac{U}{W} = 0.525 \quad \frac{V}{W} = 0.15$$

Os cálculos foram realizados em três etapas:

(a) Primeiramente se resolveu a equação CPA, eq. (III.77a), ou seja, se determinou para cada concentração x de Y , a auto-energia complexa $\Sigma(z)$ como uma função de z .

(b) As funções de Green, eqs. (IV.37), as densidades de estados, eqs. (IV.40) e (IV.41), e o número de ocupação de cada banda, eqs. (IV.26) e (IV.27) foram determinados para cada concentração como uma função de $\bar{n}_{f\downarrow}$ para um nível de Fermi fixo. A seguir, as eqs. (IV.26) e (IV.27) foram resolvidas autoconsistentemente a fim de determinar $\langle n_{f\uparrow} \rangle$, $\langle n_{f\downarrow} \rangle$, $\langle n_{d\uparrow} \rangle$ e $\langle n_{d\downarrow} \rangle$ como uma função da posição do nível de Fermi. Estudou-se também a possibilidade de ocorrência de soluções magnéticas e não magnéticas.

(c) A posição do nível de Fermi foi fixada contando o número total de elétrons da liga

$$n_{\text{total}} = 2(1-x) + x \quad (\text{IV.49})$$

que decorre da suposição de dois elétrons f do SmS e um elétron d do YS.

A equação CPA pode ser resolvida por diferentes métodos. O procedimento que usaremos é o adotado na ref.(11), e consiste em obter convergência por meio de esquemas iterativos, segundo uma idéia introduzida por Ducastelle⁽¹²⁾. A equação que se quer resolver é do tipo

$$\Sigma = f(\Sigma)$$

que pode ser iterada como se faz usualmente

$$\Sigma_1 = f(\Sigma_0), \dots, \Sigma_n = f(\Sigma_{n-1})$$

Adotando para $f(\Sigma)$ uma generalização da eq. (III.65)

temos

$$f(\Sigma) = \Sigma + \frac{\tau(\Sigma)}{1 + \tau(\Sigma)F_0(z-\Sigma)} \quad (\text{IV.50})$$

cuja solução é dada pela CPA e onde a primeira iteração $\Sigma_1 = f(\Sigma_0)$ (com $\Sigma_0 = \bar{\epsilon}$) reproduz o resultado ATA.

Assim, $\Sigma(z)$ é determinada como o limite da seguinte série

$$\Sigma_{n+1} = \Sigma_n + \frac{\tau(\Sigma_n)}{1 + \tau(\Sigma_n)F_0(z-\Sigma_n)} \quad (\text{IV.51})$$

Ou seja, em cada passo n do processo iterativo são calculadas, a partir das eqs. (IV.47) e (III.77a), expressões para $\tau(\Sigma_n)$ e $F_0(z-\Sigma_n)$. O valor inicial escolhido é $\Sigma_0 = \bar{\epsilon} = x\epsilon_Y + y\epsilon_{Sm}$.

IV.5.2 - Cálculo das Auto-Energias

Apresentamos na fig. IV.2 a auto-energia Σ da banda d como uma função da energia, para $\delta = 0.8$ e $x = 0.2, 0.4, 0.6$ e 0.8 .

Para $x = 0.2$ (fig. IV.2a), a parte inferior da banda apresenta $\text{Im}\Sigma$ relativamente pequeno e $\text{Re}\Sigma$ com um comportamento quase constante, embora não muito próximo a $\bar{\epsilon} \approx 0.64$, que seria o limite do cristal virtual. Para energias maiores, as impurezas de Y produzem uma variação rápida em $\text{Re}\Sigma$ e valores um pouco maiores em $\text{Im}\Sigma$. Este aumento em $\text{Im}\Sigma$ indica que os estados d próximo ao topo da banda são os que preferencialmente são espalhados pelas impurezas. Para valores de x intermediários (figs. IV.2 (b) e (c)) observa-se um deslocamento dos picos de Σ em direção a banda d do Sm . Paralelamente a este efeito, há um abaixamento da curva de $\text{Re}\Sigma$ e uma elevação da curva de $\text{Im}\Sigma$ até $x = 0.5$. A partir deste valor de concentração ambas as curvas decrescem, porém a diferença relativa entre elas aumenta, como consequência da inversão do processo de espalhamento. Para $x = 0.8$, (figura IV.2 (d)), observa-se que $\text{Re}\Sigma$ oscila em torno de $\bar{\epsilon} = 0.16$ e mais uma vez os maiores valores de $\text{Im}\Sigma$ estão associados com aqueles estados do Sm que interagem mais fortemente com a banda majoritária, isto é, a do Y .

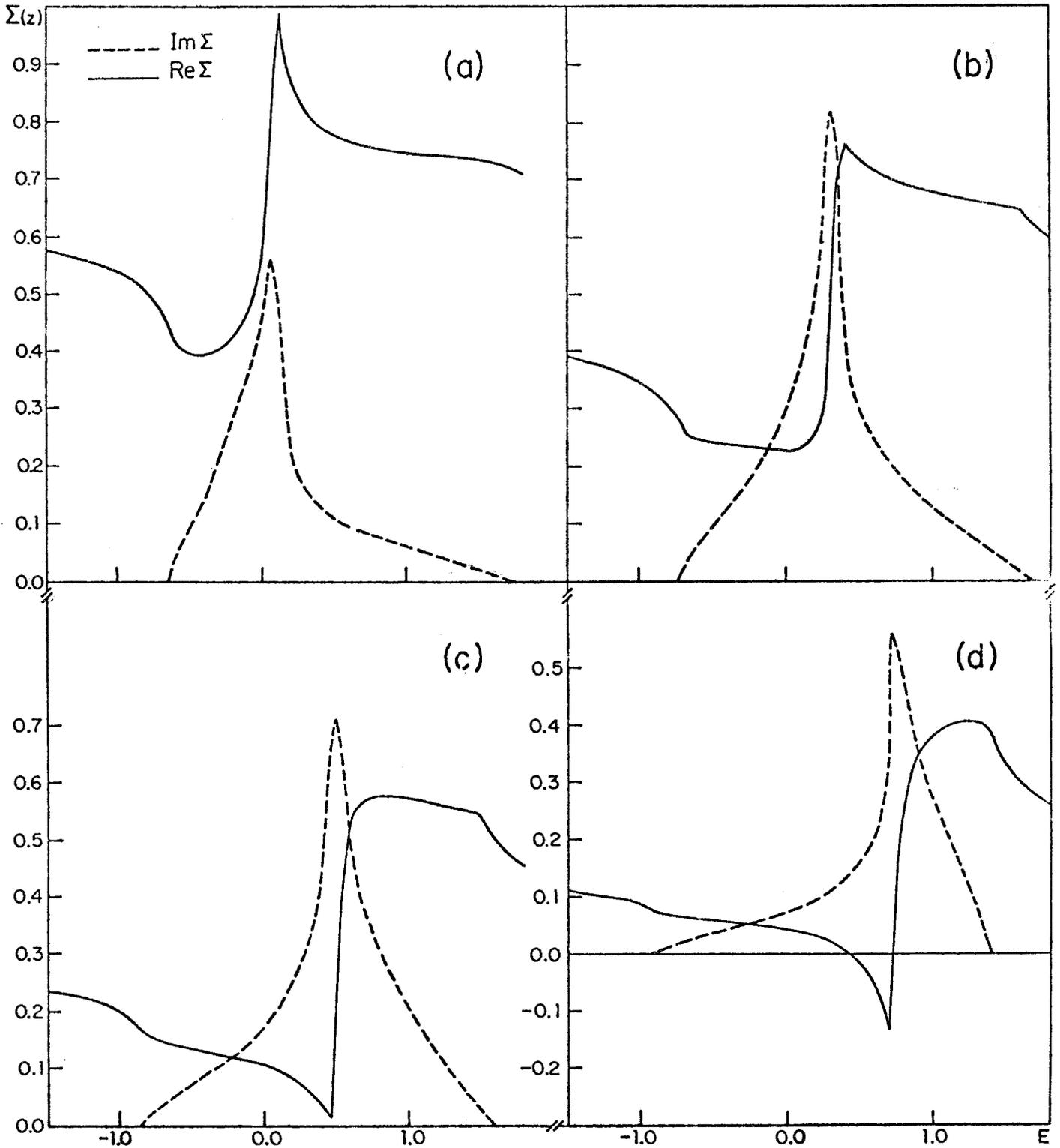


Figura IV.2 - Parte real (linha cheia) e valor absoluto da parte imaginária (linha tracejada) da auto-energia $\Sigma(z)$ calculada em CPA para (a) $x=0.2$, (b) $x=0.4$, (c) $x=0.6$ e (d) $x=0.8$ e para $\delta = 0.8$.

IV.5.3 - Densidades de Estados da Banda d

Com os valores de $\Sigma(z)$ obtidos na seção anterior, vamos calcular as densidades de estados da banda d, $\rho_d(E)$ e as densidades parciais, $\rho_{Sm}^d(E)$ e $\rho_Y^d(E)$, definidas respectivamente pelas eqs. (III.70) e (III.72). Os gráficos destas grandezas para vários valores de concentração x são apresentados na fig. IV.3.

Observa-se na fig. IV.3 o efeito típico de CPA que consiste na variação da forma da densidade de estados (linha cheia) com o aumento da concentração. A densidade de estados total da banda d, $\rho_d(E)$ é composta por duas curvas centradas aproximadamente em $\epsilon_Y = 0$ e $\epsilon_{Sm} = 0.8$ (ver fig. IV.1). Assim para $x = 0$ a única curva é a da densidade de estados do sistema puro SmS. Para valores crescentes de x (fig. IV.3 (a), (b), (c) e (d)), esta primeira curva decresce enquanto a segunda aumenta até se tornar igual à densidade de estados do YS puro ($x = 1.0$).

Para evidenciar o fato de que os átomos individuais mantêm parte de sua identidade na liga, reproduzimos na fig. IV.3 os resultados para as densidades de estados da banda d dos componentes da liga (linhas tracejadas). Para $x = 0.2$ e 0.8 , a banda minoritária apresenta uma estrutura pronunciada. Por outro lado, o comportamento da banda maioritária se parece com a do cristal virtual e a estrutura da densidade de estados total $\rho_d(E) = x\rho_Y^d(E) + y\rho_{Sm}^d(E)$ é devida quase que inteiramente à banda maioritária.

As quantidades ρ_{Sm}^d e ρ_Y^d também possibilitam investigar o limite de liga diluta. Dentro da teoria do potencial coerente, em geral, é válido que no limite $x \rightarrow 0$, $\Sigma \rightarrow \bar{\epsilon}$ conforme a

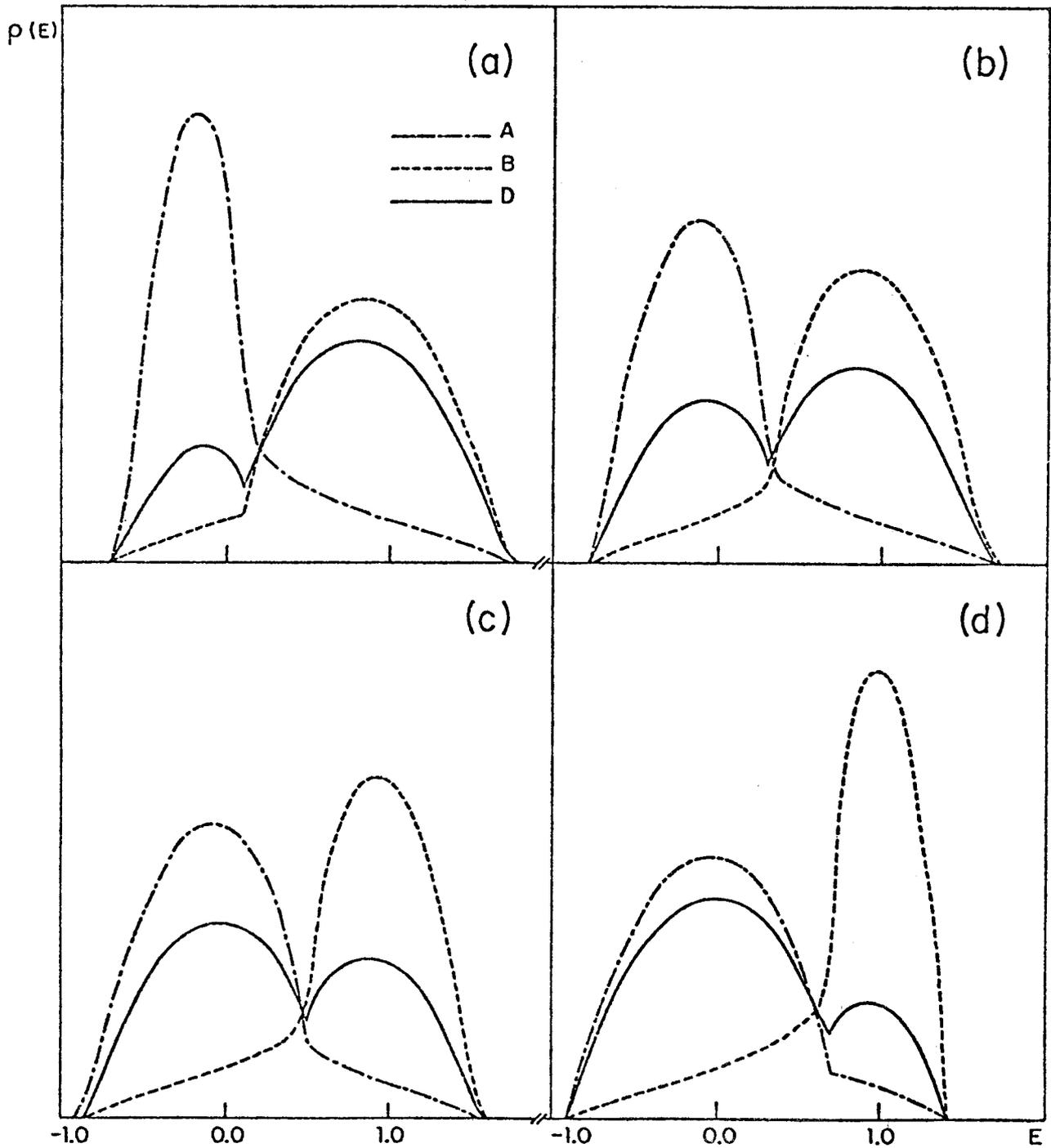


Figura IV.3 - Densidade de estados CPA, $\rho_d(E)$ (linha s\u00f3lida) e densidades parciais (linhas tracejadas) para (a) $x=0.2$, (b) $x=0.4$, (c) $x=0.6$ e (d) $x=0.8$. A linha indicada por A corresponde ao Y e B ao Sm.

eq. (III.77b). Portanto, neste limite, a expressão (III.72) para ρ_Y^d se torna na fórmula de Slater-Koster⁽¹³⁾ para a densidade de estados de uma única impureza, enquanto ρ_{Sm}^d se torna a densidade de estados do cristal puro não perturbado (eq. IV.2).

IV.5.4 - Densidade de Estados d do Sistema $Sm_{1-x}Y_xS$ e Densidade de Estados f por Átomo de Sm

Vamos, a seguir, calcular as densidades de estados $\rho_d^\sigma(E)$ e $\rho_f^\sigma(E)$, dadas pelas eqs. (IV.40) e (IV.41). Para tanto, é necessário antes resolver autoconsistentemente as eqs. (IV.26) e (IV.27) a fim de determinar $\bar{n}_{f\uparrow}$ e $\bar{n}_{f\downarrow}$. As soluções encontradas para estas duas últimas equações se mostraram não magnéticas para $x < 0.7$. Contudo, para $x > 0.7$, ocorrem soluções não magnéticas e magnéticas. No caso de solução magnética o momento magnético é muito pequeno, cerca de $0.05 \mu_B$, e aumenta com a concentração x . As energias calculadas em ambas as soluções são praticamente iguais, dentro da precisão de nossos cálculos. Foi possível constatar também que, aumentando o parâmetro de hibridização V , as soluções magnéticas desaparecem e para valores menores de V , elas são mais estáveis. Portanto, como já era de se esperar, a existência de soluções magnéticas dependem do parâmetro U/V . No que se segue, consideramos apenas soluções não magnéticas.

Na figura IV.4 apresentamos as densidades de estados f e d (respectivamente indicadas por linhas sólidas e linhas tracejadas) para cinco concentrações diferentes $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ e 0.8 . As densidades de estados f não foram multiplicadas pe

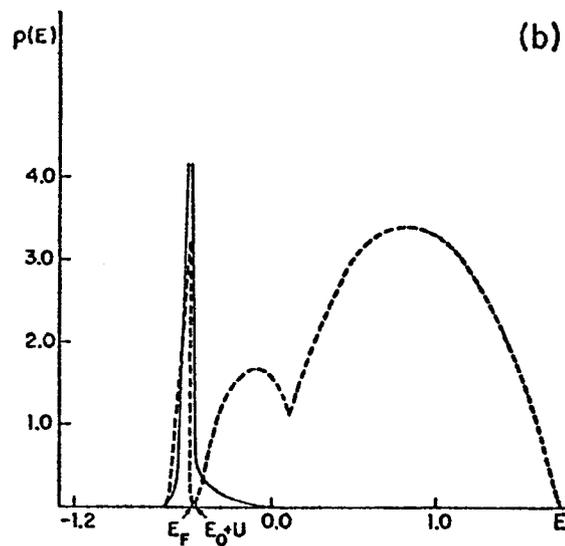
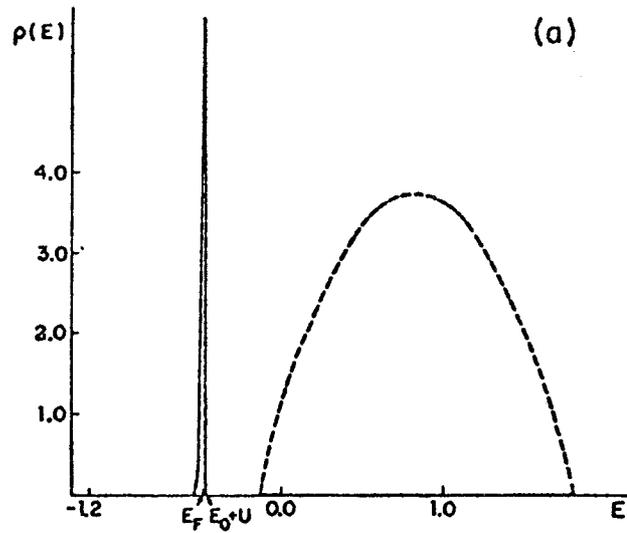


Figura IV.4 - Gráfico das densidades de estados f (linha cheia) e d (linha tracejada) da liga $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ para cinco concentrações diferentes (a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$, (d) $x=0.6$ e (e) $x=0.8$.

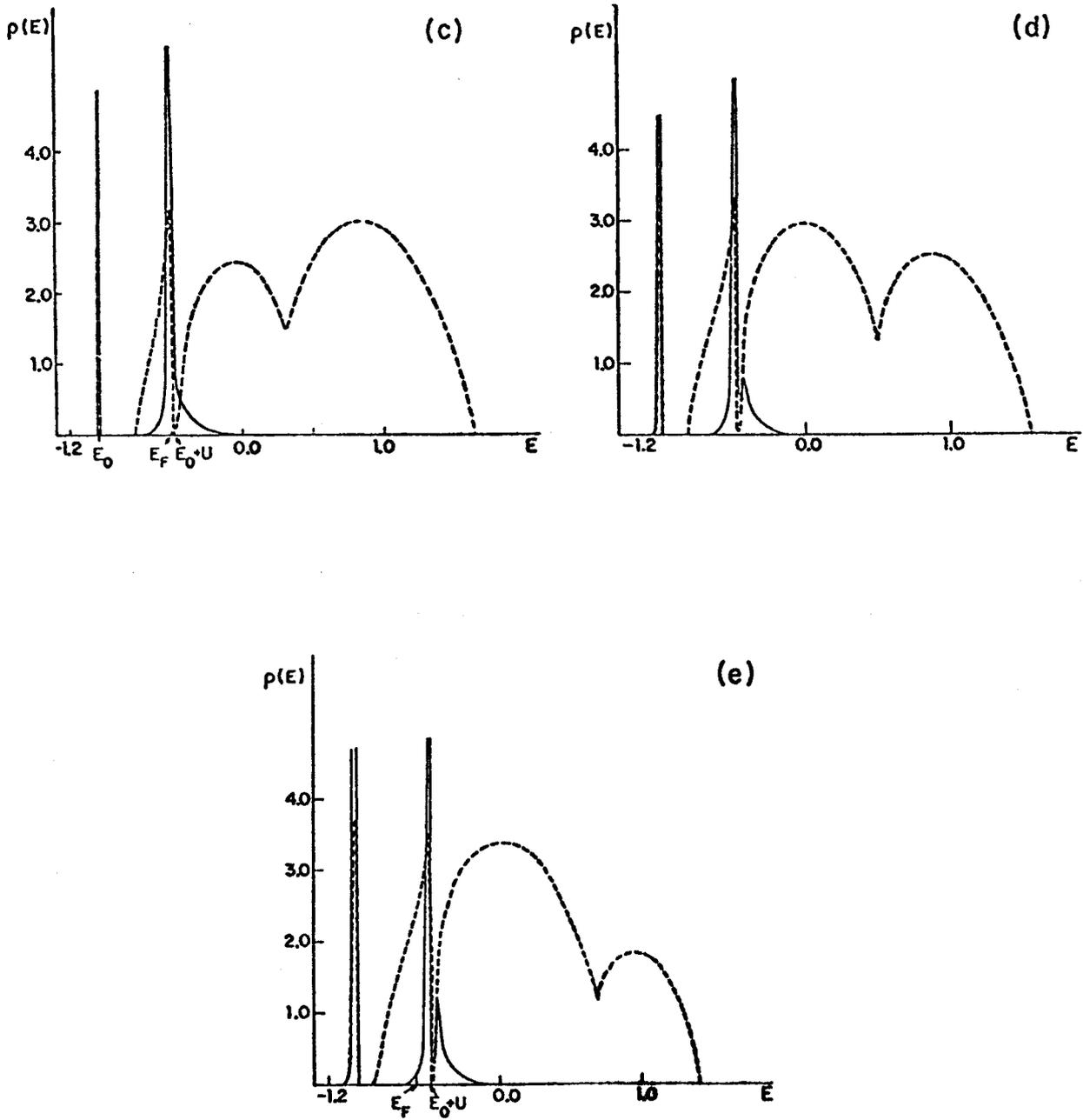


Figura IV.4 - Continuação.

lo fator $(1-x)$ que aparece na IV.41. Assim as linhas sólidas representam as densidades de estados f locais nos átomos de Sm. Observa-se que para $x = 0.0$ (fig. IV.5 (a)), ambas as densidades de estados possuem um pico pronunciado próximo a E_0+U , com um gap separando-o da banda de condução. Não há pico em E_0 porque $\bar{n}_{f\sigma} \sim 1.0$.

Em $x = 0.2$ (fig. IV.5 (b)) se verifica, tanto na densidade d como na f que o pico diminui em intensidade e se alarga avançando na banda d CPA. Em $x = 0.4$ (fig. IV.5 (c)) surgem dois picos, um próximo a E_0 e outro próximo a E_0+U . Este último está parcialmente cheio, com uma densidade de estados muito alta próxima ao nível de Fermi.

A partir de $x = 0.5$, os picos centrados em E_0 se alargam e crescem em intensidade, conforme pode-se verificar pelas figs. IV.5 (d) e (e).

Um terceiro pico, pouco pronunciado, surge em $\rho_f^\sigma(E)$ para $x = 0.7$ e continua presente para valores maiores de x , como pode ser visto para $x = 0.8$, na fig. IV.5 (e). Para esta concentração, ao contrário do caso $x = 0.4$, o pico em E_0+U está quase vazio e existe uma fração grande de elétrons d com uma baixa densidade de estados f do nível de Fermi. Com relação à posição do nível de Fermi, observa-se destas curvas que a separação entre E_F e (E_0+U) é praticamente constante até $x = 0.4$ e a partir deste valor o nível de Fermi se desloca para valores mais baixos de energia. O gráfico de E_F como uma função de x , apresentado na fig. IV.5 evidencia a relação existente entre a pressão interna causada pelo aumento de concentração e a posição do nível de Fermi relativa à banda d , o que em última análise determina se a fase é semicondutora ou metálica.

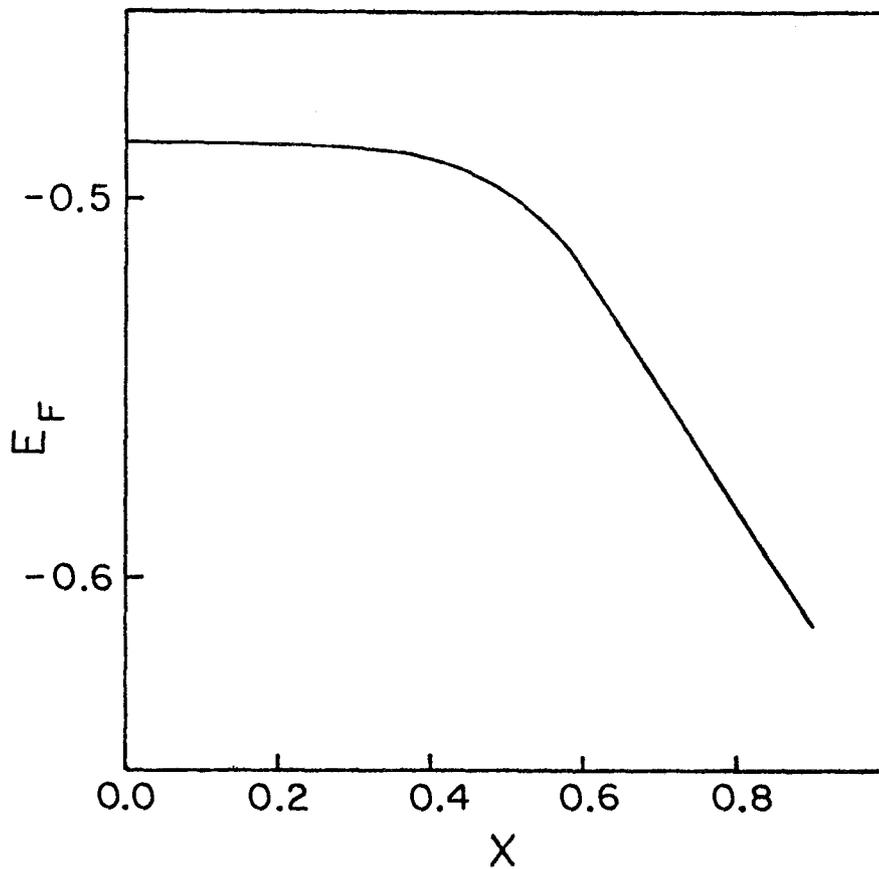


Figura IV.5 - Posição do nível de Fermi versus concentração x .

Finalmente, as densidades de estados d , f e total calculadas no nível de Fermi como uma função da concentração x , são mostradas na fig. IV.6.

O máximo em $x \approx 0.2$ provém do fato de que, para este valor de concentração o nível de Fermi se localiza dentro do pico da densidade de estados, em $E_0 + U$. Para valores de $x \geq 0.5$, a densidade de estados assume valores menores.

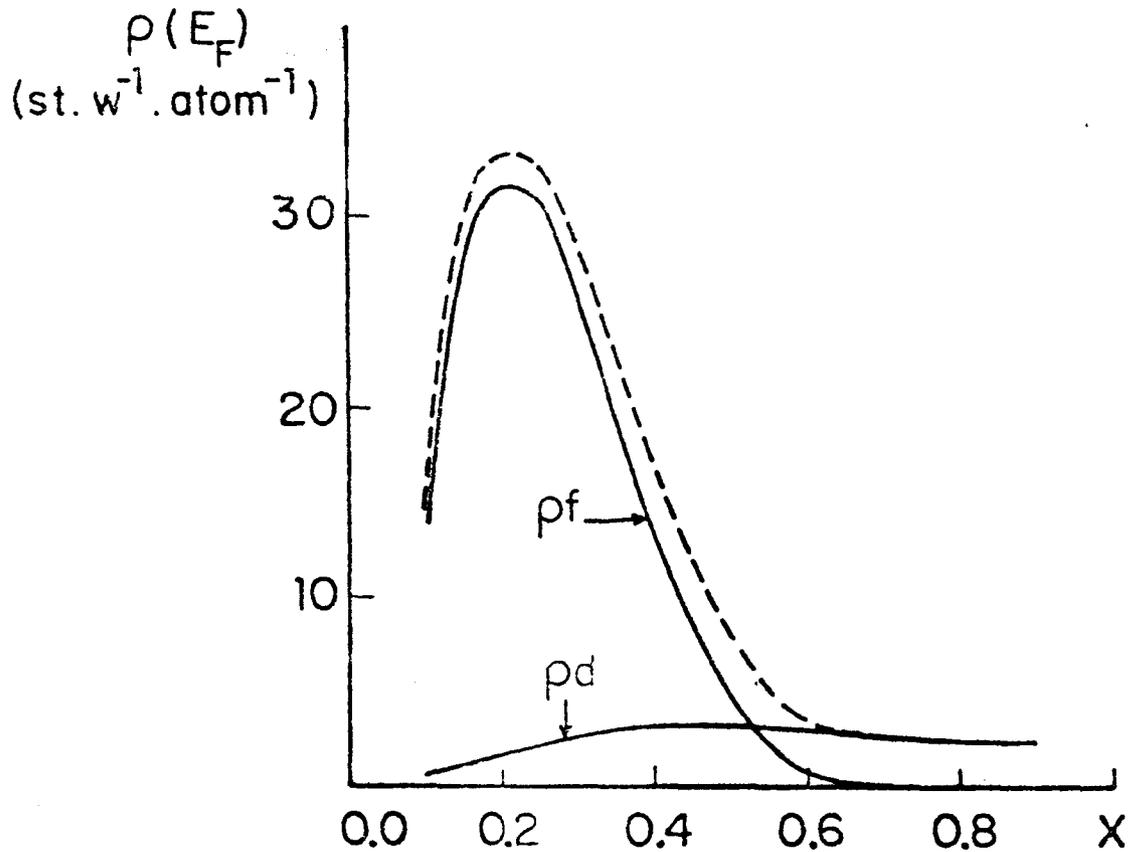


Figura IV.6 - Gráfico das densidades de estados d, f e total (linha tracejada) no nível de Fermi como uma função da concentração x .

IV.5.5 - A Valência do Samário

Calcula-se a valência Z do Sm como:

$$Z = Z^0 + \Delta Z \quad (\text{IV.52})$$

onde $Z^0 = 2$ é o número de elétrons capturados pelo enxofre na configuração $\text{Sm}^{2+}\text{S}^{2-}$ e ΔZ é a sua variação de valência. Assumindo-se que o número de elétrons f no Sm^{2+} é de 2, então

$$\Delta Z = 2 - (\bar{n}_{f\uparrow} + \bar{n}_{f\downarrow}) \quad (\text{IV.53})$$

onde $\bar{n}_{f\uparrow}$ e $\bar{n}_{f\downarrow}$ são calculados conforme já foi descrito no início da seção IV.5.4.

Apresentamos na fig. IV.7, o gráfico da valência Z do Sm como uma função da concentração.

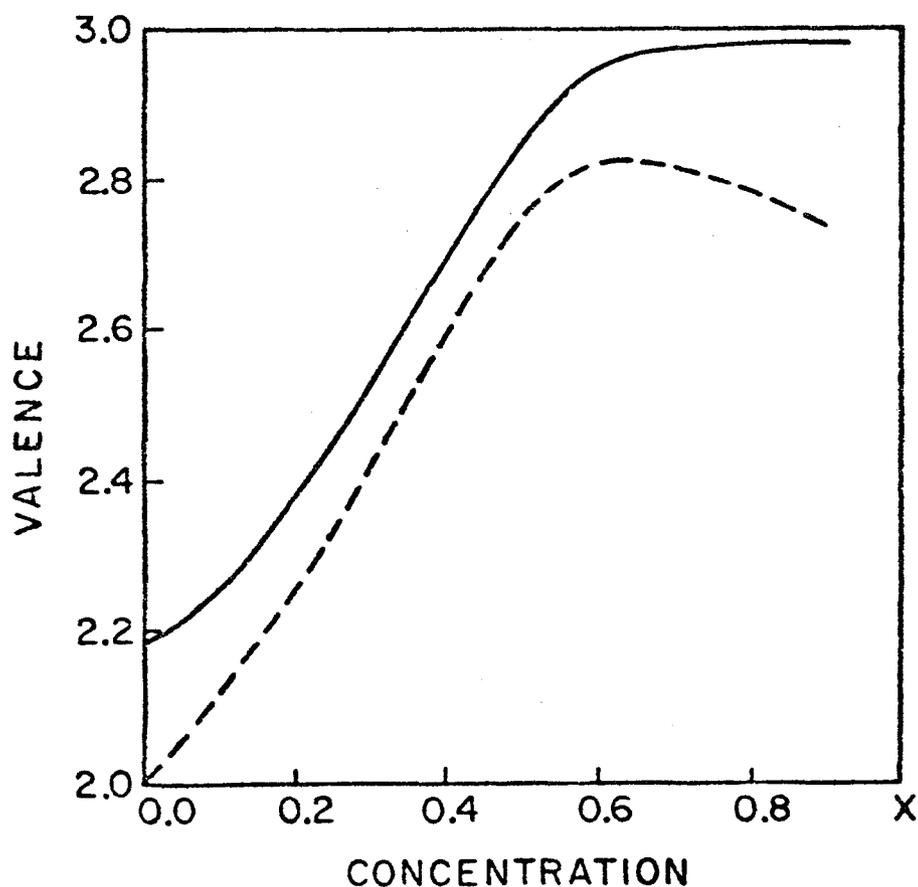


Figura IV.7 - Gráfico da valência do Sm (linha sólida) como uma função da concentração x nas ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$. A linha tracejada mostra a valência após subtrair o número de elétrons d de caráter localizado.

A linha cheia representa a variação de valência calculada

lada conforme as definições acima (eqs. IV.52 e IV.53). Observa-se que $Z = 2.18$ para $x = 0$, isto é, a valência não é exatamente 2.00 devido à hibridização, responsável pelo surgimento de uma densidade de estados d no pico f , $E_0 + U$ (veja fig. IV.4 (a)). Para valores maiores de x a valência cresce rapidamente, como resultado da transferência do elétron em $E_0 + U$, à banda de condução, e para $x > 0.6$ a valência estabiliza em um valor de cerca de 2.97.

Contudo, integrando separadamente as eqs. (IV.26) e (IV.27), nós introduzimos uma distinção artificial entre elétrons d e f , identificando os primeiros como elétrons de condução e os segundos como elétrons não condutores. De fato, podemos observar na fig. IV.4 que existe em $E_0 + U$ (para $x = 0$) ou em E_0 (para $x > 0.4$) um pico na densidade de estados d abaixo do gap de energia, e os estados nestes picos não contribuem aos processos de condução. Assim ao definir Z pelas eqs. (IV.52) e (IV.53), se superestimou a valência do Sm, uma vez que consideramos todos os elétrons d como elétrons de condução. Um cálculo mais cuidadoso deve subtrair estes elétrons d , cujo comportamento abaixo do gap de energia tem características de elétrons localizados. Com isso, obtemos a linha tracejada da fig. IV.7, que representa a valência efetiva do samário. Ela inicia com o valor $Z = 2.00$ para $x = 0$ e vai em direção a um valor quasiestável de cerca de 2.8 para $x > 0.6$.

IV.6 - Comparação Com os Resultados Experimentais

Os cálculos numéricos apresentados na seção IV.5 fo-

ram feitos colocando os níveis de energia em posições que acreditamos correspondem aproximadamente ao caso das ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$. Levando em conta, que não foi feito nenhum ajuste de parâmetros para obter uma concordância melhor, nossa curva teórica (linha tracejada na fig. IV.7) satisfaz qualitativamente os resultados experimentais da ref. (1), os quais reproduzimos na figura IV.8. A valência do Sm aumenta com a concentração de Y e se mantém em um valor intermediário para concentrações maiores.

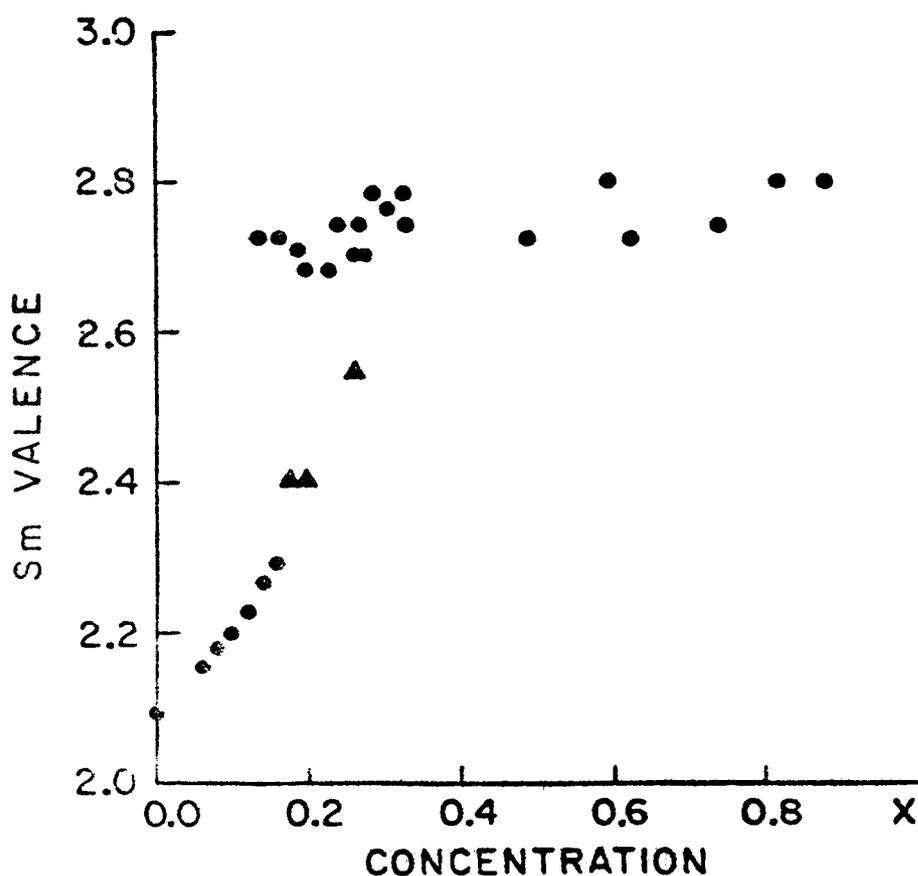


Figura IV.8 - Valores experimentais da valência do Sm versus concentração nas ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ (segundo Penney e Holtzberg (1)).

A ocorrência da transição semicondutor-metal também po

de ser entendida pelas curvas de densidade de estados (fig. IV.4). Assim, aumentando a concentração x , se observa um abaixamento do fundo da banda d até a sobreposição com a banda $4f$ em E_0+U . Isto causa a transferência de elétrons $4f$ para a banda d , explicando o aumento de valência do Sm.

Por outro lado, para valores crescentes de x , o nível de Fermi se desloca progressivamente para regiões de mais alta densidade de estados d . Isto explica o grande valor do calor específico do $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ na fase dourada e o decréscimo da resistividade com o aumento da concentração x (veja seção I.3.1).

O caso das ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ pode ser entendido se supusermos que a banda d do LaS se situa em regiões de energias mais altas do que YS, isto é, próximo da banda d do SmS. Neste caso, a hibridização com a banda $4f$ é menor e a transferência de elétrons $f \rightarrow$ banda de condução fica reduzida, o que explica os resultados experimentais para estas ligas (seção I.3.3). Além disso, a transição de valência nas ligas com La é contínua, um fato que pode ser bem explicado dentro deste modelo.

O pico comum nos valores da susceptibilidade magnética de ambas as ligas, $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ e $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ como uma função da concentração (ver seção I.3.1) pode ser interpretado como uma contribuição do tipo Pauli à susceptibilidade total. Este pico se origina quando o nível de Fermi cruza a banda f em (E_0+U) e está relacionado ao máximo da densidade de estados no nível de Fermi, o que pode ser visto comparando as figs. IV.6 e IV.9. Esta última é uma reprodução dos resultados experimentais da ref. 14.

Como já foi dito, o modelo utilizado é aplicável ao

caso das ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, onde M é um metal sem elétrons f, isto é, metais de transição. Contudo, o caso do $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ pode também ser considerado se assumirmos que o nível f do gadolínio esteja abaixo do nível f do samário e que não se hibridiza com a banda d e ainda colocando a banda d do GdS em posição similar a do YS.

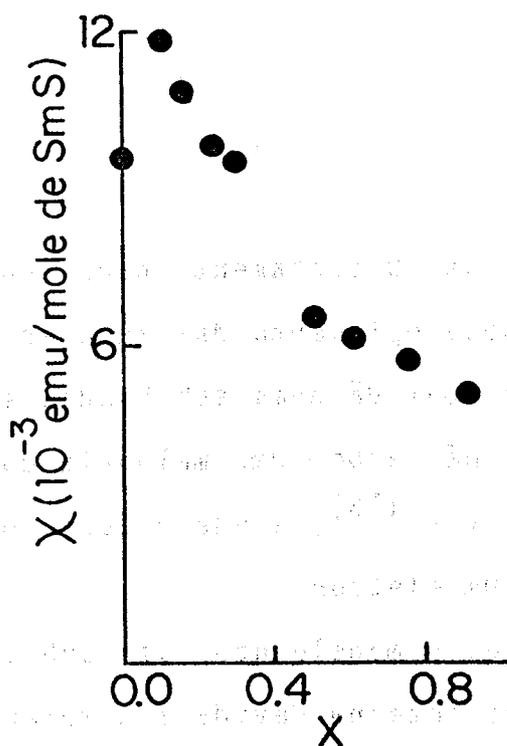


Figura IV.9 - Susceptibilidade magnética versus concentração x para $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ a $T = 77^\circ\text{K}$, conforme ref. 14.

IV.7 - Conclusões

O modelo teórico apresentado permite uma explicação qua

litativa de algumas características da transição de valência nas ligas $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$. Foi possível obter com o nosso modelo, uma transição em que o estado inicial é não-magnético e o final podendo ser não magnético ou magnético, conforme varia a razão U/V . A hibridização entre os elétrons d e f permite também entender o número não inteiro de elétrons f na fase metálica.

O salto no número de elétrons $4f$ é obtido como uma consequência do tratamento da interação coulombiana U na aproximação de Hubbard⁽⁵⁾ (que, no limite $V = 0$, dá a solução exata no limite atômico⁽⁵⁾). Também como um resultado da repulsão coulombiana a banda $4f$ se separa em duas sub-bandas, sendo que a banda superior se hibridiza fortemente com a banda de condução, transferindo seus elétrons. O tratamento dado representa um progresso com relação ao desacoplamento das funções de Green na aproximação Hartree-Fock, o qual dá duas sub-bandas somente no caso de soluções magnéticas. Há também uma melhoria com relação a cálculos anteriores em que $U \rightarrow \infty$ ⁽¹⁵⁾, e que geraram uma banda magnética com a ocupação de um elétron.

Por outro lado, o modelo não faz nenhuma consideração de efeitos de compressão interna devida a diferentes tamanhos atômicos da impureza. Isto concorda com os resultados experimentais de Gronau e Methfessel⁽¹⁶⁾ que não encontraram relação entre o tamanho e a concentração crítica, postulando a hibridização como mecanismo fundamental.

A ocorrência de uma transição de primeira ordem neste modelo só será possível com a inclusão de um termo de interação coulombiana $d-f$ ⁽¹⁷⁾. Isto será visto no capítulo seguinte, para o caso dos monocalcogenetos de Sm puro ($x = 0$), onde o efeito de

pressão será simulado pela variação da posição relativa das bandas d e f.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO IV

1. PENNEY, T. & HOLTZBERG, F. Phys.Rev.Lett., 34:322, 1975.
2. AVIGNON, M.; GHATAK, S.K.; COEY, J.M.D. J.Magn. & Magn.Mater., 3:88, 1976.
3. IGLESIAS-SICARDI, J.R.; GOMES, A.A.; JULLIEN, R.; COQBLIN, B.; DUCASTELLE, F. Physica, 86-88B-C:515, 1977.
4. SCHWEITZER, J.W. J.Appl.Phys., 49:2090, 1978.
5. HUBBARD, J. Proc.Roy.Soc.A, 276:238, 1963.
6. ZUBAREV, D.N. Sov.Phys.-Usp., 3:320, 1960.
7. VELICKY, B.; KIRKPATRICK, S.; EHRENREICH, H. Phys.Rev., 175:747, 1968.
8. NOZIÈRES, P. The theory of interacting systems. New York, Benjamin, 1964.
9. HUBBARD, J. Proc.Roy.Soc.A, 281:401, 1964.
10. KISHORE, R. & JOSHI, S.K. Phys.Rev.B, 2:1411, 1970.
11. IGLESIAS-SICARDI, J.R.; GOMES, A.A.; JULLIEN, R.; COQBLIN, B.; DUCASTELLE, F. J.Low.Temp.Phys., 27:593, 1977.
12. DUCASTELLE, F. J.Phys.C, 7:1795, 1974.
13. KOSTER, G.F. & SLATER, J.C. Phys.Rev., 96:1208, 1954.
14. TAO, L.J. & HOLTZBERG, F. Phys.Rev.B, 11:3842, 1975.
15. GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. & FALICOV, L.M. Solid State Commun., 17:1521, 1975.
16. GRONAU, M. & METHFESSEL, S. Physica, 86-88B-C:218, 1977.
17. RAMIREZ, R.; FALICOV, L.M.; KIMBALL, J.C. Phys.Rev.B, 2:3383, 1970.

V - TRANSIÇÃO DE VALÊNCIA E RESISTIVIDADE DOS MONOCALCOGENETOS DE Sm

V.1 - Introdução

Em 1970, Ramirez, Falicov e Kimball desenvolveram um modelo para explicar transições de valência de primeira ordem no Ce, incluindo uma interação repulsiva entre elétrons localizados e itinerantes (seção II.2). A partir desta idéia várias propostas teóricas⁽¹⁻⁶⁾ foram desenvolvidas para aplicar o modelo RfK às transições semicondutor-metal nos monocalcogenetos de Sm. Porém, a maioria destes modelos considera o composto SmX (X = S, Se, Te) como um sistema de impurezas de terras-raras num mar de elétrons de condução. Somente Gonçalves da Silva e Falicov⁽³⁾ levaram em conta a periodicidade do sistema. Estes autores calcularam o valor da ocupação média do estado localizado f como uma função da posição do nível f , nos limites $U \rightarrow \infty$ e $W \rightarrow 0$, usando a aproximação de campo médio para os termos de hibridização V e de repulsão coulombiana G , entre as bandas f e de condução do hamiltoniano. Foram encontradas transições contínuas para pequenos valores de G e transições descontínuas para valores maiores de G .

O limite de correlações fortes ($U \rightarrow \infty$) é usado pela maior parte dos autores (ver por ex., refs. 2-6). Como consequência, o nível f apresenta duas configurações: uma com uma ocupação zero e a outra, magnética, correspondendo a um estado f com um elétron.

É interessante estudar este modelo conceitualmente sim

ples, num caso mais realista, em que a banda de condução possui uma largura não nula, e, incluindo uma interação U finita entre os elétrons f , afim de comparar com as propriedades de sistemas tais como os monocalcogenetos de Sm. O fato de U ser finito nos permite ter um estado com dois elétrons f , não magnético, que corresponderia à configuração $4f^6$ do SmS, e um estado com um elétron de condução que pode ser magnético ou não dependendo do valor de U .

Assim, no presente capítulo estenderemos o modelo de duas bandas já apresentado no cap. IV, porém, incluindo no hamiltoniano a repulsão coulombiana G e preservando o valor finito de U e a periodicidade da hibridização. Também, como no capítulo precedente a banda de condução possui uma semilargura $W \neq 0$.

O hamiltoniano do sistema fica então

$$H = H_c + H_f + H_{df} + H_G \quad (V.1)$$

O primeiro termo, H_c , é a energia da banda de condução, que chamaremos de banda s , mesmo que ela seja de caráter $s-d$. Considerando só degenerescência de spin, temos:

$$H_c = \sum_{\vec{k}, \sigma} E_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} \quad (V.2)$$

onde $a_{\vec{k}\sigma}^+$ ($a_{\vec{k}\sigma}$) cria (aniquila) um elétron de vetor de onda \vec{k} e spin σ e $E_{\vec{k}}$ é a correspondente energia.

Os elétrons $4f$ são descritos por um hamiltoniano de Hubbard:

$$H_f = \sum_{i\sigma} \left[E_0 n_{i\sigma} + \frac{U}{2} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \right] \quad (V.3)$$

com

$$n_{i\sigma} = b_{i\sigma}^+ b_{i\sigma} \quad (V.4)$$

sendo $b_{i\sigma}^+$ ($b_{i\sigma}$) os operadores criação (aniquilação) para um elétron f no sítio i com spin σ , e U a repulsão coulombiana entre estados f no mesmo sítio atômico.

O termo de mistura coerente, H_{df} , é:

$$H_{df} = \sum_{\vec{k}, i\sigma} \left[V e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}\sigma}^+ b_{i\sigma} + V^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} b_{i\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} \right] \quad (V.5)$$

O último termo, H_G , é a interação coulombiana intra-atômica entre elétrons f e de condução:

$$H_G = \frac{G}{N} \sum_{i\sigma} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma'} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma'} n_{i\sigma} \quad (V.6)$$

que será tratado (seção V.2) na aproximação de campo médio.

Os parâmetros de energia deste hamiltoniano estão esquematizados na fig. V.1, para $V = 0$. E_B é o baricentro da banda s e W sua semi-largura. Devido à interação coulombiana U , o nível $4f$ se separa em dois subníveis E_0 e $E_0 + U$ e o deslocamento introduzido pela repulsão coulombiana G é, na aproximação de campo médio, $G \langle n_{f(s)} \rangle$.

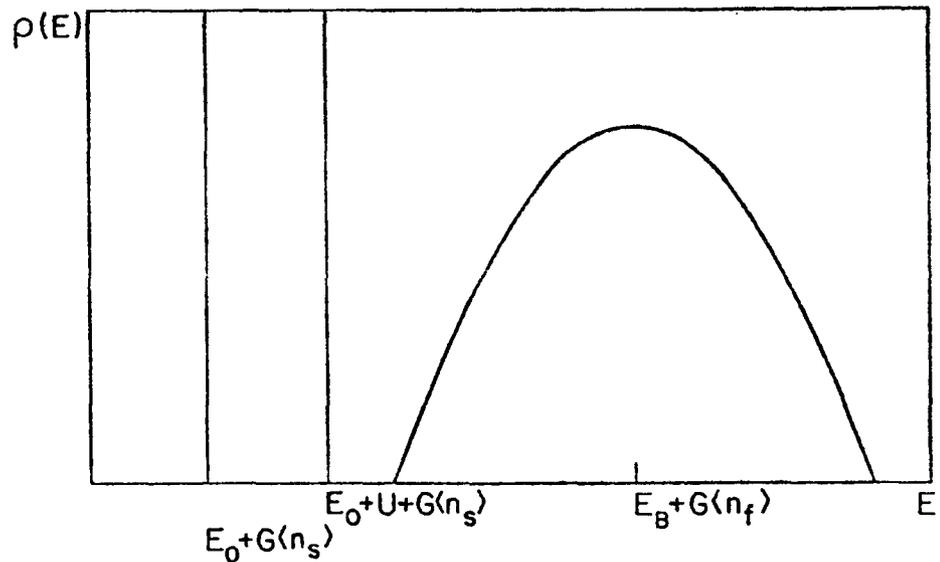


Figura V.1 - Esquema de densidade de estados sem hibridização dos monocátions de Sm. Os parâmetros usados são explicados no texto.

No nosso modelo de duas bandas, a configuração $4f^6$ do Sm corresponde a um estado com dois elétrons f , de tal modo que à pressão nula, o nível de Fermi E_F está entre $(E_0+U+G\langle n_s \rangle)$ e o fundo da banda de condução. O efeito da pressão é simulado diminuindo a razão $(E_B-E_0)/W$. Se, por outro lado, $|E_B-(E_0+U)|/W \gg 1$, o efeito da hibridização será pequeno e teremos dois elétrons f em (E_0+U) , como se viu no cap. IV. Neste caso, o sistema se comporta como um semicondutor com um gap dado pela diferença entre o fundo da banda de condução, E_B-W , e E_0+U . Diminuindo a energia de separação $(E_B-E_0)/W$ o nível $(E_0+U+G\langle n_s \rangle)$ e o nível de Fermi penetram na banda de condução originando um estado metálico.

O tratamento que daremos ao hamiltoniano (V.1) é similar ao do cap. IV, isto é: as equações de movimento serão desacopladas na aproximação Hubbard I para a interação coulombiana U e em campo médio para a repulsão coulombiana G . Para diferentes valores de G/V obtemos transições de primeira e segunda ordem, de um estado semicondutor a um estado metálico, como vere-

mos nas seções V.2, V.3 e V.4.

Na seção V.5, usaremos as densidades de estados obtidas com o nosso modelo para calcular a resistividade elétrica dos compostos SmX. Mostraremos, usando a fórmula de Kubo-Greenwood para a condutividade elétrica, que existe uma transição de uma condutividade semicondutora para uma metálica e que uma valência intermediária pode ser encontrada em ambas as fases. Este último resultado tem interesse não só para o caso dos compostos de Sm mas também, para os monocalcogenetos de Tm.

V.2 - Funções de Green e Densidades de Estados

Nosso objetivo é calcular a $T = 0$, as densidades de estados das duas bandas, as quais são definidas por

$$\rho_s^\sigma(E) = -\frac{1}{N\pi} \operatorname{Im} G_{\vec{k}\vec{k}}^\sigma(z) \quad (\text{V.7a})$$

$$\rho_f^\sigma(E) = -\frac{1}{N\pi} \operatorname{Im} G_{f\vec{k}}^\sigma(z) \quad (\text{V.7b})$$

onde $G_{\vec{k}\vec{k}}^\sigma(z)$ e $G_{f\vec{k}}^\sigma(z)$ são as transformadas de Fourier das funções de Green retardadas (seção IV.3.1) e z é a energia complexa $z = E + i\delta$.

As equações de movimento para as funções de Green são obtidas da eq. (IV.22) agora, com o hamiltoniano (V.1). O desacoplamento destas equações é feito usando a aproximação Hubbard

I, eq. (IV.35), para o termo de interação coulombiana U, e a aproximação de campo médio para o termo de interação repulsiva G. O uso destes desacoplamentos é justificado pela origem diferente das interações. O hamiltoniano (V.3), na ausência de hibridização, corresponde a um sistema de átomos isolados, sem "hopping" entre os estados f; é natural então, tratar U na aproximação Hubbard I que reproduz corretamente o limite atômico. Além disso, a interação U é puramente intra-atômica, enquanto que a interação G tem outro caráter, excitônico, e corresponde a uma interação entre elétrons itinerantes e localizados. Isto torna válido o uso da aproximação Hartree-Fock para o G. Falicov sustenta também, que esta aproximação (H-F) leva em conta o efeito de "campo médio" de toda a banda sobre cada estado-f do átomo de terra-rara, de forma mais coerente que outras possíveis aproximações (7-9,17).

Usando o desacoplamento Hartree-Fock, (V.6) é expressa como:

$$H_G \approx \frac{G}{N} \sum_{i\sigma\sigma'} \left[n_{i\sigma}^f \langle n_{i\sigma'}^s \rangle + \langle n_{i\sigma}^f \rangle n_{i\sigma'}^s \right] \quad (V.8)$$

onde

$$n_{i\sigma}^s = \sum_{\vec{k}\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma} \quad (V.9)$$

Com estas aproximações, o sistema de equação de movimento

mento para as funções de Green fica:

$$(z - E_{\vec{k}} - G\langle n_f \rangle) G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\sigma}(z) = \frac{\delta_{\vec{k}\vec{k}'}}{2\pi} + \sum_i V_{\vec{k}\vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{i\vec{k}'}^{\sigma}(z) \quad (V.10a)$$

$$(z - E_{\vec{k}} - G\langle n_f \rangle) G_{\vec{k}\vec{j}}^{\sigma}(z) = \sum_i V_{\vec{k}\vec{j}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{ij}^{\sigma}(z) \quad (V.10b)$$

$$(z - E_0 - G\langle n_s \rangle) G_{ij}^{\sigma}(z) = \left(\frac{z - E_0 - U(1 - \langle n_{f-\sigma} \rangle) - G\langle n_s \rangle}{z - E_0 - U - G\langle n_s \rangle} \right) \left(\delta_{ij}/2\pi + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}\vec{j}}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{\vec{k}\vec{j}}^{\sigma}(z) \right) \quad (V.10c)$$

$$(z - E_0 - G\langle n_s \rangle) G_{i\vec{k}'}^{\sigma}(z) = \left(\frac{z - E_0 - U(1 - \langle n_{f-\sigma} \rangle) - G\langle n_s \rangle}{z - E_0 - U - G\langle n_s \rangle} \right) \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}\vec{k}'}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\sigma}(z) \quad (V.10d)$$

onde

$$\langle n_s \rangle = \langle n_{s\uparrow} \rangle + \langle n_{s\downarrow} \rangle \quad (V.11a)$$

$$\langle n_f \rangle = \langle n_{f\uparrow} \rangle + \langle n_{f\downarrow} \rangle \quad (V.11b)$$

As funções de Green que nos interessam, obtidas a partir das eqs. (V.10) são:

$$G_{\vec{k}\vec{k}}^{\sigma}(z) = \frac{1}{2\pi} (z - E_{\vec{k}} - \Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle) - G\langle n_f \rangle)^{-1} \quad (V.12a)$$

$$G_{f\vec{k}}^{\sigma}(z) = \frac{\Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle)}{NV^2} \left[\frac{1}{2\pi} + \Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle) G_{f\vec{k}}^{\sigma}(z) \right]^{-1} \quad (V.12b)$$

onde

$$\Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle) = \frac{NV^2 [z - E_0 - G \langle n_s \rangle - U(1 - \langle n_{f-\sigma} \rangle)]}{(z - E_0 - G \langle n_s \rangle)(z - E_0 - U - G \langle n_s \rangle)} \quad (V.13)$$

Observa-se que estas equações diferem das eqs. (IV.38) pelo aparecimento de $E_{\vec{k}}$ em lugar de $\Sigma(z) + s(\vec{k})$ e pela renormalização da energia em $G \langle n_{f(s)} \rangle$. Isto permite um deslocamento das bandas em função da ocupação (característica da aproximação Hartree-Fock) que será a origem das transições de valência.

Substituindo agora, as equações (V.12) nas (V.7) e usando o mesmo procedimento adotado nas equações (IV.40) e (IV.43), obtemos as densidades de estados s e f hibridizadas:

$$\rho_s^{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} F_0 [z - E_B - \Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle) - G \langle n_f \rangle] \quad (V.14a)$$

$$\rho_f^{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{\Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle)}{NV^2} \left(1 + \Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle) F_0 [z - E_B - \Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle) - G \langle n_f \rangle] \right) \right] \quad (V.14b)$$

com $\Delta(z, \langle n_{f-\sigma} \rangle)$ dado pela eq. (V.13).

Integrando autoconsistentemente as equações

$$\langle n_{f,\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_f^{\sigma}(E) dE \quad (V.15a)$$

$$\langle n_{s,\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_f^\sigma(E) dE \quad (V.15b)$$

com E_F determinado pelo número total de elétrons, que assumiremos igual a dois, podemos finalmente calcular a ocupação de cada banda e portanto, a valência do Sm.

V.3 - Resultados Numéricos

Para facilitar a aplicação dos resultados acima aos monocalcogenetos de Sm, consideramos a configuração $4f^6$ do Sm descrita por um estado com dois elétrons $4f$ e a configuração $4f^5$ por um estado com um elétron. Consideramos também uma densidade de estados para a banda s não hibridizada da forma (fig. V.1):

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_o(E) = \frac{3}{4W} \left[1 - \left(\frac{E-E_B}{W} \right)^2 \right], \quad \text{se } |E-E_B| \leq W \\ \rho_o(E) = 0, \quad \text{se } |E-E_B| > W \end{array} \right. \quad (V.16)$$

Com esta expressão para $\rho_o(E)$, a função complexa $F_o(z)$, eq. (IV.42), fica:

$$F_o(z) = \frac{3}{4W^3} \left[2zW + (W^2 - z^2) \ln \left(\frac{z+W}{z-W} \right) \right] \quad (V.17)$$

onde o logaritmo complexo deve ser calculado convenientemente a fim de $\text{Im } F_o(z) < 0$ para $\text{Im } z > 0$, o que garante uma densidade de estados positiva.

V.3.1 - Número Médio de Elétrons f

Integrando numericamente as eqs. (V.15), de maneira autoconsistente, podemos obter a ocupação média de cada banda. Foi tomado o valor $U/W = 0.4$ para que as soluções ficassem na região não magnética, conforme se viu no capítulo anterior. Os valores dos parâmetros usados no cálculo foram os seguintes:

$$\frac{V}{W} = 0.2 ; \quad \frac{U}{W} = 0.4 \quad \text{e} \quad \frac{G}{W} = 0, 0.2, 0.4 \text{ e } 0.6 \quad .$$

A escolha destes valores foi motivada por diversas considerações. Por um lado não é possível tomar U e G simplesmente como integrais do tipo:

$$U = \int |\psi_f(\vec{r})|^2 |\psi_f(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

pois é sabido que efeitos de correlação blindam a interação f - f , reduzindo o valor de U atômico.

Uma revisão dos efeitos de correlação para metais d pode ser encontrada nos artigos de Thompson⁽¹⁸⁾, Herring⁽¹⁹⁾ e Friedel⁽²⁰⁾.

Vários cálculos teóricos tem sido realizados para de terminar tais efeitos, tanto nos metais $3d$ como nas terras raras. Schrieffer e Mattis⁽²¹⁾, por exemplo, estudaram os efeitos de correlação em ligas metálicas diluídas e chegaram a seguinte expressão para a interação coulombiana efetiva:

$$U_{ef} = \frac{U}{1 + U/\pi W + \tan^{-1} W/\Gamma}$$

onde

$$\Gamma = \pi \rho |V|^2$$

e portanto U_{ef} será sempre menor que U , podendo ser inclusive $U_{ef} \ll U$.

Nos metais terras-raras, Herbst et al⁽²²⁻²⁵⁾ realizaram vários cálculos teóricos do valor de U , usando o método do átomo renormalizado.

Destes trabalhos e das referências acima citadas (refs. 18-21) pode-se concluir que a ordem de grandeza de U_{ef} é de 5 a 10 vezes menor que o valor obtido em cálculos de partícula única não blindada^(19,25), obtendo-se então $1\text{eV} \lesssim U_{ef} \lesssim 6\text{eV}$.

Por outro lado, também não é evidente que os efeitos de blindagem sejam os mesmos em U e em G , tendo estas duas interações origens diferentes: a U é do tipo magnético enquanto que a G é de caráter excitônico. Destas considerações se conclui que todo o espectro dos parâmetros U e G deve ser estudado até energias da ordem de $2W$, pelo menos^(19,26).

No caso apresentado aqui, estudaremos com detalhe o valor $\frac{U}{W} = 0.4$ dentro da região de soluções não-magnéticas, com o objetivo de comparar os resultados com o caso do SmS. Porém, devemos enfatizar que no caso $\frac{U}{W} = 0.8$ o valor do momento magnético é muito pequeno (~ 0.02 para $G = 0$)⁽²⁷⁾ e somente para $\frac{U}{W} = 3$, atinge valores da ordem de 0.15. Portanto a região não-magnética e fracamente magnética (talvez de flutuação de spin*) se ex

* Medidas recentes da resistividade do SmS⁽²⁸⁾ mostram um termo em T^2 a baixas temperaturas que pode ser atribuído a flutuações de spin.

tende até valores de $\frac{U}{W} \sim 1$.

Com $\frac{U}{W} = 0.4$ e com $\frac{G}{W} = 0, 0.2, 0.4$ e 0.6 ($\frac{G}{V} = 0, 1, 2$ e 3), apresentamos na fig. (V.2) o número médio de elétrons da banda f em função de $(E_B - E_0)/W$ (para um número total de dois elétrons). Observa-se que o decréscimo de $\langle n_f \rangle$ é lento para $G/V = 0, 1$ e 2 . Para valores maiores de G/V a transição torna-se descontínua pois ao aumentar $\langle n_s \rangle$, o nível f é puxado pelo termo em G (ver eqs. (V.12)) para dentro da banda de condução, processo este que aumenta novamente $\langle n_s \rangle$, desencadeando uma transição de primeira ordem.

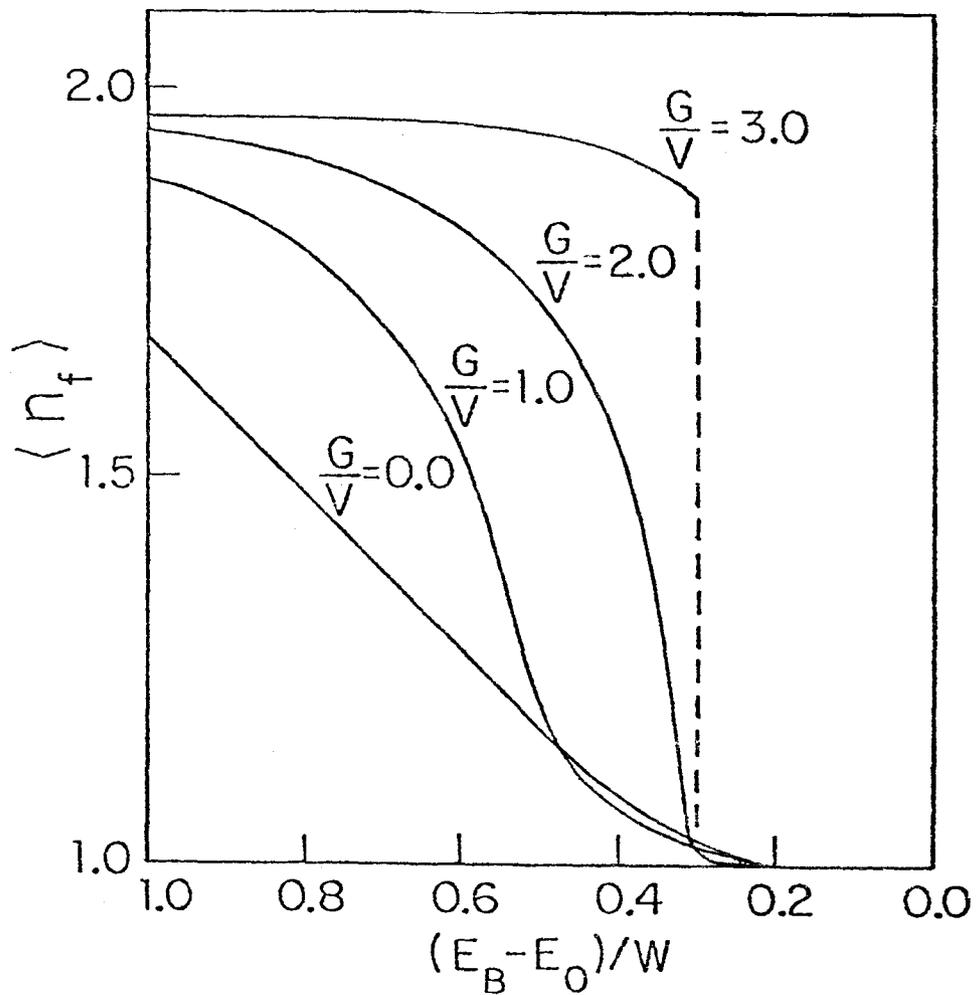


Figura V.2 - Número médio de elétrons f como uma função de $(E_B - E_0)/W$, para $G/V = 0, 1, 2$ e 3 .

A ocorrência destes dois tipos de transição, com uma origem comum, explicaria a diferença entre o comportamento de SmSe e SmTe por um lado, e de SmS por outro. O estado final com um elétron corresponderia à fase de alta pressão dos monocalcogenetos de samário. Assim, confirmamos o resultado da referência (3) para uma densidade de estados mais realística (eq.(V.16)), e sem usar os limites $U \rightarrow \infty$ e $W \rightarrow 0$.

Os resultados não sofrem grandes alterações usando valores maiores de U , pois o efeito de aumentar U (fig. V.1) é equivalente a puxar E_0 para energias mais baixas, sem mudar o processo da transição que é devido à mistura do estado em $E_0 + U$ com a banda de condução.

Pode-se ver também na fig. (V.2) que para $(E_B - E_0)/W = 0.2$, $\langle n_f \rangle \sim 1$. Para explicar o valor intermediário da valência, adicionam-se à $\langle n_f \rangle$ a fração de elétrons s que se localizam abaixo do gap. Estes elétrons, devido à hibridização, não contribuem ao processo de condução, em estreita analogia com os resultados do capítulo anterior. Os valores da valência do Sm, levando em conta esta correção em $\langle n_f \rangle$, são mostrados na fig. V.3, para três valores diferentes de G/V .

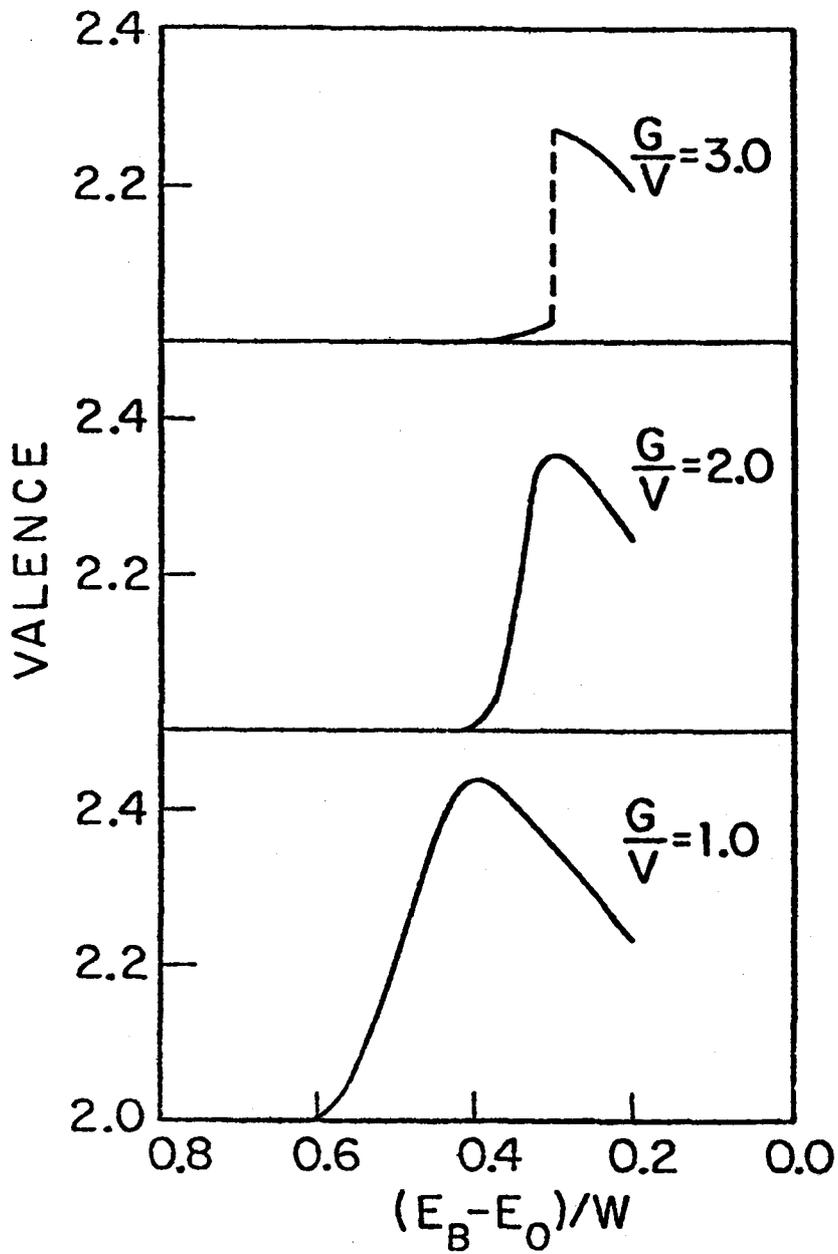


Figura V.3 - A valência do Sm, calculada como o número de elétrons de condução, como uma função de $(E_B - E_0)/W$, para $G/V = 1, 2$ e 3 .

A diminuição de valência após a transição pode ser explicada a partir das curvas de densidades de estados, as quais serão apresentadas na seção seguinte. Por estas curvas, observa-se que, se continuássemos a aumentar a pressão, o nível de Fermi atravessaria um segundo gap, agora em $E_0 + G\langle n_s \rangle$. Isto geraria uma nova fase semicondutora, e por conseguinte um decréscimo da valência. Porém, se o valor de U for grande, esta nova transição não será observada, ou seja, E_0 ficará muito por baixo da banda de condução.

V.3.2 - Densidades de Estados s e f

As densidades de estados correspondentes aos números de ocupação mostrados na fig. V.2, foram calculadas a partir das eqs. (V.14) e são mostradas nas figuras V.4, V.5 e V.6 para três valores diferentes de G/V , respectivamente, $G/V = 1, 2$ e 3 , e para três valores de $(E_B - E_0)/W = 0.6, 0.4$ e 0.2 .

Nas figuras V.4 e V.5, observa-se uma transição contínua de um estado semicondutor a um estado metálico. Na fig. V.6, para $G/V = 3.0$, as densidades de estados praticamente não variam nos casos (a) e (b). Contudo, após a transição, o estado metálico é similar aos anteriores, o que pode ser visto comparando as curvas (c) das três figuras.

A ocorrência de somente um gap nas figs. V.5(a), V.6(a) e (b), próximo a $(E_0 + U + G\langle n_s \rangle)$, se deve ao fato de haver dois elétrons na banda f . Em todos os outros casos aparecem dois gaps próximos a $(E_0 + G\langle n_s \rangle)$ e $(E_0 + U + G\langle n_s \rangle)$. O baricentro da banda de condução se deslocou para $(E_B + G\langle n_f \rangle)$. Nas figuras V.4 (a) e V.5 (b) é possível observar uma fase semicondutora de valência intermediária.

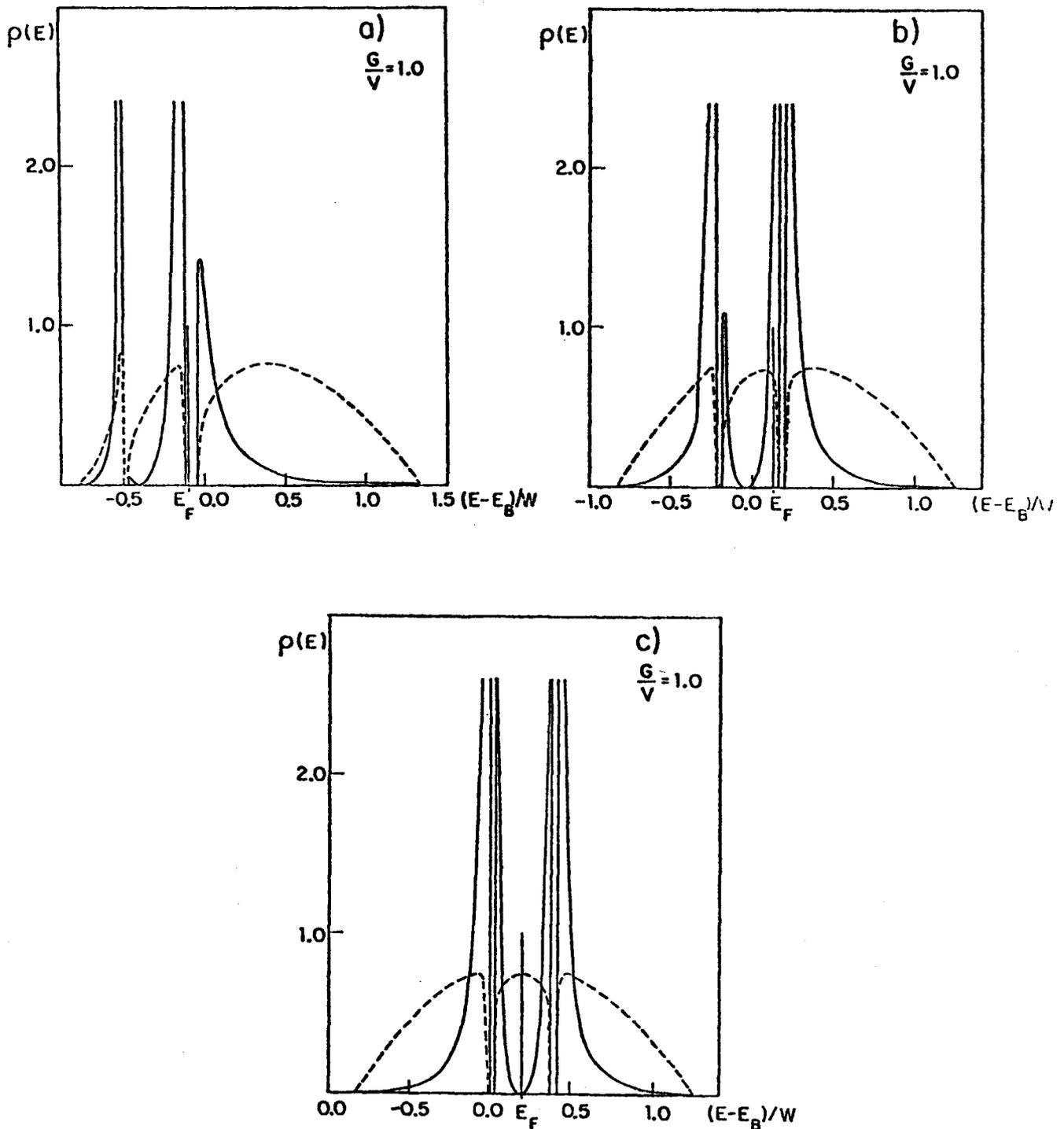


Figura V.4 - Gráficos de densidades de estados f (linha cheia) e densidade de estados s (linha tracejada) correspondendo a $G/V = 1$ para (a) $(E_B - E_0)/W = 0.6$, (b) 0.4 e (c) 0.2. E_F indica a posição do nível de Fermi.

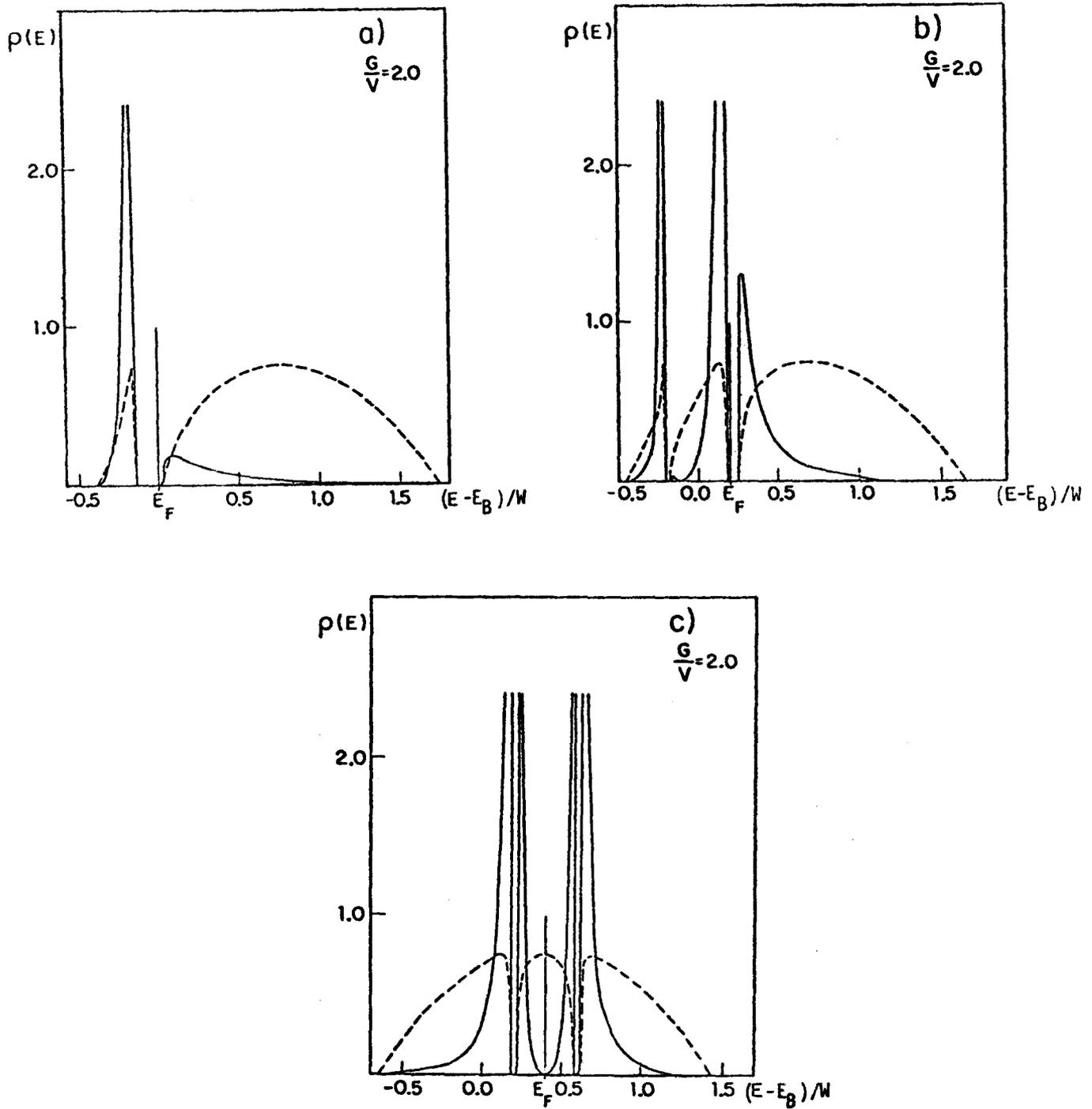


Figura V.5 - Gráficos de densidades de estados f (linha cheia) e densidade de estados s (linha tracejada) correspondendo a $G/V = 2$ para (a) $(E_B - E_0)/W = 0.6$, (b) 0.4 e (c) 0.2. E_F é a posição do nível de Fermi.

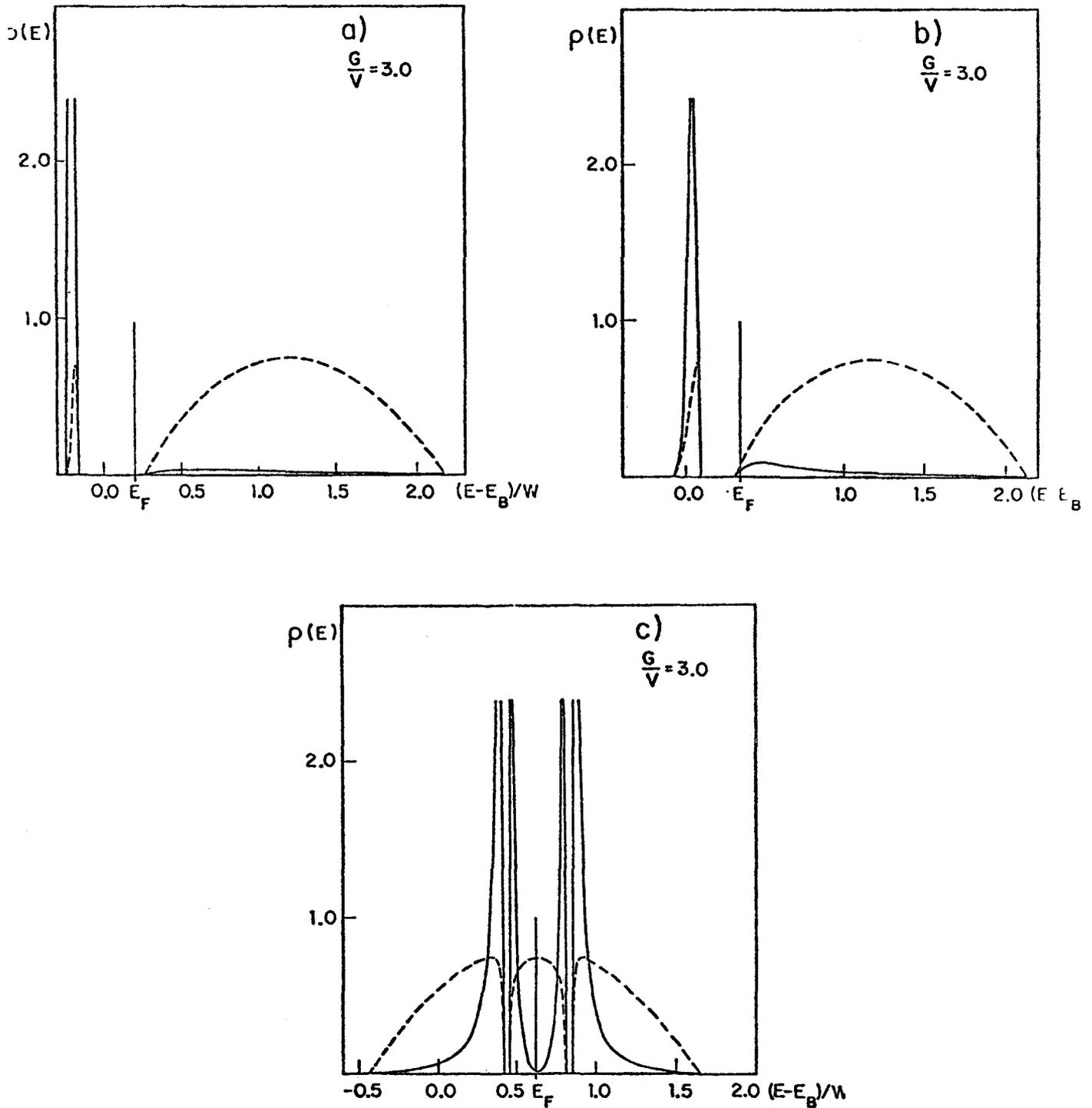


Figura V.6 - Gráficos de densidade de estados f (linha cheia) e densidade de estados s (linha tracejada) correspondendo a $G/V = 3.0$, para (a) $(E_B - E_0)/W = 0.6$, (b) 0.4 e (c) 0.2. E_F é a posição do nível de Fermi.

V.4 - Comentários

Resumindo, os resultados apresentados até aqui, baseados num modelo de duas bandas com interações U e G finitas e hibridização coerente, mostram que:

- a) É possível explicar qualitativamente a transição de valência em SmS , SmSe e SmTe , e o fato de ocorrer de maneira contínua ou não, em função do valor de G/V ;
- b) É possível obter um estado de valência intermediária magnético ou não magnético, em função de U/V . No nosso cálculo foram considerados somente soluções não magnéticas, que é o caso dos monocalcogenetos de Sm .
- c) Como no modelo RFK, a repulsão coulombiana G , tratada na aproximação de Hartree-Fock, renormaliza as posições das bandas causando transições de primeira ordem para valores grandes de G/V . Tem-se discutido se este efeito é devido à interação ou à aproximação usada. Outros autores^(7,8) sustentam que a descontinuidade é causada pela aproximação. Sproken⁽⁹⁾, por exemplo mostra usando um hamiltoniano sem spin ($U = 0$) que no limite $W = 0$ a transição é contínua. Porém, como já foi comentado⁽¹⁷⁾, a aproximação Hartree-Fock pode ser a mais apropriada para tratar uma interação delocalizada como é a G . Cálculos usando aproximações diferentes estão atualmente em progresso;
- d) Finalmente, observamos da fig. V.2, que o aparecimento de uma valência intermediária (ou um número fracionário de elétrons f) não necessariamente coincide com uma transição semiconductor-metal. Em alguns casos, como pode ser visto nas figs. V.5 (b) e V.4 (a), existe uma fase semicondutora de valência intermediária-

ria. Esta situação pode descrever as propriedades do TmSe, que parece possuir este tipo de comportamento⁽¹⁰⁾ e, inclusive pode explicar resultados recentes da resistividade elétrica do SmS⁽²⁸⁾.

V.5 - Resistividade Elétrica dos Monocalcogenetos de Sm

Vamos calcular, a partir das densidades de estados obtidos na seção anterior, a resistividade elétrica neste modelo, a fim de comparar com resultados experimentais já discutidos no primeiro capítulo. A forma mais simples de calcular a resistividade em sistemas com características de um semicondutor é usar a fórmula de Kubo-Greenwood⁽²⁹⁾ que considera o espalhamento de elétrons de condução por imperfeições e impurezas, distribuídas aleatoriamente e o efeito de fonons a altas temperaturas.

V.5.1 - Fórmula de Kubo-Greenwood Para a Condutividade Elétrica

A demonstração desta fórmula apresentada por Mott e Davis⁽¹¹⁾ se baseia no cálculo de $\sigma(\omega)$, a condutividade elétrica para uma frequência ω . Vamos supor que as autofunções para um elétron com energia E em um campo não periódico, com condições de contorno convenientes, são $\psi_E(x,y,z)$, e que estas são normalizadas a fim de dar um elétron em um volume Ω . Supõe-se também que, um campo oscilante $F \cos \omega t$ age no elétron de tal modo que a energia potencial é $eFx \cos \omega t$. Então, a probabilidade por unidade de tempo de que um elétron sofra uma transição de um estado com energia E a qualquer estado com energia $E + \hbar\omega$ é

$$\frac{1}{4} e^2 F^2 \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \langle |x_{E+\hbar\omega, E}|^2 \rangle_{\Omega \rho_S(E+\hbar\omega)} \quad (\text{V.17})$$

onde o elemento de matriz $x_{E', E}$ é definido por

$$x_{EE'} = \int \psi_{E'}^* x \psi_E d^3x \quad (\text{V.18})$$

e a média $\langle \dots \rangle$ representa uma média sobre todos os estados que possuam energia próxima a $E' = E + \hbar\omega$.

É conveniente escrever.

$$x_{E+\hbar\omega, E} = \frac{\hbar}{m\omega} D_{E+\hbar\omega, E} \quad (\text{V.19})$$

onde

$$D_{E', E} = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_E d^3x$$

Então a (V.18) fica

$$\frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{2m^2 \omega^2} F^2 \langle |D|^2 \rangle_{\rho_S(E+\hbar\omega)} \quad (\text{V.20})$$

Introduzimos, a seguir, a condutividade para uma frequência ω , $\sigma(\omega)$, e definida de tal modo que $\sigma(\omega) \frac{1}{2} F^2$ é a taxa média de perda de energia por unidade de volume. Para obter isto, deve-se multiplicar a eq. (V.20) por $\rho(E)f(E)dE$, o número de estados ocupados por unidade de volume no intervalo de energia dE ; por $[1-f(E+\hbar\omega)]$, a probabilidade de que um estado com energia $E+\hbar\omega$ esteja desocupado; por $\hbar\omega$, a energia absorvida em cada

salto quântico; e pelo fator 2, para levar em conta as duas direções de spin. Integrando sobre todas as energias

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \int [f(E)\{1-f(E+\hbar\omega)\} - f(E+\hbar\omega)\{1-f(E)\}] \times \\ \times \langle |D|^2 \rangle \rho_S(E) \rho_S(E+\hbar\omega) dE \quad (V.21)$$

O segundo termo dentro do colchete representa as transições em que o elétron perde uma energia $\hbar\omega$. $|D|^2$ é agora mediado sobre todos os estados iniciais e finais. Simplificando, a eq. (V.21) se reduz a

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{\{f(E) - f(E+\hbar\omega)\} \langle |D|^2 \rangle \rho_S(E) \rho_S(E+\hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad (V.22)$$

Quando $T=0$ a formula anterior fica

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{\langle |D|^2 \rangle \rho_S(E) \rho_S(E+\hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad (V.23)$$

O limite inferior de integração é $E_F - \hbar\omega$; isto é, é a energia mais baixa de um elétron que pode absorver um quantum. O limite superior é E_F .

Para obter a condutividade d.c. toma-se o limite de $\sigma(\omega)$ quando $\omega \rightarrow 0$. A $T=0$, isto depende somente dos valores do integrando quando $E = E_F$. Define-se $\sigma_E(0)$ por

$$\sigma_E(0) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \langle |D_E|^2 \rangle [\rho_S(E)]^2 \quad (V.24)$$

onde

$$D_E = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_E d^3x \quad (E=E')$$

A média $\langle \dots \rangle$ representa uma média sobre todos os estados E e todos os estados E' tais que $E = E'$, de tal modo que a $T = 0$, a condutividade $\sigma(0)$ é dada por

$$\sigma(0) = [\sigma(E)]_{E=E_F}$$

À temperatura finita e considerando que $\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} = - \frac{\partial f}{\partial E}$

$$\sigma(0) = - \int \sigma_E(0) \frac{df}{dE} dE \quad (V.25)$$

Esta é a chamada formula de Kubo-Greenwood.

Para valores grandes do livre caminho médio e para uma superfície de Fermi esférica a fórmula acima recai na mesma expressão obtida pela formulação de Boltzmann.

V.5.2 - Cálculo da Resistividade Elétrica

Na expressão (V.24) assumimos que o elemento de matriz D_E é uma função que depende fracamente da energia⁽¹²⁾ e é tomado como D_{E_F} . Para a densidade de estados da banda de condução, $\rho_S(E)$, usamos a eq. (V.14a) com os mesmos parâmetros da seção V.3.

A resistividade elétrica reduzida $\frac{\rho}{\rho_0}$ é calculada como

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{\rho_0 \sigma} \quad (V.26)$$

com

$$\rho_0 = \frac{W^2 m^2}{2\pi e^2 W^3 \Omega \langle |D_{E_F}|^2 \rangle} \quad (V.27)$$

Nas figuras V.7, V.8 e V.9 mostram-se os resultados para o logaritmo da resistividade reduzida $\frac{\rho}{\rho_0}$, como uma função da temperatura reduzida $(k_B T)/W \times 10^4$ para $G/V = 1.0, 2.0$ e 3.0 . As curvas (a), (b) e (c) de cada gráfico representam respectivamente os pontos obtidos para $(E_B - E_0)/W = 0.6, 0.4$ e 0.2 .

Para $G/V = 1.0$ e 2.0 , a teoria prevê transições contínuas, o que explicaria o comportamento de SmSe e SmTe. As curvas de resistividade correspondentes são as das figs. V.7 e V.8. Para $G/V = 3.0$ a transição é descontínua (caso do SmS) e a fig. V.9 é a representativa desta situação. As curvas (a) destas três figuras e a curva (b) da fig. V.8 possuem um comportamento semicondutor e isto se deve ao fato de que o nível de Fermi se encontra no gap de energia, acima de $E_0 + U + G \langle n_s \rangle$ (ver fig. V.5). Para estas mesmas curvas, observa-se que a ordem de grandeza de $\ln \rho / \rho_0$ aumenta de um fator próximo de dois conforme G/V varia de 1.0 a 3.0, ou seja a resistividade elétrica na fase semicondutora cresce conforme a repulsão coulombiana s-f passa a ser dominante frente a hibridização.

A fase metálica da transição está representada pelas curvas (b) e (c) das figs. V.7 e V.9 e (c) da fig. V.8. Aqui a ordem de grandeza praticamente não sofre alteração com a razão G/V .

Pode-se observar ainda que, à temperatura constante, a resistividade elétrica tem um decréscimo considerável conforme $(E_B - E_0)/W$ varia de 0.6 a 0.2, isto é, quando passa da fase semicondutora (curvas (a)) à fase metálica (curvas (c)).

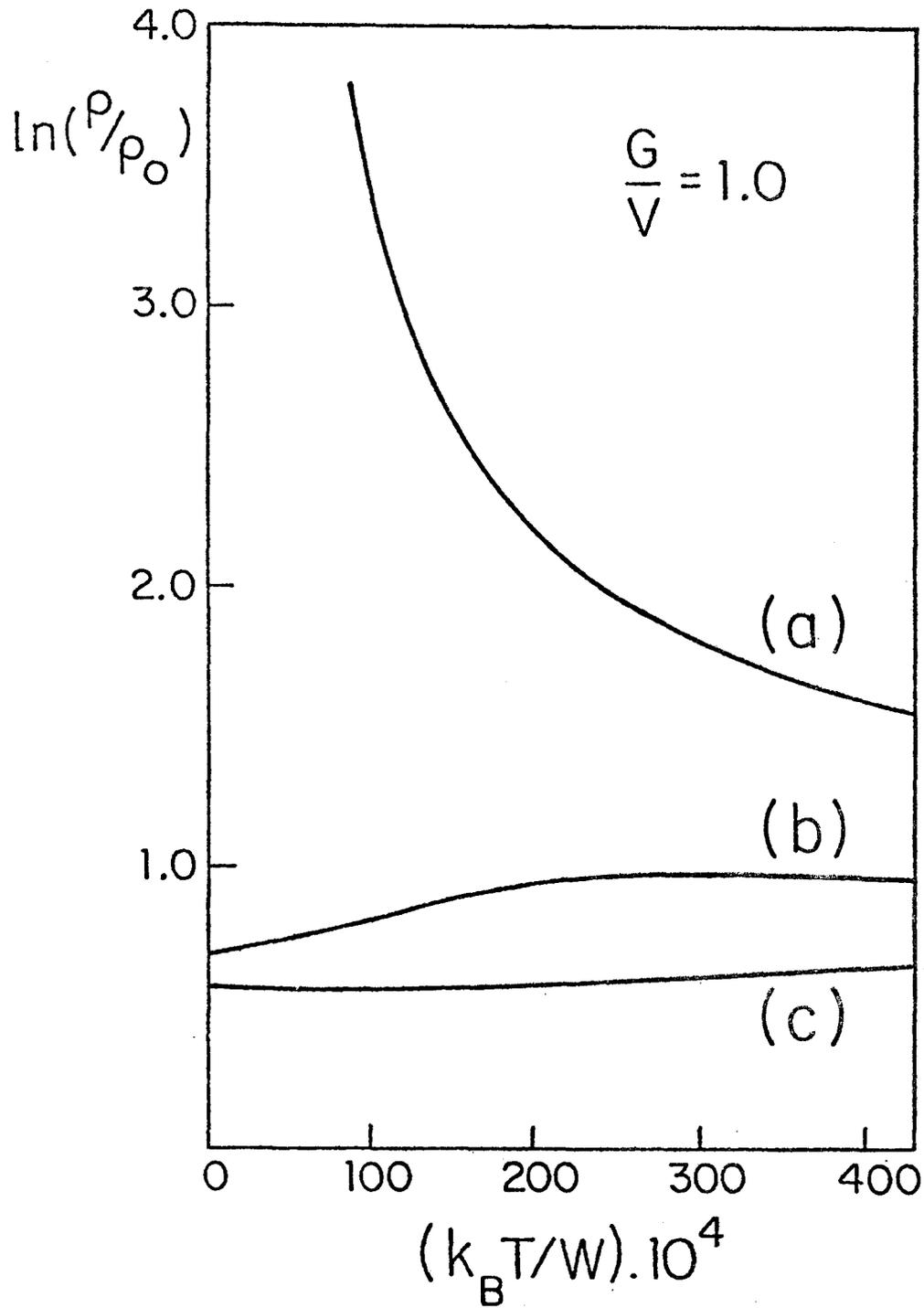


Figura V.7 - Resistividade elétrica versus temperatura para $(E_B - E_0)/W =$
 = (a) 0.6, (b) 0.4 e (c) 0.2, e $G/V = 1$.

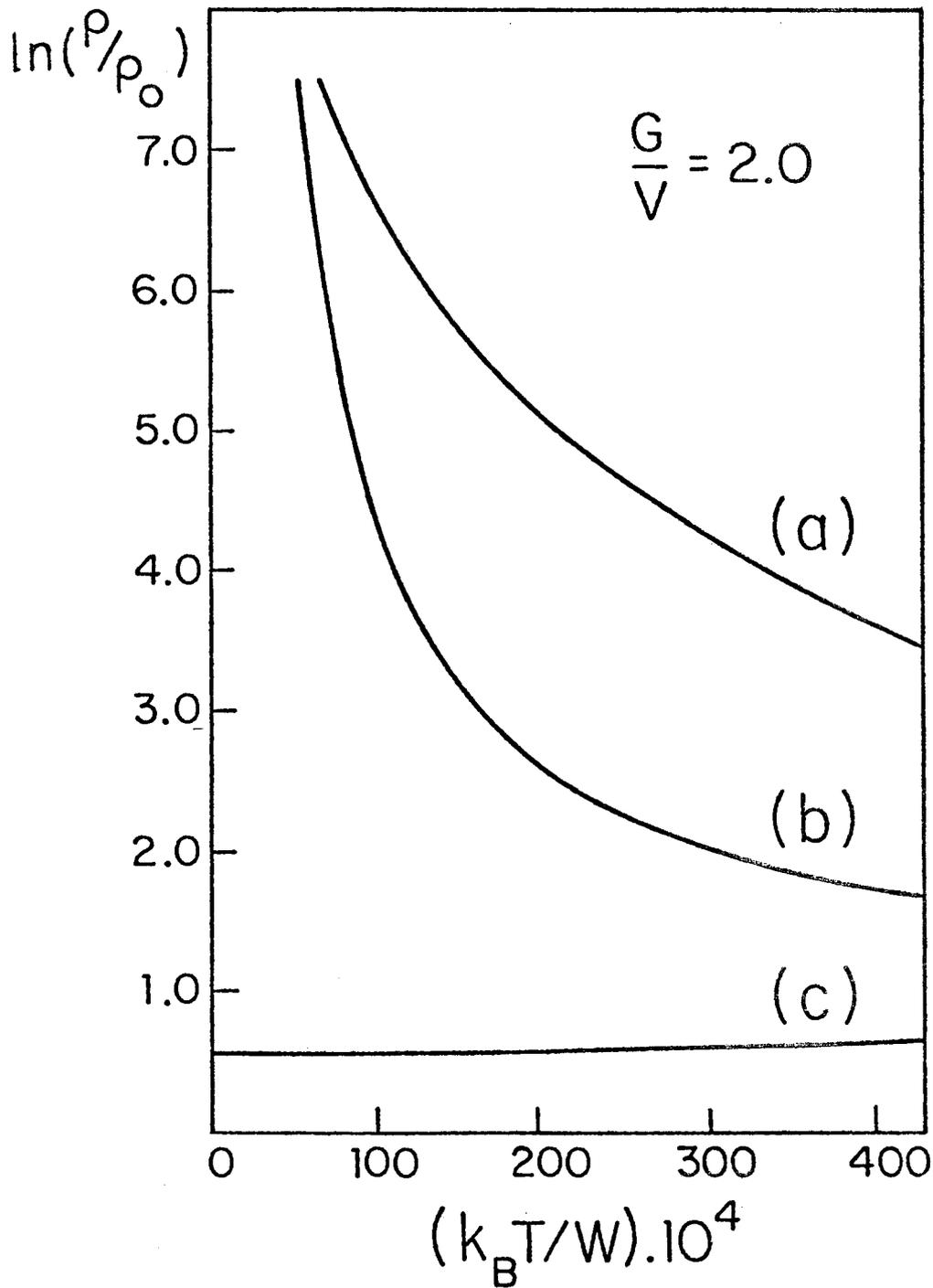


Figura V.8 - Resistividade elétrica versus temperatura para $(E_B - E_0)/W =$
 = (a) 0.6, (b) 0.4 e (c) 0.2, e $G/V = 2$.

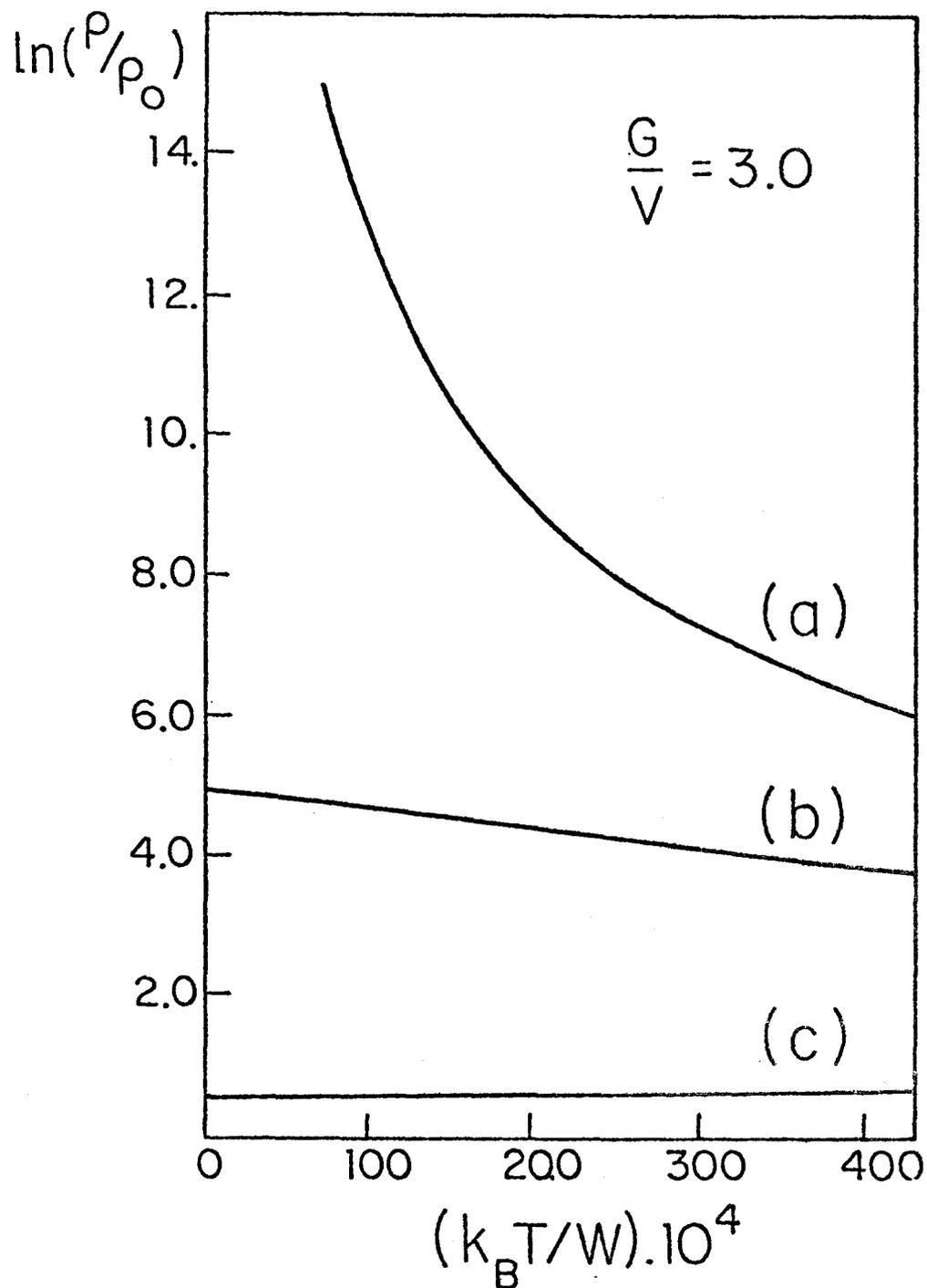


Figura V.9 - Resistividade elétrica versus temperatura para $(E_B - E_0)/W =$
 = (a) 0.6, (b) 0.4 e (c) 0.2, e $G/V = 3$.

V.5.3 - Comparação Com os Resultados Experimentais

Nas figuras I.6 e I.7 estão reproduzidas as curvas experimentais para a resistividade elétrica do SmS nas fases metálica e semicondutora, respectivamente. Observa-se que a resistividade elétrica do SmS na fase semicondutora decresce com a temperatura. Já na fase metálica a resistividade é praticamente constante para temperaturas maiores que 50°K e cresce assintoticamente para $T \rightarrow 0$. A origem deste crescimento a baixas temperaturas não é ainda muito clara. Parece que o SmS se comporta como um semicondutor de pequeno gap ($\Delta E_g \approx 50^{\circ}\text{K}$) a baixas temperaturas⁽¹³⁾, como o composto SmB_6 ⁽¹⁴⁾. Se este for o caso, então a fig. V.8 (b), que corresponde a uma fase semicondutora de valência intermediária, pode explicar o comportamento da resistividade.

Resultados recentes, apresentados por J. Flouquet⁽²⁸⁾ mostram uma resistividade do tipo semicondutor ($\rho \rightarrow \infty$ quando $T \rightarrow 0$) depois da transição de valência e até pressões de ordem de 20 kbar. Na vizinhança de 25 kbar passa a um comportamento metálico com um termo em T^2 a baixas temperaturas. Estes resultados implicariam em a) o SmS possuir uma fase semicondutora de valência intermediária entre 6 e 25 kbar e b) na fase metálica o SmS estaria próximo do magnetismo, podendo o termo em T^2 atribuir-se a espalhamento por flutuações de spin. Esses dois fenômenos podem ser interpretados pelo modelo aqui apresentado, sendo que o segundo para valores de U/W em torno de 0.8.

As curvas teóricas (a) das figuras V.7, V.8 e V.9 permitem explicar a resistividade da fase semicondutora do SmS. Pa

ra a fase metálica a alta pressão, as curvas (b) e (c) explicariam o comportamento da resistividade elétrica a temperaturas superiores a 50 K. A dependência em T a baixas temperaturas não pode ser extrapolada da fórmula de Kubo-Greenwood, que não leva em consideração corretamente o efeito de fonons a baixas temperaturas. Nas curvas teóricas a resistividade não vai a zero quando $T \rightarrow 0$ porque a fórmula de K-G inclui o espalhamento por imperfeições.

Finalmente, a resistividade decaí da fase semicondutora para a fase metálica de duas a três ordens de grandeza, o que está de acordo com os resultados experimentais das figs. I.6 e I.7.

Outros resultados experimentais, tais como os de Chouteau et al⁽¹⁵⁾ não são discutidos porque apresentam o mínimo de Kondo a baixas temperaturas, devido provavelmente a impurezas de Sm^{3+} . No resto não diferem essencialmente dos já apresentados.

V.6 - Discussão

O modelo desenvolvido neste capítulo, ainda que baseado nas idéias de Ramirez, Falicov e Kimball (seção II.2), tem a vantagem de descrever de forma mais realística a estrutura eletrônica de compostos do tipo SmS. Neste, além da hibridização V , se incluiu uma largura de banda de condução finita, W , e uma interação coulombiana U finita, tratada na aproximação Hubbard I. Os resultados do modelo RFK⁽³⁾ são recuperados, ou seja, transi

ções de valência abruptas ou contínuas em função de G/V , já que foi usada a aproximação Hartree-Fock para tratar o termo de repulsão $s-f$ do hamiltoniano (eq.(V.6)). Resta elucidar ainda quais são os efeitos próprios da interação e quais os do tipo de desacoplamento. Cabe salientar que, aqui o papel de G é renormalizar as energias em proporção à ocupação das bandas, o que origina os diferentes tipos de transições.

Obviamente, também deve ser discutida a origem física da transição; nosso modelo se limitou deliberadamente, a considerar os efeitos das interações eletrônicas, mas existem evidências de que o efeito de fonons, da interação elétron-fonon, e, eventualmente, de soft-modes, desempenham um papel no mecanismo da transição de valência do SmS⁽¹⁶⁾ (ver secção II.4.4). Desenvolvimentos nesse sentido tem sido realizado por outros autores⁽³⁰⁾.

Dentro deste modelo eletrônico, os novos resultados de interesse são: a) É possível obter um estado semicondutor de valência mista, o que sugere sua aplicação para o caso do TmSe⁽¹⁰⁾, e, talvez, para o SmS na região de pressões intermediárias⁽²⁸⁾. b) Um acordo qualitativo muito bom entre as curvas teóricas da resistividade e as experimentais, o que indica que a estrutura de bandas obtidas é realística. E c) a possibilidade, aumentando U de se obter soluções magnéticas, ou quase magnéticas, o que indica que o modelo pode adaptar-se ao TmSe ou, como sugerido⁽²⁸⁾, ao SmS a altas pressões.

Para se tirar conclusões definitivas, é necessário realizar cálculos detalhados da resistividade a baixas temperaturas, e computar o calor específico e a susceptibilidade magnética. Estes cálculos estão atualmente em andamento.

Finalmente, devemos destacar que o fato da ocupação do nível 4f ser quase inteira depois da transição sugere uma interpretação diferente do estado de valência intermediária, não como uma ocupação fracionária da camada 4f, mas como uma forte hibridização entre estados f e d que, depois da transição localiza uma parte destes últimos, como foi estimado na fig. V.3, ao descontar o número de elétrons de condução com energias abaixo do gap.

Concluindo, o modelo destaca um possível mecanismo eletrônico já proposto por RFK para a transição de valência, mecanismo que deve ser investigado por outros métodos assim como os mecanismos alternativos já citados e mostra a contribuição das correlações eletrônicas entre elétrons f e entre elétrons f e d, e da hibridização na estrutura eletrônica e no magnetismo dos sistemas de valência intermediária.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO V

1. IGLESIAS-SICARDI, J.R.; BHATTACHARJEE, A.K.; JULLIEN, R.; COOBLIN, B. Solid State Commun., 16:499, 1975.
2. AVIGNON, M. & GHATAK, S.K. Solid State Commun., 16:1243, 1975.
3. GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. & FALICOV, L.M. Solid State Commun., 17:1521, 1975.
4. KANDA, K.; MACHIDA, K.; MATSUBARA, T. Solid State Commun., 19:651, 1976.
5. SINGH, I. & YOSHI, S.K. Pramana, 12:269, 1979.
6. SCHLOTTMAN, P. Solid State Commun., 31:885, 1979.
7. GHOSH, D.K. Solid State Commun., 18:1377, 1976.
8. MAZZAFERRO, J. & CEVA, H. Solid State Commun., 29:137, 1979.
9. SPRONKEN, G. Changement de valence du Sm dans le SmS et dans les alliages du type $Sm_{1-x}B_xS$, et groupe de renormalization dans l'espace réel pour des systèmes de fermions. Grenoble, L'Université Scientifique et Médicale et L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1980. Thèse.
10. PEÑA, O. Changement de valence et magnetisme induits dans des composés de terres-rares par des impuretés et des écarts à la stoechiometrie. Grenoble, L'Université Scientifique et Médicale et L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1979. Thèse.
11. MOTT, N.F. & DAVIS, E.A. Electronic process in non-crystalline materials. Oxford, Clarendon, 1971. p.10.

12. COOBLIN, B.; BHATTACHARJEE, A.K.; JULLIEN, R. J. Magn. & Magn. Mater., 15:995, 1980.
13. MOTT, N.F. J. Phys. Colloq. (France), 41:C5-51, 1980.
14. ALLEN, J.W. & MARTIN, R.M. J. Phys. Colloq. (France), 41:C5-171, 1980.
15. CHOUTEAU, G.; PEÑA, O.; HOLTZBERG, F.; PENNEY, T.; TOURNIER, R.; Von MOLNAR, S. J. Phys. Colloq. (France), 37:C4-283, 1976.
16. ENTEL, P. & LEDER, H.J. Z. Phys. B, 32:93, 1978.
17. MAZZAFERRO, J. Comunicação privada.
18. THOMPSON, E.D. Adv. Phys., 14:213, 1965.
19. HERRING, C. Exchange interactions among itinerant electrons. In: RADO, G. & SUHL, H. ed. Magnetism. New York, Academic Press, 1966. V.4, p. 1.
20. FRIEDEL, J. Transition metals. Electronic structure of the d-band. Its role in the crystalline and magnetic structures. In: ZIMAN, J.M. ed. Physics of metals. Cambridge, University Press, 1969. p.340.
21. SCHRIEFFER, J.R. & MATTIS, D.C. Phys. Rev., 140:1412, 1965.
22. HERBST, J.F.; LOWY, D.N.; WATSON, R.E. Phys. Rev. B, 6:1913, 1972.
23. HERBST, J.F.; WATSON, R.E.; WILKINS, J.W. Phys. Rev. B, 13:1439, 1976.
24. HERBST, J.F.; WATSON, R.E.; WILKINS, J.W. Phys. Rev. B, 17:3089, 1978.
25. HERBST, J.F. & WILKINS, J.W. Phys. Rev. B, 24:1679, 1981.
26. KIWI, M. Comunicação privada.

27. MONTENEGRO, N.P. Uma nova aproximação para o modelo de Ramirez-Falicov-Kimball. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1981. Dissertação de mestrado.
28. FLOUQUET, J. Comunicação no VII Simpósio Latino-Americano de Física do Estado Sólido. Gramado, RS, Setembro de 1981.
29. GREENWOOD, D.A. Proc.Phys.Soc., 71:585, 1958.
30. MENEZES, O.L.T. & TROPER, A. Phys.Rev.B, 22:2127, 1980.

VI - CONCLUSÕES

Como vimos ao longo deste trabalho, o problema da valência intermediária foi intensamente pesquisado nos últimos dez anos e em consequência existe um número muito grande de resultados experimentais e de teorias nesta área. Constatamos que estes modelos explicam alguns aspectos do problema e deixam de explicar outros e ainda não surgiu uma teoria única capaz de descrever todos os detalhes.

Em vista desta variedade de contribuições, é nossa preocupação situar o nosso modelo dentro deste contexto geral, o que permite comparar nossos resultados com os demais.

As hipóteses feitas na primeira versão do modelo foram:

- o sistema é descrito por duas bandas hibridizadas coerentemente
- os elétrons 4f formam uma banda de largura nula
- os elétrons s-d formam a banda de condução de largura finita
- a interação coulombiana U entre elétrons f é considerada finita.

O hamiltoniano do sistema é tratado pela técnica de Zubarev e o desacoplamento das equações de movimento é feito em Hubbard I para a interação U . Uma vantagem deste tratamento foi a obtenção das curvas de densidades de estados eletrônicos que possibilitaram entender qualitativamente, a nível microscópico, as transições de valência. A partir destas curvas, se pode constatar o aparecimento dos gaps de energia e de picos da densidade de estados próximos ao nível de Fermi, hipóteses estas que

jã haviam sido formuladas a partir de dados experimentais.

Para valores crescentes de concentração x ou de pressão externa se observou que o fundo da banda d se desloca em direção a energias mais baixas até que ocorra a sobreposição com a primeira sub-banda $4f$. Consequentemente, estabelece-se uma transferência de elétrons $4f$ para a banda d , explicando a diminuição do número de elétrons da camada $4f$ e, por conseguinte, o aumento da valência.

O cálculo do número de ocupação da camada $4f$ mostrou que este pode assumir valores não inteiros, conforme se varia a concentração x no caso das ligas, e a pressão, no caso dos compostos puros. Nestes últimos, o aparecimento da transição descontínua se obteve com a inclusão do termo de interação repulsiva G , entre elétrons localizados e de condução. Para valores de G/V maiores que um certo valor crítico, a transição deixa de ser contínua. Este resultado explica a diferença observada no comportamento da transição de SmS e de $SmSe$ e $SmTe$.

Ainda para estes compostos, obtivemos as curvas teóricas para a resistividade elétrica como uma função de temperatura nas fases semicondutora e metálica e também, constatamos a ocorrência de uma fase semicondutora com valência intermediária. Estes resultados estão em bom acordo com os estudos experimentais. No caso das ligas, a transição de valência é obtida a partir de considerações puramente eletrônicas, utilizando a CPA e sem simular uma pressão química. Assim, a concentração crítica está mais relacionada à posição dos níveis de energia e à hibridização do que aos tamanhos iônicos, o que concorda com as conclusões das experiências de Gronau e Methfessel (seção I-

-3).

Com relação às propriedades magnéticas, podemos notar que o máximo na susceptibilidade magnética como uma função da concentração x , está associado com a posição do nível de Fermi no pico da densidade de estados f e a transição de um estado inicial não magnético para um estado final não magnético ou magnético pode ser monitorada em termos da razão U/V .

Se, por um lado, as propriedades eletrônicas podem ser entendidas através do modelo de duas bandas hibridizadas, alguns pontos precisam ainda ser mais estudados. O principal deles diz respeito à natureza da transição. Estamos fazendo cálculos usando aproximações mais elaboradas para o termo em G , que possibilitarão entender melhor se a transição descontínua é um resultado da presença de uma interação coulombiana ou do tipo de desacoplamento. Também devem ser considerados outros processos, tais como a interação elétron-fonon que, como já se disse, (seção V-6) deve desempenhar em papel importante.

Outras extensões podem ainda ser feitas, tais como o cálculo da resistividade elétrica das ligas, o cálculo da susceptibilidade magnética e calor específico à temperatura finita, e o cálculo da resistividade a baixas temperaturas.

Acreditamos que, considerando suas limitações e vantagens, o presente trabalho é uma contribuição importante ao entendimento das propriedades eletrônicas dos compostos e ligas de valência intermediária, e deve ser situado dentro do quadro das tentativas de compreender os fenômenos relacionados a este problema de intensa pesquisa na atualidade.

PUBLICAÇÕES INCLUIDAS NESTA TESE

1. AVELINE, I. & IGLESIAS-SICARDI, J.R. A theoretical model in $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ alloys. J.Phys.Colloq.(France), 40:C5-354, 1979.
2. _____. A theoretical study of the valence transition in $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ alloys. J.Low Temp.Phys., 35:433, 1979.
3. _____. Valence transition in SmS: a theoretical calculation. J.Magn. & Magn.Mater., 15-18:961, 1980.
4. _____. A two-band model for intermediate valence compounds. Solid State Commun., 36:19, 1980.
5. _____. Electrical resistivity of Sm monochalcogenides. Solid State Commun., 37:749, 1981.