

C.F.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1974

01.74.21

TRANSICION ALFA -GAMA EN Ce METALICO
Y SUS ALEACIONES

C.F.E.OLMEDO

TESIS

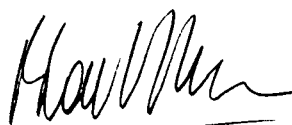
INSTITUTO DE FISICA "DR.JOSE A. BALSEIRO"
CENTRO ATOMICO BARILOCHE
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

01.74.

TRANSICION ALFA-GAMA EN Ce METALICO
Y SUS ALEACIONES

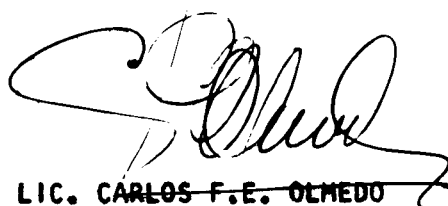
TESIS

Presentada al Instituto de Física " Dr. José A. Balseiro " , Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Cuyo , para optar al título de Doctor en Física , S. C. de Bariloche, setiembre , 1974 .



DR. BLAS R. ALASCIO

Asesor Científico



LIC. CARLOS F.E. OLMEDO

Doctorando

AGRADECIMIENTO

Generalmente cuando un tesista dedica en su trabajo unos cuantos párrafos para expresar la gratitud que siente por haber llevado a buen término el mismo , comienza agradeciendo a quien fuera su mentor durante ese largo camino . Yo también en mi caso voy a transitar ese lugar común . Para mí , el culpable de todo esto ha sido el Prof. BLAS ALASCIO , y casi aseguraría sin temor a equivocarme que fue Él quien me enseñó a incursionar en esta parte de la Física que le dicen del Estado Sólido . Siento que lo más sincero y comunicativo es decirle : Muchísimas gracias , con todo lo que esto pueda significar !

Normalmente uno sólo tiene un asesor científico . Sin embargo , yo sería injusto al no mencionar cuanto tuvo que ver en todo lo que he de tratar en este trabajo , el eficaz secuaz del Dr. Alascio , quien hace tiempo y en las cacharpayas fuera bautizado como Arturo Ramón Nestor LOPEZ DAVALOS . Si alguien más tuviera que convalidar esta tesis , el debería hacerlo como Asesor Científico Asociado .

Durante el transcurso de esta labor he mantenido importantes discusiones como también charlas informales que contribuyeron a aclararme distintos aspectos de la misma con los Dres. J. Abriata , M. Paseggi , F. de la Cruz y V. Grunfeld. Para todos ellos mi sincera gratitud profesional y personal .

Es placentero también mencionar la valiosa colaboración que recibí de H. Wio , con quien desarrollamos el tema de la aproximación de matriz de dispersión promediada para el modelo de Falicov y Kimball .

Quiero expresar también mi agradecimiento a H. Cingolani , R. Sparvieri , L. Arroyo , C. y B. Espinel por todo el trabajo de computación que realizaron en relación con esta investigación , y por la paciencia con que atendieron mis requerimientos en más de una oportunidad . F. González y R. Scotti son los autores de varios diagramas que acompañan al texto ; siento que debidamente merecen mi reconocimiento por esa colaboración desinteresada .

La Fuerza Aérea Argentina , institución de la cual soy miembro activo posibilitó mis estudios de pregrado y tareas de investigación en el Instituto de Física " Dr. J. Balseiro " ; siento la necesidad de agradecer la oportunidad que la institución me ha brindado para poder formarme como profesional en el campo de las Ciencias Físicas . Deseo mencionar asimismo , que el Departamento Investiga-

ción y Desarrollo del Comando General de la Fuerza subvencionó la impresión de este trabajo .

Realmente ha sido un placer realizar toda esta tarea en las instalaciones del Centro Atómico Bariloche , donde he sido objeto de una cordial hospitalidad y he recibido durante todo este lapso una amplia colaboración tanto del personal científico como técnico y administrativo . Creo que la labor hubiera sido bastante más ardua en otro lugar .

El Departamento de Sociología de la Fundación Bariloche tiene una hermosa máquina de escribir IBM con la cual fueron escritos los originales para la impresión de los ejemplares del trabajo . Ello fue posible merced a la autorización de Rubén Katzman , su director , quien tan gentilmente me permitiera hacer uso de la misma .

Finalmente quiero testimoniar la deuda intelectual que tengo con María Julia , mi esposa . Casi cuatro años de demora en la prosecución de sus estudios universitarios ha sido en gran parte el costo humano de este trabajo que aquí presento .

Agradecer es un acto humano relativamente sencillo ; no olvidarse de agradecer es algo que solamente unos pocos pueden y saben hacer . Creo que yo no pertenezco a ellos ; ruego entonces a quienes de alguna u otra forma me brindaron su colaboración en esta etapa de mi vida profesional y no los he recordado, sepan tolerar la omisión ; es involuntaria .

A Majú ,
a Pablo y Martín ...

Procuren , si son cantores,
el cantar con sentimiento,
no tiemplan el estruendo
por solo el gusto de hablar,
y acostúmbrense a cantar
en cosas de fundamento .

"Martín Fierro"

RESUMEN

En el presente trabajo se formula una teoría para la transición isomórfica α - γ en Ce metálico . Asimismo , la teoría es aplicable a aleaciones diluídas de lantánidos y actínidos disueltos en una matriz de ese material .

El modelo propuesto , como teorías anteriores , se sustenta en la coexistencia de estados itinerantes de una banda de conducción y estados localizados cuyas energías son comparables a las de la banda . Los estados itinerantes se suponen derivados de orbitales 6s y 5d ; los estados localizados son 4f tipo atómico .

Se consideran como interacciones preponderantes en orden de importancia las siguientes : a) interacción coulombiana f-f intraatómica , b) repulsión electrostática intraatómica entre electrones localizados y electrones de conducción , c) hibridización entre ambos conjuntos de estados . Las interacciones interatómicas que contribuyen a la energía de cohesión del sistema han sido consideradas de forma semifenomenológica . Con la forma propuesta para la energía elástica según la valencia de la matriz , se puede describir adecuadamente las propiedades mecánicas del sólido cuando los estados f están completamente ocupados o completamente desocupados .

El análisis del modelo se ha realizado según el siguiente esquema :

El capítulo 1 constituye una introducción necesaria a la problemática del trabajo ; en el mismo se demuestra cualitativamente para la serie de los lantánidos metálicos , la coexistencia de estados f tipo atómico , fuertemente correlacionados , y estados itinerantes , ambos en el orden de energías de la banda de valencia del sistema . Se concluye este análisis con una revisión de la información experimental y teórica referente a la transición de fases isomórfica en Ce metálico y las propiedades características de ambas fases . El modelo de Ramírez y Falicov (1971) , uno de los dos modelos microscópicos propuestos hasta el momento , es el único que considera como preponderante la correlación intraatómica f-f . Esta teoría ha sido considerada más detalladamente en el segundo capítulo .

En el capítulo 3 , se propone un hamiltoniano modelo pa-

ra explicar la transición de fases . Si inicialmente se desprecia la hibridización , es posible rederivar la teoría de Ramírez y Falicov aproximando simplemente la interacción coulombiana entre estados f y estados de Wannier por una interacción de campo medio molecular de Hartree . Considerando en forma fenomenológica la energía elástica en el cristal en función del volumen atómico y la ocupación de los niveles $4f$ se calcula la ecuación de estado para el sistema . Eliminando el volumen atómico de la energía libre total mediante la relación anterior se obtiene esta magnitud expresada en función de la presión exterior , temperatura y variables electrónicas del sólido . Desarrollando los términos elásticos en serie de potencias de la ocupación n , se aproxima la energía libre hasta segundo orden en esa variable . Esto implica una renormalización de los parámetros característicos para la energía electrónica . En primera aproximación se obtiene una dependencia lineal de tales parámetros con la presión , de acuerdo con la hipótesis de Ramírez y Falicov (1971) . Para calcular analíticamente el diagrama de equilibrio de fases se desprecia la contribución de los electrones de conducción a la entropía del sistema . Esta aproximación es fácilmente justificable . La existencia de transiciones de fase de primer orden es una consecuencia del juego competitivo entre la distancia efectiva de los estados localizados al nivel de Fermi , la interacción electrostática efectiva entre estos estados y los de la banda y de la entropía de espín debida a la degeneración de momento angular total en la configuración $4f^1$ para los iones de Ce . De esta forma surge naturalmente la existencia de un punto crítico en el diagrama de fases . Los parámetros elásticos que intervienen en el cálculo de la energía libre pueden ser ajustados en base a las propiedades mecánicas de elementos isovalentes a las fases del sistema . De esta manera es posible obtener una descripción cualitativa y cuantitativa satisfactoria de la línea presión-temperatura para la transición α - γ . Sin introducir parámetros adicionales en el modelo , se calculan directamente la valencia , el radio metálico , el módulo de compresibilidad , el calor específico electrónico y la susceptibilidad magnética de ambas fases , en función de presión y temperatura . Con estos datos se puede correlacionar adecuadamente la fase trivalente

modelo con Ce y γ ; con la fase que el modelo determina estable a bajas temperaturas no es posible explicar las propiedades de la fase α .

El capítulo 4 contiene una generalización de la teoría en la misma aproximación que excluye el efecto de hibridización. Con esta ampliación del modelo se explica satisfactoriamente el mecanismo de transiciones de fases en aleaciones diluídas en Ce , semejantes a las del sistema puro. Los solutos en estos sistemas son elementos de la serie de los lantánidos o actínidos. Se puede concluir que a una determinada concentración, la valencia y el tamaño relativo de las impurezas son los dos factores primordiales que condicionan la presión y temperatura de transición de la aleación. En base al acuerdo obtenido con la información experimental, se analiza la posibilidad de ordenamiento magnético a bajas temperaturas en la fase paramagnética de las aleaciones. Por no existir ninguna medición, este aspecto constituye una forma de verificación experimental del modelo.

La hibridización entre los estados f y los estados de la banda es el mecanismo plausible para explicar la valencia no entera de la fase α . En el capítulo quinto se ha analizado mediante teoría termodinámica de perturbaciones el efecto que ocasiona esta interacción sobre las propiedades físicas de la fase cuadrivalente. Para ello es necesario suponer que el metal se constituye como un agregado de átomos independientes, cuyos niveles f corresponden a estados electrónicos de impurezas en el sentido de Anderson (1961). De esta forma, se obtienen por ejemplo correcciones satisfactorias para la valencia, calor específico electrónico y susceptibilidad magnética de la fase α modelo, en segundo orden de perturbaciones.

Para completar la teoría de manera consistente, en el capítulo seis se ha estudiado el efecto de la hibridización sobre la transformación de fases. Las relaciones básicas para calcular el diagrama de equilibrio para la transición, han sido obtenidas por medio de funciones de Green termodinámicas. Tales funciones han sido calculadas mediante un esquema de desacoplamiento de las ecuaciones, que conserva inalterada la correlación f - f incluída inicialmente en el hamiltoniano. Dicho método de aproximación per-

mite calcular correctamente la corrección a la energía libre del sistema , en segundo orden en el parámetro de hibridización . Para determinar la transición de fases se ha empleado el método de Maxwell usando la ocupación n y la presión p como variables termodinámicas conjugadas . Finalmente se calculan valores satisfactorios para las propiedades físicas de la fase α . Asimismo se ha derivado una ley de Curie para la susceptibilidad magnética de la fase γ .

En síntesis , se ha estructurado y completado en forma clara y coherente la teoría de la transición α - γ en Ce metálico en el esquema de estados localizados fuertemente correlacionados .

Indice

Capítulo 1

I.1	Introducción	1
I.2	Situación experimental	7
I.3	Situación teórica	10

Capítulo 2

II.1	El modelo de Ramírez y Falicov para la transición α - γ en Ce	15
II.2	Análisis termodinámico del modelo	18
II.3	Discusión y comentario	21

Capítulo 3

III.1	Hamiltoniano modelo para la teoría de la transición α - γ en Ce metálico	24
III.2	Solución mediante el método de las funciones de Green	32
III.3	Un ejemplo simple para el problema de la correlación f-f	34
III.4	Aproximación Hartree-Fock para la interacción coulombiana entre electrones localizados e itinerantes	42
III.5	Relaciones básicas para el análisis termodinámico	46
III.6	Comportamiento termodinámico del modelo	50
.1	Energía libre electrónica	57
.2	Ecuación de estado . Renormalización de los parámetros electrónicos característicos	61
.3	Diagrama presión-temperatura de equilibrio de fases	72
III.7	Propiedades físicas del sistema	80
.1	Valencia	81
.3	Compresibilidad	83
.4	Calor específico electrónico	84
.5	Susceptibilidad magnética	87
III.8	Discusión de resultados	90
III.9	Comentarios sobre la aproximación de campo medio molecular en el modelo de Ramírez y Falicov	91

Capítulo 4

IV.	Teoría del efecto de impurezas en la transición α - γ en Ce	96
-----	---	----

IV.1	Introducción	96
IV.2	Hamiltoniano modelo para las aleaciones diluídas de lantánidos y actínidos en base Ce	100
IV.3	Energía libre electrónica en la aleación	105
IV.4	Energía elástica en la aleación	108
IV.5	Ecuación de estado en las aleaciones . Renormalización de las ecuaciones autoconsistentes para n y n'	110
IV.6	Aleaciones diluídas de lantánidos trivalentes en Ce	115
IV.7	Aleaciones diluídas de lantánidos divalentes en Ce	119
IV.8	Aleaciones diluídas de Th en Ce	123
IV.9	Aleaciones diluídas de Pu en Ce	127
IV.10	Posibilidad de la existencia de una transición magnética en aleaciones en base Ce	128

Capítulo 5

V.	Estimación del efecto de hibridización entre estados localizados y de conducción mediante perturbaciones	140
V.1	Introducción	140
V.2	Hamiltoniano modelo para una impureza	144
V.3	Corrección a la energía libre en segundo orden de perturbaciones	148
V.4	Aplicación del cálculo en la fase α del Ce metálico	152

Capítulo 6

VI.	Teoría de la transición α - γ en Ce metálico . Efecto de la vida media finita de los estados $4f$	160
VI.1	Introducción	160
VI.2	Ecuaciones de movimiento para las funciones de Green del problema con hibridización . Desacoplamiento Hewson-Zuckerman	162
VI.3	Energía libre para el sistema perturbado por hibridización	169
VI.4	Aplicación del modelo a la transición α - γ en Ce metálico	172
VI.5	Propiedades físicas del sistema	174
.1	Valencias . Diagrama de equilibrio de fases	174
.2	Constantes de red cristalina	176
.3	Compresibilidad	176

.4	Calor específico electrónico	177
.5	Susceptibilidad magnética	179
VI.6	Comentarios finales	183
REFERENCIAS		
Apéndice I		
Apéndice II		
Apéndice III		

Capítulo 1

I.1 Introducción .

Dentro del sistema periódico de los elementos naturales , se pueden distinguir cinco grupos cuyos componentes en cuanto a sus propiedades físicas , son sensiblemente dependientes de la ocupación de los estados electrónicos con momento orbital $\ell=2$ (estados d) o $\ell=3$ (estados f) (Landau y Lifshitz ,1967) . Es posible observar que tal característica se verifica tanto esos elementos estén en estado atómico libre o bien formando parte de algún sistema condensado . Si la capa electrónica en proceso de llenado a medida que aumentamos el número atómico al pasar de un elemento al siguiente dentro de un determinado grupo es la d ($n = 4, 5 , 6$) , el grupo correspondiente es uno de los específicamente denominados de transición , nombre con el cual se los identifica en la literatura . Explícitamente estas series de elementos son conocidas como : el grupo del Fe (3d) , el grupo del Pd (4d) y el grupo del Pt (5d) .

Lantano (La) es el primer elemento de la serie que hemos mencionado en último lugar en el párrafo anterior . Dicho elemento , asimismo da origen a un subgrupo caracterizado por el llenado progresivo de la capa 4f cuando pasamos de un elemento del subconjunto al siguiente , antes que sean ocupados los nueve niveles d restantes . A esta serie particular de elementos se la denomina de los lantánidos aunque el La no pertenezca a la misma . A menudo se la suele identificar impropriamente como el grupo de las tierras raras (Tal conjunto de elementos incluye propiamente además de los lantánidos , al Ytrio (Y) y al Escandio (Sc) ; ver p. ej. Gschneidner ,1965) .

Finalmente , existe un quinto grupo de elementos de transición que es conocido como la serie de los actínidos (los lantánidos deben ser considerados como el cuarto grupo) . Este subgrupo está compuesto por elementos cuyas propiedades físicas son híbridas

Con esto queremos significar que algunos componentes del conjunto tienen un comportamiento físico semejante en ciertos aspectos a los elementos de transición , mientras que en otros , sus propiedades físicas presentan características similares a las que se observan en los lantánidos . Este hecho , puede relacionarse en forma directa con la competencia energética que existe entre la ocupación de los estados $6d$ por un lado y los $5f$ por el otro . El primer elemento de este grupo es el Actinio ; los componentes del mismo son en general radioactivos , y por ser elementos de masa grande , los efectos relativistas resultan considerables .

Si consideramos particularmente la serie de los lantánidos , observamos que los iones trivalentes de estos elementos tienen una configuración electrónica igual al Xe en lo referente a las capas completas , más uno o más electrones en la capa $4f$. En el caso del Ce , que es el primer elemento del conjunto hay solamente un electrón en los estados f , mientras que en el Yb son trece los estados f ocupados . Como lo indica Landau (Landau y Lifshitz, 1967) , creemos conveniente excluir de este grupo al Lu , pues al tener la capa f completa (catorce electrones) , este elemento debe ser considerado como perteneciente al grupo del Pt. Una característica importante para hacer notar de estos iones , es que los electrones $4f$ por la fuerte correlación entre estados de mismo espín , determinan un momento magnético , el cual de acuerdo con la regla de Hund corresponde a un momento angular total J bien definido . Las mediciones de susceptibilidad magnética en estos sistemas , confirman lo indicado anteriormente , con la excepción del Sm^{3+} y el Eu^{3+} (ver por ej. Kittel , 1971) .

En estado sólido , los lantánidos en general presentan carácter metálico , con una valencia igual a 3 , salvo el Ce que puede ser también cuadrivalente , o el Eu e Yb divalentes , en ciertas condiciones de presión y temperatura . Entendemos por valencia , el número de electrones de conducción por átomo . Debido a que en los iones trivalentes de todos estos elementos , las fun-

ciones de onda 4f (parte radial) tienen una extensión bastante reducida respecto del núcleo , los electrones que ocupen estos estados se mueven prácticamente confinados dentro del núcleo iónico (ion core) (Freeman y Watson , 1962 , Gschneidner y Valleta , 1968) cuyo límite está determinado por las capas completas $5s^2$ y $5p^6$. Por esta razón , es razonable suponer que los estados 4f mantendrán mayormente estas características que presentan en los iones libres, cuando estos sean aproximados a distancias interatómicas adecuadas para formar un sistema cristalino . Para corroborar esta hipótesis , en la Tabla I.1 hemos indicado los valores del radio 4f , el radio metálico y la relación existente entre ambos , para todos los lantánidos . El radio 4f se define por $r_{4f} = \langle r^2 \rangle^{1/2}$, donde $\langle \rangle$ indica el valor medio de r^2 calculado con las funciones de onda correspondientes a estos estados ; el radio metálico R_m se define como la semidistancia entre los núcleos de dos átomos en "contacto superficial" en un determinado sistema cristalino . Los valores indicados fueron obtenidos de la tabulación realizada por Gschneidner y Valleta (1968) . Asimismo en la Figura I.1 , se puede observar la extensión radial de las funciones de onda en el Gd^{2+} y compararla con la de las 5s , 5p , 5d , y 6s . Esta figura ha sido extraída de un trabajo realizado por Freeman y Watson (1962) sobre los iones de lantánidos .

Existe otra evidencia teórica del carácter particularmente localizado de las funciones de onda 4f en un sistema cristalino . Al realizar un cálculo de estructura de bandas para los lantánidos en estado sólido (Keeton y Loucks , 1968 , Andersen y Loucks, 1968 , Gupta y Loucks , 1969) se advierte con cierta sorpresa que a fin de poder lograr un muy buen acuerdo , tanto cualitativo como cuantitativo , con los resultados experimentales sobre determinación de la superficie de Fermi en estos sistemas , es necesario excluir del cálculo la contribución de los estados con número cuántico orbital $l=3$. En el caso del Ce particularmente (Waber y Switendick , 1965 , Mukhopadyay y Majumdar, 1969 , Mukhopadyay ,1972) es realmente su-

TABLA I.1

Radio 4f , radio metálico y relación R_m/r_{4f}
para los lantánidos metálicos (Después de
Gshneider y Valetta ,1968) *

Lantánido	Radio 4f $\frac{p}{\text{\AA}}$	Radio metálico $\frac{p}{\text{\AA}}$	R_m/r_{4f}
Ce y	0,580	1,83	3,18
Pr	0,551	1,82	3,32
Nd	0,529	1,82	3,44
Sm	0,497	1,80	3,63
Eu	0,483	1,79	3,72
Gd	0,469	1,79	3,84
Tb	0,460	1,77	3,88
Dy	0,451	1,77	3,94
Ho	0,442	1,76	3,99
Er	0,432	1,75	4,07
Tm	0,423	1,74	4,13
Yb	0,414	1,74	4,20

* En todos los casos ha sido usado el radio metálico trivalente

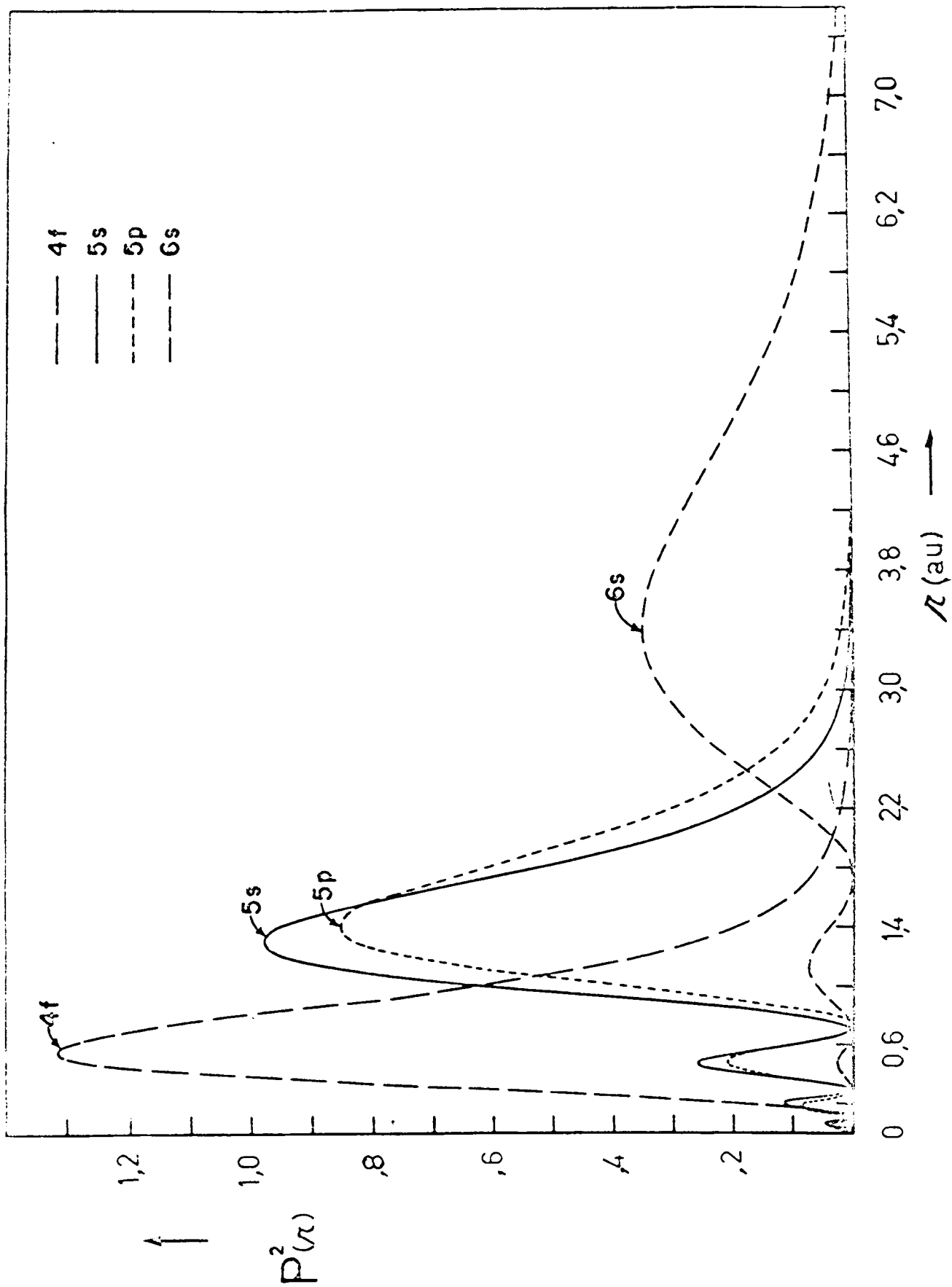


FIGURA 1.1 .- Parte radial de la densidad de carga electrónica para los estados 4f, 5s, 5p y 6s en el Gd^{2+} (Freeman y Watson, 1962)

gestivo que los niveles de energía de los estados 4f , resulten extremadamente dependientes de la parametrización del potencial inicial de cálculo (Mukhopadyay , 1972) y de la configuración electrónica inicial supuesta para el sistema (Waber y Switendick , 1965) .

Referente a la exclusión en el cálculo de bandas de los estados 4f , es evidente que este es un procedimiento arbitrario . Las soluciones de la ecuación de Schrödinger con $l=3$ para el átomo libre existen , y sus autovalores de energía resultan similares a los de los estados 6s , 6p y 5d que son los que originan la banda de conducción en los cristales de estos elementos . Resulta claro entonces , que la única justificación plausible para ignorar tales soluciones en el cálculo de la estructura de bandas , es suponer que los estados f , por su gran localización en las proximidades del núcleo atómico en el ión libre , se solapan despreciablemente con los estados equivalentes de otro ión similar , cuando ambos están situados entre sí a una distancia típica de una red cristalina real .

De esta manera , una descripción itinerante de estos estados , en un sistema condensado que tenga como elementos componentes del fondo (background) positivo los iones de lantánidos resulta ciertamente inapropiada . En tal situación , los estados 4f pueden mantener en el sólido , el carácter fuertemente correlacionado que manifiestan en el ión libre .

Este punto de vista , ha quedado prácticamente confirmado por los cálculos recientes de Herbst et al. (1972) , mediante el método del átomo renormalizado aplicado a los lantánidos metálicos , y las mediciones de densidad de estados en la banda de conducción , realizadas en estos elementos por Baer y Busch (1973,1974) , mediante el método de fotoemisión de rayos X (XPS). El cálculo teórico desarrollado con el método del átomo renormalizado ha permitido realizar estimaciones cuantitativas del ancho de la banda de conducción s-d , la posición relativa de ambas subbandas respecto del nivel de Fermi del sistema , la ubicación de los estados 4f , que considerados como itinerantes no originan un ancho de banda mayor que 0,2 ev.

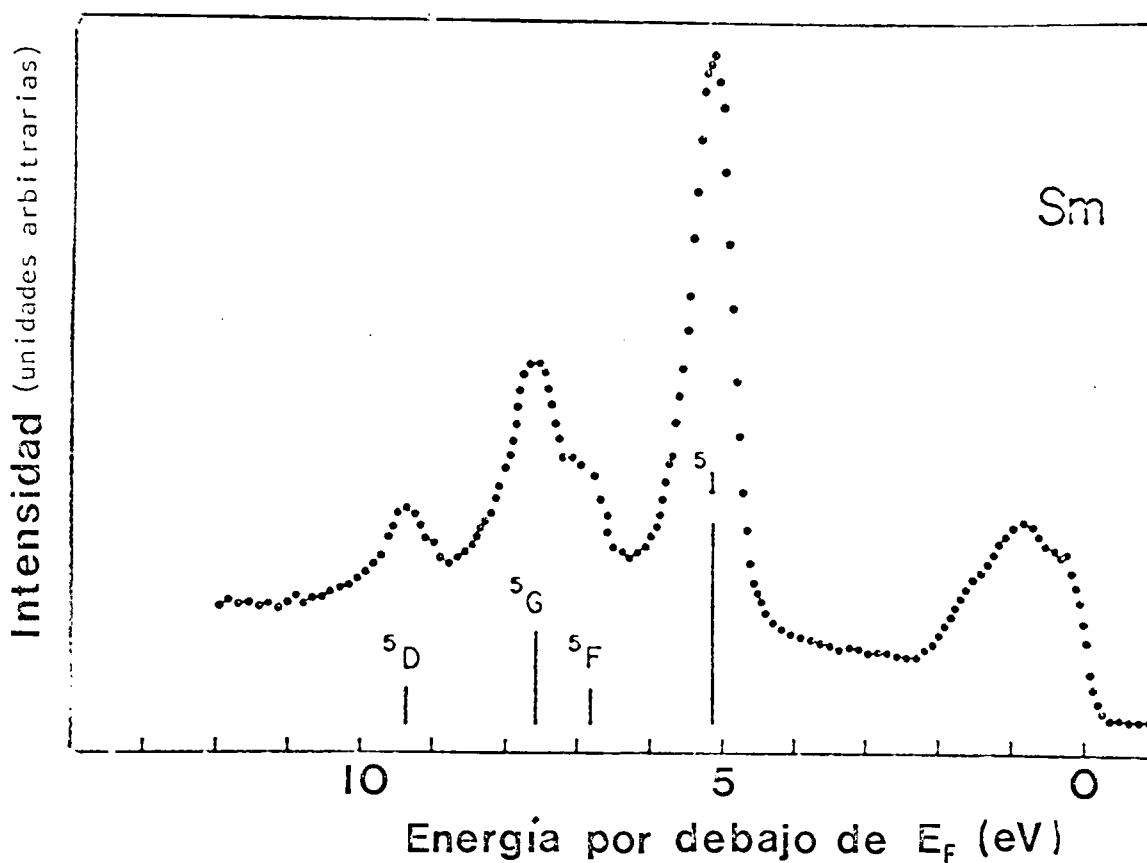


FIGURA I.2 .- Densidad de estados en la banda de valencia y niveles 4f en Sm metálico (Bauer y Busch 1974)

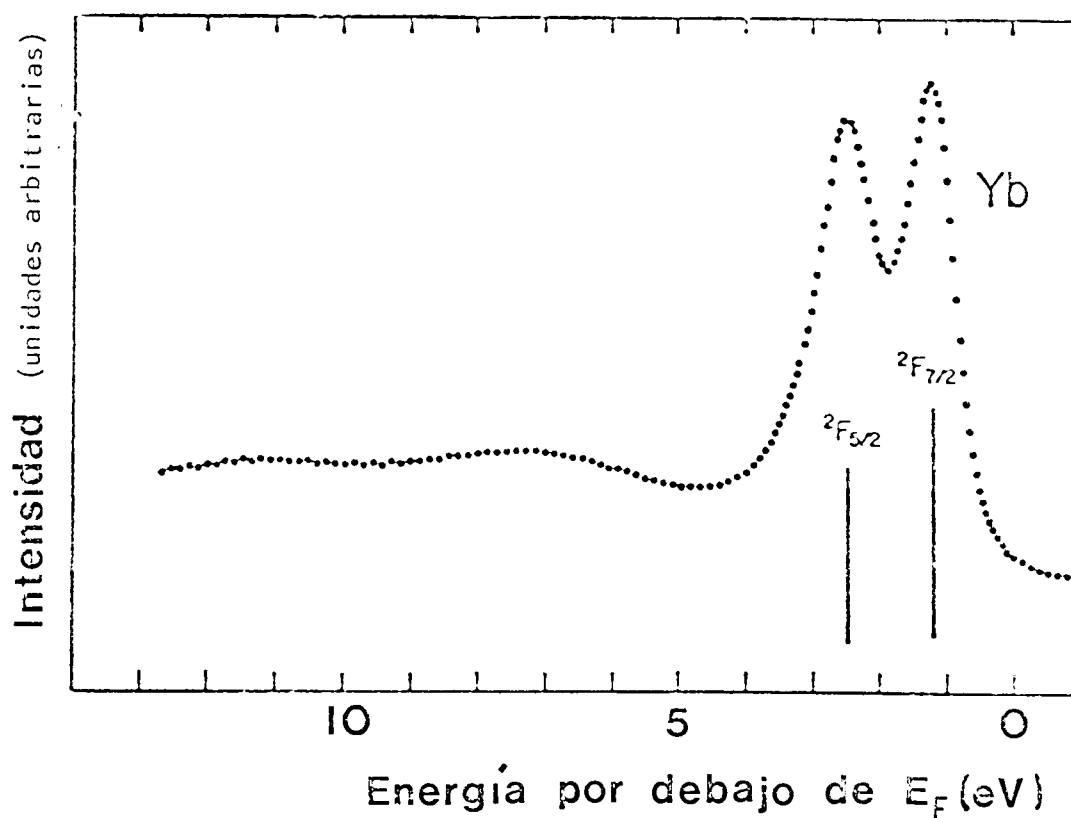


FIGURA I.3 .- Densidad de estados en la banda de valencia y niveles 4f en Yb (Bauer y Busch 1974)

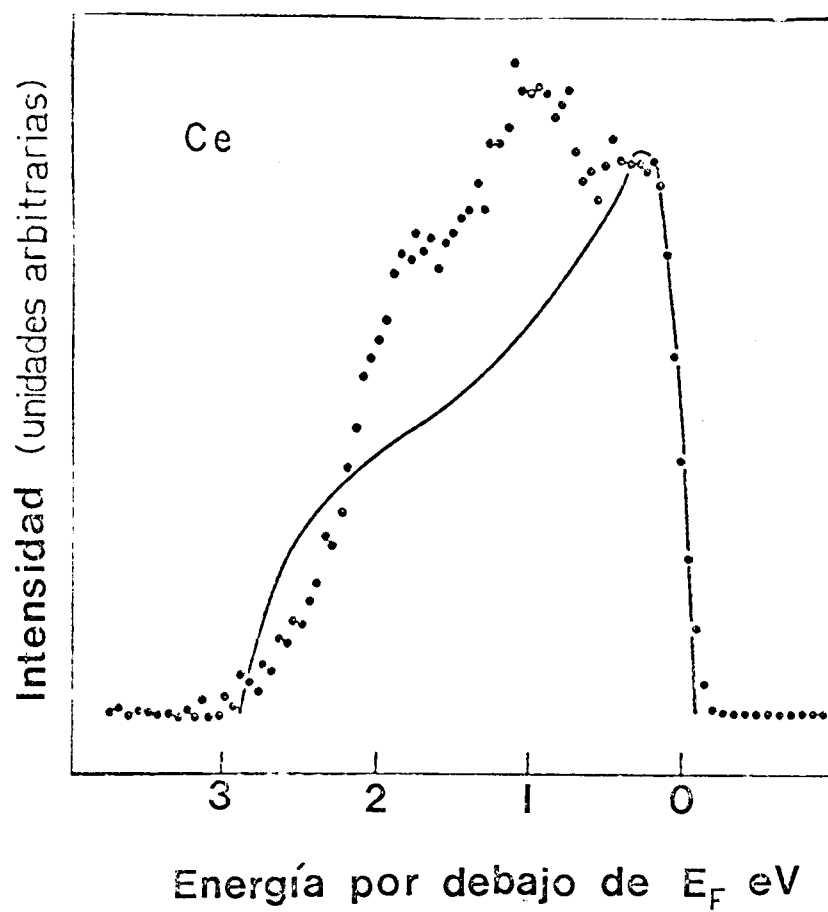


FIGURA I.4 .- Densidad de estados en la banda de valencia y niveles 4f en Ce y obtenida por fotoemisión de rayos X (Bauer y Busch , 1974)

Un aspecto significativo e interesante de notar , es que los resultados obtenidos son en general cuantitativamente similares para todos los lantánidos . Por otra parte , la estimación de la energía de correlación entre dos estados 4f ocupados , realizada mediante un tratamiento de configuración multielectrónica , da un valor del orden de los 7 eV , que si bien es menor que la tercera parte del valor usado en base a las integrales de Slater , es aún considerablemente mayor que la dispersión en energía (ancho de línea) que se produce en la densidad espectral de los estados 4f de carácter atómico , por efecto de hibridización con la banda de conducción (Rocher , 1962, Anderson , 1968 , Coqblin y Blandin , 1968).

En cuanto a los experimentos de fotoemisión de rayos X, las densidades de estados que se deducen de las mediciones , parecen confirmar muy bien los valores teóricos calculados por Herbst et al. (1972) . resaltan particularmente el carácter atómico de los estados 4f en los lantánidos metálicos , y consecuentemente la gran correlación para la ocupación simultánea de dos o más estados en un mismo sitio de la red cristalina. La estructura que aparece en la densidad espectral para cada elemento puede ser claramente relacionada con la distribución espectral del ión libre trivalente correspondiente . Sin embargo , en el caso particular del Ce γ , aún no es posible determinar con cierta confiabilidad , la posición del centro de gravedad de los niveles f respecto del nivel de Fermi como tampoco el ancho de línea correspondiente (Bauer y Busch , 1974) . Sin embargo , el análisis cualitativo de los resultados , permite inferir la existencia de estos estados bastante próximos al nivel de Fermi . Esta conclusión es perfectamente coherente con los resultados que se han obtenido , en las mediciones de otras propiedades físicas de este metal . En las figuras I.2 a I.4 se muestran las densidades de estados experimentales para Ce γ , Sm e Yb a fin de corroborar lo dicho anteriormente .

Después de todo lo discutido , es evidente entonces que cualquier modelo teórico para los lantánidos en general , y para alguno de ellos en particular , a fin de explicar su comportamiento en estado sólido , debe considerar como elementos básicos un conjunto

de estados de conducción de carácter s-d con débil correlación , y un conjunto de estados localizados de carácter atómico . Estos estados , de simetría f , por su propiedad de ser altamente localizados alrededor de cada sitio de la red , determinan una gran energía de correlación para que dos o más electrones ocupen simultáneamente estados de la simetría mencionada en algún sitio en particular .

Siendo Ce el primer elemento en la serie de los lantánidos , y por tener solamente un electrón 4f en su estado iónico trivalente , resulta a priori el elemento más importante del grupo , tanto para un estudio experimental como teórico sobre la influencia que los estados f , pueden tener en su comportamiento físico en estado sólido . Este punto de vista se sustenta en la existencia de una transición de fases isomórficas en el diagrama presión-temperatura (Jayarām ,1965) que ha sido relacionada hace ya tiempo (Pauling,1946,Zachariasen ,1949) con la promoción de un electrón de un orbital 4f a la banda de conducción .

Este interés que genera el Ce como objeto de estudio , resulta enfatizado si consideramos que un modelo que permita explicar las anomalías existentes en sus propiedades físicas , por lo menos cualitativamente bien , a distintas presiones y temperaturas , puede servir para establecer bases adecuadas para un estudio de los lantánidos que conduzca a una comprensión más clara de su comportamiento como componentes de un sistema condensado . Tal posibilidad se refiere tanto al análisis de sistemas puros , como compuestos intermetálicos y aleaciones dado el carácter localizado de los estados f .

De esta forma , hemos sintetizado la razón que nos induce a realizar esta investigación . En las dos secciones siguientes hemos de realizar una breve revisión de la situación experimental y teórica en el conocimiento de este elemento como metal . Tal revisión se realiza a efectos de suministrar la mayor cantidad de información posible , para que el lector pueda juzgar con mayor claridad , la riqueza física que ofrece el análisis del Ce metálico , y particularmente la transición $\alpha\gamma$.

Por otra parte , esta revisión constituye la introducción necesaria , para un adecuado entendimiento del modelo que desarrollaremos a partir del Capítulo III .

I.2 Situación experimental

Cerio en estado sólido , es el primer ejemplo de un elemento , y hasta el momento el único , que presenta en su diagrama de fases presión-temperatura , un punto crítico similar al que se observa en la transformación líquido-vapor (p.ej. en agua). Este punto crítico , está directamente relacionado con la transición de fases isomórficas α - γ .

Bridgman (1927) , fue el primero que detectó la existencia de anomalías en el comportamiento del Ce en estado sólido. Al medir la compresibilidad de este elemento a temperatura ambiente en función de la presión , observó un aumento de aquella magnitud al incrementar la presión desde las condiciones ordinarias , hasta encontrar una disminución abrupta a un cierto valor ; mayores presiones ocasionaron una disminución gradual de la compresibilidad , en concordancia con el efecto observado en todos los otros materiales con los que había experimentado anteriormente . Posteriores investigaciones (Trombe y Foex , 1944 , Schuch y Sturdivant , 1950 , Lawson y Tang , 1949) confirmaron por otros métodos experimentales , la existencia de una transición de fases isomórficas f.c.c. , no sólo a temperatura ambiente ocasionada por efecto de la presión , sino también al disminuir la temperatura del sistema por debajo de un cierto valor (≈ 100 K) a la presión ambiente .

En las últimas dos décadas aproximadamente , diversos trabajos experimentales y algunos cálculos teóricos en relación con esta transformación y las propiedades físicas de las fases α y γ involucradas (Likhter et al ., 1957, Lock , 1957, Ponyatovskiy , 1958, Herman y Swenson , 1958, Bates y Newman , 1958, Beecroft y Swenson , 1960, Voronov et al. , 1960, McHargue y Yakel , 1961, Wilkinson et al., 1961, Colvin et al., 1962, Gschneidner et al., 1962, Wilkins et al., 1962, Likhter y Ventzel , 1962, Adams y Davis , 1962 , Gschneidner y Smoluchowski , 1963, Jayaraman , 1965, Phillips et al., 1968, Franceschi y Olcese , 1969, Panousis y Gschneidner , 1970, McPherson et al., 1971, Grimberg et al., 1972, Brodsky y Friddle , 1973, Nicollas-Francillon y Jerome, 1973,) han permitido acumular una considerable cantidad de información

que posibilita establecer las siguientes características que indicaremos a continuación. En la Figura I.5 se muestra el diagrama de fases obtenido por Jayaraman (1965); en lo concerniente a las fases α , β y γ fue determinado por primera vez por Gschneidner et al. (1962). La fase γ , cúbica de caras centradas, es estable a presión ambiente entre 700 K y 250 K aproximadamente. Por debajo de esta temperatura, se transforma parcialmente en Ce β que cristaliza en el sistema doble hexagonal compacto (d.h.c.p.). Al reducir aún más la temperatura, el remanente de la fase γ coexistente con la β , se transforma en Ce α ; esta fase también cristaliza en el sistema f.c.c.. Tanto Ce α como Ce β son estables a bajas temperaturas y pueden coexistir hasta los menores valores alcanzados hasta el momento. La transición $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ se puede producir asimismo a diferentes temperaturas, según sea la presión que actúe sobre el sistema. A temperatura ambiente, la transición ocurre alrededor de $p \approx 7,5$ kbar. Cuando la temperatura y la presión son aumentadas, los efectos calóricos y de cambio de volumen que están relacionados con la transformación, disminuyen hasta anularse completamente alrededor de $T \approx 600$ K y $p \approx 19,5$ kbar ($550 < T_{cr} < 630$ K y $18 < p_{cr} < 20,5$ kbar). En estas condiciones, la transición es crítica o de segundo orden. La línea de equilibrio de fases, es decir el lugar geométrico de los puntos (p_t, T_t) es una recta dentro del error experimental con una pendiente aproximada $dT_t/dp_t \approx 22,5$ K/kbar. Los efectos de histéresis son grandes a bajas presiones y disminuyen a medida que el sistema se aproxima a las condiciones críticas, por lo cual los valores indicados deben ser considerados con cierta precaución.

En lo referente a las propiedades de las fases α y γ , las mediciones estructurales, magnéticas, de calor específico, efecto Hall y resistividad, han permitido deducir lo siguiente:

- a) La fase γ es paramagnética, con un momento magnético por átomo de $2,5 \mu_B$ aproximadamente, valor muy próximo al del ión Ce^{3+} ; su valencia, definida como el número de electrones de conducción por átomo, ha sido estimada en $v \approx 3,06$. El parámetro de red a temperatura y presión ambiente es $5,16 \text{ \AA}$, lo que permite deducir un radio metálico $r_m \approx 1,83 \text{ \AA}$, similar al de sus vecinos en la ta-

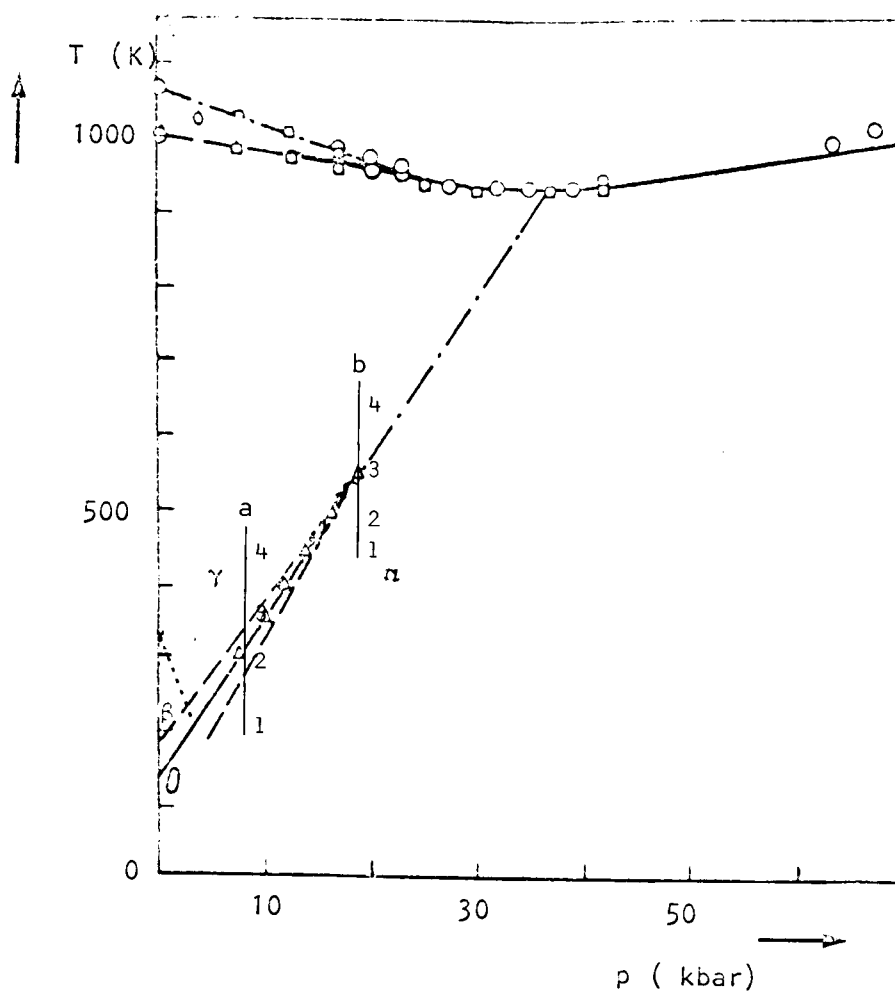


FIGURA I.5 .- Diagrama de fases para el
Ce metálico (la fase α'
ha sido excluida).
(Jayaraman , 1965) .

bla-periódica .

- b) La fase α no es magnética ; sin embargo presenta una susceptibilidad de Pauli considerablemente elevada como para ser debida exclusivamente a los electrones de conducción : Grimberg(1973) ha estimado a bajas temperaturas y presión ambiente $\chi_{\alpha} \approx 6,2 \times 10^{-4}$ emu/mole que debe ser comparado con $0,9 \times 10^{-4}$ emu/mole que es aproximadamente el valor de la susceptibilidad magnética de Th y Hf .La estimación de la valencia en esta fase , realizada sobre la base de mediciones de efecto Hall , da un valor fraccionario del orden de $v \approx 3,7$. Este resultado , es coherente con el valor de constante de red obtenido por mediciones estructurales .Siendo el valor medido $4,85 \text{ \AA}$, se deduce un radio metálico $r_m \approx 1,71 \text{ \AA}$, mientras que para Ce cuadrivalente hipotético se ha estimado $r_m \approx 1,672 \text{ \AA}$, por extrapolación de la relación entre la valencia y el radio metálico para Cs , Ba y La (Gschneidner y Smoluchowski ,1963) .

Por último , se puede decir que la constante de calor específico electrónico es $7,23 \text{ mJ/mole K}^2$ para la fase γ (Gschneidner, 1968) y aproximadamente 10 mJ/mole K^2 para la fase α (Phillips et al. 1968, Panousis y Gschneidner ,1970). Con respecto a este último dato , conviene notar que la medición a presión ambiente (Panousis y Gschneidner ,1970) determina un resultado menor que el correspondiente a la medición realizada a 11 kbar (Phillips et al.,1968). Si bien ambas determinaciones pueden considerarse confiables , de acuerdo con los detalles experimentales indicados por sendos autores , no resulta clara la variación positiva que ocurre en la constante del calor específico electrónico por efecto de la presión . Es evidente entonces la necesidad de nuevos experimentos a presiones intermedias entre ambos valores de presión (0 kbar , 11 kbar) como también a presiones mayores aún.

En síntesis , toda la información experimental existente conduce a aceptar la presencia de los niveles 4f ubicados en las proximidades de la energía de Fermi del sistema . En la fase γ , estos estados deben tener una energía ligeramente inferior a dicho nivel.. Al respecto , se puede mencionar que las mediciones de absorción de radiación a temperatura ambiente en dicha fase (Wilkins et al.,1962),

muestran un pico en el espectro alrededor de 15μ , que corresponde a una energía por debajo del nivel de Fermi de 0,076 eV . En la fase α , al ser su valencia próxima a 4 , el centro de gravedad de la densidad espectral para los estados f , debe estar situado por encima de la energía de Fermi ; de esta manera es posible explicar el hecho que esta fase no sea magnética .

I.3 Situación teórica .

Luego de las experiencias de Schuch y Sturdivant (1950) y Lawson y Tang (1949) , se propusieron varios modelos teóricos que explican parcialmente la información experimental que se ha indicado en la sección precedente .

En particular , la transición α - γ ha sido atribuida al comportamiento de los niveles 4f en el Ce metálico . Pauling (1946, citado por Schuch y Sturdivant) y Zachariasen (1949 , citado por Lawson y Tang) formularon independientemente la proposición que tal alteración del sistema cristalino se debe a la transferencia de un electrón de un estado 4f localizado , en la fase γ , a un orbital 5d en la fase α . Tal proposición implica la delocalización del electrón transferido pues los orbitales 5d se hibridizan con los 6s para formar la banda de conducción del sistema cristalino . Este fenómeno , al reducir además el apantallamiento de las cargas nucleares , ocasiona una disminución de la presión debida al gas de Fermi , con la consiguiente contracción del volumen de cada celda atómica . Este modelo cualitativo fue usado por varios investigadores para explicar las diferencias observadas en las propiedades físicas de las fases α y γ ; pero , no se propuso ninguna teoría referente al mecanismo de la transición de fases en sí .

Posteriormente , Lock (1957) y Murao y Matsubara (1957) sugirieron que la transferencia es sólo parcial , según puede deducirse del cambio observado en la susceptibilidad magnética del Ce al producirse la transición α - γ . Aún más , los últimos investigadores indicados , explicaron razonablemente las

mediciones de calor específico a bajas temperaturas usando una valencia aproximadamente igual a 3,5 para la fase α . Más recientemente, Gschneidner y Smoluchowski (1963) demostraron mediante un análisis fenomenológico de los datos de radio metálico para los lantánidos y de la susceptibilidad magnética del Ce, que el cambio de valencia en la transición debe ser efectivamente fraccionario.

Para poder explicar la susceptibilidad paramagnética de la fase γ , Rocher (1962) propuso que los estados 4f atómicos del Ce se sitúan en las proximidades del nivel de Fermi (ligeramente por debajo de E_F) separándose en 14 estados electrónicos simples; por efecto de hibridización con los estados de la banda presentan un ancho de línea finito, aunque conservan el carácter atómico pues no se solapan con los estados semejantes de los átomos primeros vecinos. De esta manera, tales estados tienen el carácter de estados ligados virtuales, análogos a los descritos por Blandin y Friedel (1958) para impurezas de elementos de transición en metales nobles..

Sin embargo, en un análisis posterior, Gschneidner señaló que el modelo de estados ligados virtuales es preferiblemente aplicable a la fase α en lugar de la γ . Para explicar las experiencias de absorción óptica (Wilkins et al., 1962) propuso la existencia de una banda f sumamente angosta (ancho de banda $\approx 0,02$ eV) con centro de gravedad en 0,076 eV por debajo del nivel Fermi. En el caso del Ce α , esta banda debía estar ligeramente por encima del nivel indicado de tal forma que resultase semillena. Esta última conclusión fue obtenida en base a las mediciones de calor específico disponibles a esa fecha, las que recientemente han quedado completamente corregidas (Panousis y Gschneidner, 1970).

Hasta el presente, solamente dos modelos microscópicos han sido propuestos a fin de explicar la transición $\alpha - \gamma$. Coqblin y Blandin (1968) formularon una teoría basada en la aplicación del modelo de Anderson-Friedel (1961) para los estados 4f, incluyendo un fuerte acoplamiento espín-órbita. Suponiendo que la ubicación del nivel localizado, relativa a la energía de Fermi, varía aumentando la energía cuando se incrementa la presión sobre el sistema, pudie-

ron explicar la existencia de un punto crítico en el diagrama p-T de equilibrio de fases y la valencia intermedia de la fase α . Además Coqblin (1971) , mediante el ajuste del parámetro U que caracteriza la interacción coulombiana intraatómica , pudo correlacionar los datos de calor específico y susceptibilidad magnética en dicha fase .

Sin embargo , este modelo es pasible de las siguientes críticas :

- a) Está sustentado en la aproximación Hartree-Fock en el desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green del problema . Es sabido que esta es una buena aproximación si la relación entre el parámetro de repulsión coulombiana U y el ancho de línea Γ de los estados ligados virtuales ($4f$ en este caso) es mucho menor que 1 ($U/\Gamma \ll 1$) . Ciertamente , esta condición no se cumple en los **lantánidos**, en particular Ce , para los cuales resulta $U/\Gamma \sim 100$ (Coqblin y Blandin ,1968 , Herbst. et al., 1972) .
- b) La existencia de transiciones de primer orden , y consecuentemente del punto crítico , depende crucialmente de la degeneración orbital del modelo .
- c) La aproximación Hartree-Fock empleada para la interacción coulombiana intraatómica entre estados f , por ser un tratamiento del problema que destruye la simetría de espín del sistema , no permite describir correctamente la entropía magnética de la fase γ . Este es un inconveniente bastante serio , pues de tal forma el modelo falla decididamente en obtener una susceptibilidad de tipo Curie en la fase γ .

Recientemente , Ramírez y Falicov (1971) reexaminaron el mecanismo de la transición de fases . Estos investigadores han formulado una teoría , que si bien como la anterior , supone la existencia de estados itinerantes y localizados simultáneamente , a estos últimos los considera fuertemente correlacionados . De esta manera , la entropía de momento angular total asociada con los niveles f (localizados) , resulta ser un factor crucial para el incre-

mento de la población de los estados localizados a altas temperaturas . La repulsión coulombiana entre los electrones de conducción y los electrones f conforma un mecanismo para realimentación del proceso , mecanismo que en ciertas condiciones determina la existencia de una transición de primer orden . Suponiendo luego una relación lineal entre la distancia de los niveles localizados al nivel de Fermi y la presión , Ramírez y Falicov (1971) pudieron reproducir las características principales del diagrama presión-temperatura de equilibrio de fases , inclusive la existencia de un punto crítico . Sin embargo , esta teoría en razón de su simplicidad en su forma original , es incapaz de explicar la valencia fraccionaria , la susceptibilidad de Pauli elevada y el considerable calor específico electrónico que se miden en la fase α .

Poco antes que Coqblin y Blandin (1968) y Ramírez y Falicov (1971) , Aptekar' y Ponyatovskiy (1968) formularon una teoría fenomenológica para esta transición isomórfica en Ce ; usando como modelo una pseudoaleación binaria compuesta por una mezcla desordenada de iones Ce^{3+} y Ce^{4+} pudieron explicar de manera sencilla el diagrama de equilibrio de fases . Mediante los datos experimentales disponibles sobre temperatura crítica , pendiente de la línea p - T de equilibrio y el cambio de volumen involucrado en la transición a presión ambiente , estos autores pueden determinar rápidamente la energía de mezcla en la pseudoaleación y el cambio de entropía involucrado en la transformación . Dicho cambio de entropía al pasar de una fase a otra , resulta en valor bastante aproximado al que se puede calcular sobre la base de argumentos cuánticos (Aptekar' y Ponyatovskiy ,1968) al suponer que cuando el sistema se transforma de la fase γ a la α , los iones que ocupan los sitios cristalinos pasan de una configuración trivalente a una cuadrivalente . En este sentido , la teoría de Ramírez y Falicov representa la interpretación microscópica más simple de este modelo fenomenológico . Además , pueden explicar el comportamiento de las propiedades mecánicas de Ce en función de presión y temperatura con sólo suponer que la relación entre el volumen de la pseudoaleación y la concentración de iones Ce^{3+} (que corresponde a la ocupación de los estados f en la teoría RF) satisface la ley de Vegard .

Por último , restan por mencionar los recientes trabajos de Alascio et al. (1972,1973) y de Olmedo et al.(1973) . En ellos se ha extendido el modelo de Ramírez y Falicov en dos sentidos :

- a) Para explicar el efecto sobre la transición α - γ producido por la dilución de impurezas de lantánidos en una matriz de Ce .
- b) Para demostrar que las propiedades anómalas de la fase α , pueden comprenderse razonablemente bien dentro del esquema de Ramírez y Falicov (1971), al considerar la hibridización entre estados localizados y de conducción según el modelo de Anderson-Friedel (1961).ya mencionado anteriormente .

Cabe agregar entonces , que el estudio teórico de la transición α - γ que presentamos en este trabajo es una ampliación y profundización de las investigaciones mencionadas en el párrafo precedente . Al ser el modelo de Ramírez y Falicov (1971) la estructura básica sobre la cual la presente teoría ha sido desarrollada , consideramos necesario realizar una revisión más detallada de dicho modelo a fin de brindar los elementos básicos necesarios para una mejor comprensión del análisis posterior. Tal es el tema del próximo capítulo .

Capítulo 2

II.1 El modelo de Ramírez y Falicov para la transición α - γ en Ce .

En base a lo discutido en el capítulo anterior , se deduce que el modelo de Ramírez y Falicov (1971) (RF de ahora en adelante) , es el único de los dos modelos microscópicos propuestos para la transición α - γ en Ce metálico , que considera como característica primordial de los estados 4f , la gran energía de repulsión coulombiana que excluye la ocupación simultánea de dos o más de esos niveles en un mismo sitio de la red cristalina . Hemos ya notado anteriormente , que este es un aspecto importante de la teoría ; con tal hipótesis es posible considerar adecuadamente la entropía de momento angular total . Esta entropía es un elemento preponderante para el mecanismo que produce la transición de fases (Ramírez y Falicov ,1971 , Alascio et al.,1973) .

Por otro lado , según propusieron Falicov y Kimball (1969) , la interacción coulombiana entre los electrones f y las cuasipartículas de conducción , es el otro factor que constituyendo un canal de realimentación para el incremento de la ocupación de los estados localizados debida a la entropía , hace posible la ocurrencia de una transición electrónica , es decir la transferencia del electrón desde los estados f a la banda o viceversa .

Para efectuar posteriormente el análisis teórico del efecto de impurezas de lantánidos (Alascio et al.,1973) y del efecto de la hibridización entre las funciones de onda 4f y las funciones de Wannier asociadas con la banda de conducción (Alascio et al.,1973) sobre la transición α - γ y las propiedades de ambas fases , es conveniente realizar una breve aunque suficientemente explícita revisión del modelo RF.

Según Ramírez y Falicov (1971) , podemos caracterizar al Ce metálico por el siguiente modelo :

a) La fase α está conformada por un conjunto de N iones Ce^{4+} dispuestos en una red cristalina cúbica de caras centradas .

Siendo estos iones isoelectrónicos con el átomo neutro de Xenón (Xe), cuya capa externa está completa, el momento angular total J por átomo del sistema es nulo ; de tal forma esta fase no es magnética de acuerdo con los experimentos (MacPherson et al., 1971). Los cuatro electrones restantes que en el átomo libre se distribuyen según una configuración $6s^2 4f^2$ o $6s^2 5d^1 4f^1$ (aún no claramente establecido), en estado sólido pasan a ocupar estados de la banda de conducción.

b) La fase γ , isomórfica a la α , está compuesta por un conjunto de N iones Ce^{3+} . En este caso, los cuatro electrones sobrantes de la configuración cerrada de Xe, se distribuyen tres en la banda de conducción y uno ocupando un estado $4f$ localizado. Al ser el estado fundamental del ión Ce^{3+} un sextuplete con $J = 5/2$ según la regla de Hund, esta fase es paramagnética, con un momento magnético por átomo de aproximadamente $2,5 \mu_B$ (Kittel, 1971).

La fase α es la forma estable del sistema a $T=0$, conviene entonces adoptarla como fase de referencia para realizar el balance termodinámico del modelo. Los estados disponibles para los electrones de valencia son :

- a) Estados itinerantes ; constituyen la banda de conducción derivada de orbitales atómicos $6s$ y $5d$ hibridizados entre sí.
- b) Estados localizados de simetría f , de vida media infinita (ancho de línea nulo), de energía comparable a la de los estados de banda. Estos estados al mantener en el sólido el carácter atómico, son fuertemente correlacionados, es decir es necesaria una energía considerablemente grande para colocar más de un electrón en los mismos pertenecientes a un determinado sitio de la red.

Las interacciones consideradas importantes son las siguientes :

- a) Interacción coulombiana $f-f$ en un mismo átomo, que se caracteriza con un parámetro U . Esta interacción es la que determina primordialmente el carácter correlacionado de los estados f ; al estar el estado de una partícula a una distancia E del nivel de Fermi, el de dos partículas estará a una energía $E + U$ aproximadamente. Por tal razón, siendo $U \gg E$ se considera el límite $U \rightarrow \infty$.
- b) Interacción coulombiana entre electrones localizados y electrones o huecos en la banda de conducción. Esta interacción que puede ser un

orden de magnitud menor que la anterior se la considera en la aproximación de campo medio molecular o de Hartree . Además , se supone constante e independiente de la energía , por lo cual se la caracteriza mediante un parámetro G . La interacción es positiva entre electrones y negativa entre electrones y huecos .

c) Las interacciones son de corto alcance , es decir son no nulas solamente entre cuasipartículas que estén en una misma celda del cristal .

A efectos de poder realizar el tratamiento analítico dentro de la mayor simplicidad posible , se aproxima la densidad de estados de la banda de conducción mediante una constante , sin distorsionar por ello la naturaleza física del fenómeno en estudio , (ver fig. II.1). Efectivamente , esta simplificación queda justificada por el hecho que el análisis termodinámico del modelo es bastante insensible, en cuanto al mecanismo que determina la existencia de transformaciones de fases en el sistema , en particular de primer orden , a la distribución espectral elegida para la banda de conducción (Ramírez y Falicov ,1971, Alascio et al.,1973). El valor elegido es aproximadamente 1,45 estados/eV átomo que es el valor típico de la densidad de estados al nivel de Fermi para los lantánidos livianos (La ,Pr ,Nd) según se deduce de las mediciones de calor específico en estos elementos (Johnson y Finnemore ,1967) y de los cálculos de estructura de bandas (Keeton y Loucks ,1968 ,Andersen y Loucks ,1968). Tal elección realizada en base a los elementos vecinos al Ce en la tabla periódica es justificable si se considera que los mismos pueden cristalizar también en estructura f.c.c. y además los niveles 4f están bien alejados del nivel de Fermi . Por otra parte , el cálculo de la estructura de bandas para Ce (Mukhopadhyay ,1972) da resultados bastante semejante a los de sus vecinos en lo referente a la banda de conducción s-d .

Habiendo descripto cualitativamente los aspectos esenciales del modelo , estamos ahora en condiciones de analizar la termodinámica del mismo .

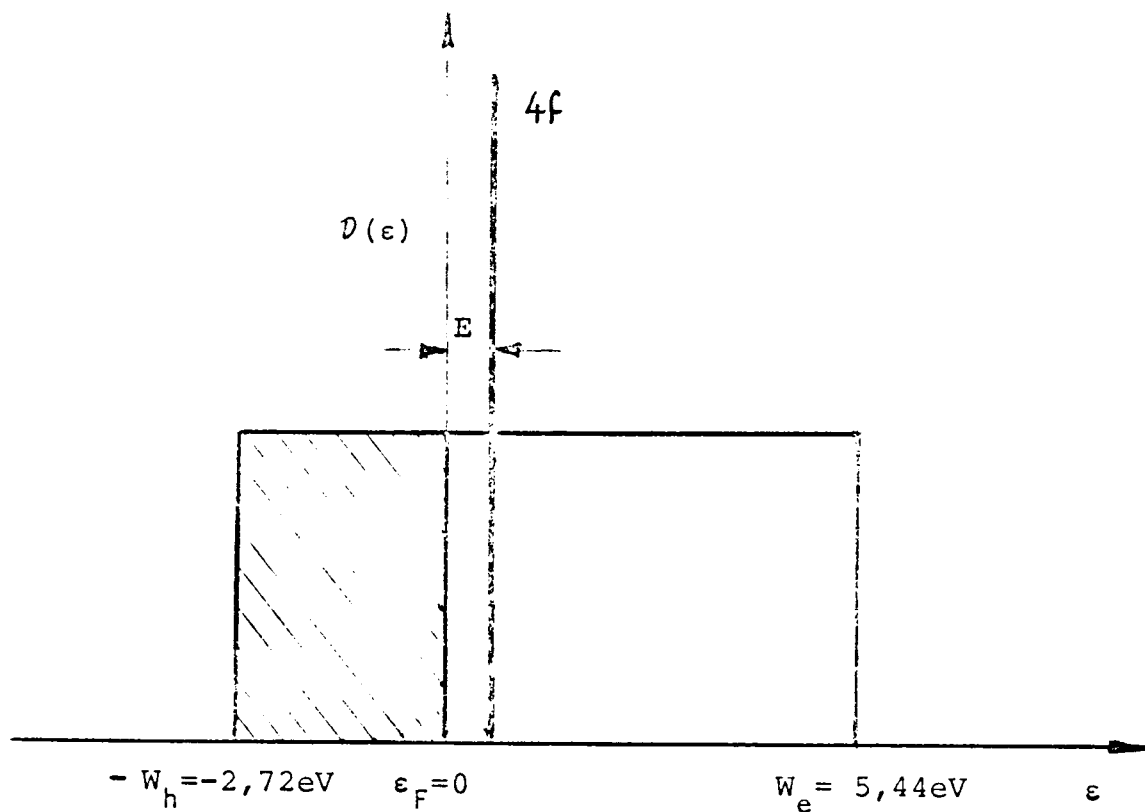


FIGURA II.1 Densidad de estados modelo para la banda de conducción y estados 4f en Ce metálico utilizada por Ramírez y Falicov (1971) . El diagrama corresponde a la fase cuadrivalente de referencia a $T=0 \text{ K}$; la distancia de los niveles 4f al nivel de Fermi del sistema está indicada por E .

II.2. Análisis termodinámico del modelo .

Al estar cada una de las fases caracterizadas por un valor bien distinto en cuanto a la ocupación de los niveles $4f$, la forma físicamente más simple para determinar la transición es analizar el comportamiento de la energía libre del sistema en función de la probabilidad termodinámica de ocupación de esos estados a diferentes temperaturas .

La energía libre de Helmholtz del sistema es + :

$$F = E - TS \quad (2.1)$$

donde E es la energía interna , T la temperatura , y S la entropía.

Teniendo en cuenta lo discutido en la sección anterior, resultan las siguientes expresiones para la energía interna y la entropía :

$$E = \int_0^{W_e} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{W_h} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) n_h(\epsilon) d\epsilon + N E n_c + \\ + G n_c \left(\int_0^{W_e} \mathcal{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{W_h} \mathcal{D}(\epsilon) n_h(\epsilon) d\epsilon \right) \quad (2.2)$$

$$S = -k_B \int_0^{W_e} \mathcal{D}(\epsilon) K_e(\epsilon) d\epsilon - k_B \int_0^{W_h} \mathcal{D}(\epsilon) K_h(\epsilon) d\epsilon \\ - N k_B \{ n_c \ln n_c + (1 - n_c) \ln(1 - n_c) - n_c \ln(2J + 1) \} \quad (2.3)$$

+ Propiamente , se debe considerar la energía libre de Gibbs G para el sistema , pero como la dependencia de los parámetros con presión es introducida de manera semifenomenológica , tal distinción es indiferente .

En las expresiones precedentes , ϵ es la energía de las cuasipartículas de conducción medida respecto del nivel de Fermi ($\epsilon_F = 0$) ; $D(\epsilon)$ la densidad de estados en la banda de conducción , $n_e(\epsilon)$, $n_h(\epsilon)$ y n_c las probabilidades de ocupación para electrones y huecos en la banda y electrones localizados respectivamente ; E es la energía de estos estados respecto de la energía de Fermi y G el parámetro de interacción coulombiana entre electrones en los estados 4f (localizados) y las cuasipartículas de conducción . Los límites de integración $W_e = 5,44$ eV y $W_h = 2,72$ eV son los extremos de la banda s-d . Ellos resultan al haber fijado la densidad de estados y exigir que quepan 12 electrones en la banda(en la fase α ,4).

Veamos ahora brevemente el significado de los distintos términos de (2.2) y (2.3). En (2.2) , los tres primeros términos expresan la energía interna de los electrones de conducción excitados a estados con $\epsilon > \epsilon_F$, la de los huecos creados por debajo de ese nivel y la de los electrones excitados a los estados f . El último término expresa en la aproximación de Hartree (MF) , la interacción coulombiana entre los electrones f y las cuasipartículas itinerantes +. En (2.3) , el primer término expresa la entropía de los electrones de conducción con $\epsilon > \epsilon_F$, el segundo la de los huecos con $\epsilon < \epsilon_F$, mientras que el tercero da cuenta de la entropía debida a los estados localizados , incluyendo la entropía de espín de los iones correspondientes al ocuparse o desocuparse estos estados; en el caso del Ce^{4+} , $J=0$; para el Ce^{3+} , $J=5/2$.

Las probabilidades de ocupación $n_e(\epsilon)$, $n_h(\epsilon)$ y n_c están sujetas a la siguiente condición de vínculo :

+ Conviene mencionar aquí la otra forma de visualizar esta interacción , según Ramírez y Falicov (1971). Si ϵ indica la energía de un electrón en movimiento en una red cuyo potencial es generado por un conjunto de iones Ce^{4+} y su correspondiente carga de neutralización , esa partícula con los mismos nos. cuánticos tendrá una energía $\epsilon + G$ al moverse en la misma estructura cristalina , pero cuyo potencial es generado por un conjunto de iones Ce^{3+} y su correspondiente carga de neutralización .

$$n_c = \int_0^{W_e} \mathcal{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{W_h} \mathcal{D}(\epsilon) n_h(\epsilon) d\epsilon \quad (2.4)$$

Esta relación establece que el total de huecos excitados por debajo del nivel de Fermi, debe igualar al número total de electrones excitados que pueden estar tanto en la banda de conducción por encima de dicho nivel o bien en los estados localizados. En la figura II.2 se puede observar gráficamente la condición establecida en (2.4).

Al plantear la condición de extremo para F , respecto de $n_e(\epsilon)$, $n_h(\epsilon)$ y n_c , se obtiene un sistema de tres ecuaciones trascendentes. De esta forma $n_e(\epsilon)$ y $n_h(\epsilon)$ quedan determinadas en función de ϵ y n_c ; la ecuación restante es una ecuación implícita para n_c en función de la temperatura y su solución depende de los valores de los parámetros W_e , W_h , E , G . Para cada temperatura, según el conjunto de parámetros elegidos, pueden existir una, dos o tres soluciones; en este último caso, una de ellas corresponde a un máximo mientras que las otras dos son mínimos. Para determinar cual de ellos corresponde al mínimo absoluto es necesario calcular numéricamente F para ambos valores y comparar. Es posible así, variando los parámetros obtener transiciones de fase de primer orden, segundo orden o continuas. Aparentemente el modelo depende de cuatro parámetros, pero no es así realmente, pues W_e y W_h resultan automáticamente determinados al elegir la densidad de estados modelo. Solamente E y G son parámetros libres mediante los cuales se introduce luego la influencia de la presión.

La condición de criticidad, $p_{cr} = 19,5$ kbar y $T_{cr} = 579$ K, establece una relación biunívoca entre E y G . Con la misma se determina $G = 0,44$ eV y $E_{cr} = 0,1894$ eV. Para poder reproducir el diagrama de equilibrio de fases de la transición α - γ , es necesario introducir de alguna forma físicamente plausible el efecto de la presión sobre las magnitudes características del modelo. La hipótesis formulada por Ramírez y Falicov al respecto es la siguiente: de la información experimental disponible sobre los pa-

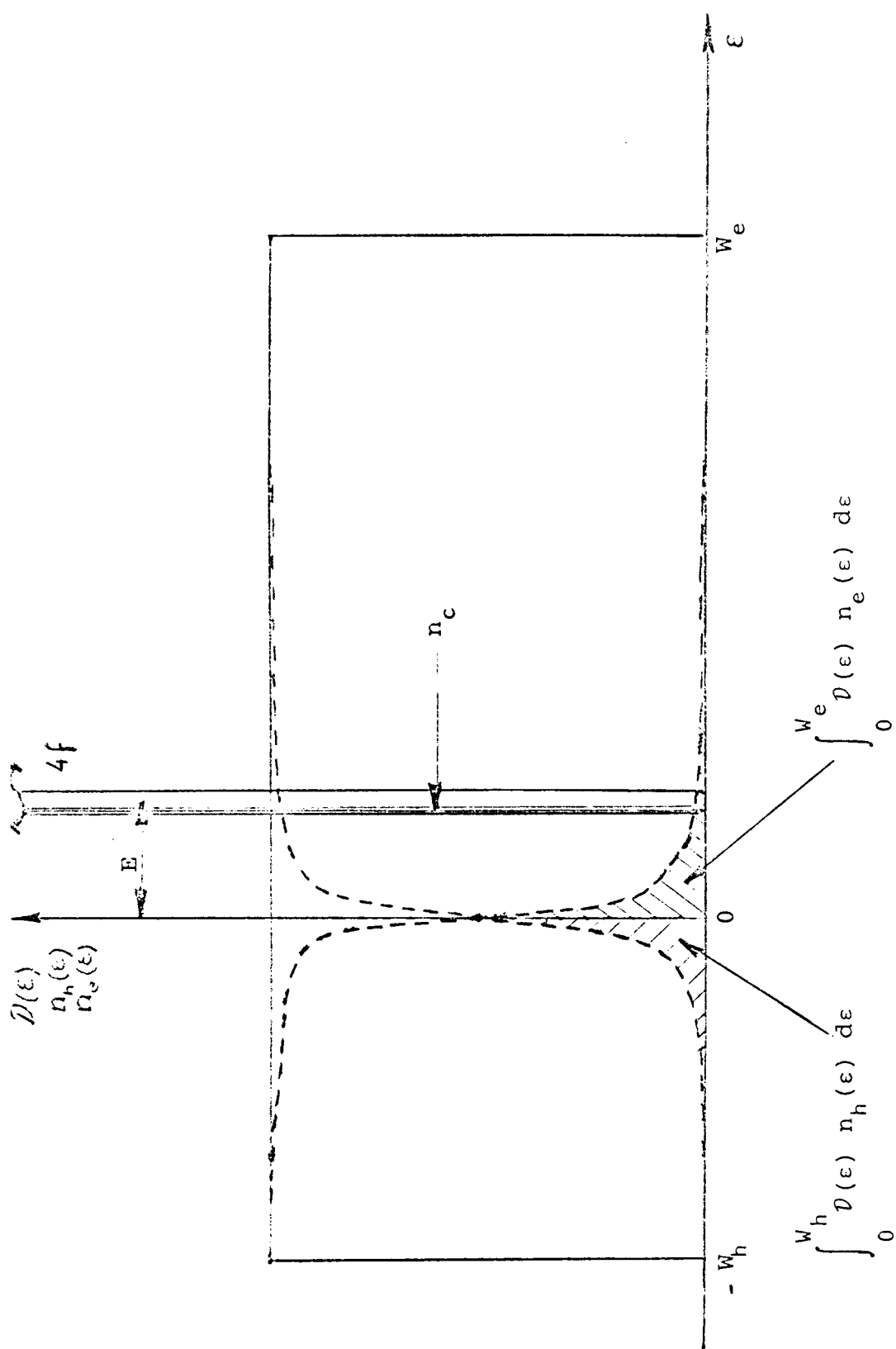


FIGURA 11.2 Esquema gráfico de la condición de conservación de carga ; la cantidad total de huecos creados por debajo del nivel de Fermi debe ser igual a la cantidad de electrones excitados por encima de dicho nivel , pudiendo estas partículas ocupar estados de la banda de conducción o bien estados $4f$. Las probabilidades de excitación de huecos $n_h(\epsilon)$, de electrones $n_e(\epsilon)$ como también el ancho de los estados $4f$ han sido exagerados a efectos de la comprensión del diagrama .

rámetros físicos característicos , se deduce que los mismos en general varían poco con la presión ; tanto el volumen y constante de red , como los niveles de energía , densidades de carga y constantes de interacción en cada fase cambian en pequeña proporción al aplicarse presión sobre el sistema ; sin embargo hay que tener cierta precaución al considerar el parámetro E , que es el que define la distancia de los niveles $4f$ al nivel de Fermi . Es muy factible que tanto la energía de Fermi como la de aquellos estados respecto del vacío manifiesten cambios pequeños con la presión , pero es razonable admitir que la diferencia entre esas dos energías (E) puede tener variaciones que sean de su mismo orden de magnitud o aún mayores en el mismo intervalo de presiones considerado . En consecuencia , es físicamente plausible como primera aproximación al problema , suponer una relación lineal entre E y p mientras que W_e , W_h , y G no sufren modificaciones apreciables por lo cual se consideran constantes. Habiendo fijado G mediante la condición de criticidad , es posible ajustar linealmente E para que el modelo reproduzca satisfactoriamente bien la relación semiempírica entre temperaturas y presiones de transición :

$$T_t = 116 + 23,73 p_t \quad (2.5)$$

donde T_t está expresada en K y p_t en kbar .

Determinados los parámetros $E(p)$ y G se puede calcular la constante de red , suponiendo una relación lineal entre ésta y n_c , y la susceptibilidad magnética del sistema en función de presión y temperatura .

II.3 Discusión y comentario .

El análisis crítico de la teoría propuesta por Ramírez y Falicov (1971) para la transición α - γ en Ce metálico , nos permite señalar las siguientes características sobresalientes del modelo :

- a) La correlación entre estados $4f$ en un mismo átomo es considerada como interacción electrónica preponderante .
- b) La correlación entre electrones f y electrones (huecos) itinerantes , juntamente con la entropía de espín asociada a los estados localizados con momento angular J bien definido , determinan el mecanismo para la existencia de transiciones de fase de primer orden .
- c) Se pueden explicar satisfactoriamente las propiedades magnéticas de la fase γ .
- d) La teoría se reduce sencillamente a la teoría fenomenológica de Aptekar'y Ponyatovskiy (1967) , al despreciar la entropía debida a las cuasipartículas de conducción . (Alascio et al., 1972 , 1973) .

Sin embargo , podemos también indicar las siguientes deficiencias relativamente importantes :

- a) No es posible explicar , ni siquiera cualitativamente , las propiedades anómalas de la fase α . Este aspecto , podría ser subsanado considerando la hibridización entre estados localizados e itinerantes (Ramírez y Falicov , 1971) .
- b) Desde el punto de vista microscópico , es necesario considerar los parámetros como funciones del volumen atómico y obtener la dependencia con la presión mediante la ecuación de estado del sistema (Alascio y López , 1974) .

En conclusión , el modelo descrito en líneas generales en este capítulo , constituye una buena aproximación al problema de la explicación microscópica de la transformación de fases ya mencionada . A pesar de los defectos señalados , esta teoría brinda un enfoque físico considerablemente opuesto al formulado por Coqblin y Blandin (1968) , enfoque fuertemente sustentado tanto teórica como experimentalmente luego de la discusión general desarrollada en la introducción del primer capítulo . Es esta la razón , por la cual creemos conveniente reconsiderar el modelo introduciendo ciertas modificaciones a fin de explorar las posibilidades de formular una teoría más amplia y firme para la trans-

formación de fases, que permita describir razonablemente bien las propiedades físicas de las mismas . Tal es el propósito de los próximos capítulos .

Capítulo 3

III.1 Hamiltoniano modelo para la teoría de la transición $\alpha - \gamma$ en Ce metálico .

Las correlaciones electrónicas intraatómicas , tienen un carácter preponderante en la definición de las propiedades físicas de los metales de transición (Hubbard , 1963 , 1964) .Sin embargo , la hibridización entre las funciones de onda de los estados de conducción y los orbitales d atómicos es bastante considerable como para que el efecto ocasionado sea competitivo con el debido a la interacción coulombiana entre electrones d en un mismo átomo . Por otra parte , es ya bien sabido que una gran parte de la dispersión en energía que aparece en los estados d atómicos, cuando se considera el elemento correspondiente en un sistema condensado , se debe al solapamiento de estas funciones de onda de un átomo con la de sus vecinos . Este efecto es más pronunciado cuando el número cuántico principal n es mayor (es decir, el efecto de solapamiento es mayor en los estados $5d$ que en los $3d$) . Por esta razón , en estos casos es posible utilizar la teoría de bandas (aproximación de ligadura fuerte , tight binding approximation) para calcular la distribución de estos estados en función de la energía , para un sistema cristalino .

En los lantánidos , los estados $5d$ hibridizados con los $6s$, forman la banda de conducción que presenta características generales semejantes a la de los metales de transición de la serie $5d$. Los estados $4f$ con energías comparables a los anteriores , mantienen sin embargo el carácter localizado y en consecuencia la correlación intraatómica $f-f$ resulta significativamente importante para toda teoría de estos elementos en estado sólido (Ramírez y Falicov ,1971 , Falicov y Gonçalves da Silva ,1971 , Herbst et al.,1972) .

Consideremos entonces , un sistema cristalino cuyos

niveles electrónicos de interés están representados por :

a) Una banda de conducción , determinada por un conjunto de estados de Bloch de carácter s y d hibridizados entre sí . Indicamos con ϵ_k la energía de estos estados medida respecto del fondo de la banda , siendo k el número de onda correspondiente al estado con vector de onda k . Tales estados son de un electrón en movimiento en un potencial autoconsistente debido a las restantes cargas del sistema . Este potencial , en el caso de no haber campos magnéticos externos actuantes , es independiente del espín y en tal caso las energías y las funciones de onda (componente espacial) no dependen de esta variable .

En segunda cuantificación , indicamos con $c_{k\sigma}^\dagger$ ($c_{k\sigma}$) el operador de creación (aniquilación) de un electrón en el estado de Bloch con números cuánticos (k, σ) , siendo $\sigma = \pm 1$ el índice de espín . Los operadores de Wannier asociados , están definidos por :

$$c_{i\sigma}^\dagger = N^{-\frac{1}{2}} \sum_k e^{-ik \cdot R_i} c_{k\sigma}^\dagger \quad (3.1)$$

y la expresión para $c_{i\sigma}$ resulta al tomar la compleja conjugada de (3.1) . Estos operadores satisfacen las reglas de anticonmutación para fermiones .

El hamiltoniano para este conjunto de estados , está representado simplemente por :

$$H_b^0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (3.2)$$

b) Un conjunto de estados localizados de carácter f atómico ; con $T_{i m \sigma}$ indicamos la energía necesaria para colocar un electrón en uno de estos estados , con componente m del momento orbital $l = 3$ y espín σ , energía medida desde el fondo de la banda . El subíndice i caracteriza el sitio de la red en el cual están localizados estos estados . Si no hay campo magnético aplicado , todos los

$T_{i m \sigma}$ son iguales y por invariancia traslacional deben ser independientes de i . Es conveniente notar que esta energía no incluye ninguna interacción entre los estados f y los de conducción. Los iones de tierras raras, por efecto de un fuerte acoplamiento espín-órbita presentan configuraciones de momento angular total J bien definido. Ello implica que esta interacción desdobra los niveles $4f$ de tal forma que J resulte un buen número cuántico. En el caso del Ce^{3+} , los catorce niveles atómicos resultan separados en un sextuplete con $J = 5/2$ (fundamental) y un octuplete con $J = 7/2$ (primer excitado).

Las funciones de onda de los estados f , al ser proporcionales a los armónicos esféricos Y_{lm}^{σ} pueden ser expresadas fácilmente en función de los Y_{JM} , mediante el empleo de los coeficientes de Clebsch-Gordan (ver p.ej. Messiah, 1966). Definiendo entonces los operadores $b_{iJM}^{\dagger}$ (b_{iJM}) que crean (destruyen) un electrón en un estado f de carácter atómico, en el sitio i de la red, con momento angular total J y componente M en la dirección de cuantificación z ($M = +J, +J-1, \dots, -J+1, -J$), podemos transformar los $b_{ilm\sigma}^{\dagger}$ ($b_{ilm\sigma}$) en los $b_{iJM}^{\dagger}$ (b_{iJM}) utilizando la misma transformación. Los operadores $b_{ilm\sigma}^{\dagger}$ ($b_{ilm\sigma}$) crean (destruyen) electrones en el sitio i , en el estado con momento orbital l , componente m y espín σ . Ambos conjuntos de operadores satisfacen las reglas de anticonmutación usuales y además operan en un subespacio ortonormal al de los estados de conducción.

De esta manera, el hamiltoniano para los estados $4f$ localizados considerando el acoplamiento espín-órbita, resulta simplemente expresado por:

$$H_1^o = \Delta \sum_{iM} b_{iJM}^{\dagger} b_{iJM} + (\Delta + \xi) \sum_{iM'} b_{iJ'M'}^{\dagger} b_{iJ'M'} \quad (3.3)$$

donde Δ es la energía del sextuplete ($J = 5/2$) y $\Delta + \xi$ es la del octuplete ($J' = 7/2$). Ambos valores son medidos respecto del fondo de la banda de conducción.

Para describir la dinámica de los electrones en el

cristal , es necesario tener en cuenta , al menos aproximadamente , las interacciones más importantes que ocurren entre los mismos . Es conveniente aquí destacar la hipótesis sobre el carácter atómico (iónico) de los estados $4f$ en el sistema condensado ; ello implica que las funciones de onda asociadas están casi completamente contenidas dentro de cada celda atómica del cristal . En consecuencia , la densidad de carga debida a los electrones f es además prácticamente nula en el exterior de las capas completas $5s$ y $5p$ que están más extendidas con respecto del núcleo atómico ; de esta forma la repulsión coulombiana intraatómica $f-f$ resulta ser la interacción de mayor magnitud . Asimismo , a causa del efecto de apantallamiento producido por las capas completas y por el carácter localizado de los estados f ya mencionado , podemos despreciar sin cometer error apreciable , las interacciones entre electrones f situados en distintos sitios de la red .

La segunda interacción en importancia es la repulsión coulombiana entre los estados f y los estados de Wannier asociados a la banda (Falicov y Kimball, 1969) . Por las mismas razones invocadas en el caso precedente suponemos que esta interacción es no nula solamente cuando el estado de Wannier está situado en el mismo lugar que el $4f$. Esta no es una suposición drástica sobre tal interacción ; si bien la repulsión coulombiana entre los estados f y los de Wannier localizados en las celdas de los primeros vecinos puede ser de consideración (término de largo alcance) solamente introduce una renormalización dependiente de la estructura cristalina que en la aproximación en que luego hemos de considerar esta interacción se reduce a una redefinición del parámetro que la caracteriza .

Por último , debemos considerar las interacciones entre los electrones de conducción , la interacción de intercambio entre los electrones localizados en estados $4f$ en un mismo sitio y la hibridización entre estos estados y los de la banda .

La estimación de las interacciones entre los electrones itinerantes en un metal , es un tema íntimamente relacionado

con el cálculo de la energía de cohesión del sistema. Es bien conocido que este es uno de los campos de estudio cruciales en la Física del Sólido por su considerable complejidad . Un cálculo completo partiendo de primeros principios y en la aproximación de Hartree-Fock es aún hoy bastante difícil de manejar . Obviamente , este tema exige un estudio del problema mucho más amplio de lo que podemos pretender aquí por lo cual sólo lo consideraremos de una manera muy simple.

La forma más sencilla de incluir estas interacciones en el modelo , es considerando el término de Hartree-Fock para los electrones itinerantes (ver p. ej. Kittel ,1963) , con el cual aparte de la interacción de intercambio , resultan incluidos ciertos efectos de correlación entre los estados itinerantes . Desde el punto de vista del tratamiento analítico del modelo , este término merece ser considerado sólo en el caso que utilicemos para la banda una densidad espectral con caracteres de realidad . Por un lado , un refinamiento de esta clase respecto del modelo RF , aparte de complicar considerablemente el cálculo numérico involucrado en el análisis termodinámico , no modifica sustancialmente en la aproximación de campo medio molecular , la naturaleza física del mecanismo que ocasiona la transición de fases (Ramírez y Falicov ,1971) . Por otro lado , si usamos nuevamente como es nuestro propósito , una banda rectangular para describir la densidad de estados de conducción , el término de H.F. ya mencionado , sólo conduce a renormalizar el parámetro de interacción coulombiana entre electrones localizados e itinerantes , lo cual no agrega nada nuevo al modelo original . Finalmente , podemos notar que los cálculos de bandas en Ce (Mukohpadyay y Majumdar ,1969, Mukohpadyay ,1972) , si bien sus resultados deben ser usados con bastante precaución , muestran que la banda de conducción tiene características semejantes a la de los metales de transición . Siendo menos localizados los orbitales 5d que los 4d , y bastante menos que los 3d , es razonable pensar que los efectos de interacción entre electrones de conducción no son tan importantes en nuestro caso , como en el caso del grupo del Fe (3d) o del Pd (4d) en los cuales estas interacciones , pueden determinar propiedades magnéticas bien diferenciadas (ferromagnetismo , paramagnetismo aumentado por intercambio) .

En conclusión , luego de este análisis simplificado , podemos suponer que las energías de los estados de conducción son energías en un campo autoconsistente de Hartree-Fock en cuanto a los electrones itinerantes .

La interacción de intercambio entre electrones f situados en un mismo átomo puede resultar en magnitud , alrededor de la mitad de la interacción coulombiana directa (Coqblin y Blandin , 1968) , resultado importante por el desdoblamiento que se produce en los estados de múltiple ocupación de la capa f en un mismo sitio. En nuestro caso , es conveniente recordar que la transición involucra la transferencia de un solo electrón de la banda de conducción a la capa $4f$ localizada que está desocupada , es decir que solamente están involucrados los estados fundamentales de los iones Ce^{4+} y Ce^{3+} sobre los cuales la interacción de intercambio no produce ningún efecto . Por lo tanto , podemos simplemente omitir este término en nuestro hamiltoniano de interacción .

En cuanto al efecto de hibridización entre los estados localizados y de conducción , que se manifiesta mediante una dispersión en energía para los estados $4f$, es considerablemente menor que la energía de correlación que hemos considerado en primer término . Efectivamente , el ancho de línea característico para tal dispersión , a lo sumo del orden de una décima de eV, (Rocher ,1962, Gschneidner ,1965, Coqblin y Blandin ,1968, Mukohpadayay ,1972, Herbst et al. 1972) es casi dos órdenes de magnitud menor que la energía de correlación intraatómica $f-f$ estimada teniendo en cuenta efectos de relajación y apantallamiento alrededor de los 8 eV (Herbst et al.,1972). Hemos entonces de considerarlo formalmente en nuestro hamiltoniano de interacción , pero lo trataremos como una perturbación por las razones que surgirán naturalmente luego en el desarrollo analítico del modelo .

En base a lo que se ha discutido referente a las interacciones , el hamiltoniano de interacción resulta :

$$H_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,j',m,m'} U_{ij,j'}^{mm'} n_{i,j,m} n_{j',m'} + \sum_{i\sigma,j,m} G_{i\sigma m} n_{i\sigma} n_{j,m} + H_{hyb} \quad (3.4)$$

donde el primer término describe la interacción coulombiana intraatómica f-f , el segundo expresa la interacción coulombiana entre los estados localizados y los estados de Wannier asociados a la banda y el tercero la mezcla o hibridización entre estados de conducción y estados f . Los operadores $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ y $n_{iJM} = b_{iJM}^\dagger b_{iJM}$ son los operadores de número de partículas para tales estados , respectivamente . Los dos primeros términos de (3.4) los indicaremos formalmente con $H_{int}^\bullet$.

Antes de empezar con la resolución formal del problema , es conveniente realizar algunas modificaciones adicionales en nuestro hamiltoniano de interacción , a fin de obtener una expresión un poco más simple . Suponiendo que el elemento de matriz $G_{i\sigma M}$ es independiente de la variable espín , debe también ser independiente del sitio de la red por invariancia traslacional . Por tal razón y teniendo en cuenta la transformación (3.1) (y su compleja conjugada) de representación de Wannier a la de Bloch para los operadores de la banda de conducción , obtenemos :

$$\sum_{i\sigma JM} G_{i\sigma M} n_{i\sigma} n_{iJM} = \frac{G}{N} \sum_{kk' i\sigma JM} e^{-i(k-k')R_i} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} n_{iJM} \quad (3.5)$$

En cuanto al término de interacción entre los estados localizados , la invariancia traslacional del sistema nos permite eliminar el índice cristalino en el elemento de matriz correspondiente . Por otra parte $U_{iJJ'}^{MM'} = 0$ si $J \neq J'$ y $M \neq M'$ y como para $J=J'$ y $M=M'$ está representado en primera aproximación por la integral F^0 de Slater (Cochlin y Blandin , 1968) , podemos considerar un valor constante U . En consecuencia este término lo podemos explicitar un poco más de la siguiente forma :

$$\frac{U}{2} \sum_{iM \neq M'}^J n_{iJM} n_{iJM'} + U \sum_{iMM'}^{J \neq J'} n_{iJ'M} n_{iJ'M'} + \frac{U}{2} \sum_{iM \neq M'}^{J'} n_{iJ'M} n_{iJ'M'} \quad (3.6)$$

donde $J = 5/2$ y $J' = 7/2$.

Nos conviene en este momento recordar ciertas características de las propiedades magnéticas de la fase γ del Ce , la cual

es la fase estable a temperaturas mayores que las de transición . La medición de la susceptibilidad magnética en esta fase a presión ambiente en función de la temperatura , realizada por Colvin et al. (1962) , permite estimar un momento magnético por átomo de $2,5 \mu_B$, valor bastante próximo al del ión libre Ce^{3+} ($\mu = 2,54 \mu_B$, Kittel ,1971) . Asimismo , la variación de la susceptibilidad con la temperatura muestra que la existencia del multiplete $J = 7/2$ empieza a ser sensible alrededor de los 800 K , temperatura próxima al punto de fusión . De esta forma , es posible situar este multiplete unos 3000 K ($\sim 0,3$ eV) por encima de la energía del estado fundamental $J = 5/2$. Al ser la temperatura de transición de fases a presión ambiente un orden de magnitud menor que este valor ($T \approx 120$ K a $p = 0$) es evidente que los estados del octuplete estarán prácticamente despoblados al ocurrir la transformación ⁵ . En consecuencia , en nuestro hamiltoniano modelo podemos prescindir de la existencia de estos estados , sin temor a cometer un error apreciable .

Luego de estas consideraciones generales que hemos discutido , el hamiltoniano modelo queda expresado de la siguiente forma :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma} + \Delta \sum_{iM} n_{iM} + \frac{U}{2} \sum_{iM \neq M'} n_{iM} n_{iM'} + \\
 & + G \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'i \\ \sigma M}} c_{\vec{k}\sigma}^{-i(\vec{k}-\vec{k}')R_i} c_{\vec{k}'\sigma} n_{iM} + H_{hyb}
 \end{aligned}
 \tag{ 3.7 }$$

donde hemos omitido el índice $J = 5/2$ a efectos de simplificar la

i A pesar que las temperaturas de transición aumentan al incrementar la presión sobre el sistema , este análisis sigue siendo válido pues la distancia del octuplete al nivel de Fermi también aumenta con presión , manteniéndose la relación en el mismo orden de magnitud .

notación .

III.2 Solución mediante el método de las funciones de Green .

El comportamiento en función de la temperatura , de todo sistema físico caracterizado por un cierto hamiltoniano , se puede analizar con relativa facilidad si se conoce la función de partición del sistema . Con esta función se calcula directamente la energía libre de Helmholtz , la cual es una magnitud termodinámica importante (F) . Sin embargo , si deseamos calcular directamente F podemos emplear alternativamente el método de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green (Zubarev ,1960, Kadanoff y Baym ,1962) . Este procedimiento de cálculo tiene la ventaja sobre el método basado en la función de partición , que en el caso de tener que resolver en forma aproximada el problema los desarrollos en términos de perturbaciones suelen ser formalmente más simples de obtener . Además , en el cálculo de soluciones aproximadas , en general es posible emplear ciertos esquemas de desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para las funciones características , de tal manera que se pueden obtener soluciones que permiten una descripción de los fenómenos para los cuales la teoría de perturbaciones normal da resultados divergentes .

La función de Green retardada (Zubarev ,1960) de dos operadores $A(t)$ y $B(t')$ en la representación de Heisenberg , la que indicaremos simbólicamente $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$, está definida formalmente por la siguiente expresión :

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle_{\pm} \quad (3.8)$$

donde $\theta(t-t')$ es la función escalón de Heaviside definida por :

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1 & \text{si } t > t' \\ 0 & \text{si } t < t' \end{cases}$$

el corchete representa un anticonmutador (+) o un conmutador (-) , y $\langle \rangle$ el valor medio termodinámico del operador contenido en su interior calculado con el ensemble gran canónico .

Desde el punto de vista físico , podemos calcular mediante estas funciones , las denominadas funciones de correlación que son de interés tanto teórico como experimental . Ellas están definidas mediante la siguiente relación :

$$\langle A(t)B(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) e^{-i\omega t} i \left\{ \langle \langle B|A \rangle \rangle_{\omega + is} - \langle \langle B|A \rangle \rangle_{\omega - is} \right\} \quad (3.9)$$

donde $f(\omega)$ es la función de distribución de Fermi y $\langle \langle B|A \rangle \rangle_{\omega}$ la componente de Fourier de $\langle \langle B|A \rangle \rangle_t$; s es una cantidad infinitesimal a fin de evitar los polos sobre el eje real en la integración.

Si $t \neq 0$, este promedio termodinámico nos permite obtener la correlación temporal entre los operadores A y B a temperaturas no nulas . En particular , si A y B son operadores de creación y destrucción respectivamente de un mismo tipo de partículas , $\langle A(t)B(0) \rangle$ describe la propagación de la perturbación que se ocasiona en el medio al sacar del mismo una partícula a $t=0$ y reponerla al tiempo t , haciendo retornar el sistema a su condición de equilibrio . Si $t = 0$, obtenemos por ejemplo la densidad media de esa clase de partículas en el medio .

Mediante la relación (3.8) con la cual hemos definido formalmente las funciones de Green , podemos obtener las ecuaciones de movimiento para las funciones características de nuestro problema . Si el hamiltoniano es independiente del tiempo (tal es en nuestro modelo) , las ecuaciones de movimiento en la representación ω están explícitamente determinadas mediante la siguiente expresión :

$$\omega \langle \langle A|B \rangle \rangle_{\omega} = \langle [A(0), B(0)]_{\pm} \rangle \pm \langle \langle [A, H]_{\pm} | B \rangle \rangle_{\omega} \quad (3.10)$$

siendo H el hamiltoniano del sistema .

Generalmente , en el caso de un sistema de partícu-

interactuantes , la ecuación (3.10) conduce a una secuencia de ecuaciones de movimiento para funciones de Green de órdenes superiores . Si uno desea resolver exactamente el sistema de ecuaciones de movimiento , en principio , tiene que poder escribir el conjunto completo de ecuaciones . Sin embargo , salvo ciertos casos , la secuencia de funciones de Green se torna infinita por lo cual una solución exacta resulta imposible . En esta instancia , se debe recurrir a algún esquema de desacoplamiento , realizado en base a las prescripciones indicadas por Zubarev (1960) o bien en base a consideraciones físicas particulares de cada problema , para cortar la cadena de ecuaciones y de tal forma obtener un sistema cerrado , en principio formalmente resoluble . En general , un esquema de desacoplamiento consiste en expresar funciones de Green de un cierto orden como productos de valores medios de pares de operadores significativos contenidos en la misma por funciones de Green de orden inferior correspondientes a los operadores restantes .

Para nuestro modelo , nuestro máximo interés es utilizar un esquema de desacoplamiento de ecuaciones , mediante el cual la correlación entre estados f pueda ser considerada exactamente . Por esta razón , en la sección siguiente analizaremos un hamiltoniano más simple , pero físicamente análogo en cuanto a la energía de correlación entre estados localizados , a fin de investigar las posibilidades de la existencia de tal tipo de solución .

III.3 Un ejemplo simple para el problema de la correlación f - f .

Sea H_e el hamiltoniano para una banda de conducción y un conjunto de estados localizados sin degeneración orbital (estados s) , fuertemente correlacionados y que no se hibridizan con los estados itinerantes . Asimismo , suponemos que el potencial debido a los electrones de conducción está fuertemente apantallado , de tal forma que suponemos nula la interacción coulombiana entre

los electrones localizados y de conducción . El hamiltoniano del sistema es simple y explícitamente resulta :

$$H_e^{\bullet} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma} + \Delta \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i,-\sigma} \quad (3.11)$$

La comparación de (3.11) con (3.7) nos permite observar la analogía de los tres primeros términos de esta última expresión con $H_e^{\bullet}$; la única diferencia formal reside en la degeneración de los estados localizados que ahora es 2 y anteriormente era $2J + 1$. Esta variación no afecta en nada el efecto de correlación que deseamos estudiar .

Todo nuestro esfuerzo en este momento , está orientado en calcular exactamente

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle\langle b_{i\sigma} | b_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle \quad (3.12)$$

ya que una vez conocida esta función de Green de los estados localizados , podemos obtener en forma relativamente rápida y sencilla el espectro de energías , la densidad de estados y magnitudes termodinámicas intrínsecamente relacionadas con los mismos (Zubarev ,1960) . Por ejemplo , si deseamos conocer el valor medio estadístico de ocupación de los estados localizados con espín σ por átomo definido por :

$$n_{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_i \langle b_{i\sigma}^{\dagger} b_{i\sigma} \rangle \quad (3.13)$$

basta con sustituir G_{ii}^{σ} en (3.9) , tomar $t = 0$ y sumar sobre i con lo cual obtenemos :

$$n_{\sigma} = \frac{i}{N} \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \left(G_{ii}^{\sigma}(\omega + is) - G_{ii}^{\sigma}(\omega - is) \right) \quad (3.14)$$

donde $(\omega \pm i0)$ indica que hemos tomado el límite $s \rightarrow 0$.

Si recordamos que el valor medio n_{σ} estadístico tam-

bien está definido por :

$$n_{\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \rho_{\sigma}(\omega) \quad (3.15)$$

donde $\rho_{\sigma}(\omega)$ es la densidad de estados localizados con espín σ , al comparar (3.15) con la expresión precedente se deduce que :

$$\rho_{\sigma}(\omega) = \frac{i}{N} \sum_i \left[G_{ii}^{\sigma}(\omega+i0) - G_{ii}^{\sigma}(\omega-i0) \right] \quad (3.16)$$

Analicemos ahora la ecuación de movimiento para $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$. Usando la ecuación formal (3.10) y H_e^0 obtenemos :

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \Delta G_{ij}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) \quad (3.17)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kroenecker y $\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega)$ es una función de Green de orden superior definida por : $\Gamma_{ij}^{\sigma} = \langle\langle n_{i,-\sigma} b_{i\sigma} | b_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle$ y cuya ecuación de movimiento es:

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle n_{i,-\sigma} \rangle + \Delta \Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) + U \langle\langle n_{i,-\sigma}^2 b_{i\sigma} | b_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle \quad (3.18)$$

El sistema de ecuaciones formado por (3.17) y (3.18) se puede cerrar teniendo en cuenta que operacionalmente $n_{i\sigma}^2 = n_{i\sigma}$ (Hubbard ,1963, Hewson ,1966) . Esta posibilidad es la que nos permite calcular exactamente $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$ en el problema de las correlaciones y obtener un resultado correcto para los estados localizados en el sistema condensado , pues los mismos conservan el carácter atómico .

Resolviendo a continuación (3.18) para $\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega)$ y remplazando el resultado en (3.17) obtenemos la siguiente solución :

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \left[\frac{1 - \langle n_{i,-\sigma} \rangle}{E - \Delta} + \frac{\langle n_{i,-\sigma} \rangle}{E - \Delta - U} \right] \quad (3.19)$$

Teniendo en cuenta la definición de valor medio termodinámico y la simetría del problema (σ y $-\sigma$ son equivalentes), se deduce que $\langle n_{i\sigma} \rangle$ es independiente de i y de σ , por lo cual debe cumplirse $\langle n_{i\sigma} \rangle = \frac{1}{2} n$ estando n definido por : $n = N^{-1} \sum_{i\sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle$ remplazando este resultado en la solución para $G_{ii}^{\sigma}(\omega)$ con lo cual la densidad espectral para los estados localizados es :

$$\rho_{\sigma}(\omega) = (1 - \frac{1}{2}n) \delta(\omega - \Delta) + \frac{1}{2}n \delta(\omega - \Delta - U) \quad (3.20)$$

Obviamente la expresión anterior corresponde también a la densidad espectral local para estos estados. La misma nos dice que el sistema en cuanto a los estados localizados, se comporta como si tuviese dos niveles de energía por átomo a energías Δ y $\Delta + U$ con $1 - \frac{1}{2}n$ y $\frac{1}{2}n$ estados respectivamente. ¡Este es el resultado característico del efecto de correlación y es exacto !.

Es necesario tener presente ahora, que nuestro interés es obtener la solución para el sistema combinado cuyo hamiltoniano es H_e^0 . Debemos consecuentemente hallar la solución para $G_{kk'}^{\sigma}(\omega) = \langle \langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle$ a efectos de poder calcular el valor medio estadístico de ocupación de los estados en la banda de conducción. Esta necesidad surge del hecho que para fijar el nivel de Fermi (o su expresión más general, el potencial químico) del sistema hay que establecer la condición de conservación del número de electrones por átomo expresada por :

$$v = n + n_c \quad (3.21)$$

siendo v la valencia del sistema definida como el número total de electrones por átomo que no ocupen capas cerradas.

La ecuación de movimiento para $G_{kk'}^{\sigma}(\omega)$ calculada de acuerdo con (3.10) nos permite hallar la siguiente solución :

$$G_{kk'}^{\sigma}(\omega) = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi(\omega - \epsilon_k)} \quad (3.22)$$

con lo cual la densidad de estados en la banda de conducción es :

$$\rho_b^{\sigma}(\omega) = \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k) \quad (3.23)$$

donde la suma sobre k debe realizarse sobre la primera zona de Brillouin . De esta manera n_c queda determinado integrando esta densidad espectral en forma análoga a (3.15) .

Ahora , para ver claramente las implicancias del ejemplo que hemos desarrollado , analicemos una situación particular pero muy conveniente para nuestro caso . Supongamos entonces que nuestros niveles localizados están situados a una energía mayor que la correspondiente al fondo de la banda de conducción . Obviamente si disponemos de v electrones por átomo para poner en el sistema llenaremos primeramente los estados de menor energía , en este caso los de conducción , teniendo en cuenta que como $n = 0$ los estados localizados los veremos todos juntos a una energía $\Delta - E_b$, donde E_b es la energía del fondo de la banda ; a medida que vamos agregando electrones al sistema , n_c va aumentando por lo cual debemos controlar la condición (3.21) . Si el valor de Δ es tal que se cumple la condición $v = n_c$, nada ha sucedido con los niveles localizados y los mismos continuarán desocupados a la energía indicada . Pero , si ocurre que para $n_c < v$ la energía de los últimos estados de banda ocupados es igual a Δ , entonces los próximos electrones que agreguemos al sistema ocuparán los estados localizados y el nivel de Fermi permanecerá constante en ese valor . A partir de este momento empezaremos a notar la presencia de otros estados localizados a una energía $\Delta + U - E$, que no son nuevos estados ; al haber ubicado en algunos átomos electrones en estos estados con cualquiera de las dos direcciones de espín , no nos conviene poner otros electrones en los mismos estados con espín contrario : ello nos costaría una energía adicional U . Por esta causa completaremos todos los átomos que no tienen electrones localizados hasta que se cumpla la condición $\frac{1}{2}n = 1 - \frac{1}{2}n$, es decir $n = 1$. A partir de entonces , si la condición de conservación del número total de electrones aún no

se ha satisfecho , el nivel de Fermi irá aumentando paulatinamente hasta que se cumpla (3.21) . En conclusión si la energía de correlación es suficientemente grande tal que se cumpla $U \gg \Delta - E$, a lo sumo podemos ubicar un solo electrón en promedio en los estados localizados por átomo del cristal , y no dos como pudieramos haber pensado al principio . Esta conclusión es exacta en el límite $U \rightarrow \infty$, y en tal caso la ocupación de los estados localizados está simplemente determinada por :

$$n = \left[\frac{1}{2} \exp \left((\Delta - \mu) / T \right) + 1 \right]^{-1} \quad (3.24)$$

que no es una distribución de Fermi ; el efecto de correlación se manifiesta en el factor 1/2 que multiplica a la exponencial , y se debe a la entropía de espín de los estados localizados . Esta característica queda completamente destruída en el caso de la solución Hartree-Fock para la energía de correlación (Coqblin y Blandin , 1968) .

Finalmente , no es difícil aunque un poco engorroso extender este resultado al caso de un conjunto de estados localizados sextuplemente degenerados . El interés sobre este aspecto en nuestro caso , surge naturalmente al comparar los tres primeros términos del hamiltoniano modelo explicitado en (3.7) con H_e^0 . El procedimiento puede resumirse en lo siguiente ; escribiendo el sistema de ecuaciones de movimiento para :

$$G_{ij}^{MM'} = \langle \langle b_{iM} | b_{jM'}^\dagger \rangle \rangle \quad \Gamma_{ij}^{M'M''} = \langle \langle n_{iM''} b_{iM'} | b_{jM}^\dagger \rangle \rangle$$

y las funciones de orden superior involucradas , luego de un tratamiento algebraico prolongado y engorroso , se obtiene la siguiente solución :

$$\begin{aligned}
 G_{ij}^{\alpha\beta} = & \frac{\delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}}{2 \pi} \left[\frac{1 - \sum_{\gamma}^{\prime} \langle n_{\gamma} \rangle + \sum_{\gamma > \mu}^{\prime\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} \rangle - \sum_{\gamma > \mu > \lambda}^{\prime\prime\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} \rangle + \sum_{\gamma > \mu > \lambda > \zeta}^{\prime\prime\prime\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} n_{\zeta} \rangle - \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} n_{\zeta} n_{\epsilon} \rangle}{E - \Delta} + \right. \\
 & + \frac{\sum_{\gamma}^{\prime} \langle n_{\gamma} \rangle - \sum_{\gamma \neq \mu}^{\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} \rangle + \frac{1}{2!} \sum_{\gamma \neq \mu \neq \lambda}^{\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} \rangle - \frac{1}{3!} \sum_{\gamma \neq \mu \neq \lambda \neq \zeta}^{\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} n_{\zeta} \rangle + \frac{1}{4!} \sum_{\gamma \neq \mu \neq \lambda \neq \zeta \neq \epsilon}^{\prime\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} n_{\zeta} n_{\epsilon} \rangle}{E - \Delta - U} + \\
 & + \dots + \dots + \\
 & \left. + \frac{\sum_{\gamma > \mu > \lambda > \zeta > \epsilon}^{\prime} \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} n_{\zeta} n_{\epsilon} \rangle}{E - \Delta - 5 U} \right] \quad (3. 25)
 \end{aligned}$$

donde hemos omitido expresar los términos que corresponden a los polos $\Delta + 2 U$, $\Delta + 3 U$ y $\Delta + 4 U$. Los supraíndices ' y '' en las sumatorias indican que los índices de sumación no pueden tomar valores iguales a α y que no pueden considerarse dos índices iguales, respectivamente.

La solución para la función de Green de los estados localizados sextuplemente degenerados (recordemos que esta expresión es solamente válida en el caso de interacción de intercambio nula) se simplifica notablemente en el límite $U \rightarrow \infty$; en efecto, en ese límite, estamos proyectando hacia infinito los estados con múltiple ocupación (Blandin et al., 1967, Toulouse, 1970). Es interesante notar que la expresión que se obtiene en tal caso es la misma que resulta si se considera el límite indi-

cado , durante el proceso de resolución del sistema de ecuaciones de movimiento . En efecto , las funciones de Green de orden superior a $r_{ij}^{\alpha\beta}$ son proporcionales a los valores medios $\langle n_{\gamma} n_{\mu} \rangle$, $\langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} \rangle$, etc. , que cuando $U \rightarrow \infty$, tienden a cero como $e^{-\beta U}$ ($\beta = 1/k_B T$) según se deduce al utilizar para el cálculo de los mismos , la función de partición para el sistema .

Al ser $\lim_{U \rightarrow \infty} U \langle n_{\gamma} n_{\mu} \rangle = 0$, $\lim_{U \rightarrow \infty} U \langle n_{\gamma} n_{\mu} n_{\lambda} \rangle = 0$, etc. $G_{ij}^{MM'}$ queda expresada simplemente por :

$$G_{ij}^{MM'} = \frac{\delta_{ij} \delta_{MM'}}{2 \pi} \left(\frac{1 - \sum_{M''} \langle n_{M''} \rangle}{E - \Delta} \right) \quad (3.26)$$

Si no hay campos magnéticos externos actuantes sobre el sistema , todos los $\langle n_{iM} \rangle$ son iguales y por invariancia traslacional , $n = n_i = \sum_M \langle n_{iM} \rangle$, obtenemos para la ocupación media de los estados localizados a una cierta temperatura :

$$n = \left[\frac{1}{2J + 1} \exp \left[\beta (\Delta - \mu) \right] + 1 \right]^{-1} \quad (3.27)$$

ecuación para n formalmente equivalente (sin considerar que en este caso aún no hemos incluido la interacción coulombiana estados itinerantes-localizados) a la ecuación implícita para la misma variable obtenida por Ramírez y Falicov (1971) (Alascio et al. , 1973) .

En síntesis , con el ejemplo que hemos discutido en esta sección , hemos mostrado como se puede tratar exactamente el efecto de correlación en un sistema formado por un conjunto de estados itinerantes y otro de estados localizados , sin interacción entre ambos , pero sujetos a la condición de conservación del número total de electrones por átomo para fijar el nivel de Fermi del sistema . Este es un resultado muy importante para nuestro modelo ; efectivamente , en la introducción , capítulo 1 y en la primera sección del presente hemos discutido la preponderancia de la correlación intraatómica f-f sobre todas las otras interacciones

en los lantánidos metálicos . En consecuencia , podemos considerar como perturbaciones , el cuarto y el último términos de (3.7) . Al analizar en primera instancia la interacción coulombiana entre estados localizados y de conducción , la aproximación más simple sobre la misma , nos permitirá rederivar naturalmente la teoría de Ramírez y Falicov (1971) para la transición $\alpha \rightarrow \gamma$. Luego , considerando en segundo lugar el efecto de hibridización ya mencionado , podremos en el esquema de estados localizados fuertemente correlacionados , explicar cualitativamente bien , las propiedades anómalas de la fase α (Olmedo et al.,1973 , Alascio et al.,1973) .

III.4 Aproximación Hartree-Fock para la interacción coulombiana entre electrones localizados e itinerantes .

Hemos visto en la sección anterior , que los tres primeros términos del hamiltoniano modelo expresado en (3.7) , podemos considerarlos como la parte no perturbada del mismo . Incluir la interacción coulombiana banda-electrones f como perturbación , nos permite emplear un esquema de desacoplamiento simple para las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green $G_{ij}^{MM'}(\omega)$ y $G_{kk'}^{\sigma}(\omega)$, el cual según mostraremos posteriormente es equivalente a la aproximación de Hartree-Fock o campo medio molecular para esta interacción . De esta forma el problema de muchos cuerpos entre los dos conjuntos de estados , generado por la interacción mencionada , lo linealizamos manteniendo la independencia de ambos conjuntos , suponiendo que los electrones de conducción se mueven en un potencial autoconsistente en el cual está incluido el efecto de la existencia de electrones localizados en la capa electrónica no completa de simetría f , y viceversa .

El sistema de ecuaciones de movimiento resulta ahora:

$$\omega G_{ii}^M = \frac{1}{2\pi} + \Delta G_{ii}^M + U \sum_{M'} \Gamma_{ii}^{M'M} + \frac{G}{N} \sum_{kk'\sigma M} e^{-i(k-k')R_i} \langle\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} b_{iM} | b_{iM}^\dagger \rangle\rangle$$

$$\omega \Gamma_{ii}^{M'M} = \frac{\langle n_{iM} \rangle}{2\pi} + \Delta \Gamma_{ii}^{M'M} + U \sum_{M''} \Gamma_{ii}^{M''M'M} + \frac{G}{N} \sum_{k k' \sigma} e^{-i(k-k')R_i} \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} n_{iM} b_M | b_{iM}^\dagger \rangle \quad (3.29)$$

$$\omega G_{kk'}^\sigma = \delta_{kk'} + \epsilon_k G_{kk'}^\sigma + \frac{G}{N} \sum_{k'' \sigma M} e^{-i(k'-k'')R_i} \langle n_{iM} c_{k''\sigma} | c_{k\sigma}^\dagger \rangle \quad (3.30)$$

Obviamente , la interacción coulombiana entre los electrones f y los itinerantes ha introducido las funciones de Green de orden superior que aparecen en el último término de cada una de estas ecuaciones . Antes de efectuar el desacoplamiento , es conveniente analizar simplemente cual es el significado físico de las mismas . Por ejemplo en (3.30) , $\langle n_{iM} c_{k''\sigma} | c_{k\sigma}^\dagger \rangle$, describe la dispersión (scattering) de una cuasipartícula en la banda de conducción con vector de onda k y espín σ a un estado con vector k' y mismo espín , por efecto de un electrón localizado en un estado f en el sitio i de la red . En las dos ecuaciones restantes , naturalmente las nuevas funciones describen el efecto sobre la energía de los estados localizados ocupados , con simple, doble , etc . ocupación al producirse a causa de ellos la dispersión de cuasipartículas de conducción . En (3.30) , la función de orden superior introducida por esta interacción , es proporcional al valor medio de ocupación de los estados f en el sitio i ; en consecuencia , la forma más simple de cerrar el sistema es aproximar estas nuevas funciones de la siguiente manera :

$$\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} b_{iM} | b_{iM}^\dagger \rangle \approx \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} \rangle G_{ii}^M \quad (3.31)$$

$$\langle\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} n_{iM} b_{iM} | b_{iM}^\dagger \rangle\rangle \approx \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} \rangle \Gamma_{ii}^{MM'} \quad (3.32)$$

Además, como $\Gamma_{ii}^{MM'} = \langle n_{iM} n_{iM'} b_{iM} | b_{iM}^\dagger \rangle$ es proporcional a $\langle n_{iM} n_{iM'} \rangle$ que tiende a cero cuando $U \rightarrow \infty$, podemos desde ya despreciar el tercer término de (3.29). Introduciendo las aproximaciones indicadas, en (3.28) a (3.31) según corresponda, y resolviendo para $G_{ii}^M(\omega)$ y $G_{kk'}^\sigma(\omega)$ obtenemos (en el $\lim U \rightarrow \infty$):

$$G_{ii}^M = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \sum_{M'} \langle n_{iM'} \rangle}{\omega - \Delta - G n_c} \quad (3.33)$$

$$G_{kk'}^\sigma = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k - G n} \quad (3.34)$$

El simple análisis de estas expresiones, nos indica que el resultado que obtenemos en esta aproximación, es semejante al derivado para el hamiltoniano no perturbado (sin interacción). Las partículas del sistema aún se comportan como partículas independientes aunque sus niveles de energía han sido renormalizados por efecto de la repulsión coulombiana, en $G n_c$ para los estados localizados y en $G n$ para los de la banda de conducción.

Obviamente, nos hemos de preguntar cual es el sentido físico del desacoplamiento que hemos realizado en el sistema de ecuaciones de movimiento. La respuesta corresponde a decir que hemos considerado que la repulsión coulombiana entre los electrones localizados y los itinerantes se manifiesta sobre cada uno de ellos como un campo eléctrico medio generado por todos los otros electrones en esos estados. En efecto, el desacoplamiento realizado mediante las aproximaciones (3.31) y (3.32) consiste en haber reemplazado el término que explicita la interacción coulombiana a la que nos estamos refiriendo, mediante el siguiente potencial para una partícula:

$$G \sum_{i\sigma M} n_{i\sigma} n_{iM} \longrightarrow \frac{G}{2N} \sum_{k\sigma iM} \left(\langle n_{k\sigma} \rangle n_{iM} + \langle n_{iM} \rangle n_{k\sigma} \right) \quad (3.35)$$

que es precisamente el potencial autoconsistente de Hartree-Fock en cuanto a la interacción coulombiana banda-estados localizados. El límite $U \rightarrow \infty$ surge naturalmente al comparar la energía de interacción coulombiana entre electrones localizados en un mismo átomo y la distancia al nivel de Fermi del conjunto de estados 4f con simple ocupación. El parámetro U que caracteriza la interacción coulombiana intraatómica f-f está determinado en primera aproximación por la integral F^* de Slater definida por :

$$F^*(i,j) = \int \int p_i^2(r_1) \frac{1}{r_{12}} p_j^2(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \quad (3.36)$$

donde $p_i(r_n)$ es la parte radial de las funciones de onda de un electrón correspondiente a los estados de la capa i . Coqblin y Blandin (1968) calcularon que en Ce^{3+} $F^*(4f,4f)$ es del orden de 27 eV. Este valor se reduce alrededor de cuatro veces (a 7 eV) al considerar los efectos de relajación que ocurren en la capa cuando se pasa de una configuración $4f^n$ a una $4f^{n+1}$ o $4f^{n-1}$ y por apantallamiento (Herbst et al., 1972). Por otro lado, la distancia de los estados 4f al nivel de Fermi es una magnitud importante para el análisis teórico que estamos desarrollando; creemos que existe suficiente evidencia experimental para considerar que esa distancia tanto en la fase α como en la γ , es de algunas décimas de eV a lo sumo. La comparación de ambos valores, determina que la energía necesaria para una doble ocupación de los estados localizados en un mismo sitio es dos órdenes de magnitud mayor que la energía necesaria para excitar el sistema a la simple ocupación de esos estados. Obviamente, la doble ocupación resulta por lo tanto altamente improbable en el intervalo de temperaturas de nuestro interés característica del problema que está claramente representada por el límite indicado. Adicionalmente, la consideración de tal lí-

mite desde el momento de tener que escribir las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green de orden superior introducidas en (3.28)-(3.30) , simplifica considerablemente la resolución formal del sistema de ecuaciones , por el hecho de eliminar desde el comienzo términos que no contribuyen en el límite mencionado .

Como consecuencia de esta solución aproximada del problema en lo referente a la interacción coulombiana entre electrones localizados e itinerantes , estamos ahora en condiciones de obtener las relaciones básicas necesarias para poder analizar el efecto de esta interacción en el comportamiento termodinámico del modelo .

III.5 Relaciones básicas para el análisis termodinámico .

La probabilidad de ocupación de los estados localizados y de la banda de conducción en esta aproximación se calcula rápidamente según el procedimiento indicado en el ejemplo desarrollado en III.3 . De acuerdo con ello , en este caso resultan :

$$\langle n_{iM} \rangle = S_{iM} \left[\exp \beta (\Delta + G n_c - \mu) + 1 \right]^{-1} \quad (3.37)$$

$$\langle n_{k\sigma} \rangle = \left[\exp \beta (\epsilon_{k\sigma} + G n - \mu) + 1 \right]^{-1} \quad (3.38)$$

donde $S_{iM} = 1 - \sum_{M'} \langle n_{iM'} \rangle$. En particular , si no hay campos magnéticos externos todos los $\langle n_{iM} \rangle$ son iguales de tal forma que la ocupación promedio sobre todo el cristal de los estados localizados es :

$$n = n_i = \left[\frac{1}{2J + 1} \exp \beta (\Delta + G n_c - \mu) + 1 \right]^{-1} \quad (3.39)$$

pues la interacción coulombiana en la aproximación que la estamos considerando , no ha destruido la invariancia traslacional del sis-

tema . Este resultado implica que en cuanto al comportamiento de los estados localizados el sistema puede ser considerado como un conjunto de átomos independientes entre sí que interactúan con un gas de Fermi . Sin embargo , existe ahora una diferencia esencial entre las ecuaciones que determinan la probabilidad de ocupación de los estados f ; en efecto , en la presente situación n no está únicamente determinado por Δ y μ , sino también por la ocupación total de los estados de la banda n_c directamente a través de la repulsión coulombiana además de la condición de vínculo (3.21) .

El esquema de poder considerar al sistema como un conjunto de átomos aislados estaba en realidad implícito en el hecho de haber considerado inapropiada la descripción de los estados $4f$ mediante teoría de bandas . Es importante notar ya en este momento que este esquema resultara una hipótesis crucial para poder extender el modelo al problema del efecto de impurezas de lantánidos diluidas en la matriz de Ce (Alascio et al., 1973) como también para la consideración de H_{hyb} (Alascio et al., 1973) . Sin embargo , este aspecto del modelo que desarrollaremos posteriormente no puede ser considerado débil , pues su base física es coincidente con el esquema iónico propuesto por Schrieffer (1967) para una teoría de impurezas magnéticas en metales y desarrollado posteriormente en mayor detalle por Hirst (1970) .

Para poder eliminar el potencial químico de (3.37) (o su equivalente (3.39)) y (3.38) es necesario plantear la condición de conservación de la carga total electrónica por átomo que según indicáramos , está explicitada por (3.21) . De esta manera , estamos obligados a evaluar n_c y por consiguiente necesitamos la densidad espectral de la banda de conducción pues :

$$n_c = N^{-1} \sum_{k\sigma} \langle n_{k\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) d\epsilon \quad (3.40)$$

donde la última igualdad resulta al remplazar $N^{-1} \sum_{k\sigma} \rightarrow 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$ $\rightarrow \int \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$, siendo $\mathcal{D}(\epsilon)$ la densidad de estados de conducción (ambos espines) por átomo (ver p.ej. Kittel , 1963)

Para la aplicación específica del modelo al Ce metálico , sería conveniente emplear una densidad de estados analítica que aproxime lo mejor posible la densidad espectral de la banda de conducción obtenida mediante teoría de bandas o bien la deducida mediante experimentos de fotoemisión o fotoabsorción . Los únicos datos teóricos disponibles son los resultados de los cálculos de Mukhopadhyay y Majumdar (1969) y Mukhopadhyay (1972) ; los histogramas correspondientes para las fases α y γ se muestran en las figuras III.1a y 2a y III.1b y 2b respectivamente . Los casos indicados corresponden a diferentes parametrizaciones del potencial de intercambio y permiten comprobar la extremada dificultad que existe para ubicar la posición de los estados f si no se consideran adecuadamente los efectos de correlación en un cálculo de primeros principios . En este sentido , el método del átomo renormalizado (Watson et al.,1970) ha permitido obtener los primeros resultados teóricos en base a primeros principios que pueden ser relacionados cuantitativamente en acuerdo con los datos experimentales sobre los metales de lantánidos (Baer y Busch ,1974) . En cuanto a la información experimental sobre los estados de conducción y los estados $4f$ en Ce (Baer y Busch ,1974) no es posible adoptar una densidad espectral modelo para la banda de conducción sin temor a cometer un error de apreciación . En vista de estas dificultades y teniendo en cuenta que el mecanismo que se admite como responsable de la transición de fases es cualitativamente independiente de la forma específica de la densidad de estados en la banda de conducción (Ramírez y Falicov ,1971) creemos conveniente emplear nuevamente una banda rectangular (RF) para describir la banda de conducción en Ce metálico . De esta forma , la densidad de estados está definida por :

$$D(\epsilon) = \begin{cases} \alpha & \text{si } 0 < \epsilon < W \\ 0 & \text{si } \epsilon < 0 \text{ o } \epsilon > W \end{cases}$$

donde 0 es la energía del fondo de la banda , W la energía del tope y α una constante .

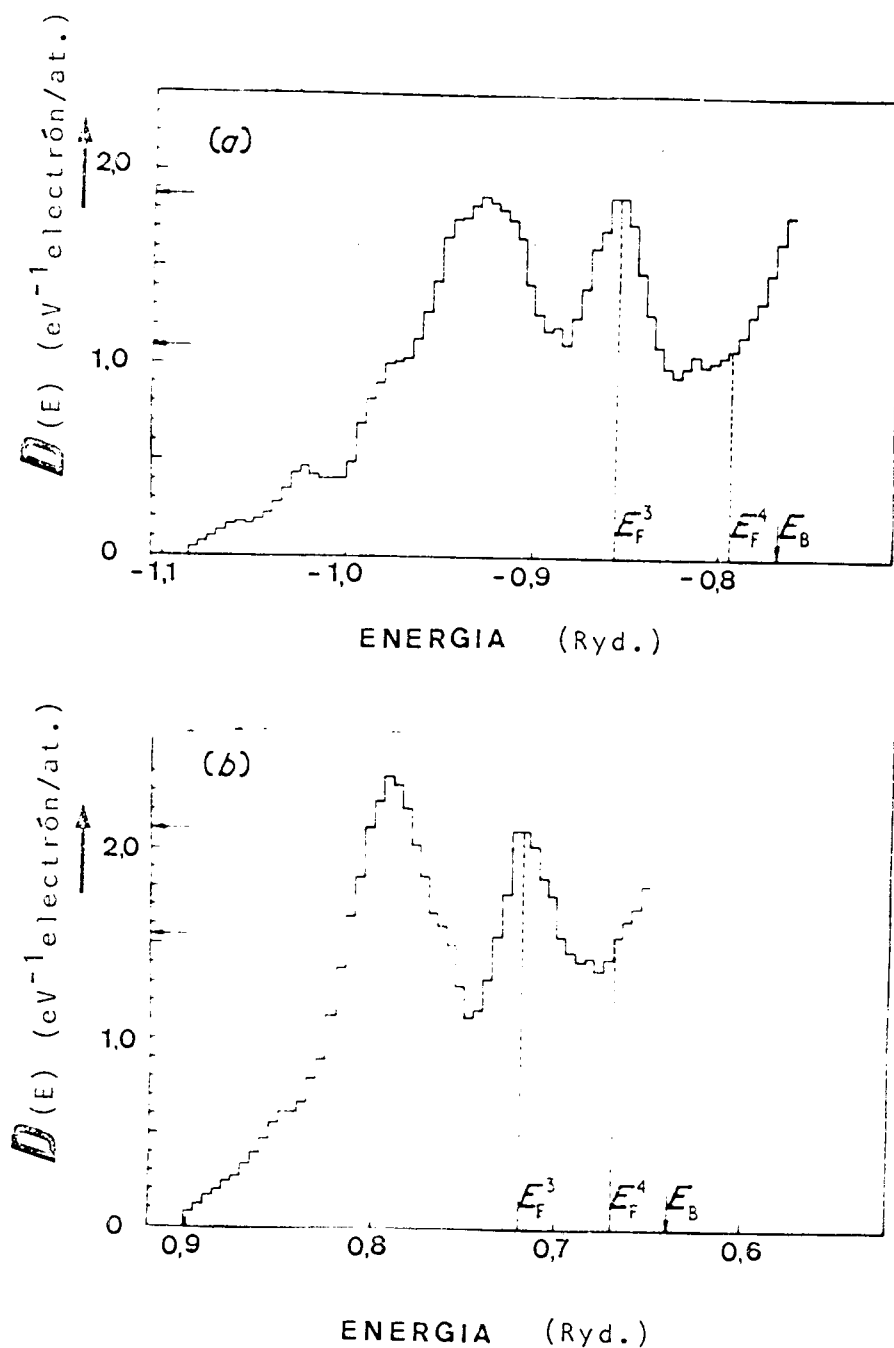


Figura III.1 . Densidad de estados teórica en la banda de conducción para Ce α (a) y Ce γ (b) calculada según teoría de bandas mediante el potencial de Kohn , Sham y Gaspar (1965) para considerar la interacción de intercambio , y empleando la distribución de carga para el átomo libre ($4f^1 5d^1 6s^2$) de Liberman et al. (1965) (Mukhopadhyay , 1972) .

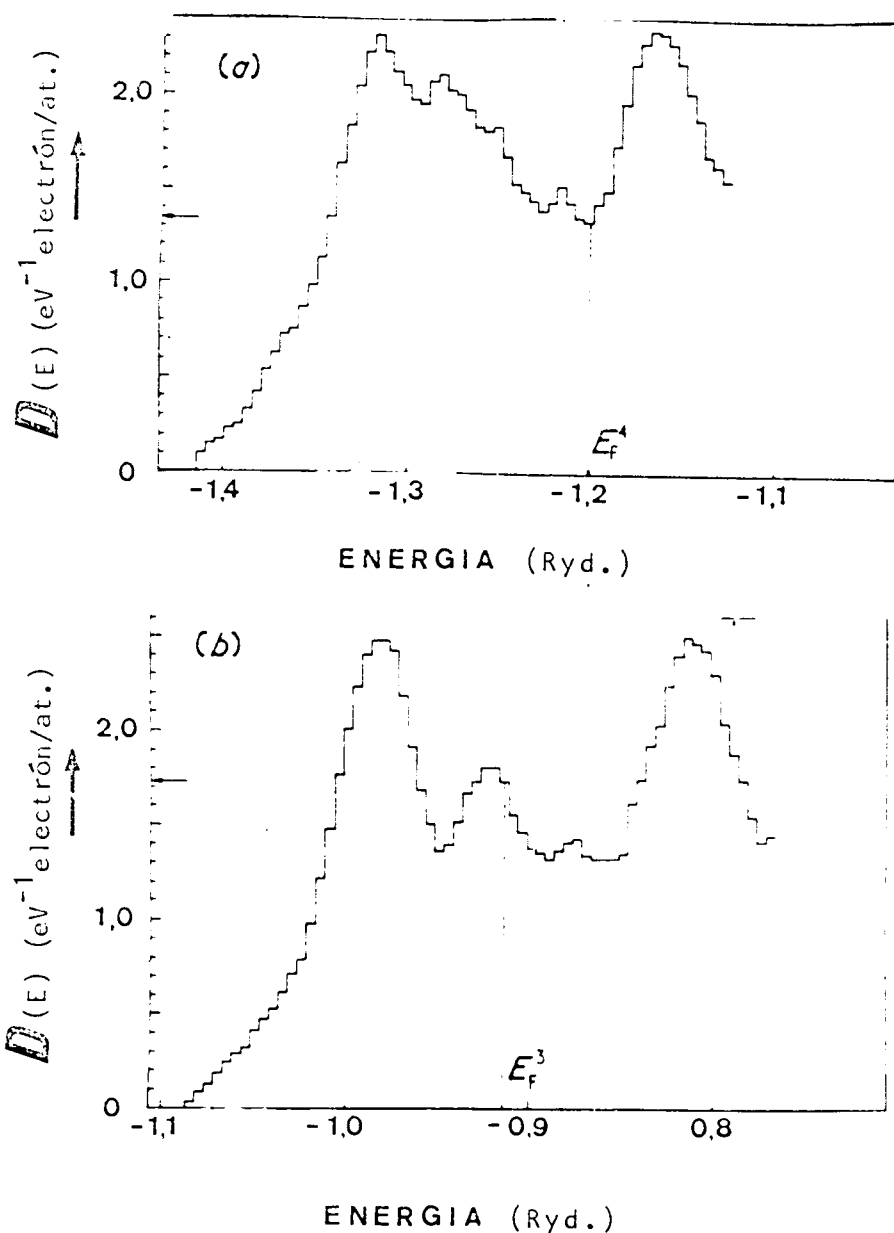


Figura III.2 . Densidad de estados teórica en la banda de conducción para $\text{Ce } \alpha$ (a) y $\text{Ce } \gamma$ (b) obtenida por cálculo de bandas mediante el potencial de intercambio de Slater utilizando las funciones de onda radiales de Herman y Skillman (1963). La configuración supuesta para la fase α es $5d^2 6s^2$ y $4f^1 5d^1 6s^2$ para la γ ; la posición de la banda f ha sido ignorada en el cálculo (Mukhopadhyay , 1972) .

El valor de α se define teniendo en cuenta que la banda s-d es bastante semejante en todos los lantánidos livianos (La, Pr, Nd) que no tienen carácter f en las proximidades del nivel de Fermi. De la información experimental disponible y sobre la base de los resultados obtenidos con cálculo de estructura de bandas en esos elementos (ver al respecto Cap.2) se puede estimar $\alpha \approx 1,45$ est/eV at. . Este valor por otro lado es muy semejante al que se obtiene promediando los valores calculados por Mukhopadhyay en distintas situaciones (cref. Figs. III.1 y 2) .

En consecuencia , con (3.40) teniendo en cuenta la densidad de estados de conducción definida , obtenemos :

$$n_c = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) d\epsilon = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \left(- \frac{\partial n_e}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon = \alpha (\epsilon_F - G n) \quad (3.41)$$

pues la derivada parcial de $n_e(\epsilon)$ con respecto a ϵ a bajas temperaturas ($T \ll T_F$) es bastante aproximada a $-\delta(\epsilon - \epsilon_F + G n)$ según se deduce de (3.38) ($\langle n_{k\sigma} \rangle = n_e$). Además en ese mismo orden de temperaturas $\epsilon_F \approx \mu$.

Si eliminamos n_c con (3.41) y (3.21) obtenemos la siguiente relación entre la energía de Fermi del sistema y la ocupación de los estados localizados :

$$\epsilon_F = \frac{4 - n}{\alpha} + G n \quad (3.42)$$

con lo cual al remplazar esta expresión en (3.39) la ocupación de los estados 4f queda determinada por :

$$n = \frac{1}{\frac{1}{2J+1} \exp \beta (E_{oo} - 2B_{oo}n) + 1} \quad (3.43)$$

donde

$$E_{oo} = \Delta + 4 \left(G - \frac{1}{\alpha} \right), \quad (3.44)$$

$$B_{oo} = G - \frac{1}{2\alpha} \quad (3.45)$$

Esta expresión es equivalente a la ecuación implícita (2.17) determinada por Ramírez y Falicov (1971) para calcular los valores de equilibrio de n en función de la temperatura . La equivalencia entre ambas ecuaciones ha sido demostrada en el Apéndice I , al cual nos referimos para su consulta . Por último , la condición de conservación de la carga total electrónica por átomo (ecuación (3.21)) para el caso del Ce es explícitamente :

$$4 = n_c + n \quad (3.46)$$

III.6 Comportamiento termodinámico del modelo .

El estado termodinámico del sistema , está determinado por los valores de equilibrio $n_e(\epsilon)$, n y v_{at} a cada temperatura , siendo v_{at} el volumen de cada celda atómica en el cristal . Estos valores deben ser los que minimizan la energía libre del sistema.

Para todo sistema físico en general , esta magnitud termodinámica está expresada mediante la función de Gibbs :

$$G = E + p v - T S \quad (3.47)$$

donde E es la energía interna , p la presión externa , v el volumen del sistema , T la temperatura y S la entropía del mismo . Obviamente

$$G = F + p v \quad (3.48)$$

siendo F la función energía libre de Helmholtz .

En un sistema condensado en general , la variación de volumen que puede ocurrir en procesos isobáricos o isotérmicos es relativamente pequeña (p.ej. , un sólido cristalino al fundir puede cambiar su volumen en aproximadamente 2 a 3%) . Por esta razón , es muy usual caracterizar la energía libre del sistema mediante la función F de Helmholtz , cuya evaluación es sencilla si se conoce la función de partición para el sistema .

Sin embargo , en los sólidos cristalinos que tienen transformaciones de fase inducidas por cambios de valencia , las variaciones de volumen asociadas con las mismas pueden ser considerables ; es evidente que en tal caso resulta inapropiado utilizar la función F para describir la energía libre del sistema . Como ejemplo del orden de magnitud de los cambios de volumen que ocurren en este tipo de transformaciones podemos mencionar que los monocalcogenuros de Sm (SmS , SmSe , SmTe) varían su volumen en 13% aproximadamente cuando los iones de Sm en el sistema se transforman de Sm^{2+} a Sm^{3+} por efecto de la presión (Chatterjee et al.,1972) . En el caso del Ce , el efecto volumétrico asociado a la transición α - γ está comprendido entre un 12 a un 17% , según las condiciones de presión y temperatura (Gschneidner et al.,1962) .

Desde el punto de vista microscópico , es conveniente para el análisis termodinámico emplear el volumen como variable fundamental pues los parámetros que caracterizan las interacciones electrónicas , iónicas y entre ambas distribuciones de carga se calculan como funciones de la separación interatómica . Desde el punto de vista experimental sin embargo , es más adecuado utilizar la presión como variable independiente . En consecuencia , para mantener una comunicación rápida y fácil entre ambas posiciones en la descripción del comportamiento termodinámico del sistema , es necesario considerar la relación $\{p,v,T\} = 0$ o ecuación de estado del sólido . De tal manera , es posible expresar la energía libre G como función de la presión , temperatura y las variables electrónicas significativas del problema .

En general , expresar la ecuación de estado para un sistema cristalino , requiere determinar la energía de cohesión del sólido . En el caso que el mismo sea un metal , eso es realmente un problema formidable que hasta el presente sólo ha sido resuelto aproximadamente de forma bastante satisfactoria para el caso de los metales simples , que tienen solamente un electrón de conducción por átomo (ver p.ej. Seitz ,1936 , Heine , 1970) . Creemos que está suficientemente aclarado que este es un problema mucho más am-

plio y complejo que el que el modelo pretende explicar . Sin embargo , es importante tener en cuenta que las ecuaciones que hemos obtenido en la sección anterior para determinar los valores de equilibrio para la ocupación de los estados localizados e itinerantes y en consecuencia la energía interna asociada con los mismos , han sido derivadas bajo la suposición de una red cristalina rígida . Por ser nuestro interés relacionar la teoría con la transición de fases α - γ en Ce , para la cual la temperatura de transferencia electrónica (T_t) es función de la presión actuante sobre el sistema , es necesario describir , aunque sea de la manera más simple pero plausible , los efectos que ocasionan tales cambios de volumen sobre la energía interna electrónica , y por ende obtener la dependencia de los parámetros característicos con la presión .

Recientemente , Alascio y López (1974) han analizado el problema de los cambios de valencia inducidos por presión en los calcogenuros de lantánidos ; este es un tema interesante para tratar analíticamente pues por ser compuestos iónicos es posible expresar razonablemente la energía de cohesión del sistema (Kittel ,1971) . Empleando el modelo de Falicov-Kimball (1969) para la transición metal-aislante (en el cual está basado el modelo RF) para determinar la energía electrónica por átomo y considerando en forma semifenomenológica la dependencia de la energía elástica con la ocupación de los estados localizados, justifican en primera aproximación la parametrización lineal de la distancia de los niveles 4f al nivel de Fermi con presión, usada por Ramírez y Falicov (1971). Este resultado , nos suministra el marco de referencia para el análisis que desarrollaremos a continuación .

La primera hipótesis en este sentido consiste en suponer que la energía libre total del sistema puede expresarse de la siguiente forma :

$$F(v,n) = F_{el}(n) + F_{elas}(v,n) \quad (3.49)$$

donde F_{el} es la energía libre suma de las contribuciones debidas

a los electrones de conducción , a los electrones localizados y a las interacciones entre ambos , calculadas en una red cristalina rígida , según indicáramos anteriormente (cref. III.1) ; F_{elas} es la energía libre debida a la interacción elástica (de contacto) entre las distintas celdas que forman el cristal ; este término debe depender de la ocupación de los estados localizados , pues al producirse cambios en la población media de los mismos las celdas modifican su volumen , ocurriendo en consecuencia variaciones en las energías de interacción entre ellas . Este término tiene que permitir una descripción adecuada de las características mecánicas del sistema cuando los estados localizados estén completamente ocupados ($n = 1$) o desocupados ($n = 0$) .

En nuestro contexto , un estado termodinámico cualquiera del sistema se obtiene de la siguiente manera : partiendo con el sistema a $T=0$ en la fase α , se calienta el mismo hasta la temperatura deseada dejando que los cuatro electrones de valencia se distribuyan por efecto de las interacciones y por efecto de la entropía de los estados localizados , en la configuración que minimice la energía manteniendo el volumen correspondiente a la fase cuadrivalente hipotética ; a continuación se relaja el volumen de la celda para que el sistema quede en equilibrio con la presión exterior , ajustandose durante este proceso de manera autoconsistente , la ocupación de los estados f . De acuerdo con esto , la fase cuadrivalente es también la fase de referencia para calcular la energía elástica del sistema . Referente a este aspecto del modelo , conviene aclarar que al no existir información experimental adecuada correspondiente a Ce metálico cuadrivalente (fase α') , elegiremos al Th metálico para ajustar la expresión analítica representativa de la energía elástica correspondiente a tal configuración del sistema ; Th metálico es cuadrivalente en toda condición de presión y temperatura .

Sobre la base de lo discutido hasta el momento en esta sección y trabajando dentro del espíritu del método semiempírico

de Grüneisen (ver p.ej. Seitz , 1936) expresamos la energía elástica del sistema , de la siguiente forma :

$$F_{elas} \approx E_{elas} = \frac{a_0 + a_1 n}{\kappa} + \lambda \exp(-\frac{\kappa}{\rho}) \quad (3.50)$$

donde κ es el radio metálico asociado a cada átomo del cristal , a_0 es un parámetro que caracteriza una interacción electrostática atractiva , que suponemos debida a la atracción entre el gas de Fermi y la distribución de carga positiva debida a los iones ; a_1 define la variación que ocurre en la intensidad de esta interacción al variar la carga efectiva de la distribución electrónica e iónica por efecto de la ocupación de los estados f . El segundo término de (3.50) representa la suma de las interacciones repulsivas que evitan el colapso de la red a causa de la interacción electrostática , siendo λ el parámetro que determina la intensidad del efecto repulsivo , mientras que ρ define el "alcance efectivo" de tal efecto . Para expresar F_{elas} hemos decidido despreciar la entropía vibracional , pues según estimaremos posteriormente , la corrección que introducen estos términos es relativamente pequeña comparada con la entropía magnética de los estados $4f$, que es el término significativo para la existencia de transiciones de primer orden con temperatura en la aproximación de campo medio molecular (Strässler y Kittel ,1965,Ramírez y Falicov ,1971, Alascio et al.,1973)

Es conveniente realizar algunos comentarios sobre la validez y limitaciones de las hipótesis y aproximaciones realizadas aquí , antes de continuar con el análisis termodinámico .

Haber supuesto que la energía libre total del sistema se puede desglosar en una suma de términos en la forma que hemos indicado , implica realizar una estimación muy grosera de las interacciones electrónicas , iónicas y entre ambas distribuciones de carga . Sin embargo , desde el punto de vista fenomenológico esta es la manera no trivial más simple que nos permite considerar los efectos de volumen dentro del esquema del modelo RF , en el cual

la transición de fases es explicada esencialmente como un fenómeno electrónico .

La elección del Th metálico como material de referencia para caracterizar desde el punto de vista mecánico la fase cuadrivalente modelo en Ce , surge en forma natural al comparar las propiedades de los metales isovalentes 4+ : Zirconio (Zr) , Hafnio (Hf) y Torio (Th) . En la tabla III.1 , confeccionada en base a una recopilación de datos realizada por Gschneidner (1965) , podemos observar claramente que el último elemento indicado es el que tiene propiedades más semejantes a los lantánidos en general , teniendo en cuenta que estos son sólidos trivalentes . Por otra parte , tanto Zr como Hf son propiamente dos metales de transición . El primero de ellos pertenece al grupo del Pd , grupo en el cual los niveles f no intervienen en la definición de las propiedades físicas . En Hf , que pertenece al grupo del Pt , los catorce estados 4f que están bien confinados dentro del núcleo iónico (ión core) , se hallan todos ocupados , por lo cual solamente los estados 5d son los que condicionan sus propiedades físicas . La influencia de los estados f en Ce y Th puede ser considerada de características semejantes . Por un lado , se puede observar que ambos elementos en estado sólido cristalizan en el sistema cúbico de caras centradas . Por otra parte , en estado atómico si bien la configuración electrónica normal de Th es $6d^2 7s^2$, los estados 5f al estar bastante próximos en energía tienen cierta influencia en las propiedades físicas de este elemento (ver p.ej. Landau y Lifshitz , 1967) . Algo similar referente a la posición de los estados 5f en el sistema metálico ha sido verificado en recientes mediciones . (Veal et al., 1973) . En Ce , tanto en estado atómico libre como en estado sólido , las configuraciones $4f^1 5d^1 6s^2$ y $5d^2 6s^2$ son energéticamente competitivas , según evidencias experimentales y estimaciones teóricas (Gschneidner , 1965) , es decir , los estados f son fuertes condicionadores del comportamiento de este elemento . En síntesis , tales analogías concurren a la justificación de la elección realizada .

TABLA III.1

Elemento	Estructura (1)	Radio metálico Å (2)	Compresibilidad $B_0 \times 10^{-6}$ (kg/cm ²) (módulo) (3)	θ_D (K) (3)	Coefficiente expansión térmica $\alpha \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Volumen atómico (3) cm ³ /g.at.
Ia	h.c.p. f.c.c.	1,87	0,2477	142	10,4	22,54
Ce α	f.c.c.	1,71	0,267 (a 7,6Kb)	118	---	17,03
Ce γ	f.c.c.	1,83	0,2441	146	8,5	20,69
Ir	h.c.p. f.c.c.	1,82	0,3117	85	6,79	20,82
Nd	hexagonal	1,82	0,3331	159	9,98	20,59
Pm	---	----	0,360	158	9,0	20,33
Sm	compleja	1,80	0,2998	116	10,4	19,95
Eu	b.c.c.	2,04	0,1501	127	33,1	28,98
Gd	h.c.p.	1,29	0,3908	170	8,28	19,94
Tb	h.c.p.	1,77	0,407	150	10,3	19,24
Dy	h.c.p.	1,77	0,3918	172	10,0	18,99

CONTINUACION TABLA III.1

Elemento	Estructura	Radio Metálico	Compresibilidad	θ_D	Coefficiente expansión térmica	Volumen atómico
Ho	h.c.p.	1,76	0,4045	114	10,7	18,76
Er	h.c.p.	1,75	0,4188	134	12,3	18,45
Tm	h.c.p.	1,74	0,4047	127	13,3	18,13
Yb	f.c.c.	1,93	0,1353	118	24,96	24,87
Th	f.c.c.	1,80	0,5534	170	11,2	19,79
Zr	h.c.p.	1,62	0,8496	289	5,78	14,02
Hf	h.c.p.	1,59	1,11	256	6,01	13,45

Referencias

- 1) C. Kittel "Introduction to Solid State Physics" 4th. Edition, John Wiley & Sons New York, 1971
- 2) S.K. Dickinson jr. "Ionic, Covalent & Metallic Radii of the Chemical Elements" Air Force Cambridge Research Labs, publicación interna.
- 3) K. Gschneidner, jr. "Physical properties and interrelationships of the metallic and semimetallic elements" Solid State Physics, Vol. 16, 275, 1964, Ed. F. Seitz & D. Turnbull, Academic Press, New York.

El término repulsivo de tipo Born-Mayer que hemos empleado en (3.50) , es el más adecuado cualitativamente en este caso para describir esta interacción . En efecto , según podemos observar en la columna correspondiente al módulo de compresibilidad en la tabla III.1 , los lantánidos y Th (del grupo de los actínidos) tienen un valor intermedio entre los metales simples (Na , Li , K , Cs , etc.) que son muy compresibles y los nobles (Cu , Ag, Au) considerablemente duros . En el primero de los grupos nombrados , la estabilización de la red cristalina se logra principalmente mediante la presión ejercida por el gas de Fermi ; es bien sabido que la teoría de electrones cuasilibres permite explicar bastante bien el comportamiento de estos metales . Para los metales nobles sin embargo , se puede admitir perfectamente que la interacción repulsiva está originada esencialmente en la interacción directa entre las capas d completas de átomos primeros vecinos (Fuchs , citado por Seitz , 1936) .

En nuestro caso , hemos intentado usar términos repulsivos del tipo potencial $b r^{-m}$, pero verificamos que es necesario emplear $m \geq 20$ para poder describir en forma razonable la compresibilidad de Th . Este valor resulta considerablemente superior al exponente 2 característico de los electrones cuasilibres por lo cual la validez de la aproximación puede ser objetada . Sin embargo , el empleo de un término repulsivo característico de los elementos con capas completas en interacción directa puede también ser criticado en el mismo pie de igualdad . En efecto , en el caso de los metales nobles , aproximadamente entre un 3 y un 4% de la distribución de carga debida a los electrones 3d yace fuera de la esfera de Wigner-Seitz , conclusión obtenida al investigar las funciones de onda en aproximación de Hartree para Cu atómico (Fuchs , citado por Seitz , 1936) . En los lantánidos , no más del 1-1,5% de la distribución de carga de las capas completas $5s^2$ y $5p^2$ resulta transferido al interior de la esfera de WS al renormalizar las funciones de onda con condiciones de contorno apropiadas para el sistema cristalino (Herbst et al., 1972) . En consecuencia , resul-

taría conveniente una descripción intermedia , incluyendo términos repulsivos de ambas especies , pero en tal caso el número de parámetros libres a determinar , resultaría considerablemente grande y la simplicidad de la descripción física del problema seriamente afectada .

Como comentario final , es conveniente hacer una breve referencia a la forma empleada por Coqblin y Blandin para considerar la energía elástica en el modelo propuesto por ellos (1968) . Consideran como fase de base para el análisis al La metálico al que hacen corresponder con Ce metálico trivalente . En nuestro criterio , tal punto de vista no es muy conveniente ; se ha sugerido (Ratto , 1972) que en La en condiciones normales existe cierto carácter 4f en los electrones que están en el entorno del nivel de Fermi , pues la compresibilidad de este elemento es bastante mayor que la compresibilidad de las tierras raras trivalentes normales (cref. Tabla III.1) .

III.6.1 Energía libre electrónica .

Para minimizar G , de acuerdo con (3.47) , (3.49) y (3.50) necesitamos expresar la energía libre electrónica como función de la ocupación n de los estados localizados . Estando definido el hamiltoniano electrónico en la aproximación de Hartree-Fock para la repulsión coulombiana entre los electrones f y los de conducción , e ignorando la interacción electrón-fonón (cuyos efectos pueden no ser despreciables) , la función de partición para los electrones se puede obtener de la siguiente expresión :

$$Z_{el} = \text{Tr} \left[e^{-\beta (H_o + H_c)} \right] \quad (3.51)$$

donde H_o es el hamiltoniano no perturbado según hemos definido al principio de la sección III.4 , y H_c es el término de perturbación coulombiano aproximado en campo medio molecular según hemos indicado en la expresión (3.35) . En esta aproximación tanto H_o como

H_c son operadores de una partícula (salvo el término $U n_{iM} n_{iM}$, que no representa mayor inconveniente) y en consecuencia el conjunto de estados localizados y el de la banda de conducción , son estados estacionarios del sistema por lo cual podemos escribir :

$$Z_{el} = Z_{cond} \cdot Z_{loc} \quad (3.52)$$

siendo Z_{cond} la función de partición para el conjunto de estados itinerantes y Z_{loc} la correspondiente a los estados 4f . Es bien conocido , que la energía libre la podemos calcular según :

$$F = - \beta^{-1} \ln Z \quad (3.53)$$

por lo cual en nuestro caso

$$F_{el} = F_{cond} + F_{loc} = -\beta^{-1} (\ln Z_{cond} + \ln Z_{loc}) \quad (3.54)$$

Por otra parte , la gran función de partición está definida por :

$$Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta (H - \mu N)} \right] \quad (3.55)$$

siendo H el hamiltoniano del sistema , μ el potencial químico y N el operador de número total de partículas . Esta función está relacionada con Z por :

$$- \ln Z = \beta \mu \bar{N} - \ln Z \quad (3.56)$$

donde

$$\bar{N} = \text{Tr} \left[N e^{-\beta (H - \mu N)} \right]$$

es el valor medio del número total de partículas en el gran ensemble canónico . Si el hamiltoniano total del sistema lo podemos separar en suma de hamiltonianos de una partícula , entonces la ocupación media de los estados con energía ϵ_i está determinada por :

$$\langle n_i \rangle = \bar{n}_i(\epsilon_i) = -\beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln Z_i \Big|_{\beta, V} \quad (3.57)$$

La expresión precedente nos permite calcular F_{loc} y F_{cond} . En efecto, integrando respecto de ϵ_i (la energía del nivel) ambos miembros de (3.57) obtenemos :

$$\int_A^B n(\epsilon') d\epsilon' = -\beta^{-1} \ln \frac{Z_i(B)}{Z_i(A)} \quad (3.58)$$

En el caso de los estados localizados , nos interesa determinar la gran función de partición cuando el nivel está en la energía Δ ; es decir el límite inferior debe ser $A = \Delta$. Es conveniente elegir $+\infty$ como el otro límite de integración : en tal caso sólo el estado vacío contribuye a la función de partición y por lo tanto $Z(B) = 1$. En consecuencia , con (3.58) , (3.55) y (3.53) obtenemos :

$$F_{loc} = \epsilon_F n + \int_{\Delta}^{\infty} n(\epsilon') d\epsilon' \quad (3.59)$$

y teniendo en cuenta que $n(\epsilon')$ está definido por (3.39) reemplazando Δ por ϵ' resulta :

$$F_{loc} = \epsilon_F n - T \ln \{1 + (2J+1) \exp \beta(\epsilon_F - \Delta - G_n)\} \quad (3.60)$$

de donde eliminando ϵ_F también mediante (3.39) se deduce :

$$F_{loc} = \Delta n + T \{n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln(2J+1)\} \quad (3.61)$$

Procediendo en forma análoga podemos calcular F_{cond} , y de tal forma obtenemos :

$$F_{cond} = \int_{G_n}^{W+G_n} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) d\epsilon + T \int_{G_n}^{W+G_n} K_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \quad (3.62)$$

donde $K_e(\epsilon) = n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) + \{1 - n_e(\epsilon)\} \ln\{1 - n_e(\epsilon)\}$

Al sumar F_{cond} y F_{loc} para determinar F_{el} , es necesario tener presente que de esta forma se ha considerado doblemente la energía de interacción coulombiana entre los estados localizados y los de conducción al haber usado las energías renormalizadas en ambos casos. Consecuentemente para obtener la contribución correcta de tal interacción debemos restar $G n n_c$; además, si expresamos la probabilidad de ocupación de los estados de la banda según (3.38) podemos escribir la siguiente expresión :

$$F_{\text{el}} = \int_0^W \epsilon n_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon + \Delta n + G n n_c + T \int_0^W -K_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \\ + T \{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln(2J+1) \} \quad (3.63)$$

Esta expresión para la energía libre del sistema, en nuestro formalismo es equivalente a la energía libre calculada por Ramírez y Falicov (1971) para su modelo en la aproximación de campo medio molecular. Tal equivalencia ha sido demostrada en el Apéndice I al cual hay que referirse si se desea conocer los detalles de cálculo.

La expresión (3.63) puede ser aproximada por una forma funcional bastante más simple y que depende exclusivamente de la ocupación de los estados localizados. Esta posibilidad para simplificar la expresión que define F_{el} , implicará más adelante realizar una interpretación clara y sencilla del mecanismo de transición de fases en cuanto a los estados electrónicos se refiere. Si empleamos nuevamente la aproximación de considerar la probabilidad de ocupación para los estados de conducción como una función escalón (Alascio et al., 1973), podemos despreciar la entropía debida a los electrones de la banda sin cometer error apreciable (para el caso de la densidad de estados rectangular es nulo). La justificación detallada de esta aproximación y las implicaciones a las que da lugar se pueden consultar en el Apéndice II. Dentro de este esquema de trabajo entonces resulta :

$$F_{\text{cond}} \approx E_{\text{cond}} = \int_0^{\epsilon_F - Gn} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\alpha} (4 - n)^2 \quad (3.64)$$

y reemplazando en (3.63), F_{el} queda expresada simplemente por :

$$F_{el} = E_{00} n - B_{00} n^2 + T \left[n \ln n + (1-n) \ln (1-n) - n \ln (2J + 1) \right] + \text{Cte.} \quad (3.65)$$

donde E_{00} y B_{00} ya han sido definidos en (3.44) , (45) . Es interesante realizar un breve comentario sobre esta expresión y las aproximaciones involucradas en su derivación . Obviamente , la energía libre debida a los electrones del sistema está determinada únicamente según (3.65) por la población media de los niveles localizados (Conviene aclarar que esta es la energía libre por átomo) . Recordemos que esta forma funcional ha sido obtenida aproximando la probabilidad de ocupación de los estados de la banda , mediante una función unitaria de Heaviside (escalón) . Se podría argumentar que esta es una aproximación bastante drástica para el fenómeno que pretendemos analizar , y de tal forma eliminamos la contribución a la energía de interacción debida a los electrones excitados terminamente por encima del nivel de Fermi , contribución que es importante para la transición . Esto es incorrecto . Si bien es cierto que estamos despreciando el aporte debido a tales electrones , el mismo es insignificante comparado con el resto de la energía de interacción . Esta objeción tiene sentido solamente si realizáramos la aproximación al tratar el problema en el formalismo electrón-hueco usado por Ramírez y Falicov (1971) . En nuestro caso , el error que cometemos consiste en despreciar la dependencia con temperatura de la energía libre debida a los electrones de conducción . Según hemos mostrado en el Apéndice II , los términos que corresponden a esta contribución son independientes de la ocupación n de los estados localizados , y por lo tanto en (3.65) podemos absorberlo dentro de la constante .

III.6.2 . Ecuación de estado . Renormalización de los parámetros electrónicos característicos .

Habiendo determinado la contribución electrónica a la energía libre del sistema dentro de la aproximación de campo medio para la repulsión coulombiana banda-estados f , podemos expresar en forma completa la función de Gibbs a fin de realizar el análisis termodinámico necesario para determinar la transición de fases. En base a lo calculado en la sección precedente y teniendo en cuenta la expresión (3.50) para la energía elástica, la energía libre de Gibbs es :

$$G = - \frac{a(n)}{n} + \lambda e^{-\frac{n}{\rho}} + E_{\infty} n + B_{\infty} n^2 + \frac{4}{3} \pi p n^3 + T \{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln(2J+1) \} \quad (3.66)$$

Esta expresión puede ser puesta en función de la presión, temperatura y la ocupación de los estados localizados, si eliminamos mediante la ecuación de estado la dependencia con el volumen (o bien el radio metálico). Esta ecuación está determinada por :

$$p = - \frac{\partial F}{\partial v} \quad \text{o bien equivalentemente} \quad \frac{\partial G}{\partial n} = 0 \quad (3.67)$$

Antes de obtener explícitamente la ecuación precedente es necesario realizar ciertas consideraciones sobre el término repulsivo como función de la ocupación de los estados f . Es un hecho plausible admitir una variación del alcance efectivo de la interacción, es decir del parámetro ρ cuando cambie la ocupación de esos estados; es una evidencia experimental que el radio iónico, con el cual podemos admitir que ρ está vinculado, en los lantánidos sufre modificaciones apreciables cuando se producen cambios de valencia. La aproximación más simple que podemos realizar y que por otra parte es la más coherente con la que hemos realizado hasta el momento en el análisis de otros aspectos, es suponer una relación lineal entre ρ y n , es decir :

$$\rho = \rho_{\alpha} (1 + v n) \quad (3.68)$$

donde v es el cambio porcentual en ρ cuando el sistema cambia su valencia de cuatro a tres . En primera instancia , podríamos pensar que ρ es directamente el radio iónico del Ce en estado sólido , pero según veremos posteriormente , de esta forma obtendríamos una discrepancia bastante grande en el cambio de volumen con la presión comparado con los datos experimentales , si empleamos para ρ los valores de radio iónico estimados para Ce . Por tal razón , es mejor suponer que ρ representa el alcance efectivo de la repulsión entre átomos vecinos , y que su variación cuando cambia la valencia , es del mismo orden de magnitud que para el radio metálico o iónico de los átomos componentes . Al final , habremos de ajustar v para poder reproducir adecuadamente la línea p-T de transición de fases .

Para un valor cualquiera de n , la (3.67) nos permite obtener la siguiente ecuación de estado :

$$\frac{\partial G}{\partial \kappa} = \frac{a_0}{\kappa^2} + \frac{a_1 n}{\kappa^2} - \frac{\lambda}{\rho} e^{-\frac{\kappa}{\rho_\alpha(1+vn)}} + 4\pi p \kappa^2 = 0 \quad (3.69)$$

Conocidos los parámetros , la ecuación anterior nos permite en principio obtener una solución $\kappa = \kappa(n,p)$ de tal forma que con la misma podemos eliminar el volumen v de la expresión para la energía libre (3.66) . Debido a la simplicidad del modelo que estamos desarrollando , no se justifica realizar el extenso cálculo numérico que exigiría trabajar con la solución exacta de (3.69) . Sin embargo , veremos que la resolución numérica de esta ecuación , nos permitirá obtener una solución aproximada considerablemente simple , con la cual podremos describir en forma cuantitativa razonable las propiedades mecánicas del Ce en función de presión y temperatura .

Para resolver (3.69) debemos conocer los parámetros característicos de la ecuación . Como primer paso , notemos que la misma se reduce a :

$$\frac{a_0}{\kappa^2} - \frac{\lambda}{\rho_\alpha} e^{-\frac{\kappa}{\rho_\alpha}} + 4\pi p \kappa^2 = 0 \quad (n=0) \quad (3.70)$$

$$\frac{a_0 + a_1}{\kappa^2} - \frac{\lambda}{\rho_\alpha(1+\nu)} e^{-\frac{\kappa}{\rho_\alpha(1+\nu)}} + 4\pi p \kappa^2 = 0 \quad (n=1) \quad (3.71)$$

Con estas dos ecuaciones , ajustaremos todos los parámetros significativos en la energía elástica , pues no todos ellos son independientes . En efecto , a $p = 0$ de (3.70) obtenemos :

$$\frac{a_0}{\lambda \rho_\alpha} = \left[\frac{\kappa_{\alpha 0}}{\rho_\alpha} \right]^2 e^{-\frac{\kappa_{\alpha 0}}{\rho_\alpha}} \quad (3.72)$$

y si derivamos nuevamente respecto de κ esa ecuación , teniendo en cuenta la definición de módulo de compresibilidad :

$$B_{\alpha 0} = V \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\kappa=\kappa_0} = V \frac{d^2 U}{d\kappa^2} \left[\frac{d\kappa}{dV} \right]_{\kappa=\kappa_0}^2 \quad (3.73)$$

se deduce la siguiente relación para calcular a_0 , conocidos $B_{\alpha 0}$, $\kappa_{\alpha 0}$ y la razón $\kappa_{\alpha 0}/\rho_\alpha$:

$$B_{\alpha 0} = \frac{a_0}{12\pi\kappa_{\alpha 0}} \left[\frac{\kappa_{\alpha 0}}{\rho_\alpha} - 2 \right] \quad (3.74)$$

donde $B_{\alpha 0}$ es el módulo de compresibilidad para la fase α modelo a presión ambiente y $\kappa_{\alpha 0}$ es el radio metálico de equilibrio en la misma condición .

De la misma forma , de (3.71) obtenemos :

$$B_{\gamma 0} = \frac{a_0 + a_1}{12\pi\kappa_\gamma} \left[\frac{\kappa_{\gamma 0}}{\rho_\alpha(1+\nu)} - 2 \right] \quad (3.75)$$

Notemos ahora que si definimos $\kappa/\kappa_{\alpha 0} = \tilde{\kappa}$, usando (3.74) para eliminar a_0 de la ecuación de estado (3.70) para la fase cuadrivalente , la solución $\tilde{\kappa} = \tilde{\kappa}(p)$ de dicha ecuación depende únicamente del módulo de compresibilidad y de la relación $\kappa_{\alpha 0}/\rho_\alpha$. Si elegimos $B_{\alpha 0}$ en base a la información experimental , podemos ajustar $\kappa_{\alpha 0}/\rho_\alpha$ a efectos de reproducir la curva experimental $-\frac{\Delta V}{V_0} = f(p)$ Hemos indicado anteriormente que la fase cuadrivalente modelo está

representada por Th en cuanto a la compresibilidad . En consecuencia , empleando $B_{\alpha o} = 0,542 \times 10^{12}$ dinas/cm² que es el módulo de compresibilidad de dicho metal [§] (Gschneidner ,1965) el valor que mejor ajusta la variación de volumen en función de presión dentro del intervalo de presiones en el cual se ha medido (consultar Gschneidner ,1965) es $\kappa_{\alpha o}/\rho_{\alpha} = 12$. En la figura III.3 , la línea llena a corresponde a $-\Delta V/V_o = \delta(p,0)$ obtenido con la solución de (3.70) ; la línea punteada próxima corresponde a la variación porcentual del volumen en función de presión para Th ; se puede apreciar claramente que el acuerdo logrado es considerablemente bueno hasta el orden de los 30 kbar, presión a partir de la cual la discrepancia entre teoría y valores experimentales se manifiesta notoriamente . Sin embargo , tal discrepancia no representa ningún inconveniente , pues el intervalo de presiones dentro del cual ocurre la transición de fases que estamos estudiando es bastante menor ($0 < p \lesssim 20$ kbar) . Para resolver ahora (3.69) para cualquier valor de n , es necesario realizar una hipótesis adicional : la intensidad de la repulsión entre celdas (λ) es independiente de la ocupación de los estados f . Tal suposición , si bien no muy aceptable inclusive desde el punto de vista semifenomenológico en que hemos considerado este término , la realizamos al sólo efecto de reducir al mínimo posible el total de parámetros relacionados con la energía elástica que sea necesario ajustar. De esta forma v queda determinado por la siguiente ecuación obtenida mediante (3.72) y una relación semejante para el caso n = 1 :

$$0 = 1 - \left(\frac{\kappa_{\gamma o}}{\kappa_{\alpha o}} \right)^2 \cdot \frac{\frac{\kappa_{\alpha o}}{\rho_{\alpha}} - 2}{\left[\frac{\kappa_{\gamma o}}{\kappa_{\alpha o}} \cdot \frac{\kappa_{\alpha o}}{\rho_{\alpha}(1+v)} - 2 \right]} \cdot \frac{B_{\gamma o}(1+v) \exp \left[\frac{\kappa_{\alpha o}}{\rho_{\alpha}} \left(\frac{\kappa_{\gamma o}}{\kappa_{\alpha o}(1+v)} - 1 \right) \right]}{B_{\alpha o}} \quad (3.76)$$

§ Este valor puede parecer algo elevado para Ce metálico . Sin embargo , las mediciones de constante de red (Franceschi y Olcese,) 1969) muestran que la fase cuadrivalente propiamente dicha en Ce , es bastante menos compresible que los lantánidos normales .

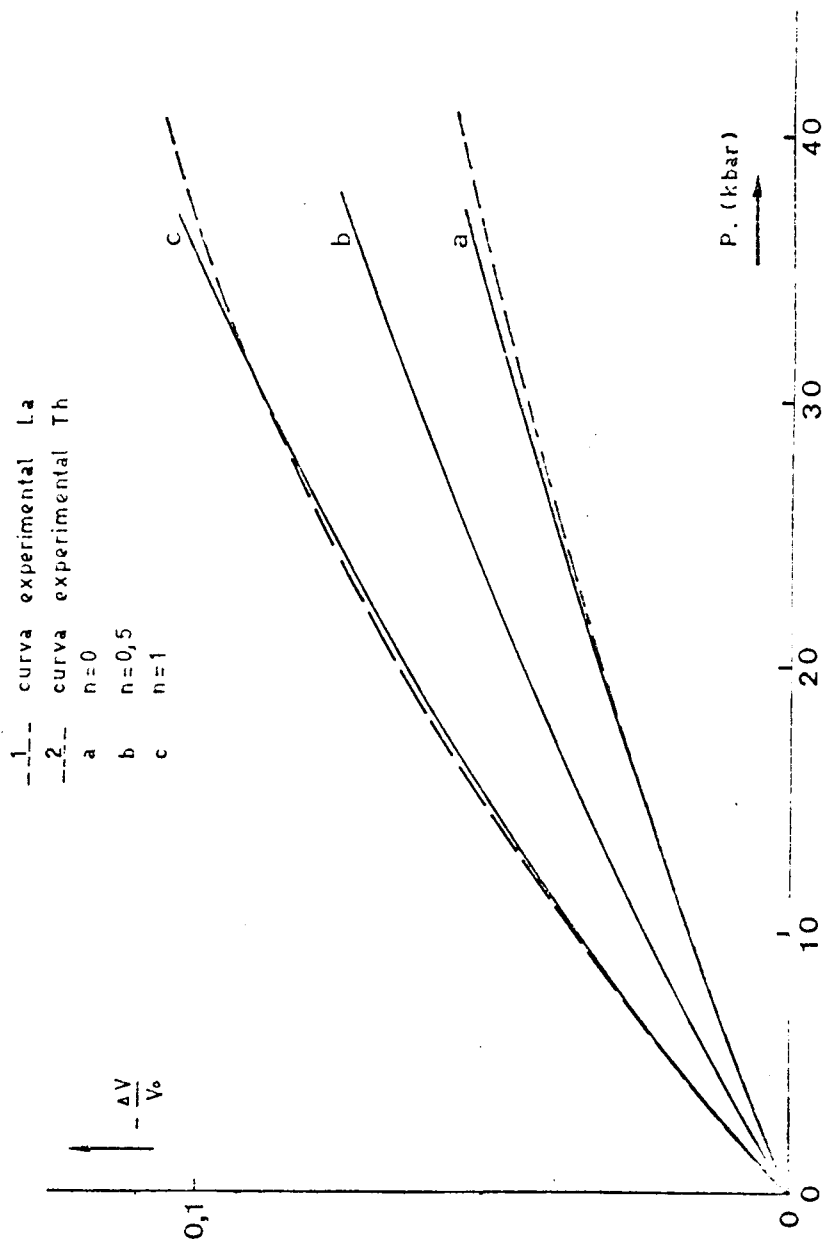


FIGURA III.3 Cambio porcentual de volumen en función de la presión, calculado en base a las soluciones de la ecuación (3.69) (ecuación de estado) para diferentes valores de la ocupación de los estados localizados .

Usando a continuación

$$\begin{aligned} B_{\gamma_0} &= 0,242 \times 10^{12} \text{ dinas/cm}^2 \text{ (mod.comp.La,Gschneidner,1965)} \\ r_{\alpha_0} &= 1,674 \text{ \AA} \text{ (radio metálico para Ce cuadrivalente hipotético, Gschneidner y Smoluchowski,1963)} \\ r_{\gamma_0} &= 1,848 \text{ \AA} \text{ (radio metálico para Ce trivalente hipotético , misma referencia)} \end{aligned}$$

obtenemos con (3.76) $v = 0,0502$. Los valores hipotéticos para los radios metálicos de las fases tri y cuadrivalente fueron estimados por Gschneidner y Smoluchowski (1963) mediante un método gráfico de extrapolación e interpolación . Las figuras III.4 y 5 , reproducidas del trabajo mencionado permiten observar claramente el método empleado . Por otra parte , de esta forma es también posible estimar la valencia real de las fases α y γ , valores que necesitaremos posteriormente para el análisis del efecto de hibridización .

Al conocer todos los parámetros elásticos , hemos resuelto (3.69) para diferentes valores de la ocupación media de los estados localizados . Los resultados más significativos han sido graficados en la forma de cambio porcentual de volumen con presión en la figura III.1.Como ya indicáramos anteriormente , la curva a corresponde a la solución con los estados f desocupados ; las líneas b y c han sido obtenidas con $n = 0,5$ y 1 respectivamente . La línea punteada superpuesta con la curva c es la correspondiente a los valores experimentales determinados para La , el cual tiene características mecánicas muy semejantes a Ce γ , y puede suponerse comparable a Ce trivalente propiamente dicho , pues en La los estados 4f están completamente desocupados . Es conveniente aclarar que este elemento es considerado una tierra rara normal , categoría en la cual se incluye también al Ce γ (trivalente) y para los que los electrones 4f sólo tienen importancia desde el punto de vista de magnetismo localizado . En síntesis , la ecuación de estado que hemos derivado permite de manera cualitativa correcta y cuantitativamente aceptable , describir las propiedades mecánicas de un sólido metálico en las dos configuraciones puras $4f^0$ y $4f^1$, las cua-

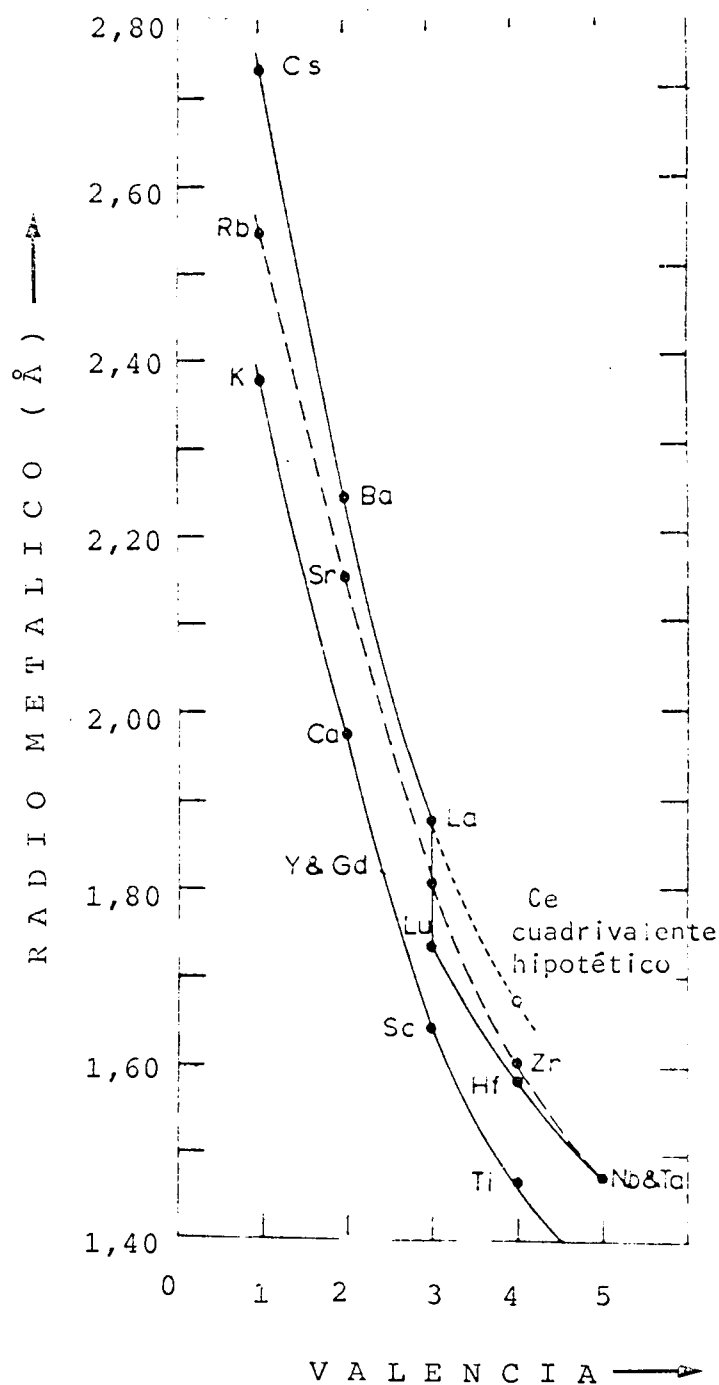


FIGURA III.4 Radio metálico en función de la valencia de los metales de los grupos I A a V A pertenecientes al cuarto, quinto y sexto período de la Tabla Periódica. (Gschneidner y Smoluchowski, 1963)

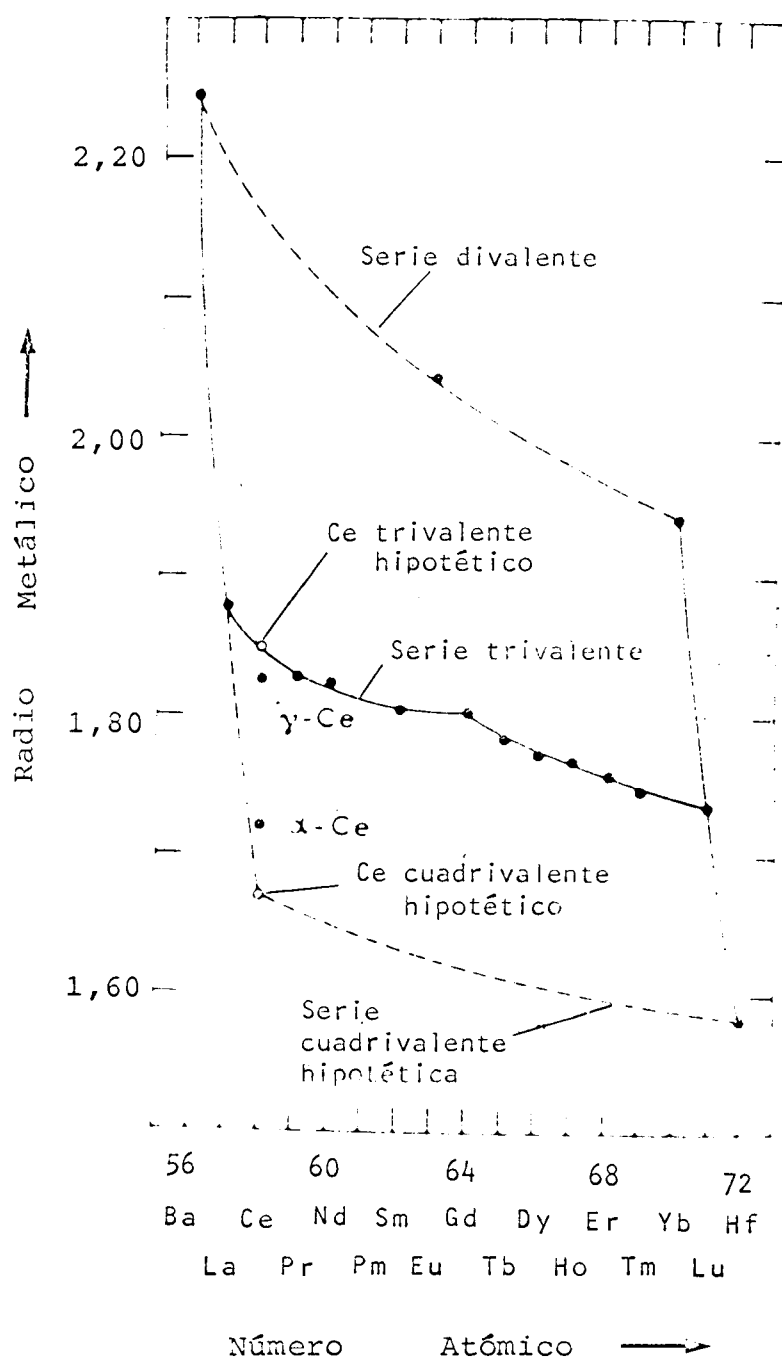


FIGURA III.5 "Radio metálico en función del número atómico , para bario , los lantánidos y hafnio .
(Gschneidner y Smoluchowski , 1963) .

les están vinculadas con las fases α y γ en Ce metálico (Aptekar y Ponyatovskiy , 1969) . Los resultados para valores intermedios de n , entre los extremos $n = 0$, $n = 1$, deben ser considerados como valores de interpolación que luego habremos de utilizar para el cálculo efectivo de las propiedades físicas de las fases estables a diferentes temperaturas y presiones .

Al estar interesados en el máximo tratamiento analítico del modelo , la solución numérica de (3.69) $r = r(n,p)$ puede ser aproximada mediante una relación funcional muy simple que es :

$$r = r_{\alpha} + (\delta_0 - \delta_1 p) n \quad (3.77)$$

donde r_{α} es la solución para $n=0$ y que contiene la dependencia en p completa ; δ_0 y δ_1 han sido calculados mediante interpolación lineal de las soluciones a una cierta presión en función del valor medio n [§] . Los valores que se pueden calcular gráficamente son :

$$\begin{aligned} \delta_0 &= 0,103 r_{\alpha 0} \\ \delta_1 &= 0,0006 r_{\alpha 0} / \text{kbar} \end{aligned} \quad (3.78)$$

Es interesante acotar que la solución (3.77) para el radio metálico del sistema en función de la presión y de la ocupación de los estados localizados es bastante semejante a la solución fenomenológica

$$r = r_{\alpha} (1 - n) + r_{\gamma} n$$

donde r_{α} y r_{γ} son los radios metálicos en función de presión , para dos fases puras tri y cuadrivalentes en Ce , adoptada por Aptekar y Ponyatovskiy (1969) , para explicar las anomalías que se pueden observar en ciertas propiedades mecánicas del sistema en función de presión y temperatura . Esta es una de las analogías entre el modelo RF y la teoría fenomenológica de los autores rusos .

§ Hemos preferido omitir los diagramas de las soluciones $r = r(n, \text{cte})$ y $r = r(\text{cte}, p)$ pues son líneas que en primera aproximación son interpolables de la manera simple que hemos indicado .

Habiendo determinado la relación que expresa el radio metálico del sistema en función de la presión y de la ocupación de los estados localizados , podemos eliminar λ de la (3.66) mediante el uso de tal relación , obteniendo la energía libre del sistema expresada exclusivamente como función de la presión , temperatura y el valor medio de ocupación n . Para determinar el valor de equilibrio para esta variable en ciertas condiciones de presión y temperatura , es necesario que recordemos que la contribución electrónica a la energía la hemos estimado en la aproximación de campo medio molecular hasta segundo orden en n . Ello implica que la parte elástica que dependa de esta variable , debe ser evaluada hasta el mismo orden . Al respecto , podemos proceder de dos formas alternativas esencialmente equivalentes . La primera manera consiste en desarrollar los dos primeros términos de (3.66) , donde λ debe ser remplazado por la solución (3.77) , en serie de potencias de n reteniendo del desarrollo sólo los términos hasta orden n^2 ; de esta forma es posible redefinir G determinada únicamente por la energía electrónica cuyos parámetros E y B son parámetros electrónicos efectivos que han sido renormalizados por las variaciones de volumen en función de la presión . Luego los valores de equilibrio para n están determinados por las soluciones de la ecuación autoconsistente

$$\frac{\partial \tilde{G}}{\partial n} = 0 \quad (3.79)$$

donde $\tilde{G}$ es la energía libre de Gibbs aproximada a segundo orden en n según hemos indicado . La otra forma alternativa consiste en plantear la ecuación (3.79) pero con G expresado según obtenemos al remplazar λ por su solución calculada con la ecuación de estado ; a continuación se desarrollan a primer orden en los términos provenientes de la energía elástica , reteniendo los términos que contengan el producto $p.n$, pues según la solución de la ecuación de estado expresada por (3.77) los mismos pueden contribuir en forma no despreciable .

De esta forma , en ambos casos se deduce la siguiente ecuación que debe ser resuelta autoconsistentemente :

$$E_{ef} - 2 B_{ef} n + T \ln \frac{n}{(2J+1)(1-n)} = 0 \quad (3.80)$$

donde

$$E_{ef} = E_{oo} + \tilde{E}_{oo} + \tilde{E}_{op} p \quad (3.81)$$

$$B_{ef} = B_{oo} + \tilde{B}_{oo} + \tilde{B}_{op} p \quad (3.82)$$

Los términos E_{oo} y B_{oo} en las expresiones precedentes ya han sido definidos en (3.44) y (45) , mientras que los restantes están determinados por :

$$\tilde{E}_{oo} = - \frac{a_1}{\kappa_{ao}} + \frac{va_o}{\kappa_{ao}} \quad (3.83)$$

$$\tilde{E}_{op} = 4\pi v \kappa_{ao}^3 + \frac{1}{3\beta_{ao}} \left(\frac{va_o}{\kappa_{ao}} - \frac{a_1}{\kappa_{ao}} \right) \quad (3.84)$$

$$\tilde{B}_{oo} = - \frac{1}{2} \left(\frac{a_1 \delta_o}{\kappa_{ao}^2} - \frac{a_o \delta_o v}{\kappa_{ao}^2} + \frac{va_1}{\kappa_{ao}} - \frac{v^2 a_o}{\kappa_{ao}} \right) \quad (3.85)$$

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{op} = & \frac{1}{2} \left(\frac{a_1 \delta_1}{\kappa_{ao}} - \frac{va_o \delta_1}{\kappa_{ao}} - \frac{v a_1}{3\kappa_{ao} \beta_{ao}} + \frac{v^2 a_o}{3\kappa_{ao} \beta_{ao}} - \right. \\ & \left. - 12\pi v \delta_o \kappa_{ao}^2 + 4\pi v^2 \kappa_{ao}^3 \right) \end{aligned} \quad (3.86)$$

La ecuación (3.80) representa el resultado principal de esta sección . La misma , es formalmente análoga a la ecuación (3.43) que determina la ocupación de los estados localizados (en realidad determina los valores que extremalizan G , uno de ellos al corresponder a un mínimo absoluto es el valor de equilibrio) en el caso de la red rígida . En este caso , los valores de equilibrio de n no dependen exclusivamente de las energías de interacción electrónicas , sino también de los cambios de volumen que ocurren en el sistema por efecto de la transferencia de electrones de estados localizados a estados de la banda de conducción

y viceversa . Estas variaciones de volumen contribuyen con términos que son del mismo orden de magnitud que los originados en las interacciones electrónicas . Sin embargo , hemos justificado plenamente la aproximación lineal de la dependencia de los parámetros con la presión usada por Ramírez y Falicov (1971) .

Finalmente , es necesario justificar la no inclusión de la entropía debida a las vibraciones de la red . A tal efecto , estimaremos de una manera muy simple la contribución originada en esta fuente y compararemos en orden de magnitud con la entropía de momento angular total , que es uno de los elementos preponderantes en el mecanismo de transición de fases (Ramírez y Falicov ,1971, Alascio et al.,1973) . En el capítulo primero hemos señalado que el intervalo de temperaturas para el análisis de la transición de fases , está comprendido entre 100 y 650 K aproximadamente . Por otra parte , en la tabla III.1 , se puede apreciar que no hay diferencias significativas entre las temperaturas de Debye para Ce α , Ce γ , La y Th y además que tales diferencias son un orden de magnitud menores que esos valores , que a su vez son del mismo orden que el límite inferior del intervalo de temperaturas indicado .

El modelo más simple que podemos usar para estimar la energía libre vibracional de un sistema cristalino es el modelo de Einstein (ver p.ej. Kittel , 1971) . Es bien sabido que con el mismo subestimamos el efecto de las vibraciones a bajas temperaturas, que no es el caso en nuestro problema pues a la mínima temperatura en que puede ocurrir la transición (~ 100 K) la mayor parte de los modos normales de vibración estarán ya excitados . Entonces , la energía libre vibracional en esta aproximación resulta :

$$F_{vib} = 3 T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\theta_E(r,n)}{2 T} \right) \right] \quad (3.37)$$

donde $\theta_E(r,n)$ es la temperatura de Einstein que suponemos función del radio metálico (volumen) y de la ocupación de los estados localizados . Al estar interesados en realizar una estimación del orden de magnitud de esta parte de la energía libre del sólido pode-

mos suponer sin mayor inconveniente $\theta_E = \theta_{Dexp.}$, y admitiendo una relación lineal entre θ_D y n de tal forma que la temperatura de Debye del sistema en gral. resulte expresada por # :

$$\theta_D(\lambda, n) = \theta_{DTh}(\lambda) - \tau n \quad (3.88)$$

relacionando la expresión anterior con la temperatura de Debye de la fase γ , se infiere que $\tau \approx 25$ K . Remplazando $\theta_D(\lambda, n)$ según (3.88) en (3.87) obtenemos F_{vib} explícitamente en función de n ; tal expresión puede ser desarrollada en serie y conservando solamente hasta el primer orden en n resulta :

$$F_{vib} \approx 3 T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\theta_{Th}}{3 T} \right) \right] + 3 T \ln \left[1 - \frac{\tau n}{2 T} \coth \left(\frac{\theta_{Th}}{2 T} \right) \right] \quad (3.89)$$

El primer término por ser independiente de n no nos interesa en el análisis posterior ; una estimación numérica de la función $(\tau/2T) \coth(\theta_{Th}/2T)$ permite determinar que la misma es monótona decreciente con T y a 100 K vale alrededor de 0,2 . En consecuencia el logaritmo del segundo término de (3.89) puede ser desarrollado a primer orden en n con lo cual :

$$F_{vib} \approx - \frac{3}{2} \tau n \coth \left(\frac{\theta_{Th}}{2 T} \right) \quad (3.90)$$

que comparada con $- n T \ln 6$ da a $T = 100$ K :

$$F_{vib}(n) / F_{2J+1} \approx 0,12$$

Este cálculo que hemos desarrollado , basado primordialmente en aspectos cualitativos del problema , puede ser considerado bastante burdo y calificado de ineficiente para la estimación del orden de magnitud de la contribución a la energía libre debida a las excitaciones elásticas de la red cristalina por las aproximaciones empleadas . Sin embargo , este resultado está perfectamente de acuerdo

Un análisis más riguroso del tema consideraría términos en n cuadrado como asimismo una dependencia de τ con la temperatura .

con el que se obtiene al relacionar la variación de entropía involucrada en la transición , calculada en base a un análisis de Clausius-Clapeyron , y la que se estima en base a argumentos cuánticos (Aptekar' y Ponyatovskiy ,1969) . Por otra parte , la estimación del error cometido al despreciar la entropía vibracional puede considerarse como una cota máxima del mismo . En efecto , a bajas temperaturas ($T \ll \theta_D$) ninguna de las dos fases "siente" prácticamente las vibraciones de la red ; a altas temperaturas ($T \gg \theta_D$) la entropía vibracional debe ser la misma en cualquiera de los dos casos según la ley de Dulong y Petit .

III.6.3 Diagrama presión-temperatura de equilibrio de fases.

Para determinar la ecuación autoconsistente (3.80) con la cual se pueden calcular los valores de equilibrio para n , hemos aproximado la energía libre del sistema mediante el desarrollo en serie en potencias de n de los dos primeros términos de (3.66) luego de sustituir λ según la solución explicitada en (3.77) . Esto implica que la función de Gibbs en esta aproximación tiene la siguiente forma :

$$G = E_{ef}n - B_{ef}n^2 + T\{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln(2J+1) \} \quad (3.91)$$

Este es un aspecto muy interesante del desarrollo que estamos realizando , pues esta expresión para la energía libre del sistema es formalmente análoga a la del modelo de dos niveles en campo medio molecular de Strässler y Kittel (1965) si identificamos la ocupación de los estados localizados n con la variable que estos autores definen como parámetro de orden . Por otra parte , esta es la demostración más evidente que el modelo R^V se reduce a la teoría fenomenológica de Aptekar' y Ponyatovskiy (1969) pues estos autores han usado como modelo fenomenológico para analizar esta transición isomórfica en Ce , una pseudoaleación binaria de iones Ce^{3+} y Ce^{4+} cuya energía libre puede ser expresada según el modelo de dos nive-

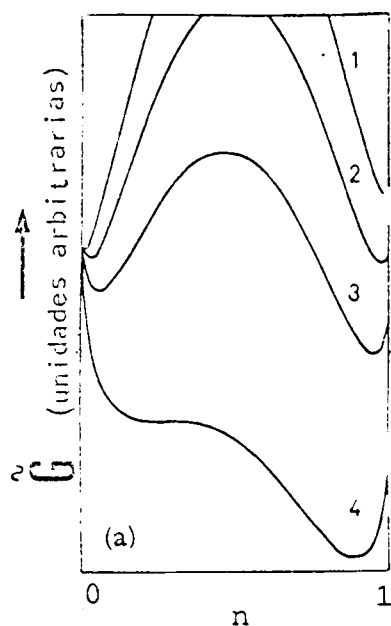
les , mediante una fórmula similar a (3.91) . En nuestro caso en consecuencia es posible obtener toda la variedad de transiciones de fases discutidas por Strässler y Kittel (1965) según el valor de los parámetros contenidos en G .

Es conveniente entonces realizar una discusión cualitativa previa del fenómeno mediante el análisis de la función G . La representación gráfica de la misma como función de n , puede resultar muy diversa a una misma temperatura , según sean los valores de los parámetros E_{ef} y B_{ef} . En general , G puede presentar dos mínimos y un máximo relativo , siendo esta situación necesaria para la existencia de una transición de fases de primer orden . En efecto , la forma de G para un par de valores de E_{ef} y B_{ef} que satisfagan (Strässler y Kittel , 1965)

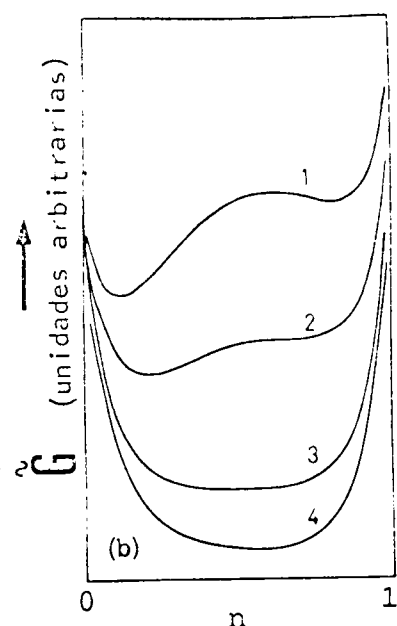
$$E_{ef} < B_{ef} \left(1 + \frac{1}{2} \ln 6 \right) \quad (3.92)$$

será a una cierta temperatura T_1 la correspondiente a la curva 1 de la figura III.6.a . Como el mínimo relativo próximo a $n=0$, es también mínimo absoluto , la ocupación de equilibrio será la correspondiente a este valor ; estamos en tal caso en la fase α (p.ej. punto 1 en la figura I.5 correspondiente al diagrama de fases) . Al aumentar la temperatura la forma de G cambia paulatinamente según podemos observar en las curvas siguientes (2 a 4) . A una cierta temperatura (T_t) los dos mínimos se igualan y en consecuencia los estados a los cuales corresponden son igualmente probables . Si incrementamos más aún la temperatura , el mínimo absoluto corresponderá al valor de n que está próximo a 1 ; en consecuencia el sistema experimentará una transición de fases que podemos relacionar con la α - γ pues el cambio en la ocupación de los estados localizados a T_t se realiza en forma abrupta . Además , al "localizarse" casi un electrón por átomo en promedio , de acuerdo con (3.77) se producirá un aumento repentino del volumen del sistema , hecho consistente con las observaciones experimentales (Gschneidner et al. 1962) .

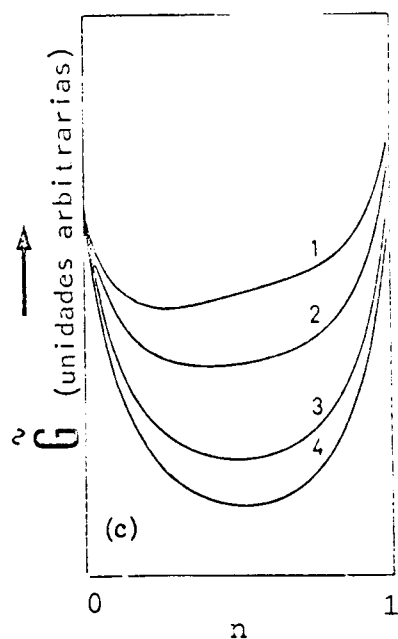
Al cambiar la presión exterior , E_{ef} y B_{ef} sufrirán en



$$E_{ef} < B_{ef} \left(1 + \frac{1}{2} \ln 6\right)$$



$$E_{ef} = B_{ef} \left(1 + \frac{1}{2} \ln 6\right)$$



$$E_{ef} > B_{ef} \left(1 + \frac{1}{2} \ln 6\right)$$

FIGURA III.6 . Energía libre del sistema en función de la ocupación de los estados localizados . Los diagramas (a), (b) y (c) corresponden a distintos valores de los parámetros . (a) Transición de primer orden. (b) Transición crítica o de segundo orden . (c) Condiciones supercríticas .

la aproximación considerada , una variación lineal con p como también su diferencia $E_{ef} - B_{ef}$. Si el cambio es tal que esta diferencia aumenta junto con p , se podrá alcanzar entonces una situación como la indicada en la figura III.6.b . Cuando T sea menor que T_t , G tendrá una forma semejante a la curva 1 y al aumentar T , G variará de la manera indicada por las líneas 2 a 4 . En este caso también ocurrirá una transición de fases en el sistema , pero si comparamos con el caso indicado en a , se advierte que el cambio en la ocupación de los estados localizados ocurre ahora en forma gradual ; la curva 3 que corresponde a la temperatura de transición presenta en este caso un único mínimo considerablemente extenso . Tal situación corresponde a un cambio en el orden de la transición de fases (ver p.ej. Landau y Lifshitz , 1969) . En el caso que la presión sea aún mayor , la forma de $\tilde{G}$ como función de n resulta como se ha graficado en la figura III.6.c . ; la variación de n será muy gradual y existirá siempre un único mínimo para $\tilde{G}$. El sistema está en tal caso en condiciones supercríticas .

Estamos ahora preparados para determinar analíticamente la línea de equilibrio de fases . La ecuación autoconsistente (3.80) en cuanto al análisis gráfico es conveniente escribirla de la siguiente manera alternativa semejante a (3.43) :

$$n = \left[\frac{1}{2J+1} \exp \beta (E_{ef} - 2 B_{ef} n) + 1 \right]^{-1} \quad (3.93)$$

Esta ecuación puede tener hasta tres soluciones , y en tal caso dos corresponden a los dos mínimos que se han indicado en la figura III.6.a y la restante al máximo de la misma figura . La ecuación precedente puede ser resuelta en forma gráfica (Alascio et al. ,1972) , y para determinar que solución corresponde al mínimo absoluto es necesario calcular, aparentemente, el valor numérico de $\tilde{G}$ en cada caso . Sin embargo , existe una manera mucho más sencilla para determinar el carácter de la transición según el caso . La transformación de fases a una cierta temperatura será de primer orden (variación discontinua de propiedades físicas) si para un cier-

to par de valores (E_{ef}, B_{ef}) existen n_1 y n_2 tales que se cumple:

$$\begin{aligned} \tilde{G}(n_1) &= \tilde{G}(n_2) & ; & \quad \tilde{G}'(n_1) = \tilde{G}'(n_2) \\ \tilde{G}''(n_1) &, \quad \tilde{G}''(n_2) > 0 \end{aligned} \quad (3.94)$$

Como $\tilde{G}$ puede escribirse como la suma de dos términos , uno de ellos lineal en n , y el otro invariante respecto del cambio $n \rightarrow 1-n$, las condiciones (3.94) se pueden satisfacer solamente en el caso que existan dos soluciones simétricas respecto de $n = 1/2$. Consecuentemente , a la temperatura de transición $\tilde{G}'(1/2) = 0$, lo cual implica que dicha temperatura está determinada por :

$$T_t = \frac{E_{ef} - B_{ef}}{\ln(2J+1)} \quad (3.95)$$

Además para que la transición sea de primer orden a dicha temperatura , la función $\tilde{G}$ debe tener un máximo en $n = 1/2$, (cref. figura III.6.a) . Analíticamente esta condición se expresa por :

$$\begin{aligned} \tilde{G}''(n) &= - 2 B_{ef} + \frac{T_t}{n(1-n)} < 0 \quad \text{para } n = \frac{1}{2} \\ \longrightarrow \quad T_t &< \frac{1}{2} B_{ef} \end{aligned} \quad (3.96)$$

Para que la transformación sea crítica es necesario que a la temperatura de transición se cumpla $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p = \infty$, es decir que haya una solución triple en $n = 1/2$ (cref. figura III.6.b curva 3) Para calcular la derivada parcial de n con respecto a T a presión constante , se puede emplear la ecuación (3.93) teniendo en cuenta que

$$\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_p + \frac{\partial f}{\partial n} \cdot \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p$$

donde $f(n)$ es el miembro derecho de la ecuación indicada . De la relación anterior se puede despejar fácilmente $\frac{\partial n}{\partial T}$ resultando :

$$\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p = \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_p}{1 - \frac{\partial f}{\partial n}} \quad (3.97)$$

La condición $\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p = \infty$ implica

$$n^2 - n + \frac{T}{2 B_{efcr}} = 0 \quad (3.100)$$

y para que $n = \frac{1}{2}$ sea solución doble de esta ecuación es necesario y suficiente que

$$2 T_t = 2 T_{cr} = B_{efcr} \quad (3.101)$$

relación que determina la cota superior de la desigualdad (3.96). Utilizando la relación precedente juntamente con (3.95) que es la expresión que determina la temperatura de transición en general , obtenemos la siguiente relación entre los parámetros en condiciones críticas :

$$E_{efcr} = B_{efcr} \left(1 + \frac{1}{2} \ln 6 \right) \quad (3.102)$$

Se puede comprobar fácilmente que la forma en que hemos determinado la relación precedente válida para el sistema únicamente en las condiciones indicadas , es equivalente a haber buscado la relación entre los parámetros en tales condiciones partiendo de las relaciones siguientes (cref. Strässler y Kittel , Ec.(16),1965) :

$$\tilde{G}'(n_{cr}) = 0 \quad ; \quad \tilde{G}''(n_{cr}) = 0 \quad ; \quad \tilde{G}'''(n_{cr}) = 0 \quad ; \quad \tilde{G}^{IV}(n_{cr}) = 0$$

para determinar las coordenadas del punto crítico .

Conociendo la dependencia de E_{ef} y B_{ef} con la presión , determinamos inmediatamente la línea de equilibrio de fases , pues al remplazar (3.81)-.82) en (3.95) y derivando luego respecto de la presión obtenemos :

$$\frac{dT_t}{dp} = \frac{\tilde{E}_{op} - \tilde{B}_{op}}{\ln 6} \quad (3.103)$$

es decir que la línea de separación de fases α - γ es una recta en la aproximación considerada, cuya pendiente está determinada por (3.103). Es interesante notar que tal característica se verifica experimentalmente dentro del error de medición admitido (Likhter et al., 1957, Ponyatovskiy, 1958, Gschneidner et al., 1962, Jayaraman, 1965). Asimismo, Aptekar' y Ponyatovskiy han derivado un resultado semejante dentro del contexto de su teoría fenomenológica para el isomorfismo en Ce (1968).

Para calcular explícitamente $\frac{dT}{dp}$ necesitamos el valor numérico de los parámetros E_{op} y B_{op} . En general todos los parámetros que hemos definido en (3.83) a (3.86) son calculados al conocer los valores de a_0 , a_1 , $\chi_{\alpha 0}$, δ_0 , δ_1 , $B_{\alpha 0}$ y v según hemos discutido en la sección precedente. Sin embargo, es necesario ser muy cautelosos para tomar seriamente los valores que se obtienen con tales expresiones pues tales parámetros dependen crucialmente de v , el cual se determina por medio de una hipótesis cuya validez es muy difícil de verificar. A pesar de este inconveniente, si consideramos el valor calculado para v , según está indicado en la página 66, resultan:

$$\begin{aligned} E_{\alpha 0} &= 1,9462 \text{ eV} \\ B_{\alpha 0} &= 0,146 \text{ eV} \\ E_{op} &= 35,09 \text{ K/kbar} \\ B_{op} &= -9,12 \text{ K/kbar} \end{aligned}$$

con lo cual para el modelo en esta aproximación

$$\frac{dT}{dp} = 24,67 \text{ K/kbar} \quad (3.104)$$

que se compara muy bien con el valor experimental $\frac{dT}{dp} = 23,73 \text{ K/kbar}$, empleado por Ramírez y Falicov (1971) para ajustar la dependencia de los parámetros característicos de su modelo con la presión. (c.f. Ec. 3.6 de ese trabajo).

Fijando a continuación $T_t(p=0) = 116 \text{ K}$ (Gschneidner et

al.,1962) y considerando como presión crítica $p_{cr} = 19,5$ kbar(Ramírez y Falicov ,1971) obtenemos $T_{cr} = 597$ K , valor perfectamente comprendido dentro de los límites experimentales estimados para la temperatura crítica (550 K < T_{cr} < 630 K) .

Usando a continuación el valor calculado para esa temperatura , la temperatura de transición a presión ambiente y la densidad de estados para la banda de conducción que hemos indicado en la sección III.5 se pueden calcular los valores de los parámetros E_{oo} , Δ y G , aunque en el contexto teórico que hemos desarrollado los mismos pierden bastante su sentido original ; sin embargo , a título de comparación se puede mencionar que en este caso $G = 0,26$ eV mientras que en la teoría original RF (1971) $G = 0,44$ eV . Este es un resultado cualitativamente importante en el sentido que muestra que la transición de fases no es motivada esencialmente por la interacción coulombiana entre los electrones f y los de la banda de conducción , sino que el efecto del cambio de volumen de la celda atómica contribuye al mecanismo de transformación en el mismo orden de magnitud que la causa anterior .

Finalmente , para completar el cálculo del diagrama de fases podríamos determinar las líneas de pérdida de estabilidad , pues puede pensarse que las mismas tengan relación con el efecto de histéresis que resulta considerable según se aprecia en la figura I.5 . Sin embargo , preferimos omitir este aspecto pues los resultados a obtener son exactamente análogos a los valores determinados en el análisis fenomenológico del problema realizado por Aptekar' y Ponyatovskiy (1969) . Efectivamente , el potencial termodinámico en ambos casos es formalmente igual como función de n ; la única diferencia esencial surge en la ecuación

$$\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial n^2} = - 2 B_{ef} + \frac{T}{n(1-n)} = 0$$

que es la que determina las soluciones correspondientes a las líneas de pérdida de estabilidad , pues B_{ef} que caracteriza la energía de mezcla en la pseudoaleación , depende en nuestro caso de la presión .

Como corolario , describiremos a continuación esquemáticamente el comportamiento del sistema según es posible deducir del modelo . En la fase α , el metal tiene cuatro electrones por átomo en la banda de conducción , mientras que los estados 4f al estar ubicados ligeramente por arriba de la energía de Fermi , están desocupados . Al ser calentado el sólido , los electrones que están en las proximidades del nivel de Fermi son excitados térmicamente y la probabilidad de ocupar los estados localizados es ahora no nula ; cuando algunos electrones ocupan tales estados la interacción coulombiana entre los mismos y los que están en la banda contribuye a aumentar las energías de estos últimos . Debido a la importante contribución en entropía por la degeneración de momento angular total , de los iones Ce^{3+} formados por los electrones que se localizan en los estados 4f , es posible reducir aún más la energía libre del sistema al aumentar la temperatura ocupando completamente esos estados . Cuando este fenómeno se produce a una cierta temperatura (T_t) , ocurre una renormalización abrupta de las energías de los estados itinerantes ($\sim 0 \rightarrow G$) , y la banda pasa a contener solamente tres electrones por átomo . Simultáneamente se produce una expansión de la red , según lo establecido por la ecuación de estado del sistema (cref. Ec. (3.69)) , lo que es concomitante con las mediciones experimentales . Este proceso ha sido esbozado gráficamente desde el punto de vista de las energías electrónicas , en la figura III.7 en donde se muestra el fenómeno de renormalización de las energías de los niveles debida a la repulsión coulombiana . Por otro lado , si el sistema es estable a una cierta temperatura con tres electrones por átomo en la banda de conducción y uno en los estados 4f , al aplicar presión la disminución del volumen de cada celda del cristal , tiende a ocasionar una disminución de la energía de Fermi del sistema , produciendo de esta forma un aumento de la posición relativa de los estados localizados respecto de ese nivel y una consiguiente disminución en su población media . Si la presión exterior continúa en aumento , a un cierto valor el sistema puede reducir considerablemente su energía libre si deso-

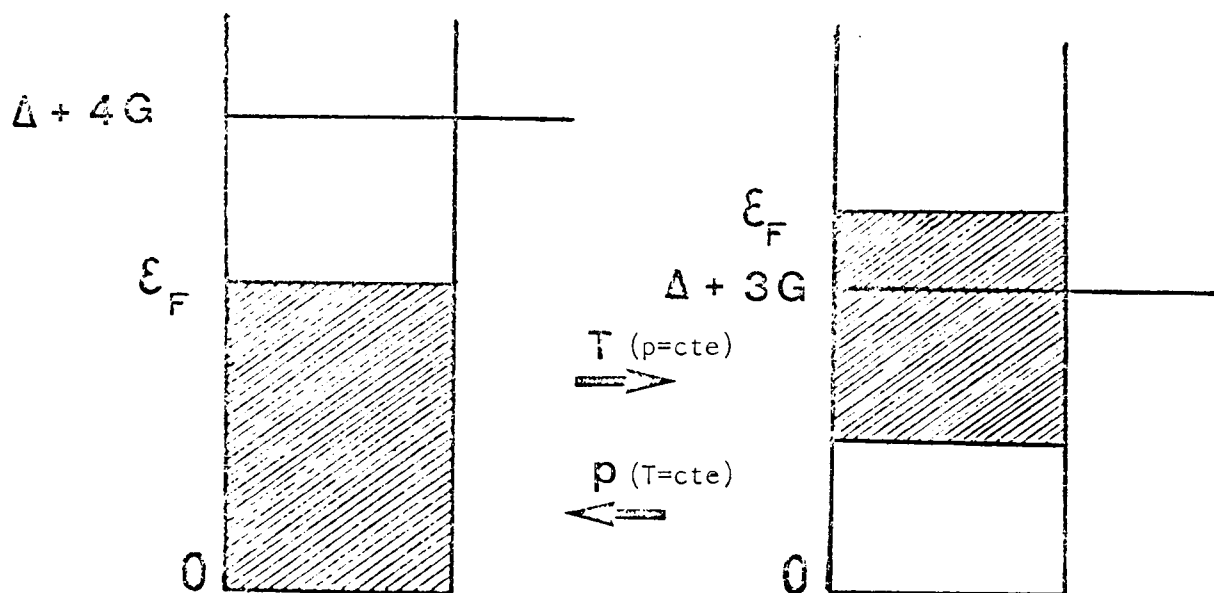


Figura III.7 Diagrama esquemático que describe el comportamiento de la banda de conducción y de los estados localizados por efecto de temperatura o presión . En la figura de la izquierda que corresponde a la fase α modelo a bajas temperaturas , al haber cuatro electrones por átomo en la banda de conducción los estados localizados están situados a una energía $\Delta + 4G$; la temperatura creciente contribuye a incrementar la población de los estados localizados y a causa de la entropía de momento angular total la ocupación de los mismos resulta considerablemente aumentada . A partir de una cierta temperatura la configuración de la derecha es energéticamente más favorable por lo cual ocurre la transición . El efecto de la presión es de sentido contrario pues tiende a aumentar la energía de los estados 4f respecto del nivel de Fermi (ϵ_F) del sistema .

cupa casi por completo los estados $4f$, pues de tal forma se consigue una reducción sustancial de la energía elástica al producirse una contracción de volumen y de las energías electrónicas al disminuir prácticamente a cero la repulsión coulombiana banda-estados localizados , a pesar de que la banda contenga ahora casi cuatro electrones por átomo .

III.7 Propiedades físicas del sistema .

Las expresiones obtenidas en el punto anterior para la energía elástica , energía libre , temperatura crítica y temperaturas de transición , nos han permitido ajustar los parámetros característicos del modelo , de tal manera de poder aplicar el mismo al Ce metálico y explicar en forma adecuada el diagrama de equilibrio de fases α - γ .

Pero esto no es suficiente aún para concluir que el modelo es completamente adecuado para el fenómeno que se pretende comprender . Conocidos los parámetros , podemos calcular diferentes propiedades físicas intrínsecas de las fases intervinientes en la transición a fin de poder comparar las características teóricas de las mismas con los datos experimentales existentes . Es evidente que los resultados de la comparación nos permitirá verificar la validez y limitaciones , tanto de las hipótesis básicas sobre las cuales se ha construido el modelo como también las aproximaciones que hemos realizado en el tratamiento analítico del mismo . Asimismo , de aquí surgirá naturalmente la necesidad de introducir correcciones a efectos de minimizar las discrepancias que existiesen con el sistema real .

Podemos enfatizar que la suposición de una densidad de estados rectangular para la banda de conducción representa una gran simplificación de la distribución espectral de estos estados en el sistema real , que sin embargo suministra una economía de esfuerzos notable para el tratamiento analítico del problema sin desmedro de la naturaleza física del fenómeno en cuestión .

Otra aproximación coadyuvante en tal sentido es la de la probabilidad de ocupación de los estados de la banda mediante una función escalón , lo que nos permitió conjuntamente con la anterior derivar un sistema de relaciones básicas simples y de tal forma reproducir en forma rápida y sencilla el diagrama de equilibrio de fases . Ambas aproximaciones conducen a concluir que el mecanismo que origina la transformación del sistema de una fase a otra , desde el punto de vista electrónico está basado fundamentalmente en la competencia termodinámica del efecto de entropía de momento angular total de los estados $4f$ y la repulsión coulombiana entre los electrones que ocupen tales estados y los de la banda de conducción .

A continuación entonces , discutiremos previamente el cálculo de ciertas propiedades físicas características del sistema y luego usaremos los resultados obtenidos para aplicarlos específicamente a las fases α y γ en Ce .

III.7.1 Valencia .

Definiendo la valencia v como el número de electrones de conducción por átomo del sistema (Gschneidner y Smoluchowski , 1963) , los valores numéricos de esta magnitud en función de presión y temperatura están determinados por la condición de conservación del número total de electrones por átomo (cref.Ec.(3.46)) , es decir :

$$v(p,T) = 4 - n(p,T) \quad (3.105)$$

Esta relación exige conocer el valor de equilibrio a cada presión y temperatura de la ocupación de los estados localizados . Esto no es tan grave como a simple vista pudiera parecer ; hemos ya discutido que $n(p,T)$ es solución de la ecuación autoconsistente (3.80) (o bien (3.93)) y como de acuerdo al criterio que a la temperatura de transición $n = \frac{1}{2}$ también debe ser solución pues se cumple $G'(1/2) = 0$, solamente tenemos que calcular las so-

luciones $n < 1/2$ si $T < T_t$ y mayores que dicho valor en el caso opuesto. A la temperatura de transición, las soluciones superior e inferior son simétricas respecto de $1/2$ (Strassler y Kittel, 1965); llamando n_1 y n_2 a dichos valores se verifica $n_1 = 1 - n_2$ relación que fija los valores de equilibrio en la transición conocido uno de ellos.

En base a este análisis, podríamos calcular y graficar las isotermas e isobaras correspondientes a n , pero los resultados a obtener resultarían prácticamente los mismos que los determinados por Aptekar' y Ponyatovskiy (1969) con su modelo fenomenológico, por lo cual hemos preferido omitirlos y remitimos al lector al artículo de los autores citados. Sin embargo, es conveniente notar que la valencia calculada para la fase α en esta aproximación (es decir excluyendo el efecto de H_{hyb}) está en franca discrepancia con los valores estimados por Gschneidner y Smoluchowski (1963); mientras que el modelo determina un cambio casi entero en la población de los estados $4f$ al ocurrir la transformación de fases con temperatura a presión ambiente, de las mediciones de susceptibilidad magnética y efecto Hall se deduce que aproximadamente sólo "0,6 de electrón" es transferido a la banda de conducción al pasar de la fase γ a la α a presión ambiente (Gschneidner y Smoluchowski, 1963). Esta es la primera falla notable del modelo y podemos adelantar que las discrepancias que se observan en la descripción de las otras propiedades físicas de la fase α , están esencialmente causadas por esta incapacidad del modelo, hasta el momento, de describir un cambio de valencia fraccionario al ocurrir la transición de fases (Olmedo et al., 1973, Alascio et al., 1973).

En cuanto al radio metálico, la solución (3.77) a la ecuación de estado nos permite determinar el comportamiento de esta magnitud en función de la presión y temperatura, conocidas las soluciones $n(p,T)$. Obviamente, no tiene sentido graficar $\chi(p,T)$ luego de lo discutido en el párrafo anterior.

III.7.3 Compresibilidad .

La compresibilidad de un sistema físico cualquiera está definida por :

$$K = -\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \quad (3.106)$$

Como

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right|_T$$

siendo $\Delta V = V - V_0$ (V_0 volumen de referencia) , si representamos gráficamente $\Delta V/V_0 = f(p)$, podemos determinar numéricamente la compresibilidad del sistema . En nuestro caso , teniendo en cuenta la solución (3.77) y desarrollando el volumen a primer orden en n y $1 - n$ (Aptekar y Ponyatovskiy ,1968)

$$K = (1-n) K_{Th} + n K_{La} - 3 \frac{(\delta_0 - \delta_1 p)}{n} \left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T \quad (3.107)$$

donde K_{La} y K_{Th} son las compresibilidades en función de la presión de las fases hipotéticas tri y cuadrivalente respectivamente . Para calcular K con (3.107) es necesario determinar la derivada parcial de n respecto de p a temperatura constante ; esta derivada se calcula en forma análoga a $\frac{\partial n}{\partial T}$ según la forma indicada al derivar la relación básica para el punto crítico . En consecuencia :

$$\left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_T = \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial p} \right|_T}{1 - \frac{\partial f}{\partial n}} \quad (3.108)$$

Podríamos de la relación anterior y mediante la ecuación autoconsistente obtener una expresión analítica para calcular esta derivada (de manera análoga a Aptekar' y Ponyatovskiy (1968)) y luego determinar la compresibilidad del sistema en función de la presión y la temperatura ; pero , resulta evidente que como el modelo se comporta demasiado "rígido" en cuanto al cambio de valencia los resultados a obtener en nuestro caso resultarán bastante dispares con los valores experimentales medidos para esta propiedad (Voronov et al. 1960) . Preferimos entonces obtener valores numéricos a efectos de

comparación con la información experimental , luego que consideremos el efecto perturbativo ocasionado por H_{hyb} .

III.7.4 Calor específico electrónico .

Esta propiedad junto con la susceptibilidad magnética del sistema , pueden ser consideradas las más importantes de calcular desde el punto de vista electrónico por la simplicidad conceptual involucradas en las mismas .

El calor específico de un sistema a volumen constante está definido por :

$$c_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right|_v \quad (3.108)$$

donde $\langle H \rangle$ indica el valor medio termodinámico del hamiltoniano del sistema y E la energía interna del mismo .

Conocida la densidad espectral total por átomo en función de la energía , es posible calcular rápidamente la energía interna mediante :

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \omega \, f(\omega) \, \rho(\omega) \quad (3.109)$$

La densidad de estados total por átomo está definida por :

$$\rho(\omega) = - \frac{1}{N} \operatorname{Im} \left[\operatorname{Tr} G(\omega^+) \right] \quad (3.110)$$

donde $G(\omega^+)$ es la función de Green para el hamiltoniano completo evaluada en el semiplano superior del plano complejo . Al haber determinado los elementos de matriz $G_{ii}^{MM}(\omega)$ y $G_{kk}^{\sigma}(\omega)$ en la aproximación H.F. y en el límite $U \rightarrow \infty$, podemos escribir en nuestro caso:

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= - \frac{1}{N} \operatorname{Im} \left[\sum_{iM} G_{ii}^{MM}(\omega) + \sum_{k\sigma} G_{kk}^{\sigma}(\omega) \right] = \\ &= \rho_f(\omega) + \rho_b(\omega) \end{aligned} \quad (3.111)$$

donde

$$\rho_f(\omega) = (6 - 5n) \delta(\omega - \Delta - G n_c) \quad (3.112)$$

es la densidad de estados de los niveles $4f$ y

$$\rho_b(\omega) = \sum_{k\sigma} \delta(\omega - \varepsilon_{k\sigma} - G n) \quad (3.113)$$

la de la banda de conducción. Para calcular la energía del sistema usando las densidades espectrales indicadas anteriormente y la expresión (3.109) es necesario considerar que la interacción coulombiana en la aproximación H.F. ha sido considerada dos veces al renormalizar ambas densidades de estados, por lo cual se debe sustraer una vez el término $G n n_c$. De esta forma la energía interna es:

$$E = (6-5n) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega f(\omega) \rho_f(\omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega f(\omega) \rho_b(\omega) - G n n_c \quad (3.114)$$

Este último término es particularmente importante para el cálculo del calor específico, pues los valores medios de ocupación de los estados de banda y localizados son dependientes de la temperatura según ya hemos visto en el punto anterior. Por otra parte, el límite de fuerte correlación entre estados f se manifiesta claramente en la expresión precedente mediante el factor $(6-5n)$ del primer término; este factor es extremadamente simple pues hemos excluido del cálculo los términos $\langle n_M n_M \rangle$ que se anulan cuando $U \rightarrow \infty$. Veremos más adelante que la expresión (3.114) para la energía interna podremos utilizarla también cuando analicemos el efecto de hibridización, salvo que en tal caso la densidad espectral a emplear será la densidad renormalizada por dicho efecto.

Para calcular c_v es conveniente utilizar inicialmente $E = 4 \varepsilon_F$ (Kittel, 1971, Alascio et al., 1973) desarrollada hasta segundo orden en T ; teniendo entonces en cuenta la aproximación usual para $\frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega}$ resulta:

$$E = 4 \varepsilon_F \approx (6-5n) \left[\int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \varepsilon_F) \rho_f(\omega) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \rho_f(\varepsilon_F) \right] +$$

$$+ \int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \epsilon_F) \rho_b(\omega) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \rho_b(\epsilon_F) - G n n_c \quad (3.115)$$

con lo que

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} \{ (6-5n) \rho_f(\epsilon_F) + \rho_b(\epsilon_F) \} T + \quad (3.116)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial T} \left\{ (6-5n) \int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \epsilon_F) \rho_f(\omega) + \int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \epsilon_F) \rho_b(\omega) - G n n_c \right\}$$

El cálculo explícito de la derivada parcial con respecto a T indicada en la expresión anterior ha sido detallado en el Apéndice III en donde puede ser consultado ; en el modelo sin hibridización , solamente el primer término de (3.116) contribuye al calor específico y como además $\rho_f(\epsilon_F) = 0$, obtenemos simplemente :

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} \rho_b(\epsilon_F) T = \frac{\pi^2 \alpha}{3} T = \gamma T \quad (3.117)$$

siendo γ la cte. del calor específico electrónico . De la expresión anterior se deduce que sólo los electrones de conducción con energía del orden del nivel de Fermi contribuyen a la capacidad calorífica del sólido (resultado normal para los electrones de conducción en un metal) , y teniendo en cuenta el valor numérico de α obtenemos

$$\gamma = 3,52 \text{ mJ/mole K}^2 \quad (3.118)$$

que es del orden de un tercio de la constante de calor específico medida experimentalmente en la fase α a presión ambiente (Panou-sis y Gschneidner ,1970) . Este resultado que está de acuerdo con la discrepancia observada en la estimación de la valencia de la fase mencionada a bajas temperaturas , sugiere con bastante claridad la existencia de una densidad de estados al nivel de Fermi bastante mayor que la debida exclusivamente a los electrones de conducción (Grimberg et al. 1972) .

III.7.5 Susceptibilidad magnética .

Si colocamos el sistema en interacción con un campo magnético externo , es evidente que el efecto correspondiente se manifestara como una modificación en $\sigma \mu_c H_z$ en las energías de los estados itinerantes y $-\mu_f M H_z$ en la de los estados localizados . En los términos que hemos mencionado , μ_c y μ_f indican los momentos magnéticos de los estados respectivos mientras que H_z es la componente del campo magnético en la dirección . La susceptibilidad magnética en nuestro caso , no está únicamente determinada por los electrones de conducción , sino primordialmente por los electrones localizados en los estados 4f . Podemos calcular en forma relativamente sencilla la contribución de estos últimos considerando que la ecuación autoconsistente en presencia de campos magnéticos externos es :

$$n_{iM} = (1 - \sum_{iM'} n_{iM'}) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \rho_f(\omega - \Delta + \mu_f M H - G n_c) \quad (3.119)$$

donde consideramos que la densidad de estados es una función generalizada en el sentido de Sobolev-Schwartz (Gelfand y Shilov , 1964) , y la susceptibilidad magnética está definida por :

$$\chi_f = \frac{M_f}{H_z} = \frac{\mu_f}{N} \frac{\sum_{iM} M n_{iM}}{H_z} \quad (3.120)$$

Para obtener la magnetización debemos resolver el sistema de ecuaciones (3.119) a primer orden en H_z . Debido al carácter analítico de la densidad espectral según la forma en que la hemos definido , podemos desarrollarla en serie de Taylor del parámetro $\mu_f M H_z$ (Gelfand y Shilov , 1964) . De esta manera , resulta la siguiente solución formal para los n_{iM} a primer orden en el parámetro indicado :

$$n_{iM} = (1 - \sum_{iM'} n_{iM'}) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \left[\rho_f(\omega) - \frac{\partial \rho_f}{\partial \Delta} \cdot \mu_f M H \right] \quad (3.121)$$

Considerando que el efecto del campo magnético sobre la ocupación de los estados localizados se puede expresar mediante una perturbación de la forma :

$$n_{iM} = \frac{1}{6} n + M \delta \quad (3.122)$$

siendo δ proporcional a H_z , al remplazar en (3.121) obtenemos luego de unos simples pasos algebraicos :

$$\delta = - \frac{S^2 \mu_B H_z}{6(1-n)} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\frac{n}{S} \right) \quad (3.123)$$

donde $S = 1 - \frac{5}{6} n$.

De esta manera , la susceptibilidad está expresada por :

$$\chi_f = g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{S^2}{1-n} \left[- \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\frac{n}{S} \right) \right] \quad (3.124)$$

siendo g el factor de Landé para el multiplete $J = 5/2$ y μ_B el magnetón de Bohr .

Para obtener en este caso la $\frac{\partial}{\partial \Delta}$ resolvemos la ecuación autoconsistente considerando que la densidad de estados es una función generalizada tipo delta de Dirac , de tal forma que

$$n = 6 S f(\Delta + G n_c)$$

con lo que obtenemos :

$$- \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\frac{n}{S} \right) = \frac{1-n}{S^2} \left(\frac{n}{T} \right) \quad (3.125)$$

y la susceptibilidad queda expresada simplemente por :

$$\chi_f = g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{n(T)}{T} \quad (3.126)$$

que coincide con la fórmula (3.10) de Ramírez y Falicov (1971) .

Mediante un simple análisis de la ecuación autoconsistente con la cual se determinan los valores de equilibrio $n(T)$ se deduce que $n(T) \rightarrow 0$ exponencialmente con la temperatura si se cum-

ple que $\Delta + G n_c - \epsilon_F > 0$, es decir cuando la fase estable es la fase cuadrivalente , la susceptibilidad debida a los estados f es nula a bajas temperaturas . A temperatura ambiente $\Delta + G n_c - \epsilon_F < 0$ y consecuentemente $n(T) \approx 1$, la susceptibilidad resulta :

$$\chi_f(298K) \approx 26,85 \times 10^{-4} \text{ emu/mole} \quad (3.127)$$

que es casi un 20 % mayor que el valor medido para la fase γ a dicha temperatura y a presión ambiente (MacPherson et al.,1971) . Para correlacionar estos resultados con los datos experimentales , es necesario tener en cuenta que la susceptibilidad total del sistema es aproximadamente una suma de contribuciones de la susceptibilidad de los electrones f y de la susceptibilidad de Pauli de los electrones de conducción , que si bien es bastante menor , a altas temperaturas ($T \sim 0(500 \text{ K})$) puede no ser despreciable (Colvin et al.,1961). Respecto a esta última contribución , MacPherson et al. (1971) estiman para Ce cuadrivalente , por extrapolación de los valores medidos a $p = 50 \text{ kbar.}$, una susceptibilidad de Pauli aproximadamente igual a la de los metales cuadrivalentes Hf y Th ($\chi_c \approx 0,88 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$). Sin embargo , se ha argumentado anteriormente (Gschneidner y Smoluchowski ,1963) que la susceptibilidad magnética de Pauli de los electrones de conducción en Ce metálico debe ser del mismo orden que la de La y sus otros vecinos en el subgrupo de los lantánidos , valor que es un 40 % mayor que el indicado anteriormente ($\chi_c \approx 1,2 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$) ; este valor es consistente con el ajuste teórico realizado por Colvin et al.(1961) para describir la susceptibilidad magnética de la fase γ en función de la temperatura , como también está sustentado por los recientes experimentos de fotoemisión de rayos X que permiten deducir una fuerte contribución de carácter d a la densidad de estados en el nivel de Fermi en La , Ce γ , Pr y Nd (Baer y Busch ,1973,1974). Obviamente cualquiera de las dos estimaciones que consideremos para tener en cuenta la contribución de los electrones itinerantes a la susceptibilidad magnética del sistema , no alcanza a representar ni la cuarta parte del valor determinado experimentalmente pa-

ra la fase α a presión ambiente y bajas temperaturas ($\chi_{\alpha} \approx 6,2 \times 10^{-4}$ emu/mole , Grimberg ,1973) y por otra parte empeora el acuerdo cuantitativo para la fase γ .

III.8 . Discusión de resultados .

El hamiltoniano modelo propuesto en la primera sección de este capítulo contiene los elementos básicos , según hemos fundamentado en el capítulo primero como imprescindibles , para una teoría de la transición α - γ en Ce metálico .

El análisis del hamiltoniano no perturbado del sistema junto con el término que describe la interacción coulombiana entre los estados de banda y los localizados incluido como perturbación , realizado según el método de las funciones de Green permite rederivar de una forma clara y relativamente sencilla la teoría de Ramírez y Falicov (1971) . Sin embargo , hemos mostrado posteriormente que a efectos de considerar la acción de la presión sobre el sistema , es necesario tener en cuenta al menos cualitativamente la energía elástica del sistema , que según hemos analizado puede contribuir al mecanismo de transición en un mismo orden de magnitud que la parte electrónica .

Dentro de esta aproximación al problema de la transformación isomórfica α - γ en Ce , es posible describir adecuadamente el diagrama de equilibrio de fases mediante un simple ajuste de los parámetros elásticos del modelo , sobre la base de los datos experimentales disponibles . Sin embargo , al realizar un cálculo de ciertas propiedades físicas de las fases modelo a fin de relacionarlas con las fases del sistema real , se encuentra un acuerdo cualitativamente satisfactorio en cuanto a la fase estable a altas temperaturas (γ) , mientras que resultan notables discrepancias para la fase estable a bajas temperaturas o altas presiones . En consecuencia , no es aún posible afirmar que el modelo propuesto sea aplicable al Ce metálico . A pesar de esto , en el próximo ca-

pítulo mostraremos mediante una extensión muy simple del modelo en su forma actual , que es posible explicar con el esquema de estados 4f de carácter atómico y fuertemente correlacionados , al menos cualitativamente de forma muy satisfactoria , el efecto que ciertos elementos disueltos como impurezas en una matriz de Ce ocasionan sobre la transición α - γ según ha sido observado experimentalmente . Un análisis teórico de este problema pero sin haber considerado los efectos debidos a la energía elástica ha sido realizado previamente por Alascio et al. (1973) . Nuestro tratamiento no ha de modificar formalmente los resultados obtenidos por estos autores ; sin embargo una mejora conceptual significativa del modelo anterior surgirá naturalmente al comprobar que los efectos de las impurezas sobre la transición de fases no son solamente ocasionados por su valencia relativa respecto de la matriz , sino por las tensiones internas que se originan por la diferencia de tamaño entre esos átomos y los del metal puro .

III.9 Comentarios sobre la aproximación de campo medio molecular en el modelo de Ramírez y Falicov .

El modelo RF para la transición α - γ en Ce metálico , es una adaptación para este problema del modelo que Falicov y Kimball (1969) propusieron para la transición metal-aislante en óxidos mixtos de metales de transición y compuestos iónicos de tierras raras . Tanto uno como otro han sido originalmente desarrollados en la aproximación de banda rígida al considerar el efecto de la interacción coulombiana entre los electrones de conducción y los localizados . Es bien sabido (ver p.ej. Ehrenreich ,1972) que tal aproximación es la forma más simple de la teoría de campo medio molecular (MFT) para los fenómenos de dispersión (scattering) puntual en medios cristalinos .

Recientemente , Plischke (1972) ha criticado la validez de esta aproximación para el modelo FK en base a conclusiones obtenidas mediante un análisis del problema en la aproximación de

potencial coherente (CPA) . Tal tratamiento se puede realizar sin mayores inconvenientes pues el hamiltoniano propuesto por Falicov y Kimball (1969) es análogo al de una aleación binaria desordenada con sólo considerar que un electrón que se mueve en la red lo hace en un potencial aleatorio en cada sitio de la misma , cuyo valor puede ser G o 0 según los estados localizados estén ocupados o no .

Se ha demostrado que la CPA es la mejor de todas las aproximaciones en la teoría de campo medio molecular para la dispersión puntual , para todo el intervalo de definición de los parámetros (ver p.ej. Ehrenreich ,1972, Zuckerman ,1973) . En consecuencia , resultan importantes las conclusiones que se puedan obtener mediante un cálculo en CPA para juzgar la validez de la teoría de campo molecular para el modelo . Plischke (1972) , en su trabajo concluye que el modelo FK no puede dar lugar a transiciones termodinámicas de primer orden mientras la interacción coulombiana banda-estados localizados sea aproximada por un potencial de corto alcance . Sin embargo , los resultados de este autor , y quizás también sus conclusiones , parecen ser cuestionables pues para un cierto valor de los parámetros no obtiene el límite metálico ($n = 1$) que tiene que resultar cualquiera sea la aproximación utilizada .

Poco después , Gonçalves da Silva y Falicov (1972) efectuaron un nuevo tratamiento del modelo FK dentro del esquema de la CPA . Sin embargo , en este trabajo no se calculó explícitamente la densidad espectral de la banda de conducción corregida por efecto de la interacción coulombiana , para cada valor de la ocupación de los estados localizados ; solamente se determinaron los límites extremos de la banda . A fin de realizar el análisis termodinámico del modelo , la densidad de estados fue aproximada de tal forma que finalmente el tratamiento analítico del modelo resulta desarrollado en la aproximación de banda rígida con aspectos inherentes a la CPA . Gonçalves da Silva y Falicov (1972) concluyen que las transiciones de fase de primer orden son posibles , inclusive en el régimen de desdoblamiento de bandas por efecto de la interacción .

Tal resultado está en franca oposición con las conclusiones obtenidas por Plischke (1972) , de tal manera que la situación teórica en este aspecto no ha quedado suficientemente clara .

Por tal razón , Olmedo y Wio (1974) reconsideraron el problema dentro del esquema de la matriz T de dispersión promediada (ATA) . Este análisis alternativo al de la CPA tiene la ventaja que al no efectuarse una aproximación autoconsistente , es posible calcular analíticamente la densidad de estados corregida por efecto de interacción en función de la ocupación de los estados localizados . Por otra parte , está establecido (Ehrenreich ,1972) que la ATA es el primer paso de iteración hacia la solución autoconsistente (CPA) y que en muchos casos no existen diferencias significativas entre las densidades espectrales calculadas mediante ambos procedimientos . Creemos entonces conveniente mostrar y comentar los resultados significativos obtenidos por Olmedo y Wio (1974) sin considerar en detalle el formalismo que el cálculo desarrollado involucra .

Para la existencia de una transición de primer orden con temperatura en cuanto a la ocupación de los estados localizados , es necesario que exista una fase metaestable en el sistema a $T = 0$. Esto implica que la energía $E(n)$ en función de la ocupación n tenga curvatura positiva es decir concavidad en el sentido de E positivo . Dentro de la teoría de campo medio molecular , en la aproximación de banda rígida la energía del sistema está expresada simplemente por una función cuadrática de n , despreciando términos de orden superior (Alascio et al., 1972) , y mediante un ajuste adecuado de los parámetros del término lineal y cuadrático para n es posible lograr la característica de curvatura indicada (Strassler y Kittel ,1965) .

A efectos de analizar el problema en el esquema de la ATA , se utilizó una densidad de estados de forma trapezoidal , que es la interpolación lineal más simple para la distribución empleada usualmente para describir la densidad de estados de una banda en la aproximación de ligadura fuerte para el sistema cúbico sim-

ple. En las figuras III.8.a-b-c se han graficado las densidades de estados calculadas para diferentes valores de n ; para $n = 0$ en los tres casos se observa la densidad de estados modelo . Las curvas obtenidas corresponden claramente a un cálculo en ATA (ver p. ej. Ehrenreich , 1972) . En la figura III.9 se han indicado las distintas curvas de la energía en función de n para diferentes valores del parámetro G , tanto en la aproximación de banda rígida (RBA) como en ATA . Los resultados que se muestran en esta figura son evidentes ; a $T = 0$, según la aproximación de matriz T promediada no existe para ningún valor de G la fase metaestable para la ocurrencia de una transición de primer orden y por lo tanto la transformación del sistema con la temperatura se realizara en forma continua!. Notemos que los resultados obtenidos son confiables pues para $G > \sim 0,82$, la fase metálica ($n = 1$) es la forma estable del sistema a temperatura nula . Este valor es consistente con el determinado por Gonçalves da Silva y Falicov en su trabajo (1972) .

Sin embargo , estas conclusiones no pueden ser consideradas como definitivas pues la ATA sobreestima los efectos de dispersión múltiple en cada sitio de la red al no determinar una solución autoconsistente . En consecuencia , uno puede esperar obtener una función $\bar{E}(n)$ con una cierta curvatura positiva (evidentemente bastante menor que la que se obtiene en RBA) para un análisis semejante del modelo pero en CPA . Pero... , tal suposición no es suficiente para concluir que las transiciones de primer orden serán posibles al considerar el problema en el esquema de la CPA . Una conclusión es evidente : los efectos de dispersión múltiple debidos a la interacción coulombiana entre estados localizados e itinerantes producen un apantallamiento dinámico de tal interacción de tal forma que la tiende a destruir como causante de transiciones de primer orden .

Por otra parte , es necesario recordar que el análisis termodinámico realizado por todos los investigadores que hemos mencionado en esta sección , fue hecho considerando la energía libre de Helmholtz como función termodinámica característica ; hemos ya

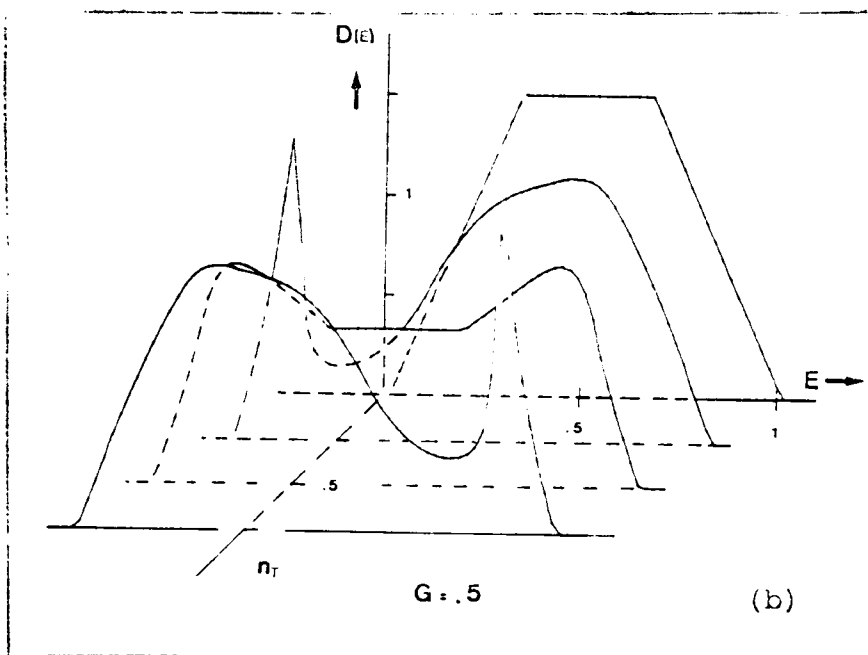
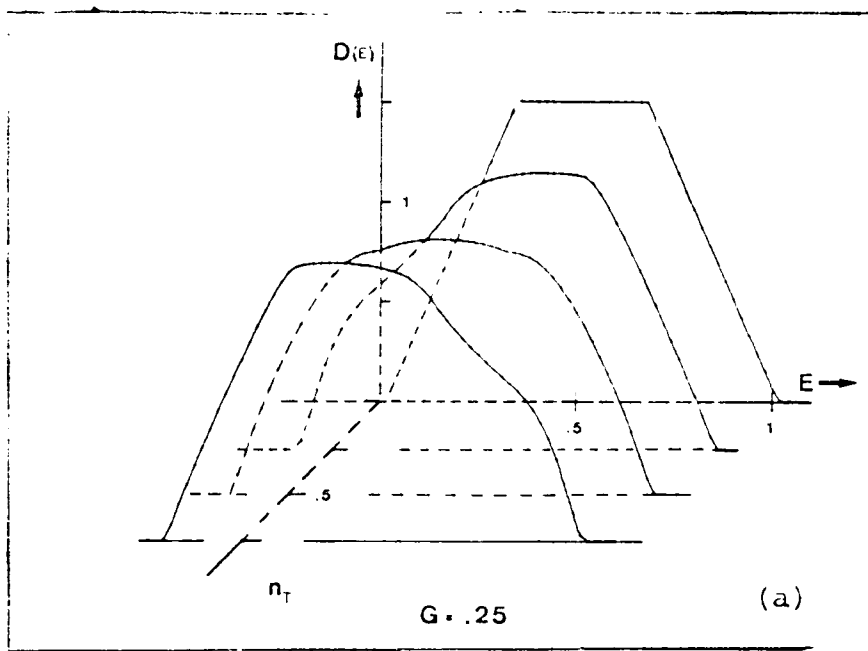


FIGURA III.8 . Densidades de estados en la banda de conducción en función del número medio de huecos por átomo en los estados localizados, para el modelo de Falicov y Kimball (1969) de la transición metal-aislante . a) $G = 0,25$ b) $G = 0,5$; el parámetro G que caracteriza la atracción coulombiana entre los electrones de conducción y los huecos localizados está medido en unidades del ancho total de la banda ($W = 1$) .

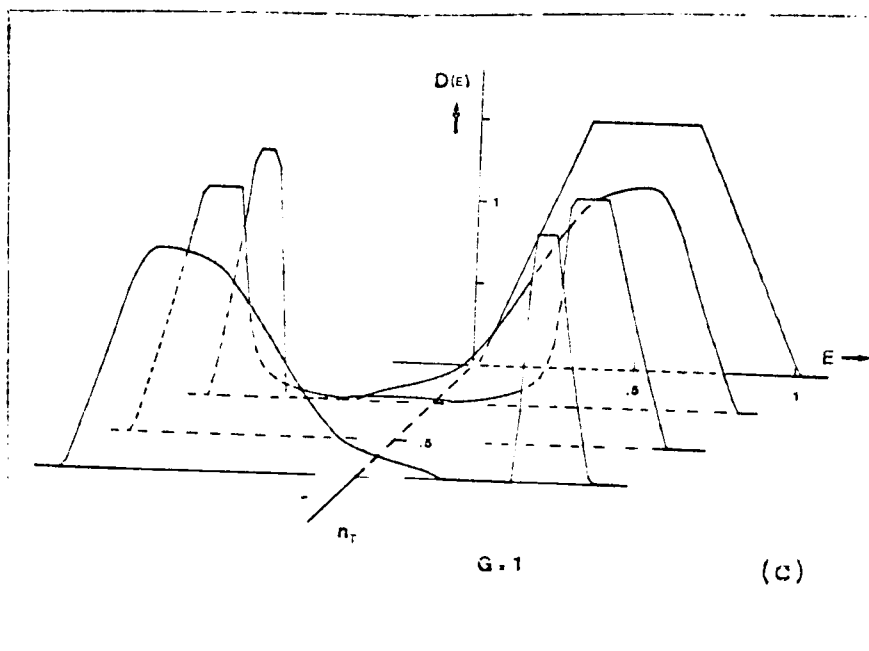


FIGURA III.8 c) $G = 1,0$

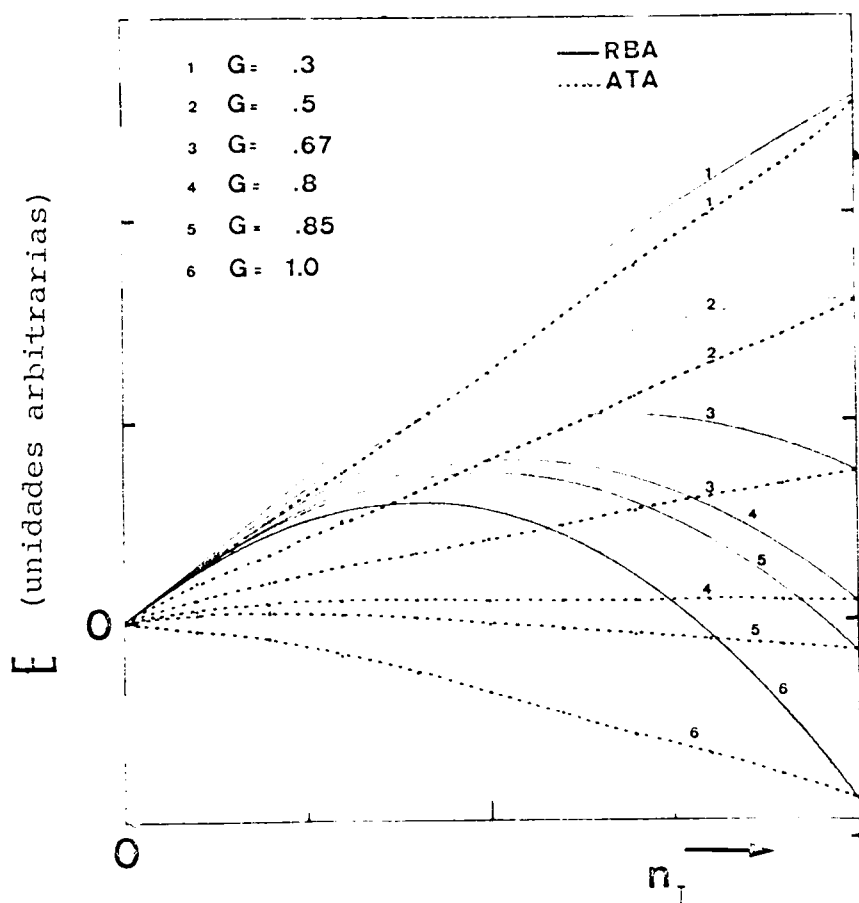


FIGURA III.9 . Energía interna del sistema en función del número medio de huecos por átomo en los estados localizados en la aproximación de banda rígida (RBA) y en la aproximación de matriz T de dispersión promediada (ATA) para distintos valores del parámetro G de interacción coulombiana entre huecos localizados y electrones de conducción .

señalado que de esta forma toda la contribución a la transición de fases debida a la energía elástica queda completamente excluida del problema . En el desarrollo del presente capítulo hemos mostrado que los efectos de cambio de volumen al variar la valencia media del sistema conducen a una renormalización importante de los parámetros electrónicos , en el sentido de favorecer una transición de primer orden . Tales efectos elásticos , intrínsecamente de naturaleza electrónica , son originados por interacciones de largo alcance para las cuales el tratamiento mediante RBA resulta mejor aproximación que la CPA puntual empleada por Plischke , o la ATA que hemos mencionado en esta sección .

En conclusión , creemos con firmeza que se debe interpretar al parámetro G del modelo de Ramírez y Falicov (1971) como incluyendo implícitamente estos efectos volumétricos que hemos discutido , de tal manera que la aproximación de campo medio molecular con la cual se analiza el modelo , permite obtener una comprensión simple , clara , consistente y cualitativamente buena del mecanismo responsable de la transición de fases en los óxidos mixtos de metales de transición y compuestos intermetálicos para los cuales el mismo fue propuesto , y particularmente para Ce metálico , objeto de este trabajo .

Capítulo 4

IV. Teoría del efecto de impurezas en la transición $\alpha - \gamma$ en Ce .

IV.1 Introducción .

En el capítulo precedente hemos analizado en una primera etapa un modelo muy simple con el cual hemos rederivado la teoría de la transición α - γ en Ce formulada por Ramírez y Falicov (1971) . En esta primera etapa en la cual la fase α se visualiza como un conjunto de iones Ce^{4+} en estructura f.c.c. sumergido en un mar de Fermi cuadrivalente y la γ como un conjunto isomórfico de iones Ce^{3+} en un mar de Fermi trivalente , ha sido posible describir muy satisfactoriamente las características sobresalientes del diagrama p-T de equilibrio de fases .

Una breve reflexión sobre el mecanismo que da lugar a la transición de fases según el modelo , permite deducir que el mismo es fuertemente dependiente del número total promedio de estados 4f ocupados que haya en el cristal a una dada presión (transición inducida por temperatura) o bien a una dada temperatura (transición inducida por presión) . Este aspecto permite sugerir una posibilidad para juzgar la validez del modelo , al preguntarnos que efecto se manifestara en la transición de fases (T_t y p_t son sus magnitudes características) si en algunos sitios de la red los niveles f están situados en energías bastante diferentes que las que les corresponde en el sistema puro . Otra posibilidad que se plantea , es poder modificar manteniendo la presión constante , la posición relativa del nivel de Fermi respecto de los estados localizados .

La manera más simple y directa que uno puede imaginar para ocasionar en el sistema tales modificaciones , consiste en diluir en el metal puro una concentración pequeña pero finita . de ciertas impurezas , de manera de formar con las mismas una aleación diluida en Ce . En estas condiciones , al seguir siendo la matriz

del sólido constituida por átomos de Ce , es esperable obtener fases del sistema semejantes a las fases del sistema puro , pero que la transformación de una a otra ocurra a diferentes temperaturas o presiones que en el metal puro .

La elección de los elementos para formar tales aleaciones es algo que no puede realizarse al azar . Como primera medida al respecto , es conveniente desechar todos aquellos que no presenten un grado de solubilidad en Ce relativamente grande ($\sim 20 \%$) de tal forma que no se produzcan segregaciones de fases a bajas concentraciones pues en tal caso se destruye el sistema que queremos estudiar . Con este punto de vista presente , los posibles solutos para esta experiencia son primordialmente los lantánidos y los actínidos (al menos Th y Pu) que forman soluciones sólidas con Ce en un intervalo de concentraciones grande (Pearson ,1958). En concomitancia con esto , es importante que estos elementos constituyen dos conjuntos de elementos para los cuales las propiedades físicas y químicas generales de sus componentes no cambian mucho de un elemento a otro , y están fuertemente condicionadas por la ocupación paulatina de los estados 4 o 5f .

Se ha establecido claramente (Pearson ,1958) que los tres factores principales que determinan la estructura de las aleaciones son :

- a) tamaño
- b) valencia relativa
- c) factor electroquímico

Este último factor es una función de la electronegatividad relativa de los elementos componentes de la aleación . Para el caso de los lantánidos y los actínidos este aspecto puede ser despreciado pues la electronegatividad de los mismos es bastante uniforme en todo el conjunto (ver p.ej. Methfessel y Mattis ,1968). En consecuencia se puede aceptar sin mayor problema que en nuestro caso solamente el factor tamaño y la valencia relativa de los solutos respecto de la matriz de Ce condicionaran las propiedades de las aleaciones respecto del metal puro .

Una rápida inspección de la literatura existente so-

bre el tema nos permite observar que hay una cantidad de información considerable como para definir cualitativa y semicuantitativamente , las pautas generales de los efectos que la dilución de lantánidos o actínidos (Th,Pu) en Ce metálico ocasionan sobre la transición α - γ . Este hecho reviste singular importancia para nosotros pues nos permitirá cotejar las predicciones teóricas que podamos formular con la información experimental existente .

Las mediciones realizadas a presión ambiente (Gschneidner et al.,1962, Miner et al.,1966) indican como tendencia general que los lantánidos al ser disueltos como impurezas en Ce disminuyen la temperatura de transición proporcionalmente a la concentración de impurezas diluídas . El trabajo de Gschneidner y colaboradores muestra un efecto algo variable según el soluto considerado , pero la tendencia general es semejante para todos . Las mediciones efectuadas a temperatura ambiente variando la presión indican un aumento de la presión de transición también en proporción a la concentración del soluto . Considerando ambos efectos en forma conjunta se concluye que la línea de equilibrio de fases en el diagrama p-T se desplaza hacia la zona de mayores presiones , siendo el desplazamiento mayor a medida que aumenta la concentración de impurezas . Este efecto parece ser más pronunciado en el caso que los solutos sean Eu o Yb los que aparentemente pueden adoptar una configuración divalente en la matriz de Ce . Tal conclusión ha sido corroborada posteriormente por los resultados obtenidos por Miner et al. (1966) a presión ambiente . Las figuras IV.1.a-b muestran los resultados de las mediciones de Gschneidner et al.(1962) y han sido reproducidas del trabajo indicado .

El efecto ocasionado por la dilución de Th o Pu es de sentido opuesto al que se observa para el caso de los lantánidos . Si el soluto es Th , el aumento de la temperatura de transición a presión ambiente no es muy pronunciado . Realmente , esta no es una conclusión sino una estimación que uno puede realizar luego del análisis de las mediciones de Gschneidner et al.(1962) cuyos resultados han sido graficados en la figura IV.2.a obtenida de estos au-

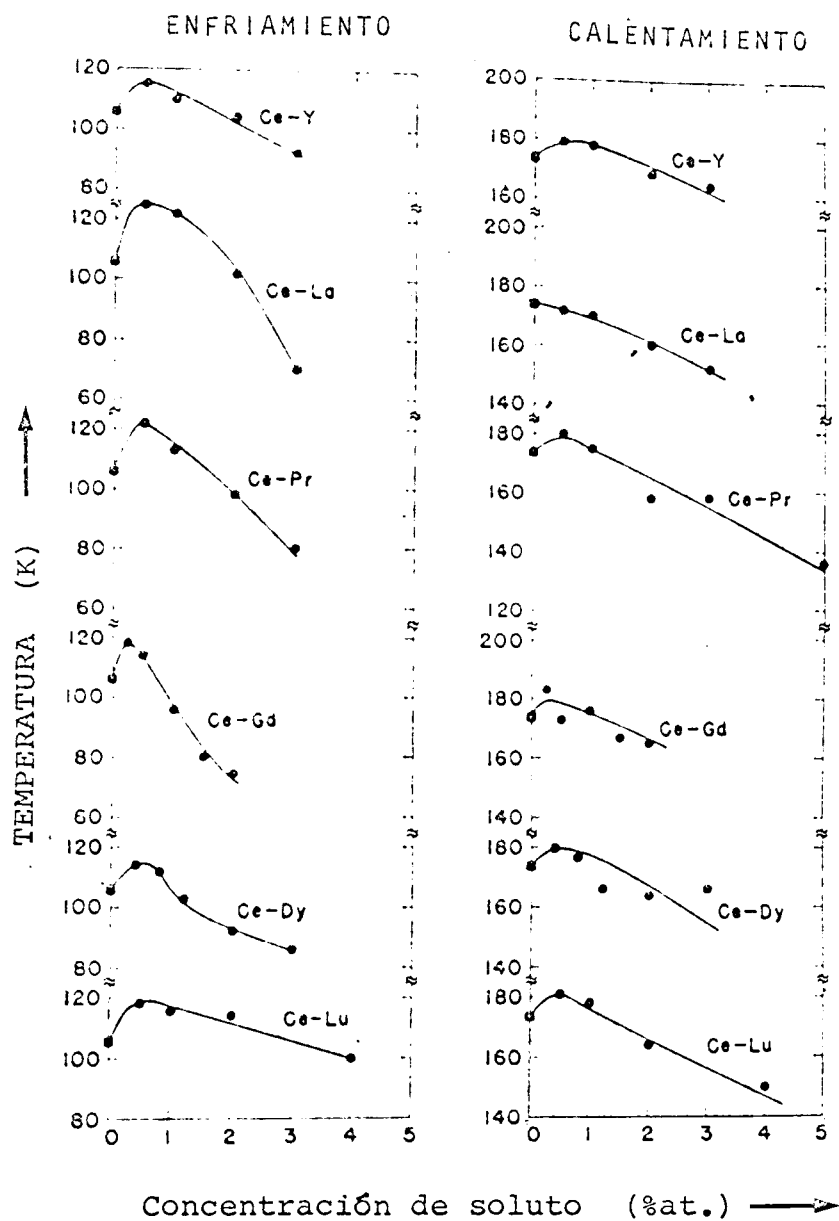


FIGURA IV.1.a Temperatura de transición a presión ambiente en función de la concentración del soluto para distintas aleaciones diluídas de lantánidos en Ce metálico (Gschneidner et al.,1962) .

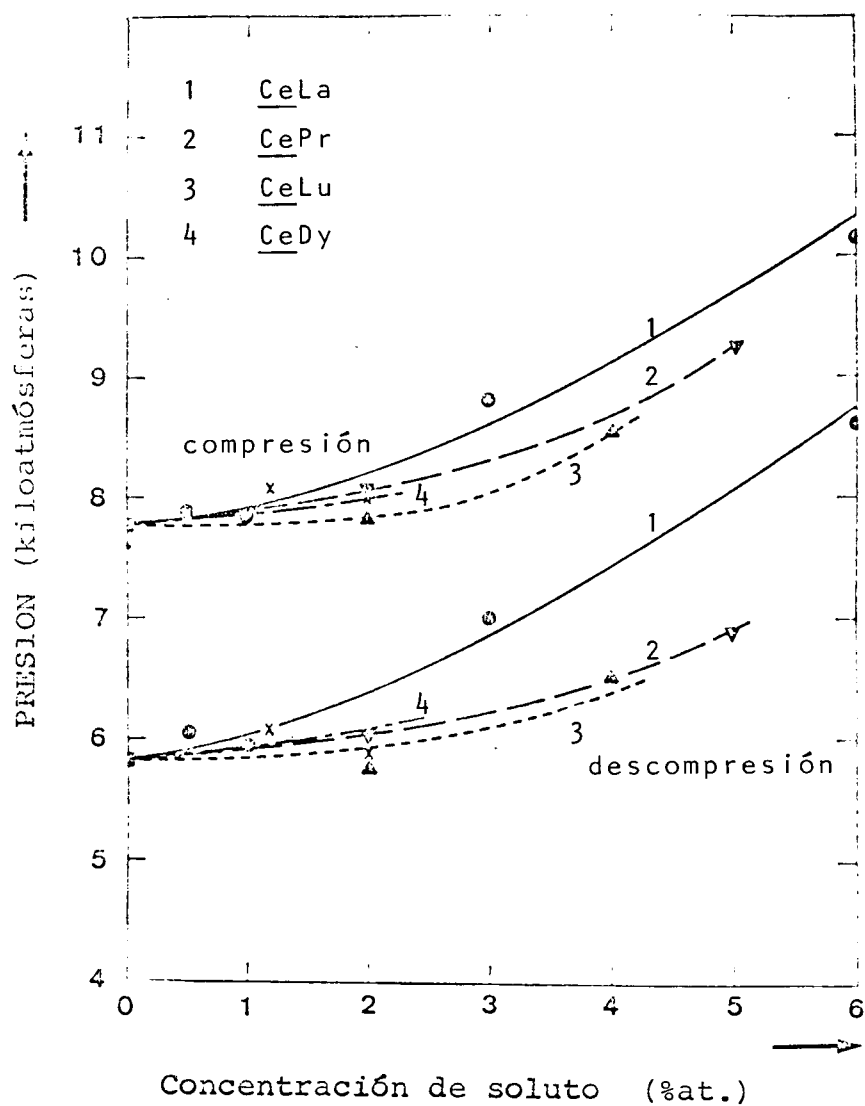


FIGURA IV.1.b Presión de transición a temperatura ambiente en función de la concentración del soluto para diferentes aleaciones diluídas de lantánidos en Ce (Gscheidner et al., 1962) .

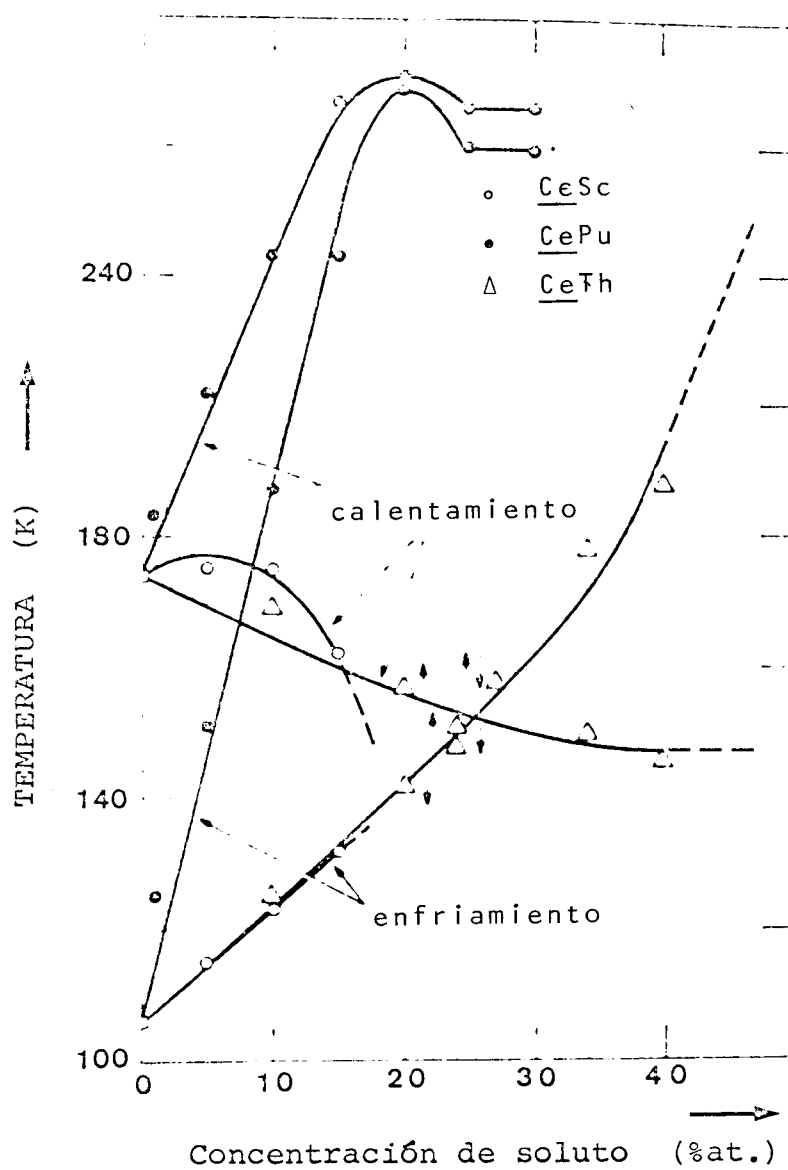


FIGURA IV.2.a Temperatura de transición a presión ambiente en función de la concentración del soluto , para aleaciones diluídas de Sc , Th y Pu en Ce (Gschneidner et al.,1962).

tores . Al introducir Pu como impureza se obtienen variaciones más significativas que en el caso anterior . En la figura IV.2.b se muestra el efecto ocasionado sobre las presiones de transición a temperatura ambiente .

Sobre la base de los resultados obtenidos , los autores citados en primer término , establecieron una correlación entre la valencia relativa de los solutos y Ce , y la variación en la temperatura de transición . Las conclusiones a las que arribaron son que el efecto de variación de la temperatura de transición de fases es principalmente ocasionado por la valencia diferente entre soluto y matriz mientras que el tamaño de la impureza solamente condiciona las diferencias relativas que se observan de un soluto a otro . Es posible afirmar que esta era una conclusión esperable en razón de las pequeñas diferencias existentes entre los radios metálicos de los lantánidos trivalentes (cref. Tabla III.1).

Recientemente Alascio y colaboradores , (1973) , formularon una teoría para explicar este efecto que la dilución de tierras raras y algunos actínidos en Ce , produce en la transformación isomórfica α - γ . El modelo propuesto por estos autores está desarrollado en base a una extensión del modelo RF para el Ce metálico . En dicho modelo solamente ha sido considerado el factor valencia de las impurezas , y se muestra que el mismo es muy importante para producir una variación significativa en las presiones o temperaturas de transición respecto del sistema puro . Mediante argumentos simples y sin introducir nuevos parámetros respecto del modelo RF , Alascio et al.(1973) pudieron explicar cualitativamente bien las pautas generales de las experiencias y estimaron valores numéricos para las variaciones en las temperaturas o presiones de transición en función de la concentración de impurezas en buen acuerdo con los resultados experimentales de Gschneidner et al.(1962) y Miner et al.(1966) .

Sin embargo , en el capítulo precedente hemos mostrando la necesidad de incluir en el modelo RF los efectos de cambio de volumen al ocurrir la transformación de fases . Es evidente que

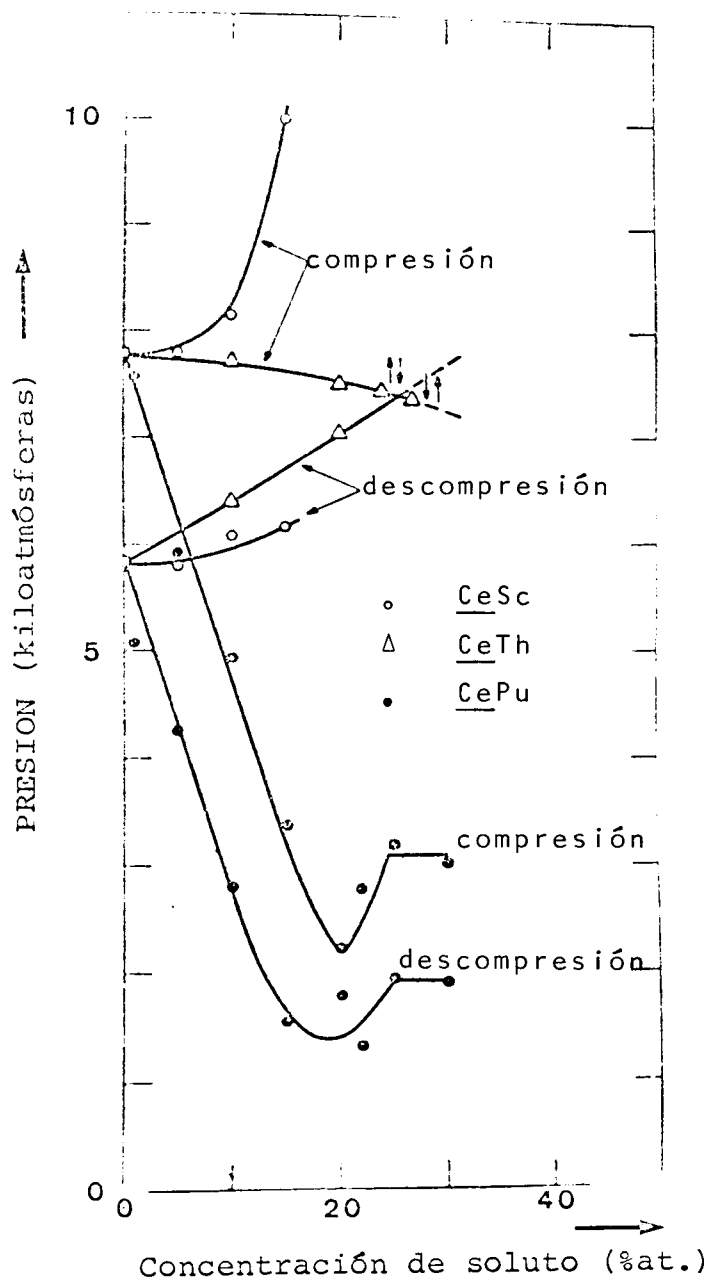


FIGURA IV.2.b Presión de transición a temperatura ambiente en función de la concentración de soluto para aleaciones de Sc , Th y Pu en Ce (Gschneidner et al. , 1962) .

un modelo teórico para las aleaciones debe considerar también los efectos de interacción elástica , más aún por el hecho de la creación de tensiones internas en el sistema al introducir en el mismo elementos de tamaño diferente . En el presente capítulo mostraremos que incluyendo en el modelo las interacciones interatómicas de tipo elástico en la forma semicuantitativa que hemos ya usado en el capítulo anterior para el metal puro , es posible mejorar el acuerdo cuantitativo entre resultados teóricos y datos experimentales obtenido por Alascio et al.(1973) y en el caso del Th explicar cualitativamente las discrepancias existentes entre valores teóricos y experimentales . Es decir , la teoría que formulamos a continuación representa un mejoramiento del modelo propuesto previamente (Alascio et al.,1973).

IV.2 Hamiltoniano modelo para las aleaciones diluidas de lantánidos y actínidos en base Ce .

Los lantánidos como impurezas en una matriz de Ce , se disuelven como iones trivalentes adoptando una configuración $4f^n 5s^2 p^6$, salvo Eu e Yb que aparentemente pueden hacerlo como iones divalentes (Miner et al.,1966) . En todos estos elementos , los niveles 4f que están ocupados determinan una configuración para la cual el momento angular total J es un buen número cuántico , característica que según ya hemos mencionado , se verifica también en el caso del Ce γ que es una de las fases trivalentes de este elemento en estado sólido . En primera aproximación entonces , podemos suponer que los lantánidos trivalentes disueltos en Ce metálico son equivalentes en cuanto a su contribución al potencial cristalino , a los iones Ce^{3+} que componen la fase γ . Con esta hipótesis estamos admitiendo que cada carga positiva adicional que se agrega al núcleo al aumentar el número atómico de la impureza , resulta adecuadamente apantallada por la distribución de carga negativa debida a un electrón agregado a un estado 4f vacante a fin de mantener la trivalencia del ión respectivo . Adicionalmente , esta suposición significa despreciar la variación en el potencial nuclear , por di-

ferencia de carga respecto de los átomos de la matriz , que "sienten" los electrones de conducción al transitar por los sitios de las impurezas ; este error es poco significativo si se tiene en cuenta que dicha diferencia de potencial es considerable solamente dentro del alcance de la capa 4f , que como ya hemos señalado es una distancia bastante menor que el radio iónico de cualquiera de los lantánidos . En el caso particular del La , que como bien sabemos no tiene electrones f , la ausencia de una carga positiva en el núcleo respecto del átomo de Ce , en nuestro modelo es "sentida" por los electrones de conducción como una carga negativa virtual que esté ocupando un estado 4f localizado en el sitio respectivo de la impureza . En el caso que las impurezas se disuelvan en una configuración divalente , es plausible suponer que se ha localizado en los estados f un electrón adicional y cuyo campo eléctrico no es compensado por la carga nuclear . Si el ión de la impureza adopta una configuración cuadrivalente , consideramos que el mismo desde el punto de vista electrostático es equivalente a Ce^{4+} .

A fin de expresar analíticamente el cambio de un ión del sistema puro por una impureza cuadri o trivalente emplearemos un potencial perturbativo localizado en los sitios de las impurezas y que está determinado por :

$$V (v_o - v_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } v_i = 4 \\ G & \text{si } v_i = 3 \end{cases}$$

donde v_o es la valencia de la fase de referencia del sistema puro (cuadrivalente) y v_i es la valencia de la impureza .

Estas hipótesis que hemos formulado para desarrollar una teoría del efecto de impurezas sobre la transición de fases , consideramos que están justificadas por ciertos resultados que se obtienen en el cálculo de estructura de bandas para los lantánidos (Keeton y Loucks ,1968, Andersen y Loucks ,1968, Gupta y Loucks , 1969, Mukhopadhyay ,1972) . En efecto , los resultados de los trabajos realizados indican que las características generales de la banda s-d no cambian apreciablemente al pasar de un elemento a otro , e inclusive tales características se mantienen bastante inalteradas para un mismo elemento considerado en dos configuraciones con

cambio de valencia en una unidad . Por otro lado , nuestras hipótesis en este caso son también consistentes con los resultados obtenidos por Herbst et al. (1972) mediante el método del átomo renormalizado (Watson et al.,1970) ; ellos indican una relativa constancia en la posición de los extremos de las bandas s y d como también del ancho de las mismas a lo largo de toda la serie de los lantánidos en estado metálico . De este trabajo , uno puede inferir con cierta precaución , que la ubicación del nivel de energía correspondiente a la configuración multielectrónica $4f^{n+1}$ para una impureza , en las proximidades del nivel de Fermi de una aleación diluida del elemento correspondiente en Ce puede ser posible en el caso que dicho elemento sea Eu o Yb . De esta forma se plantea para el análisis , la posibilidad que tales impurezas puedan modificar su valencia en conexión con la transición α - γ de la matriz , fenómeno que fue discutido sobre la base de sus resultados experimentales por Miner et al. (1966) .

Como en el caso de las aleaciones debemos analizar un sistema que aparte de los conjuntos de estados itinerantes y localizados tipo atómico en la matriz , contiene estados correspondientes a configuraciones multielectrónicas en la capa 4f de las impurezas , es necesario ser muy cautelosos en la definición del hamiltoniano correspondiente considerando que el mismo en el límite del sistema puro se debe reducir al H expresado en (3.1) . En principio el hamiltoniano de la aleación consiste formalmente de los siguientes términos :

$$H_{al} = \hat{H}_b + \hat{H}_l + \hat{H}_{int} + V \quad (4.1)$$

En la ecuación precedente $\hat{H}_b$ es el hamiltoniano de los electrones de conducción en el sistema aleado , término que fue definido de manera general en el capítulo anterior (cref. Ec.(3.2)) . El hamiltoniano correspondiente a los estados localizados tipo atómico en los átomos de Ce y los estados multielectrónicos localizados en las impurezas es $\hat{H}_l$, el cual requiere ser considerado con cierto determinimiento ; el mismo consta de tres términos :

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{1Ce} + \hat{H}_{1i} + E_{gi} \quad (4.2)$$

El primero de ellos es explícitamente :

$$\hat{H}_{1Ce} = \Delta \sum_{iM}^{N_1} b_{iJM}^\dagger b_{iJM} \quad (4.3)$$

que corresponde a los electrones localizados en los iones de Ce , siendo N_1 la cantidad de dichos iones en la aleación ; Δ ha sido ya definido con el sistema puro y claramente como $N_1 \rightarrow N$ si no hay impurezas , este término se corresponde con el primero de (3.3) en dicho límite . En cuanto al segundo término de (4.2) corresponde mencionar que da contribución no nula solamente en el caso que en las impurezas hayan electrones localizados en los estados 4f adicionalmente a los necesarios para definir la configuración $4f^N$ (trivalente) en los iones correspondientes . Explícitamente resulta:

$$\hat{H}_{1i} = \Delta' \sum_{J'M'}^{N-N_1} \hat{b}_{jJ'M'}^\dagger \hat{b}_{jJ'M'} \quad (4.4)$$

Los operadores $\hat{b}_{jJ'M'}^\dagger$ ($\hat{b}_{jJ'M'}$) en la expresión anterior , crean (destruyen) un electrón en un estado 4f vacante en el ión j de la red , de tal forma que el mismo pasa de la configuración $4f^N$ a la $4f^{N+1}$, a la que suponemos en forma genérica que le corresponde un momento angular total J' ; Δ' es la energía de tal estado multielectrónico en la impureza medida respecto del fondo de la banda de conducción en la aleación . Es evidente que en (4.4) hemos despreciado los desdoblamientos que pueden ocurrir en este multiplete por efectos de intercambio entre los electrones 4f del ión . En nuestro problema esta simplificación es a los efectos de no complicar indebidamente el análisis cualitativo de este aspecto , pues finalmente no calcularemos explícitamente el comportamiento del sistema cuando los cambios de valencia en las impurezas sean energéticamente favorables . El último término E_{gi} es una constante correspondiente al estado fundamental en las impurezas a $T = 0$; suponemos que el mismo está formado por un conjunto de iones trivalentes con momento angular total por átomo igual a J'_0 que resulta de un determinado

término de la configuración $4f^n$.

El hamiltoniano de interacción H_{int} está a su vez compuesto de cuatro términos , a saber :

$$H_{int} = \hat{H}_{cCe} + \hat{H}_{ci} + G \sum_{i\sigma M}^{N_1} n_{i\sigma} n_{iJM} + \sum_{j\sigma M'}^{N-N_1} G_j \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{jJ'M'} \quad (4.5)$$

El significado de cada uno de ellos es el siguiente : $\hat{H}_{cCe}$, $\hat{H}_{ci}$ son los términos de correlación intraatómica en los iones de Ce y en los de las impurezas respectivamente que dan una gran contribución a la energía , de acuerdo con lo visto para el sistema puro , cada vez que hay más de un electrón 4f localizado en un mismo ión de Ce , o bien un electrón 4f adicional en las impurezas al necesario para determinar la configuración $4f^{n+1}$ en los iones correspondientes . En el caso del metal puro mencionamos la conveniencia de considerar el límite de gran correlación ; al tener las aleaciones tal sistema como límite en el caso que la concentración de impurezas $\rightarrow 0$ es conveniente realizar el análisis que sigue en la misma condición ($U_{Ce}, U_i \rightarrow \infty$) ; ello implica proyectar a infinito todas las configuraciones $4f^n$ para Ce si $n > 1$ y las que no correspondan a las $4f^n$ y $4f^{n+1}$ para las impurezas siendo n en tal caso el número total de electrones en la capa 4f cuando los iones respectivos son trivalentes .

El último término de (4.1) describe el potencial electrostático perturbativo creado al sustituir iones del sistema puro por impurezas . Luego de la definición dada en la página 101 podemos expresarlo por :

$$V = \sum_j^{N-N_1} G_j c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \theta(4-z) \quad (4.6)$$

donde $\theta(4-z)$ es la función escalón que suponemos nula en el punto 0 ; $z = v_j$ es la valencia de la impureza . Como en (4.6) G_j representa el elemento de matriz de la interacción coulombiana entre un estado de Wannier y un 4f ambos localizados en la impureza ubicada en el sitio j de la red , podemos suponer $G_j \approx G$ en base a la equivalencia entre los iones de lantánidos que hemos admitido , con lo cual podemos simplificar notablemente el cálculo posterior y evitamos introducir nuevos parámetros en el modelo .

IV.3 Energía libre electrónica en la aleación .

Para calcular la energía libre electrónica en la aleación es conveniente recordar que en el análisis que realizamos para el sistema puro , el efecto de la interacción coulombiana entre los electrones de la banda y los 4f fue determinado en base a la aproximación autoconsistente de campo medio (Hartree) . Desde el punto de vista de la teoría de dispersión puntual , tal aproximación es equivalente a calcular las correcciones a la energía debidas a esta dispersión potencial , en la aproximación de banda rígida . Por tal razón , para ser consistentes con el desarrollo realizado en el capítulo precedente , debemos calcular en la misma aproximación el efecto producido por el potencial de perturbación indicado en (4.6) .

La energía interna del sistema en la aproximación de campo molecular está determinada por el valor medio de H calculado en base a las prescripciones para determinar los valores medios estadísticos de operadores de dos partícula en tal aproximación . Considerando que la aleación es un sistema desordenado en el cual los átomos del soluto están distribuidos al azar la energía interna para la misma en la aproximación mencionada resulta :

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon \hat{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) d\epsilon + (1-x)\Delta Nn + x\Delta' Nn' + n_c G \{ (1-x)n + xn' \} + xGn_c \theta(4-z) \quad (4.8)$$

donde $\hat{D}(\epsilon)$ es la densidad de estados en la banda de conducción de la aleación , $n_e(\epsilon)$ es la probabilidad de ocupación para esos estados , N el número de átomos en el cristal , $(1-x)$ y x la concentración de átomos de Ce e impurezas respectivamente ; n es la ocupación media termodinámica de los estados 4f en los átomos de Ce mientras que n' la del estado multielectrónico en la impureza correspondiente a la configuración $4f^{n+1}$; n_c es el número total de electrones de conducción definido por :

$$n_c = \int_0^{\infty} d\epsilon \hat{D}(\epsilon) n_e(\epsilon) \quad (4.9)$$

En la misma aproximación , la entropía del sistema está determina-

da por :

$$S = - \int_0^{\infty} d\epsilon \hat{V}(\epsilon) \left\{ n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) + \{1-n_e(\epsilon)\} \ln \{1-n_e(\epsilon)\} \right\} - \\ - (1-x) \{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln(2J+1) \} - \\ - x \{ n' \ln n' + (1-n') \ln(1-n') - n' \ln \left(\frac{2J'+1}{2J_0'+1} \right) \} \quad (4.10)$$

donde el primer término corresponde a la entropía de los electrones de conducción , el segundo a la de los electrones localizados en los estados f en átomos de Ce e incluye la entropía de espín correspondiente a los iones Ce^{3+} , mientras que el último es el que expresa la entropía de los electrones localizados en los estados 4f de las impurezas , incluyendose en este término la entropía de momento angular total correspondiente a la configuración divalente (J') y a la trivalente (J'_0).

La condición de conservación del número total de partículas , que es la que nos permite determinar el potencial químico del sistema , en la aproximación que estamos analizando el problema está expresada simplemente por :

$$n_c + (1-x) N n + x N n' = 4(1-x) N + z x N \quad (4.11)$$

donde z está determinado por

$$z = 4 - n' - \theta(4-z) \quad (4.12)$$

A efectos de ser consistentes con el modelo propuesto para el metal puro , es conveniente utilizar la misma aproximación para la densidad de estados de la aleación que en aquel caso . Además remplazando nuevamente la probabilidad de ocupación de los estados de la banda por una función escalón de Heaviside según ya hemos justificado en el caso del sistema sin impurezas (Alascio et al., 1973) , las integraciones en las expresiones precedentes resultan elementales ; una vez realizadas podemos eliminar n_c y ϵ_f de la misma forma que anteriormente (cref. Cap.III) y obtenemos la siguiente expresión para la energía libre electrónica en la aleación diluída por átomo del sistema :

$$\begin{aligned} \hat{F}_{el} = & (1-x) \left\{ E_{Ce} n - B_{Ce} n^2 + T \{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln(2J+1) \} \right\} \\ & + x \left\{ E_i n' - B_i n'^2 + T \{ n' \ln n' + (1-n') \ln(1-n') - \right. \\ & \left. - n' \ln \left(\frac{2J'+1}{2J'+1} \right) \} \right\} - 2 (1-x) x B_{oo} n n' \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde

$$E_{Ce} = \Delta + 4 \left(G - \frac{1}{\alpha} \right) - x \left(2G - \frac{1}{\alpha} \right) \theta(4-z) \quad (4.14)$$

$$B_{Ce} = (1-x) \left(G - \frac{1}{2\alpha} \right) = B_{oo} (1-x) \quad (4.15)$$

$$E_i = \Delta' + 4 \left(G - \frac{1}{\alpha} \right) - x \left(2G - \frac{1}{\alpha} \right) \theta(4-z) \quad (4.16)$$

$$B_i = B_{oo} x \quad (4.17)$$

La energía interna del sistema , expresada en (4.13) por los términos independientes de la temperatura , es una función cuadrática de las variables n y n' ; inclusive en el caso que despreciáramos la contribución elástica a la energía , el problema a resolver para determinar el diagrama de equilibrio de fases si tanto los estados localizados en Ce como en las impurezas pueden modificar su población media sustancialmente en conexión con la transformación de la aleación de una fase a otra , es bastante más complicado que en el caso del metal puro : estamos en presencia de una aleación de cuatro componentes . Es obvio que la simplicidad de nuestro modelo solamente nos permitirá a lo sumo un análisis cualitativo de tal situación . Pero , un cálculo del diagrama de fases en las aleaciones realizado únicamente desde el punto de vista electrónico (Alascio et al., 1973) pierde una parte importante de su validez luego de que demostráramos que los efectos volumétricos son importantes para la evaluación de la energía total del sistema , inclusive en el caso del metal puro . En la sección siguiente veremos como se puede considerar en forma razonable este aspecto y cuales son las implicaciones que resultan para la determinación del diagrama de equilibrio de fases .

IV.4 Energía elástica en la aleación .

Para analizar el problema de la transición en el metal puro , consideramos que la contribución elástica a la energía de cohesión del sistema podía describirse mediante la función semiempírica expresada en (3.50) . En tal circunstancia , aclaramos convenientemente que con dicha expresión se pretende solamente representar el valor medio de esa contribución en un sistema que en si es una aleación binaria .

La manera más coherente entonces con el desarrollo que hemos realizado hasta el momento , para considerar la energía elástica en la aleación es suponer que el tamaño de las impurezas diluídas en la matriz , es el mismo que el de los iones de Ce en estado sólido , con los cuales son isovalentes . De esta manera , estamos admitiendo que los lantánidos trivalentes al ser disueltos en Ce , tienen el mismo radio metálico que la fase γ ; tal hipótesis de trabajo es bastante aceptable luego de considerar que la variación del radio metálico de estos elementos es menor que un 8 % cuando pasamos de La a Yb (cref. Tabla III.1) . Para el caso del Th , esta suposición implica usar un radio metálico para las impurezas igual al de la fase Ce α ; ello está en buena discrepancia con los datos experimentales al respecto (Waber et al., 1964) . En efecto , Th que cristaliza en estructura f.c.c. , tiene una constante de red $a = 5,077 \text{ \AA}$ de donde se deduce un radio metálico $r = 1,795 \text{ \AA}$, valor que es bastante más próximo al de la fase γ modelo ($r = 1,848 \text{ \AA}$) que al de la α ($r = 1,674 \text{ \AA}$) . En consecuencia , la energía asociada con las tensiones internas será nula en nuestro modelo al disolver Th en Ce α , y resultará máxima cuando el solvente sea la fase γ . Tal conclusión es justamente opuesta a las estimaciones realizadas por Waber et al. (1964) luego de estudiar las constantes de red en las aleaciones Th-Ce en todo el intervalo de solución (0-100%) . Sin embargo esta fuente de error, cuando analicemos particularmente estas aleaciones en la sección IV.8 , nos permitirá corregir cualitativamente las tendencias de variación de las temperaturas y presiones de transición calculadas con el modelo , mejorando la comparación con la información expe-

rimental existente (Gschneidner et al., 1962) .

Es conveniente en este momento recordar la expresión (3.50) para la energía elástica en el sistema puro que es :

$$E_{elas} = - \frac{a_0 + a_1 n}{\kappa} + \lambda e^{-\frac{\kappa}{\rho}}$$

y preguntarnos cual es el sentido del término que contiene explícitamente la ocupación media de los estados f . Es plausible pensar que con el mismo se pretende considerar cuantitativamente la dependencia que existe entre la atracción que ejerce cada núcleo iónico sobre el gas de Fermi en el cual está "sumergido" y la valencia relativa de cada uno de ellos respecto de la fase cuadrivalente , estando dicha magnitud expresada por n ($0 \leq n \leq 1$) . Asimismo , la relación simple admitida entre el parámetro ρ , que expresa en cierta forma el alcance efectivo de la repulsión interiónica de contacto , y n resulta al suponer que el mismo es el valor promedio que se puede medir en el sistema cuando hay en el mismo " una concentración n " de iones Ce^{3+} en una determinada condición termodinámica .

Para una aleación la hipótesis más simple , consistente con los resultados experimentales y el análisis realizado hasta el momento , es suponer que solamente $N(1-x)$ iones de Ce cuadrivalentes pueden transformarse al estado trivalente por efecto de la presión o temperatura , mientras que Nx iones del sistema pueden permanecer en una configuración cuadri , tri o divalente a toda presión o temperatura de interés o bien transformarse de la configuración trivalente a la divalente en conexión con la transición de fases en la matriz . Hemos ya mencionado al expresar la energía electrónica de la aleación que tal cambio de valencia en la impureza está caracterizado por n' . Obviamente , x es la probabilidad de encontrar una impureza en un sitio cualquiera de la red de la solución sólida desordenada . Además , el valor máximo que puede tener esta magnitud debe ser suficientemente chico comparado con la unidad a efectos de poder desprestigiar las interacciones entre impurezas situadas en distintos lugares del cristal .

Habiendo calculado la energía electrónica en una aproximación de campo medio molecular , es conveniente para la consis-

cia del modelo , considerar el campo de tensiones en la aleación causado por la mezcla dinámica de iones de valencia diferente de un modo equivalente ya que las interacciones que originan dicho campo son interacciones de largo alcance . En base a estos argumentos podemos expresar la energía elástica para una aleación diluida en base Ce mediante :

$$\hat{E}_{elas} = - \frac{a_0 + a_1 n(1-x) + a_1 n'x + a_1 x\theta(4-z)}{\kappa} + \lambda e^{-\frac{\pi}{\rho}} \quad (4.20)$$

con

$$\rho = \rho_\alpha \{ 1 + v n(1-x) + v n'x + v x\theta(4-z) \} \quad (4.21)$$

donde $\theta(4-z)$ es la función de Heaviside ya empleada anteriormente al evaluar la energía electrónica del sistema . Claramente , en la expresión (4.21) los términos adicionales en a_1 respecto de (3.50) explicitan la presencia en el sistema de impurezas que tienen un radio metálico en toda condición de presión y temperatura igual al de los iones Ce^{3+} o bien que puedan pasar a una configuración divalente ; las mismas consideraciones son aplicables al parámetro ρ .

Al emplear la expresión precedente para calcular el módulo de compresibilidad de alguno de los metales divalentes (Eu , Yb) , considerando para ello el límite $x = 1$ y usando el valor para a_1 que hemos calculado en el capítulo anterior resulta un valor del orden de los 70 kbar , que es aproximadamente la mitad del valor experimental del módulo de compresibilidad para dichos elementos (Gschneidner , 1965) (cref. Tabla III.1) . Utilizar entonces (4.20) para caracterizar la energía elástica en las aleaciones en base Ce con solutos divalentes , implica subestimar los efectos del campo de tensiones local producido por tales impurezas en la matriz cristalina . Las implicaciones de este error las discutiremos al analizar particularmente la transición de fases en estos sistemas .

IV.5 Ecuación de estado en las aleaciones . Renormalización de las ecuaciones autoconsistentes para n y n' .

Un análisis similar al que hemos desarrollado en la sección III.6.2 para el modelo aplicable al metal puro , nos permitirá a continuación obtener las relaciones básicas necesarias para determinar el comportamiento termodinámico del modelo que proponemos para las aleaciones .

Partiendo nuevamente de la energía libre de Gibbs que formalmente está expresada por :

$$\hat{G} = \hat{E}_{elas} + \hat{F}_{el} + p V \quad (4.22)$$

donde el primer término está definido por la expresión (4.22) y el segundo por (4.13) podemos eliminar de la expresión precedente la dependencia con el volumen mediante el empleo de la ecuación de estado del sistema . A primera vista el problema que se nos plantea en este caso es bastante más complicado que el que tuvimos que resolver en situación semejante para el sistema sin impurezas ; el radio metálico de equilibrio en la aleación es ahora función también de la ocupación media de los estados localizados en las impurezas . Sin embargo , dentro del contexto de aproximaciones que hemos introducido a efectos de lograr una máxima simplicidad en el tratamiento analítico , no resulta necesario una nueva consideración de este aspecto . En efecto , teniendo en cuenta que estamos analizando soluciones diluídas y en base al esquema de interpolación que hemos empleado al describir las interacciones elásticas en el cristal , se puede verificar rápidamente que la expresión (4.21) para la energía elástica en las aleaciones se deriva directamente de (3.50) mediante el simple cambio de variable

$$n \longrightarrow n(1-x) + n'x + x \theta(4-z) \quad (4.23)$$

que podemos considerar como válido para valores de x hasta el orden del 20 % , y con las limitaciones indicadas para el caso del Th y los solutos divalentes .

Al realizar el cambio de variable que hemos indicado en (4.23) , la solución para el radio metálico linealizada en (3.77) es también aplicable en este caso . En consecuencia , el radio metálico de equilibrio en las aleaciones está expresado por :

$$r \approx r_{\alpha} + (\delta_0 - \delta_1 p) \{n(1-x) + xn' + x\theta(4-z)\} \quad (4.24)$$

que se puede poner de una manera conocida simplemente como ley de Vegard :

$$r \approx \{ r_{\alpha} + (\delta_0 - \delta_1 p)n \} (1-x) + x \{ r_{\alpha} + (\delta_0 - \delta_1 p)\theta(4-z) + (\delta_0 - \delta_1 p)n' \}$$

Las implicaciones de este resultado las discutiremos luego particularmente en cada caso , aunque de esta forma queda claro cual ha sido el sentido de nuestras aproximaciones . Sin embargo , es interesante observar que la expresión (4.24) permite describir de manera razonable el radio medio del sistema en el límite $x = 1$, es decir cuando no haya más Ce en el mismo ; si el metal es cuadrivalente el radio medio es igual a r_{α} ($\theta(4-z)=0$, $n'=0$) , vale r_{γ} si el elemento es trivalente ($\theta(4-z)=1$, $n'=0$) y $r_{\gamma} + (r_{\gamma} - r_{\alpha})$ si es divalente ($\theta(4-z)=1$, $n'=1$) , valores que salvo en el caso del Th se corresponden aproximadamente bien con los medidos para los lantánidos tri y divalentes .

Al haber obtenido la expresión analítica que determina el radio de equilibrio del sistema en función de la presión externa y de las ocupaciones n y n' de los estados localizados podemos eliminar el volumen de la energía libre de Gibbs y obtener a continuación las ecuaciones autoconsistentes para esas variables luego de haber obtenido la contribución elástica a la energía a segundo orden las mismas . La condición de extremo para $\hat{G}$ como función de n y n' es :

$$\frac{\partial \hat{G}}{\partial n} = 0 \quad \frac{\partial \hat{G}}{\partial n'} = 0$$

con lo cual resulta el siguiente sistema de ecuaciones :

$$E_{cef} - 2 B_{cef}n + T \ln \frac{n}{6(1-n)} - 2 B_{ief}n' = 0 \quad (4.25)$$

$$E_{ief} - 2 B_{ief}n' + T \ln \frac{(2J_o'+1)n'}{(2J'+1)(1-n')} - 2 B_{cef}n = 0 \quad (4.26)$$

donde

$$E_{cef} = E_{oo} + \tilde{E}_{oo} + E_{op}p - 2 x E_{ief} \quad (4.27)$$

$$E_{ief} = B_{ef} \theta(4-z) \quad (4.28)$$

$$B_{cef} = E_{ef} (1-x) \quad (4.29)$$

$$E_{ief} = E_{cef} + \Delta' - \Delta \quad (4.30)$$

$$B_{ief} = B_{ef} x \quad (4.31)$$

Los parámetros E_{oo} , $\tilde{E}_{oo}$, E_{op} y B_{ef} ya han sido definidos en el capítulo tercero al analizar el diagrama de fases para el Ce puro. Es conveniente mencionar que para el cálculo de B_{cef} y B_{ief} se han despreciado términos de la forma xn y xn' que contribuyen al valor de esos parámetros en $O(v)$ ($v \sim 0,05$). Por otro lado debemos notar que todos los parámetros indicados precedentemente se calculan directamente con los valores que han sido determinados previamente con el metal puro. Asimismo si $x \rightarrow 0$ la ecuación (4.25) se reduce a la (3.80) que es la que determina los valores de equilibrio para n en el sistema puro; la otra ecuación carece de sentido en dicho límite.

El sistema de ecuaciones para n y n' que hemos indicado puede reducirse a una única ecuación autoconsistente para la primera de esas variables que es la que más sentido físico tiene en las aleaciones en base Ce. Efectivamente, restando miembro a miembro (4.26) de (4.25) y definiendo $E_{cef} - E_{ief} = \Delta - \Delta' = -\Delta_i$ obtenemos la siguiente relación entre los valores medios de ocupación de los estados f en los iones de Ce y los de las impurezas:

$$\frac{n}{6(1-n)} \exp \left(- \frac{\Delta_i}{T} \right) = \frac{(2J_o' + 1)}{(2J' + 1)} \frac{n'}{(1-n')} \quad (4.32)$$

Esta relación indica explícitamente que en nuestro modelo la ocupación del nivel correspondiente a la configuración $4f^{n+1}$ (divalente) en las impurezas está determinada por la fase estable de la matriz a la temperatura en la cual esté el sistema, por la diferencia de energías entre los niveles f de Ce y los niveles correspondientes a la configuración mencionada en las impurezas cuando están disueltas en Ce y por la degeneración debida al momento angular total de

los estados fundamentales de las configuraciones $4f^n$ y $4f^{n+1}$ de dichos elementos . Obviamente , no creemos que la situación en el sistema real sea tan simple . Mediante la expresión precedente podemos eliminar n' de (4.25) con lo cual obtenemos la ecuación básica para analizar el comportamiento termodinámico de las aleaciones según este modelo respecto del metal puro ; ella es :

$$0 = E_{cef} - 2 B_{cef} n + T \ln \frac{q n}{(1-n)} - 2 B_{ief} \frac{n e^{-\frac{\Delta_i}{T}}}{\frac{q}{q'}(1-n) + n e^{-\frac{\Delta_i}{T}}} \quad (4.33)$$

donde

$$q = \frac{1}{6} \quad q' = \frac{2J_o' + 1}{2J' + 1}$$

son las relaciones de multiplicidades entre las configuraciones $4f^0$ y $4f^1$ para los átomos de Ce , y $4f^n$ y $4f^{n+1}$ para las impurezas .

La comparación directa entre esta ecuación y la (3.80) correspondiente para el sistema sin impurezas , nos muestra que la solución general del problema de la transición de fases en aleaciones diluídas de Ce , aún dentro del contexto de este modelo tan simple , se debe obtener solamente mediante la resolución autoconsistente de la ecuación (4.33) y el cálculo numérico de la energía libre correspondiente a las soluciones halladas a fin de determinar como valor de equilibrio a la temperatura que corresponda , a aquella que defina el mínimo absoluto de la energía . Sin embargo en ciertos límites que luego indicaremos particularmente , la ecuación indicada se reduce a una forma equivalente a (3.30) , con lo cual en los casos correspondientes podremos aplicar el mismo criterio que en el sistema puro ($\hat{G}'(1/2) = 0$) para calcular analíticamente la temperatura de transición de fases . Luego de estas consideraciones generales , estamos ahora en condiciones de aplicar el modelo propuesto para explicar el comportamiento termodinámico de las aleaciones diluídas de lantánidos y algunos actínidos en Ce metálico según los resultados de los experimentos realizados al respecto por Gschneidner et al.(1962) y Miner et al.(1966) .

IV.6 Aleaciones diluídas de lantánidos trivalentes en Ce .

En los preliminares de este capítulo hemos señalado que el estado trivalente de las impurezas está directamente vinculado con la configuración $4f^n$ como estado fundamental de las mismas cuando son disueltas en la matriz de Ce . En general el nivel correspondiente puede estar bastante por debajo del nivel de Fermi de la aleación según podemos suponer en base a los resultados de Herbst et al.(1973) para los metales puros . En nuestro modelo , la probabilidad que estas impurezas se exciten a la configuración $4f^{n+1}$ está medida por n' ; para que tal excitación pueda ocurrir dentro del intervalo de temperaturas de interés ($T < 600K$) el nivel correspondiente debe situarse muy próximo por encima del nivel de Fermi . Esta situación parece ser altamente improbable en todos los lantánidos excepto Eu e Yb . A nuestros propósitos podemos suponer entonces que $\Delta_i \rightarrow \infty$, con lo cual la ecuación (4.33) se reduce a :

$$E_{Cef} - 2 B_{Cef} n + T \ln \frac{n}{6(1-n)} = 0 \quad (4.34)$$

ecuación formalmente análoga a (3.80) , pero donde ahora los parámetros E y B son funciones de la concentración de impurezas en la solución . El mismo análisis que desarrollamos para el metal puro es aplicable también en este caso ; en consecuencia :

$$T_t^{3+} = \frac{E_{Cef} - B_{Cef}}{\ln 6} \quad (4.35)$$

de donde deducimos

$$T_t^{3+}(x) = T_t(x=0) - x \frac{B_{oo} + \tilde{B}_{oo}}{\ln 6} + x \frac{B_{op}}{\ln 6} p \quad (4.36)$$

expresión que define la relación básica para determinar la línea de equilibrio de fases para la solución sólida en el diagrama p-T . Dos conclusiones inmediatas se pueden obtener de la expresión precedente :

- a) al ser $B_{oo} + \tilde{B}_{oo} > 0$, a presión ambiente la temperatura de transición en la aleación disminuye respecto del metal puro en forma proporcional a la concentración del soluto .
- b) Como para el sistema puro $B_{op} < 0$, la pendiente de las líneas

de equilibrio de fases aumenta paulatinamente con el aumento en la concentración de impurezas . Sin embargo , según estimaremos posteriormente este aumento en la pendiente es bastante pequeño y carece de importancia desde el punto de vista experimental debido a la gran histéresis a presión ambiente ($\sim \pm 40$ K) y la incerteza en la determinación del punto crítico (Gschneidner et al., 1962) .

Utilizando los valores calculados para B_{∞} , $\tilde{B}_{\infty}$ y B_{op} en el capítulo precedente estimamos el valor de la variación de la temperatura de transición en función de la concentración de impurezas que resulta :

$$\frac{dT_t}{dx} \approx - 7,5 + 0,05 p \text{ (kbar)} \quad (\text{K/at.}\%) \quad (4.37)$$

con lo cual a presión ambiente y $x = 2 \%$ $\rightarrow \Delta T_t \approx - 15$ K
Miner et al. (1966) mediante mediciones de resistividad , determinaron las temperaturas de transición a $p = 0$ para toda la serie de lantánidos disueltos al 2 % at. en Ce . Estos autores determinaron para las impurezas trivalentes un valor promedio para la temperatura de transición $\gamma \rightarrow \alpha$ (en enfriamiento) de aproximadamente 88 K En el caso del Ce puro , el valor medido para la misma transición resultó ~ 108 K . De acuerdo con nuestro modelo , considerando que la temperatura de transición para el sistema puro se ha fijado en 116 K , calculamos para las aleaciones al 2 % $T_t^{3+} \approx 103$ K , valor que podemos aceptar como bastante satisfactorio . Pero un acuerdo más significativo entre la información experimental y los resultados teóricos es el que se obtiene al comparar la variación de la temperatura de transición en función de la concentración ; Miner et al. (1966) estimaron un valor aproximadamente constante para todos los solutos trivalentes del orden de los 10 K/at.% que debe ser cotejado con el valor expresado en (4.37) . Por otra parte , podemos aún realizar una corrección cualitativa al resultado que hemos obtenido ; la disminución paulatina aunque pequeña , del radio metálico de las impurezas a medida que aumentamos el número atómico de las mismas significa una estabilización adicional de la

fase α respecto de la γ ; tal es la tendencia que se observa en los resultados experimentales de Gschneidner et al.(1962) y Miner et al.(1966) . Los valores que hemos calculado en esta sección son ligeramente mejores que los resultados de Alascio et al.(1973); claramente ello se debe a que el haber considerado explícitamente los efectos de cambio de volumen como hemos hecho aquí determina en primera aproximación no solamente una dependencia lineal con la presión del parámetro E , sino también del parámetro B .

A fin de completar la definición del diagrama de fases para estas aleaciones , es necesario calcular el corrimiento del punto crítico teórico respecto del Ce puro . De acuerdo con el análisis precedente , la temperatura crítica de estos sistemas está aún determinada por la relación :

$$T_{cr} = \frac{B_{cef}}{2} \quad (4.38)$$

de tal manera que en base a la forma explícita de B_{cef} resulta la siguiente ecuación entre T_{cr} y p_{cr} para una cierta concentración x de impurezas :

$$T_{cr} = \frac{B_{oo} + B_{oo}'}{2} (1 - x) + \frac{B_{op}}{2} p_{cr} (1 - x) \quad (4.39)$$

Teniendo en cuenta que a la presión crítica la temperatura de transición de fases es la temperatura crítica del sistema , obtenemos otra ecuación para T_{cr} , p_{cr} y x de tal manera que entre ambas podemos eliminar una de las tres variables mencionadas y resolver para las otras dos . Esta nueva ecuación es :

$$T_{cr} = T_t(x, p=0) + \frac{E_{op} - B_{op}(1+x)}{\ln 6} p_{cr} \quad (4.40)$$

Si por ejemplo entre ambas eliminamos la temperatura crítica obtenemos la siguiente expresión para p_{cr} en función de la concentración de impurezas :

$$p_{cr}(x) = \frac{(B_{oo} + \tilde{B}_{oo}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\ln 6} \right) - \frac{E_{oo} + \tilde{E}_{oo}}{\ln 6} + x(B_{oo} + \tilde{B}_{oo}) \left(\frac{1}{\ln 6} - \frac{1}{2} \right)}{\frac{E_{op}}{6} - B_{op} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\ln 6} \right) - x B_{op} \left(\frac{1}{\ln 6} - \frac{1}{2} \right)} \quad (4.41)$$

Por otro lado eliminando x entre (4.39) y (4.40) se deduce una relación lineal entre la presión y temperatura críticas :

$$T_{cr} = \frac{1}{2 - 6} \left\{ (B_{oo} + \tilde{B}_{oo}) \left(\frac{1}{\ln 6} - \frac{1}{2} \right) + p_{cr}(0) \left(\frac{E_{op} - B_{op}}{\ln 6} - \frac{B_{op}}{2} \right) - \frac{E_{op} - 2B_{op}}{\ln 6} p_{cr}(x) \right\} \quad (4.42)$$

Al ser el coeficiente de $p_{cr}(x)$ negativo , y según (4.41) la presión crítica en las aleaciones aumenta con la concentración de los solutos trivalentes , el modelo predice una disminución de la temperatura crítica de estas soluciones respecto del metal puro ; la dependencia de esta temperatura con la concentración de impurezas no es lineal como se calculó en el modelo propuesto anteriormente (Alascio et al.,1973) aunque a bajas concentraciones , condición en la cual es válido el análisis que hemos realizado , no existen diferencias apreciables entre ambos casos . Sin embargo , es evidente que una expresión más real para la energía elástica que la que hemos usado conducirá a calcular mayores correcciones que las obtenidas en este trabajo . En la figura IV.3 se muestran los diagramas de fase genéricos para Ce puro y para una aleación con un soluto trivalente cualquiera (lantánido) . Las características generales que se observan en la figura , es decir aumento de las presiones de transición a temperatura constante o bien disminución de la temperatura de transición a presión constante cuando aumenta la concentración del soluto en la aleación están en muy buen acuerdo cualitativo y cuantitativo con la información experimental que he-

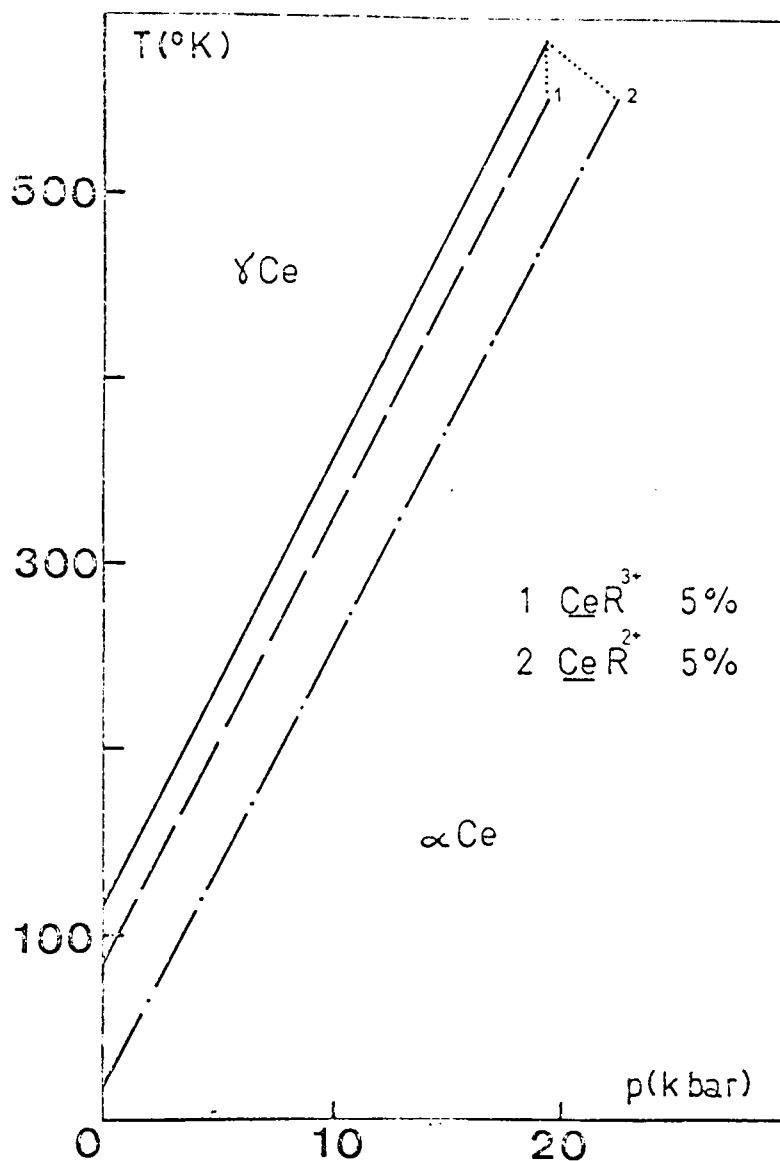


FIGURA IV.3 Diagrama de fases para aleaciones diluídas de lantánidos en base Ce . La línea punteada de trazo largo corresponde a aleaciones con elementos trivalentes ; la línea de punto y raya es la línea de equilibrio para una aleación con un elemento divalente (Eu o Yb) . La concentración del soluto (R) está indicada en porcentaje atómico .

mos mencionado al respecto (Gschneidner et al., 1962, Miner et al., 1966) .

Cabe finalmente realizar en esta sección la comparación entre los valores teóricos de las presiones de transición a temperatura ambiente y los que han sido medidos por el primer grupo de los autores mencionados precedentemente . Para ello es conveniente obtener una expresión que permita calcular la presión de transición en la aleación a temperatura ambiente en función de la concentración de impurezas . La misma se deriva de (4.36) teniendo en cuenta la dependencia explícita de $T_t(x=0)$ con la presión y despejando esta variable en función de la concentración ; luego de unos simples pasos algebraicos resulta :

$$p_t(x) = \frac{(296 - T_t(x=0, p=0)) \ln 6 + x \frac{B_{oo} + \tilde{B}_{oo}}{\ln 6}}{E_{op} - B_{op} (1 + x)} \quad (4.41)$$

Si bien esta relación no es lineal , a bajas concentraciones ($x \lesssim 0,2$) la misma se reduce con buena aproximación a :

$$p_t(x) \approx \frac{1}{E_{op} - B_{op}} \left\{ (296 - T_t(0,0)) \ln 6 + x \left[\frac{B_{oo} + \tilde{B}_{oo}}{\ln 6} + \frac{B_{op}}{E_{op} - B_{op}} \right] \right\}$$

de donde deducimos

$$\left. \frac{dp_t}{dx} \right|_{T=296K} \approx 0,29 \text{ kbar/at.} \quad (4.42)$$

que puede compararse satisfactoriamente con los resultados de Gschneidner et al. (1962) (cref. Fig.IV.1.b) .

IV.7 Aleaciones diluídas de lantánidos divalentes en Ce .

En la sección anterior hemos mencionado la posibilidad de un cambio de valencia en las impurezas de manera más o menos conjunta con la transición electrónica que ocurre en la matriz de Ce. Este fenómeno puede ocurrir con relativa facilidad según hemos se-

ñalado al estudiar las aleaciones anteriores , si la energía del otro nivel 4f no compensado en las impurezas está ubicada en las proximidades de la energía de Fermi en la aleación . Pero , un análisis cuidadoso de este problema al estar involucradas las dos variables n y n' , determina una solución exclusivamente numérica que exige considerable trabajo de computación ; obviamente la simplicidad del modelo y la naturaleza de las aproximaciones realizadas para derivar las relaciones básicas no justifican de ninguna forma tal tipo de solución . Por esta razón hemos preferido suponer que en ciertas impurezas se ser disueltas en la matriz de Ce son dos los electrones 4f cuya carga no resulta compensada por la carga nuclear . Tal hipótesis implica admitir que siendo $\Delta_i < 0$, $|\Delta_i| \gg E$ y $|\Delta_i| \gg T$; en tal condición la ecuación (4.32) da como solución $n' \approx 1$ para todo n salvo para el punto singular $n = 0$. Pero como la transformación ocurre a temperatura distinta de cero con lo cual $n \neq 0$, a nuestros propósitos admitimos $n' = 1$ para todas las temperaturas y presiones de interés . En consecuencia la ecuación (4.25) para n (o su equivalente (4.33)) se reduce simplemente a :

$$E_{Cef} - 2 B_{ief} - 2 B_{Cef} n + T \ln \frac{n}{6(1-n)} = 0 \quad (4.43)$$

que es formalmente análoga a la ecuación autoconsistente para las aleaciones con solutos trivalentes ; en efecto , basta con redefinir el término independiente ($E_{Cef} \rightarrow E_{Cef} - 2 B_{ief}$) .

El análisis que hemos realizado en la sección anterior es también estrictamente válido en este caso ; la temperatura de transición está determinada entonces por :

$$T_t^{2+} = \frac{E_{Cef} - 2 B_{ief} - B_{Cef}}{\ln 6} \quad (4.44)$$

y substituyendo los parámetros por sus expresiones correspondientes obtenemos :

$$T_t^{2+}(x,p) = T_t(0,p) - 3x \frac{B_{oo} + B_{oo}^{\sim}}{\ln 6} - 3x \frac{B_{op}}{\ln 6} p \quad (4.45)$$

La variación de la temperatura de transición en función de la concentración de impurezas a una presión determinada está dada por la suma de los coeficientes del segundo y tercer término de la expresión anterior , y a $p = 0$ resulta :

$$\left. \frac{dT_t}{dx} \right|_{p=0} = - 0,03 \frac{B_{00} + \tilde{B}_{00}}{\ln 6} = - 22 \text{ K/\%at.} \quad (4.46)$$

Considerando como en el caso anterior $T_t(0,0) = 116 \text{ K}$, la temperatura de transición promedio para las aleaciones con un 2 %at. de impurezas divalentes (Eu , Yb) es :

$$T_t^{2+}(0,02;0) = 72 \text{ K}$$

Las experiencias de Gschneidner et al.(1962) en este caso resultan poco claras en cuanto a una determinación cuantitativa de los valores correspondientes . Por tal razón , es mejor emplear a los efectos de la comparación los resultados de Miner et al.(1966) quienes estimaron una variación de la temperatura de transición en función de la concentración del orden de 20 K/%at. para Eu e Yb ; se ve claramente que el acuerdo obtenido es bastante satisfactorio también en este caso . Más aún , el error en exceso que se comete con estos sistemas puede explicarse teniendo en cuenta que hemos representado a las impurezas considerandolas más "blandas" de lo que son en realidad ; a pesar que en ambas fases de Ce crean fuertes campos de tensiones locales el modelo describe peor el desajuste de tamaño entre la impureza divalente y la fase α que entre tal impureza y la fase γ , con lo cual se considera una estabilización adicional de esta fase respecto de la primera en el sistema aleado .

Miner et al.(1966) propusieron la posibilidad que Eu como impureza en Ce adoptase una configuración divalente en la fase γ , mientras que si la matriz fuese la fase α dicho elemento se disuelve como impureza trivalente . Queremos discutir a continuación dentro del esquema del modelo que hemos propuesto un mecanis-

mo cualitativo para la ocurrencia de tal comportamiento . Supongamos que los estados localizados en los átomos de Eu están situados a una cierta energía por debajo del nivel de Fermi de la aleación cuando el sistema está a temperatura ambiente , de tal forma que al enfriar el sólido y transformar a la fase α queden ubicados a lo sumo una décima de eV por debajo de aquel nivel . Al crearse alrededor de la impureza un fuerte campo de tensiones por el desajuste de tamaño relativo , la energía asociada al mismo puede ser suficientemente grande como para producir la transferencia del electrón localizado en promedio en las impurezas ocasionando de tal forma una drástica reducción de la energía elástica debida a las tensiones internas mencionadas . Calentando nuevamente el sistema , las impurezas en estado trivalente determinarán una temperatura de transición propia de las aleaciones con solutos trivalentes como hemos discutido en la sección anterior , transformandose luego las impurezas al estado divalente por efecto de la temperatura creciente . Sin embargo , no podemos intuir de manera simple como debe ser la interacción electrón-red cristalina para producir tal asimetría en el mecanismo de transformación . Por otra parte , un factor importante que no hemos considerado en este momento es las degeneraciones del estado fundamental y de los excitados en las impurezas que por su posición en energía y separación relativa puedan estar involucrados en la transición de fases . Obviamente resultaría muy interesante repetir las experiencias realizadas variando el tiempo de medición en los ciclos de calentamiento y enfriamiento a efectos de detectar los procesos de relajación de la energía elástica , como asimismo intentar las mediciones de densidades de estados en estas aleaciones tanto en la fase γ como en la α a fin de determinar la posición relativa de los estados f en las impurezas respecto de los estados localizados correspondientes a la matriz de Ce .

Finalmente , aunque no debe ser considerado muy seriamente , analizaremos la variación del punto crítico en estas soluciones sólidas respecto del punto crítico del metal puro . Me-

dante el mismo procedimiento empleado con las aleaciones trivalentes , se obtiene una relación lineal entre la temperatura y presión críticas para una cierta concentración que es :

$$T_{cr}^{2+} = \frac{\ln 6}{6 - \ln 6} \left\{ (B_{oo} + \tilde{B}_{oo}) \left(\frac{3}{\ln 6} - \frac{1}{2} \right) + p_{cr}(0) \left(\frac{E_{op} - B_{op}}{\ln 6} - \frac{B_{op}}{2} \right) - \frac{E_{op} - 4B_{op}}{\ln 6} p_{cr}(x) \right\} \quad (4.47)$$

En la figura IV.3 se ha indicado esquemáticamente el corrimiento que se produce en una aleación con soluto divalente al 5 %at. ; vemos que para una misma disminución en la temperatura crítica que en las aleaciones trivalentes , en este caso se necesitan presiones algo mayores .

IV.8 Aleaciones diluídas de Th en Ce .

El caso de un soluto cuadrivalente en una matriz de Ce como solvente sólido , puede estudiarse en líneas generales del mismo modo que se ha empleado para analizar las aleaciones diluídas de lantánidos en Ce . De los posibles solutos cuadrivalentes (Zr , Hf , Th) solamente torio presenta una buena solubilidad en aquel elemento , con el cual forma soluciones sólidas en todo el intervalo de concentraciones posible (Pearson , 1958) . Este hecho es por una parte una buena evidencia para justificar la hipótesis empleada en el tercer capítulo para describir la energía elástica en Ce puro cuadrivalente . Por otro lado contribuye a la justificación de admitir ciertas similitudes en las propiedades físicas de los lantánidos y actínidos que estén directamente vinculadas con los estados de momento orbital $l = 3$ (4f,5f) .

En Th metálico , los estados 5f son esencialmente de carácter itinerante según los resultados de recientes mediciones de reflectividad óptica en este elemento (Veal et al., 1973) , y la banda correspondiente está situada alrededor de 1 a 5 eV sobre la

energía de Fermi del metal . Por otra parte , estos estados al solaparse bastante con los orbitales 7s y 6d de los primeros vecinos , en el caso de impurezas pueden hibridizarse bastante fácilmente con los estados de conducción de la matriz (6s,5d) contribuyendo a la estructura de bandas en la aleación , lo cual nos permite suponer que en este caso los estados f localizados de las impurezas están situados en energías considerablemente superiores a la energía de Fermi del sistema y entonces considerar el límite $\Delta' \rightarrow \infty$. Teniendo en cuenta además que en este caso $z = 4$ es la valencia del soluto , la ecuación autoconsistente para n se reduce a :

$$0 = E_{ef} - 2 B_{ef}(1-x) n + T \ln \frac{n}{6(1-n)} \quad (4.48)$$

de donde la temperatura de transición queda determinada de la expresión precedente con sólo fijar $n = 1/2$, y por lo tanto :

$$T_t^{4+}(x,p) = \frac{E_{ef} - B_{ef}}{\ln 6} + x \frac{B_{ef}}{\ln 6} \quad (4.49)$$

de donde

$$\frac{dT_t}{dx} = \frac{B_{ef}}{\ln 6} > 0 \quad (4.50)$$

es decir que las temperaturas de transición en estas aleaciones son superiores a la del metal puro ($p = \text{cte}$) aumentando en forma lineal con la concentración de impurezas . Con el valor numérico que se ha calculado para B obtenemos $dT/dx \approx 7,5 \text{ K/\%at.}$

Los experimentos realizados por Gschneidner et al.(1962) indican un fuerte efecto de histéresis en las mediciones (cref. Figuras IV.2.a-b) por lo cual la comparación cuantitativa directa entre los valores teóricos que hemos calculado en esta sección y los resultados experimentales carece un poco de sentido . Sin embargo , si consideramos como temperatura de transición para estas aleaciones el promedio $\frac{T_t(\gamma \rightarrow \alpha) + T_t(\alpha \rightarrow \gamma)}{2}$

es posible decir que la tendencia general para estos sistemas es

un ligero aumento de la misma en forma proporcional a la concentración de impurezas ; la pendiente que se puede estimar está alrededor de 1 a 2 K/at. que es bastante menor que el valor que hemos calculado . Esta discrepancia considerable que se observa en este caso , puede también ser explicada al menos cualitativamente como en los casos anteriores . Efectivamente , debemos recordar que para incluir la energía elástica para estas aleaciones consideramos una equivalencia completa entre Th y Ce α , es decir tanto desde el punto de vista electrónico como en lo referente al factor tamaño relativo . En realidad la situación es bastante distinta de lo que hemos supuesto ; si bien la diferencia de valencia entre Ce α y Th es prácticamente despreciable , lo cual favorece energéticamente desde el punto de vista electrónico la estabilización de esta fase respecto de la γ , el tamaño del átomo de Th es tá bastante más próximo al de la fase γ que al de la α , que desde el punto de vista elástico favorece al diluir impurezas de Th en la matriz de Ce la estabilización de la primer fase sobre la otra . Aparentemente , las mediciones de constantes de red cristalina en aleaciones $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$ para $0 \leq x \leq 1$ realizadas por Waber et al.(1964) parecen corroborar este análisis (cref. FiguraIV.4) Según estos autores , las desviaciones observadas entre los valores experimentales y los teóricos correspondientes a una ley de Vegard , pueden explicarse bastante satisfactoriamente mediante el modelo de esfera elástica de Friedel (1957) para las aleaciones en fase α , mientras que en las aleaciones en fase γ sin embargo , los resultados de cálculos realizados exclusivamente en base a teoría de elasticidad son insuficientes para una explicación adecuada de los datos , sugiriendo la necesidad de tener en cuenta en tal caso los efectos de valencia relativa entre soluto y solvente .

En concomitancia con lo anterior es conveniente prestar cierta atención a las mediciones de parámetros de red que Norman et al.(1967) realizaron en aleaciones $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$ y $\text{Ce}_{1-x}(\text{Th}_{.96}\text{Zr}_{.04})_x$ La comparación entre las temperaturas de transición de ambos sistemas para una misma concentración de impurezas , permite deter-

minar que la pendiente dT_t/dx es mayor en el último de los dos sistemas mencionados . Esta variación se puede explicar cualitativamente bien con el modelo que hemos propuesto ; en efecto , al ser Zr de menor tamaño que Th la disminución que se ocasiona en el radio metálico medio de la aleación cuando se sustituye una cierta cantidad de átomos de Th por Zr , tiende a disminuir la energía de tensiones internas en la fase α , y aumentandola en cambio en la fase γ con lo cual se contribuye a aumentar la inestabilidad de esta fase respecto de la anterior .

Debido a las discrepancias cuantitativas entre los resultados teóricos y los valores experimentales para estas aleaciones , creemos que no resulta conveniente calcular la relación de dependencia entre la temperatura y presión críticas como lo hicimos en los casos anteriores . Sin embargo , conviene mencionar que la estimación realizada previamente con el modelo sin considerar la energía elástica (Alascio et al.,1973) está en acuerdo cualitativo con los resultados experimentales (Gschneidner et al.,1962) que si bien no dan valores muy precisos , permiten determinar la tendencia general , es decir las temperaturas y presiones críticas son menores a medida que se aumenta la concentración de Th . Asimismo , es posible estimar que concentraciones de Th menores que $x \sim 38$ %at. permiten la existencia de transiciones de fase de primer orden con temperatura o presión en tales aleaciones . El valor que se ha indicado corresponde a la concentración máxima para que una aleación a presión ambiente tenga este tipo de transición de fases . Es interesante acotar que Gschneidner y colaboradores (1962) estimaron por extrapolación de mediciones realizadas con aleaciones con diferentes concentraciones a tal presión , un valor del orden del 46 %at. de Th a fin de que las transiciones de primer orden desapareciesen de las aleaciones . Esta estimación es coherente con las mediciones de constantes de red para todo el intervalo de solubilidad a tres temperaturas diferentes , realizadas por Waber et al.(1964) (cref. Figura IV.4) .

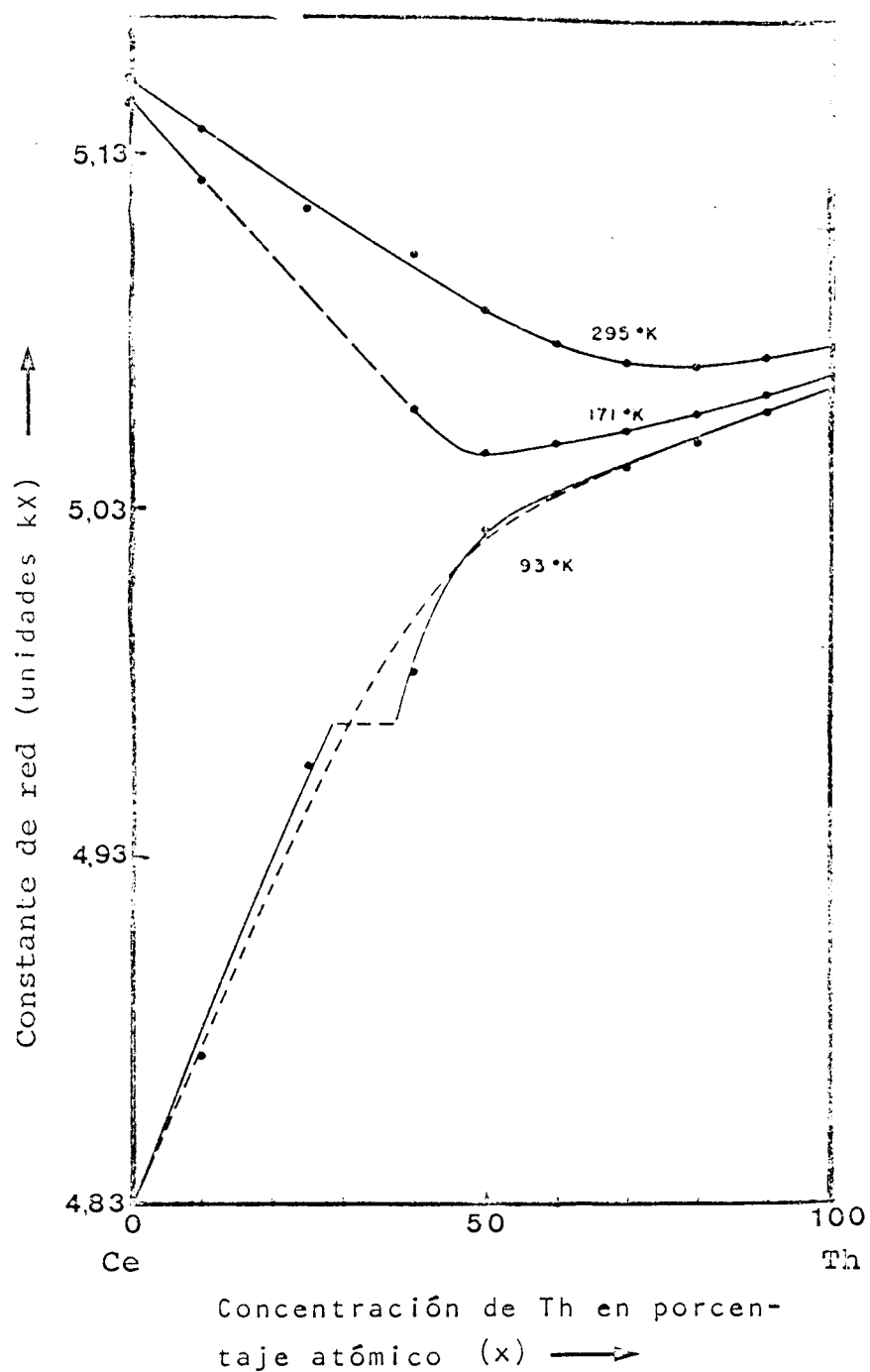


FIGURA IV.4 Constante de red cristalina para aleaciones $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$ en todo el intervalo de solubilidad en estado sólido ($0 < x < 1$) (Waber et al. ,1964) .

IV.9 Aleaciones diluidas de Pu en Ce .

Debido al éxito obtenido , al menos cualitativamente , en la explicación de las características generales del efecto de impurezas de lantánidos y Th sobre la transición α - γ en Ce , sentimos la tentación de utilizar el modelo para las aleaciones $\text{Ce}_{1-x}\text{Pu}_x$.

Plutonio como soluto en Ce , presenta un grado de solubilidad considerable ($x_{\text{max}} \sim 20 \text{ \%at.}$) . Gschneidner et al.(1962) midieron tanto la variación de la temperatura de transición a presión ambiente (cref. Fig.IV.2.a) , como la variación de la presión de transición a temperatura ambiente (cref. Fig.IV.2.b) . Estos experimentos permitieron determinar que el efecto ocasionado sobre la transición α - γ , es del mismo sentido que el producido por Th pero netamente más definido . Asimismo , fue posible deducir que el volumen de transformación para estas aleaciones se comporta de acuerdo con el calculado mediante la hipótesis de simple dilución (ley de Vegard) .

Para poder emplear el esquema que hemos desarrollado en este capítulo en el estudio de las aleaciones $\text{Ce}_{1-x}\text{Pu}_x$ es necesario tener en cuenta tres detalles importantes , a saber :

- a) la valencia de Pu cuando se disuelve en Ce es aproximadamente 5 (Gschneidner et al.,1962) .
- b) el radio metálico de Pu es bastante semejante al de la fase α modelo para Ce ; $r \sim 1,672 \text{ \AA}$.
- c) suponer que los niveles 5f de Pu , cuando disolvemos este elemento en la matriz de Ce , están situados bastante por encima de la energía de Fermi del sistema .

Si consideramos que en este caso son válidas asimismo las aproximaciones que hemos realizado en los casos anteriores , resulta evidente que la única diferencia formal que hay ahora con respecto al modelo para las aleaciones con Th está en la energía electrónica pues en el caso presente la valencia relativa del soluto es +1 . De esta forma , considerando que la diferencia en energía

electrónica de estas aleaciones para una determinada concentración de impurezas con respecto al metal puro es igual en magnitud pero de signo contrario a la de las aleaciones con lantánidos trivalentes a la misma concentración, no es difícil verificar que la ecuación autoconsistente para n es ahora :

$$E_{ef} + 2 \times B_{oo} - 2 B_{cef} n + T \ln \frac{n}{6(1-n)} = 0 \quad (4.51)$$

Utilizando el mismo procedimiento que en las secciones precedentes obtenemos :

$$\left. \frac{dT_t}{dx} \right|_{p=0} = \frac{\hat{B}_{oo} + 3B_{oo}}{\ln 6} \approx 3,6 \text{ K/\%at.} \quad (4.52)$$

que debe ser comparado con 6 K/%at. que es la variación promedio que uno puede estimar de los resultados de los experimentos de Gschneidner et al. (1962) en calentamiento y enfriamiento (cref. Fig. IV.2.a) ; el acuerdo es bastante satisfactorio .

La variación de la presión de transición a temperatura ambiente en función de la concentración de impurezas de Pu puede calcularse mediante la siguiente expresión :

$$\left. \frac{dp_t}{dx} \right|_{T=296 \text{ K}} = \frac{\hat{B}_{oo} + 3B_{oo}}{E_{op} - B_{op}} \approx -0,14 \text{ kbar/\%at.} \quad (4.53)$$

que tenemos que comparar con - 0,25 kbar/%at. , valor promedio estimado en base a los resultados de las mediciones de los autores ya mencionados (cref. Fig. IV.2.b)

En síntesis , se concluye que el modelo también permite explicar satisfactoriamente el comportamiento de estas aleaciones en cuanto a la transición de fases respecto del sistema puro .

IV.10 Posibilidad de la existencia de una transición magnética en aleaciones en base Ce .

En las secciones IV.6 y 7 hemos mostrado que los lantá-

nidos como impurezas en Ce producen una disminución de la temperatura de transición de fases α - γ ; particularmente si el soluto está en una configuración divalente el efecto ocasionado a una misma concentración resulta más pronunciado .

En base a las comparaciones satisfactorias con la información experimental existente al respecto , podemos concluir que el factor tamaño y valencia relativa de las impurezas respecto de la matriz son los principales causantes del efecto que se observa en la transición de fases ; estos factores son cooperativos en el caso de los lantánidos y competitivos para Th y Pu .

En el caso de los solutos divalentes , es interesante notar que al existir aparentemente una relación lineal entre la temperatura de transición en la aleación y la concentración de impurezas , la extrapolación directa permite estimar que para $x \sim 6$ at. la temperatura de transición resulta aproximadamente nula . En tal situación , es razonable pensar que las interacciones magnéticas entre los momentos localizados pueden resultar importantes , es decir por ejemplo que la energía de intercambio entre los momentos localizados en los iones Ce^{3+} sea comparable con la energía electrónica que contribuye a producir la transición α - γ . Por otro lado , como la interacción magnética tiende a orientar los momentos magnéticos según cierta dirección se puede producir a esas temperaturas una disminución de la entropía de la fase γ , con lo cual el equilibrio de fases puede resultar considerablemente modificado y consecuentemente la línea p-T que determina la transición de una fase a otra .

Es el interés de esta sección por lo tanto , discutir de la manera más sencilla posible y dentro del esquema en que hemos desarrollado la teoría, el efecto de las interacciones magnéticas entre momentos localizados sobre el diagrama de equilibrio de fases a bajas temperaturas . Es interesante notar al respecto que Rice y McWhan (1970) señalaron la posible equivalencia entre la transición α - γ en Ce metálico y la transición metal-aislante que ocurre a altas temperaturas en el sesquióxido de vanadio dopado con cromo $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, teniendo en cuenta que la única di-

ferencia esencial es que en este último sistema se produce al ocurrir la transición de fases una localización de todos los electrones de conducción (metal $\rightarrow$ aislante) mientras que en el caso del Ce , solamente un electrón de los casi cuatro que hay en promedio en la banda de conducción por átomo se transfiere a un estado 4f localizado cuando el sistema se transforma de la fase α a la γ . Es interesante notar que desde el punto de vista teórico dicha equivalencia está implícita en el esquema empleado por Ramírez y Falicov (1971) si se acepta como válido el modelo propuesto por Alascio et al.(1972) para la transición metal-aislante en el V_2O_3 puro y dopado con Cr mediante una extensión del modelo de Falicov y Kimball (1969) .

A bajas temperaturas , el $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ experimenta una segunda transición de la fase metálica a una fase antiferromagnética aislante . Recientemente , a efectos de explicar este comportamiento notable , Alascio et al.(1972) y Falicov et al.(1972) propusieron independientemente sendos modelos con características semejantes mediante los cuales el ordenamiento magnético por debajo de la temperatura de Néel resulta naturalmente como una consecuencia del comportamiento termodinámico del sistema si la fase metálica tiene una entropía suficientemente grande .

Sin embargo , en Ce puro no es posible observar tal comportamiento a bajas temperaturas pues la fase paramagnética (γ) en la cual las interacciones entre momentos localizados pueden conducir a orden magnético , es estable a presión ambiente solamente por encima de los 100 K según hemos ya indicado en capítulos anteriores . Tal temperatura es la cota mínima para la transición de fases y debe ser bastante mayor que la temperatura a la cual el ordenamiento pudiera ocurrir § .

Para poder considerar el efecto de las interacciones magnéticas en las aleaciones , solamente necesitamos extender el modelo propuesto en el presente capítulo incluyendo una energía li-

§ Es razonable pensar que la temperatura de ordenamiento magnético para la fase γ debe ser del mismo orden que la temperatura de Néel de la fase β que es isovalente , o sea $\sim 10-20$ K .

bre magnética variacional en la aproximación de campo medio molecular (aproximación de Weiss) a fin de ser coherentes con las aproximaciones que hemos empleado para calcular todas las otras interacciones .

Consideremos entonces como paso inicial previo al análisis de este aspecto del problema al sistema puro en la fase γ , de tal forma que es lícito admitir que el cristal está constituido por un conjunto de iones Ce^{3+} , teniendo cada uno de ellos un momento magnético $\mu = \mu_B gJ$, con $J = 5/2$. Admitiendo que la interacción entre estos momentos localizados es tal que puede producir un orden antiferromagnético (Gonçalves da Silva y Falicov , 1972) la energía interna por ión de índole magnética en la aproximación de Weiss (Smart , 1966, Mattis , 1965) se expresa mediante :

$$E_{\text{mag}} = - \frac{1}{2} \frac{3J}{J+1} T_N^0 \Sigma^2 \quad (4.54)$$

donde T_N^0 es la temperatura de Néel del sistema y Σ la magnetización relativa de cada subred ($\Sigma = \frac{M}{N\mu_B gJ}$) .

Al realizar la aproximación de campo efectivo , el hamiltoniano para un sistema de espines interactuantes se reduce al de un sistema de espines independientes entre sí y en interacción con un campo magnético externo en el cual está incluida en valor medio la magnetización inducida en el sistema a causa de la interacción entre espines . De esta forma la entropía del conjunto de espines es el resultado de la adición de las entropías magnéticas por átomo . A los efectos de considerar cuantitativamente esta contribución a la energía libre , consideremos que la ecuación autoconsistente que determina la magnetización para un J cualquiera en el caso bajo análisis (Smart , 1966) es :

$$\Sigma = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \frac{\Sigma}{\theta} \right) \quad (4.55)$$

donde $\theta = T/T_N$ es la temperatura reducida y $B_J(x)$ es la función de Brillouin de índice J determinada explícitamente por :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (4.56)$$

Conociendo la energía interna magnética por átomo del cristal podemos calcular fácilmente el calor específico adicional debido a la magnetización del sistema que con campo externo nulo resulta :

$$c_v = \frac{\partial E_{\text{mag}}}{\partial T} = - \frac{3J}{J+1} T_N \Sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial T} \quad (4.57)$$

Al existir una correspondencia biunívoca entre la magnetización Σ y la temperatura T , el cambio de entropía que se ocasiona por magnetización está expresado por :

$$\begin{aligned} S(T) - S(T_N) &= \int_{T_N}^T \frac{c_v}{T} dT = S(\Sigma) - S(0) = \\ &= - \int_0^{\Sigma} \frac{3J}{J+1} \frac{T_N}{T} \Sigma' d\Sigma' \end{aligned} \quad (4.58)$$

donde en la integración sobre Σ' podemos eliminar la dependencia con la temperatura invirtiendo la (4.55) y sustituyendo en el integrando del último miembro con lo cual resulta [§] :

$$S(\Sigma) - S(0) = - \int_0^{\Sigma} B_J^{-1}(\Sigma') d\Sigma' \quad (4.59)$$

Siendo $S(0) = \ln(2J+1)$, pues hay $2J+1$ estados disponibles para cada espín cuando el sistema está desordenado, la expresión anterior queda simplemente :

$$S(\Sigma) = \ln(2J+1) - \int_0^{\Sigma} B_J^{-1}(\Sigma') d\Sigma' \quad (4.60)$$

§ Es fácil verificar que esta expresión determina correctamente la entropía magnética de un sistema de espines en interacción.

En la expresión precedente , el primer término es el que ya hemos considerado en la energía libre electrónica cuando la ocupación de los estados localizados (n) es igual a 1 . Si consideramos que en general el sistema tiene una "probabilidad" n de estar en tal configuración cuando los estados 4f no están completamente ocupados , la energía interna según (4.34) debe ser multiplicada por n , pues evidentemente la magnetización de cada subred contribuye con un factor n . De la misma manera , la entropía magnética por ión de la red , resulta expresada por :

$$n \left[S(\Sigma) - S(0) \right] = - n \int_0^{\Sigma} B_J^{-1}(\Sigma') d\Sigma' \quad (4.61)$$

Podemos suponer que al introducir impurezas en el cristal las interacciones magnéticas entre los iones de Ce no se modifican apreciablemente , lo cual es plausible al menos si $x \ll 1$. De tal forma , despreciando las interacciones magnéticas entre momentos localizados en las impurezas y entre tales momentos y los de los iones de la matriz , podemos aproximar la energía interna magnética en la aleación mediante :

$$\hat{E}_{\text{mag}} = \frac{(1-x)^2}{2} \frac{3 J}{J + 1} T_N^0 (n \Sigma)^2 \quad (4.62)$$

En la expresión anterior el factor $(1-x)$ aparece porque la magnetización reducida de la subred con la cual está interactuando efectivamente un espín de la otra subred se reduce en un factor $(1-x)$ aproximadamente , cuando ponemos impurezas en el sistema , mientras que la probabilidad de encontrar un espín localizado debido a un ión Ce^{3+} en cualquiera de ambas subredes es $(1-x)$. Obviamente la entropía magnética en la aleación estará expresada simplemente por la expresión que resulta de multiplicar el miembro derecho de (4.61) por $(1-x)$. Teniendo en cuenta ambas expresiones , la energía libre magnética variacional en la aleación resulta :

$$\hat{F}_{\text{mag}}(n, \Sigma) = - \frac{(1-x)^2}{2} \frac{3 J}{J + 1} T_N^0 (n \Sigma)^2 + T(1-x)n \int_0^{\Sigma} B_J^{-1}(\Sigma') d\Sigma' \quad (4.63)$$

que debe sumarse a (4.22) . Si desarrollamos la parte elástica a segundo orden en n de la misma manera como hemos procedido para la obtención del diagrama de fases sin tener en cuenta las interacciones magnéticas obtenemos la energía libre de Gibbs para la aleación expresada en función de la presión , de la ocupación de los estados localizados y de la magnetización reducida debida a las interacciones magnéticas entre espines , luego de haber eliminado el volumen mediante la ecuación de estado . En este caso , la configuración estable del sistema estará determinada por los valores de equilibrio de n y Σ que minimizan la energía libre a cada presión y temperatura . Ello implica resolver las ecuaciones variacionales

$$\frac{\partial \hat{G}(n, \Sigma)}{\partial n} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \hat{G}(n, \Sigma)}{\partial \Sigma} = 0 \quad (4.64)$$

Usando (4.22) y (4.63) obtenemos :

$$\Sigma = B_J \left(\frac{3 J}{J + 1} n \frac{\Sigma}{\theta} \right) \quad (4.65)$$

y

$$E_{cef} - 2 B_{ief} - 2 B' n + T \ln \frac{q}{6(1-n)} = 0 \quad (4.66)$$

donde

$$B' = \left(B_{ce} + \frac{3 J}{J + 1} T_N^o \Sigma \right) (1-x) \quad (4.67)$$

$$q = \frac{1}{2J + 1} \exp \left(- \int_0^{\Sigma} B_J^{-1}(\Sigma') d\Sigma' \right) \quad (4.68)$$

Claramente se observa que q representa la degeneración efectiva de los niveles localizados a medida que el sistema se va ordenando magnéticamente con la consiguiente disminución de la entropía . La presencia de la variable n en el argumento de la función de Brillouin en el segundo miembro de (4.65) representa la reducción efectiva que ocurre en el campo magnético molecular , por efecto de la desocupación paulatina de los estados $4f$ en los iones

de C_e . Asimismo , por simple inspección del coeficiente B' , el cual aumenta su valor efectivo a causa de las interacciones magnéticas y teniendo en cuenta la considerable disminución en entropía que se puede lograr al ordenar los momentos localizados en la fase γ , podemos anticipar una estabilización importante de dicha fase con la posibilidad de llegar a ser energéticamente más favorable que la α a bajas temperaturas . Un análisis semejante de tal problema fue realizado por Alascio et al. (1972,1973) , aunque sin embargo estos investigadores no consideraron la parte elástica de la energía , según ya señalamos anteriormente .

Para poder determinar los límites de estabilidad de ambas fases al incluir en el análisis del diagrama de fases la energía de interacción magnética , es conveniente comenzar con el tratamiento analítico a $T = 0$. En tal condición la energía libre se reduce a la energía interna que es :

$$\hat{E} = (E_{cef} - 2 B_{ief})n - B_{cef}n^2 - \frac{3 J}{2(J+1)} T_N (n\Sigma)^2 \quad (4.69)*$$

El estado fundamental del sistema está determinado por el mínimo de la energía interna respecto de n y Σ . Mediante simple observación de la expresión precedente , se deduce que el mismo está determinado por las siguientes condiciones :

$$\Sigma = 1$$

$$n = \begin{cases} 0 & \text{si } E' - B' > 0 \\ 1 & \text{si } E' - B' < 0 \end{cases}$$

donde $E' = E_{cef} - 2 B_{ief}$

A temperatura nula entonces se puede producir una transición cuando $E' = B'$, condición que al emplear las expresiones explícitas para estos parámetros nos permite deducir la siguiente relación entre la presión de transición a $T = 0$ y los parámetros definidos anteriormente :

$$* T_N = T_N^0(1-x)$$

$$p_m^0(x) = \frac{(B_{oo} + B_{od})(1+3x) + \frac{3J}{2(J+1)} T_N - (E_{oo} + E_{od})}{E_{op} - B_{op}(1+3x)} \quad (4.70)$$

Por otra parte , la ecuación (4.45) permite estimar que si no consideramos las interacciones magnéticas , una aleación con una concentración de impurezas divalentes $x \approx 5,3 \text{ \%at.}$ tendrá una temperatura de transición aproximadamente nula a presión ambiente , y por lo tanto la línea de transición de fases está determinada por :

$$T_t^{2+}(5,3;0) \approx \frac{E_{op} - 1,16 B_{op}}{\ln 6} p_t \quad (4.71)$$

Considerando a continuación una temperatura de Néel hipotética para la fase γ del orden de 10 K , de (4.70) y la expresión precedente obtenemos que la presión de transición de la fase magnéticamente ordenada (γ) a la fase α a $T = 0$ es $p_m^0 \approx 0,34 \text{ kbar}$, mientras que a la temperatura de Néel del sistema $T_N \approx 9,4 \text{ K}$ resulta $p_N \approx 0,37 \text{ kbar}$.

Para determinar la línea de equilibrio entre la fase γMO y la α por debajo de la temperatura de Néel , es necesario resolver numéricamente el sistema de ecuaciones (4.65)-.66) autoconsistentemente . Los resultados obtenidos han sido graficados en la Figura IV.5 . Dicho diagrama nos muestra la posibilidad de existencia de una transición de la fase γMO a la α mediante aplicación de presión sobre el sólido , aunque sin embargo es necesario comentar posteriormente los resultados de este análisis y los diversos aspectos del problema que permitieron la obtención de los mismos . Por ejemplo , el hecho que con temperatura creciente cuando $p_m^0 < p < p_N$ se pueda transformar el sistema de la fase α a la fase γMO es una consecuencia directa de haber despreciado la entropía que pueda tener la primera de las dos fases nombradas . Tal resultado quedaría sustancialmente modificado si considerasemos en el modelo la entropía magnética de las impurezas que necesariamente debe ser mayor en la fase α que en la γ , conclusión obvia al te-

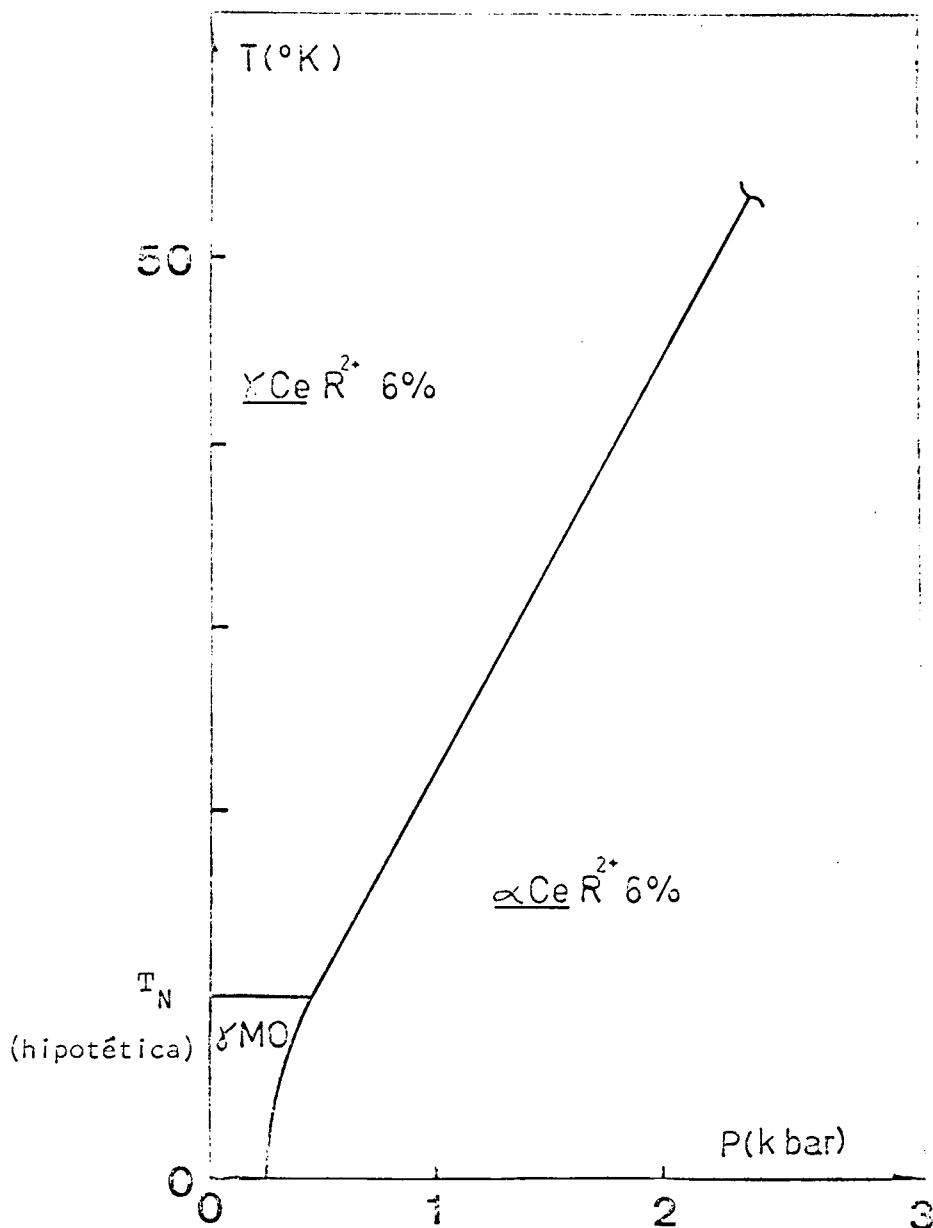


FIGURA IV.5 Sector de bajas temperaturas del diagrama de fases de una aleación diluída de un lantánido divalente (p.ej.Yb) en Ce metálico . γMO indica la fase magnéticamente ordenada ; las concentraciones del soluto están indicadas en porcentaje atómico .

ner en cuenta que las mismas tendrán mayor desorden magnético en la primera de las fases nombradas .

Otro efecto que puede alterar el equilibrio relativo de las fases a bajas temperaturas es la hibridización entre las funciones de onda $4f$ y las funciones de Wannier de la banda de conducción (Coqblin y Blandin ,1968, Ramírez y Falicov ,1971, Alascio et al.,1973) ; al no tener valencia entera , la fase α tiene entropía no nula a bajas temperaturas y puede ocurrir que la misma aumente más rápidamente que la de la fase γ MO al aumentar T . Ambos efectos que hemos mencionado contribuyen a producir una pendiente negativa en la línea de separación de fases a $T = 0$.

Puede ser también coadyuvante con lo anterior , el efecto del campo cristalino sobre los seis estados $4f$ que conforman el sextuplete con momento angular total $J = 5/2$. Si el desdoblamiento en un doblete y un cuádruplete que ocurre en este multiplete en un campo con simetría cúbica (ver p.ej. referencias en Cornut y Coqblin ,1972) es a lo sumo del orden de algunas decenas de grados Kelvin , el sistema ordenado magnéticamente , a bajas temperaturas tendrá un menor aumento de entropía al aumentar la temperatura comparado con el caso en que no se ha considerado el campo cristalino , tanto sea el doblete o el cuádruplete el estado fundamental del sistema .

El efecto del campo cristalino por otra parte , a temperaturas comparables con el valor del desdoblamiento producido en los seis niveles degenerados , tiene que manifestarse por un aumento progresivo de la pendiente de la línea p - T de equilibrio de fases , pudiendo resultar una modificación considerable del diagrama que hemos analizado en los párrafos precedentes en el entorno de la temperatura de Néel del sistema . Sin embargo , al no existir ningún tipo de información experimental relacionada con este efecto , creemos poco conveniente efectuar una evaluación cuantitativa del mismo en el esquema del modelo propuesto , evaluación que por otra parte sería muy criticable debido a la índole de las aproximaciones que hemos realizado a lo largo de este trabajo . Adicionalmente hay una razón física que consideramos bastante poderosa

como para justificar el hecho de no considerar este aspecto del problema : al ser los efectos de histéresis , tanto en el metal puro como en las aleaciones diluídas , del mismo orden de magnitud o aún mayores que el posible desdoblamiento de niveles localizados a causa del campo cristalino , es de esperar que todos los efectos ocasionados por dicho campo queden completamente enmascarados .

Otra interacción que puede ser importante a bajas temperaturas y que no ha sido considerada en el modelo , es el acoplamiento magnetoelástico en la fase paramagnética (γ) . Tal interacción podría conducir a obtener cambios estructurales de primer orden al ocurrir la transición a la fase magnéticamente ordenada según comentaran Falicov et al. (1972) , y por lo tanto podrían surgir modificaciones importantes en la conformación del diagrama de fases .

Una densidad de estados para la banda de conducción más realista , aparte de la considerable complejidad que introduciría en el tratamiento analítico , podría también ocasionar modificaciones en la zona de bajas temperaturas del diagrama de fases para las aleaciones . Efectivamente , los recientes cálculos de estructura de bandas (Mukhopadhyay ,1972) (cref. Figs. III.1-2) y las mediciones recientes de la densidad de estados mediante fotoemisión de rayos X (Baer y Busch ,1974) indican un considerable carácter d de los electrones de conducción próximos al nivel de Fermi en la fase γ , lo cual puede contribuir a inducir una pendiente positiva al comienzo a $T = 0$ en la línea p-T que limita a bajas temperaturas el equilibrio relativo de las fases γ MO y α .

Finalmente , como último comentario de este capítulo conviene destacar que la coexistencia de la fase β con la γ no debe ocasionar impedimentos significativos para la determinación experimental del tipo de transición que hemos discutido en esta sección . Tal conclusión resulta al considerar que los solutos divalentes , según indicaran Gschneidner et al.(1962) , parecen ser estabilizadores de la fase γ respecto de la β , como también por la factibilidad experimental de obtener Ce α prácticamente puro

según el método propuesto por Panousis y Gschneidner (1970) con el cual obtuvieron las muestras para determinar el calor específico electrónico de esta fase a bajas temperaturas . Los resultados y conclusiones que se obtengan de la medición del diagrama de fases en tal orden de temperaturas en estas aleaciones de Ce servirán , no solamente para contribuir a tener una comprensión más clara y profunda del comportamiento del Ce en estado sólido , sino también para ratificar o invalidar las ideas que sustentan este modelo y los propuestos para explicar el diagrama de fases del sesquióxido de Vanadio dopado con Cromo (Alascio et al.,1971,1972, Falicov et al.,1972) .

Capítulo 5

V. Estimación del efecto de hibridización entre estados localizados y de conducción mediante perturbaciones .

V.1 Introducción .

Hemos visto hasta el momento que el modelo que se ha propuesto en este trabajo permite describir las características principales del diagrama p-T de la transición α - γ , tanto en Ce metálico puro como en aleaciones diluídas de lantánidos o actínidos en una matriz de este metal .

Sin embargo el modelo no está suficientemente desarrollado como para pretender relacionar las fases modelo con las fases involucradas en la transición . En efecto , si bien la fase que el mismo predice como estable a altas temperaturas puede compararse cualitativamente bien y en forma cuantitativa razonable con la fase γ del Ce , no es posible correlacionar la fase modelo estable a bajas temperaturas con la fase α de dicho metal , pues ya hemos indicado en el capítulo III que las propiedades físicas que se calculan discrepan numéricamente en forma considerable con los valores experimentales determinados para tales propiedades cuando el sistema está en la fase α . Recordemos que , particularmente , el modelo predice la formación de iones de Ce cuadrivalentes a bajas temperaturas , mientras que la información experimental (Gschneidner y Smoluchowski ,1963) indica que la valencia por átomo es algo menor que dicho valor . Podríamos afirmar sin temor a equivocarnos que el haber despreciado la hibridización entre los estados localizados y los estados de la banda es la causa principal que origina las discrepancias observadas entre los valores calculados y los medidos según hemos comparado en el capítulo III .

Ramírez y Falicov (1971), en su trabajo original indican que la manera plausible para explicar la valencia no entera de la fase α , es incluir en el hamiltoniano modelo para el metal , un

término de hibridización de una partícula entre los estados de la banda y los estados 4f , en forma semejante a la realizada por Coqblin y Blandin (1968) .

Recientemente , Gonçalves da Silva y Falicov (1972) propusieron una teoría para las propiedades magnéticas de los lantánidos metálicos y compuestos en general de estos elementos y calcularon a $T = 0$ en cuarto orden de perturbaciones en el término de hibridización, el acoplamiento magnético efectivo entre momentos localizados en el cristal debida a tal interacción . De esa forma , es posible ver que si bien el carácter de fuerte correlación que tienen los estados 4f tipo atómico es primordial para determinar la existencia de momentos localizados en cada ión correspondientes a configuraciones bien definidas del momento angular total J , según se observa experimentalmente , es el potencial de hibridización el que suministra el mecanismo necesario para un acoplamiento magnético de tales momentos a fin de obtener estructuras magnéticamente ordenadas .

Es evidente entonces a nuestros propósitos , la conveniencia de considerar en el hamiltoniano modelo que hemos propuesto en el capítulo 3 , un término de hibridización que mezcle débilmente los estados de conducción con los localizados , término que hemos de tratarlo como una perturbación sobre el sistema que hemos analizado en los dos capítulos precedentes .

La manera más adecuada para considerar los efectos ocasionados por este potencial de mezclamiento , consistiría en introducir la hibridización en el hamiltoniano modelo en la forma usada por Gonçalves da Silva y Falicov (1972) . Con esto , queremos indicar que el término correspondiente resulte invariante traslacional si pretendemos aplicarlo en el caso del metal puro . Sin embargo , como la fase paramagnética en nuestro sistema es estable a temperaturas bastante mayores que la posible temperatura de ordenamiento ($T_t \gg T_N$) , podemos admitir que el momento magnético de cada ión en la red , en el caso que dicho momento no sea nulo , está expuesto en promedio a un campo magnético nulo debido a que el valor medio termodinámico de los momentos magnéticos localiza-

dos en sus vecinos es nulo al menos en orden cero (Schrieffer , 1969) . Como corolario de esta hipótesis , podemos remplazar el estudio de un sistema de N átomos dispuestos en una cierta red cristalina y con estados $4f$ tipo atómico asociados a cada uno de ellos , por el de un único átomo del mismo elemento colocado como una impureza aislada en una matriz no magnética . El sentido del término impureza consiste en indicar que el átomo en cuestión aporta al sistema estados localizados de carácter esencialmente diferentes a los estados de conducción de la matriz . Obviamente para aplicar los resultados de este análisis al sistema real , debemos considerar al mismo como un agregado de N impurezas en el sentido que hemos indicado .

Con respecto a los elementos de matriz debidos al potencial de mezclamiento , que específicamente habremos de caracterizarlos fenomenológicamente mediante un parámetro como se hace usualmente (Anderson , 1961, Coqblin y Blandin , 1968, Gonçalves da Silva y Falicov , 1972) se pueden considerar según diferentes esquemas . Gonçalves da Silva y Falicov (1972) suponen que son distintos de cero entre las ondas parciales correspondientes a los electrones de conducción y los estados $4f$ que tienen misma componente de espín . Al haber considerado un fuerte acoplamiento espín-órbita , en nuestro caso admitimos que los estados $4f$ descritos en una cierta configuración de momento angular total J bien definido se hibridizan solamente con las ondas parciales de $\ell=3$ que tienen igual momento angular total y misma componente en la dirección z . Este tipo de acoplamiento fue empleado originalmente por Coqblin y Schrieffer (1969) para analizar el efecto Kondo debido a impurezas de Ce e Yb en matrices no magnéticas , y recientemente por Fert (1973) para explicar el efecto Hall extraordinario que se observa en aleaciones diluídas de Ce en La . Los resultados de las mediciones realizadas por Fert y Jaoul (1973) en tales aleaciones pueden ser explicados cualitativamente bien mediante este mecanismo de hibridización que hemos considerado . Esto favorece nuestro punto de vista si consideramos como buena la aproximación de describir el metal puro como un conjunto de N cen-

tros con estados localizados en el sentido de Anderson (1961) y que no interactúan directamente entre ellos cuando están ubicados en centros diferentes .

Por otra parte , esta aproximación que hemos indicado en el párrafo anterior es perfectamente compatible en el límite de hibridización nula , con el tratamiento que hemos desarrollado en el capítulo tercero . En efecto , en el caso en que el solapamiento de las funciones de onda de estados localizados en átomos primeros vecinos sea suficientemente despreciable , es decir en el límite de ancho cero de la supuesta banda f , los resultados que se obtienen en el tratamiento exacto de la correlación intra-atómica f - f son exactamente los mismos que se calculan con un conjunto de iones independientes "sumergidos" en el mar de Fermi de los electrones de conducción de la matriz , teniendo cada ión un conjunto de estados localizados (Hubbard ,1963, y cref. Cap.III). como hemos considerado en este modelo .

Previamente a expresar el hamiltoniano modelo para un centro aislado , es conveniente recordar que la interacción coulombiana intraatómica estados de Wannier-estados $4f$ conjuntamente con las interacciones interatómicas expresadas en la energía elástica del sólido, tienen un carácter preponderante en la determinación de una transición de primer orden . Cuando hubimos formulado el modelo sin considerar en primera aproximación el efecto de hibridización , mostramos que es posible obtener una buena descripción de la transición α - γ en Ce considerando las interacciones mencionadas simplemente en la aproximación de campo medio molecular . Asimismo a efectos de simplificar el tratamiento analítico del problema vimos que los efectos de cambio de volumen asociados a la transferencia electrónica que ocurre en la transición , son considerados en una buena primera aproximación mediante la renormalización efectiva de los parámetros que caracterizan la energía libre electrónica ; de esta forma todo el análisis de la transición de fases se realiza mediante el estudio de las soluciones de la ecuación autoconsistente renormalizada para la ocupación n de los estados localizados .

Una consecuencia directa de las aproximaciones que hemos mencionado en el párrafo precedente , es que podemos estimar el efecto de hibridización considerado como perturbación de los estados localizados fuertemente correlacionados , usando un hamiltoniano modelo que incluya la interacción coulombiana entre esos estados y los de Wannier asociados a la banda aproximada desde el principio como debida a un campo medio en el sentido de Hartree , y que resulte equivalente al que hemos empleado para el metal puro en el sentido indicado en los párrafos anteriores .

V.2 Hamiltoniano modelo para una impureza .

El problema de un átomo de Ce colocado como impureza en una matriz metálica no magnética , puede ser analizado en base a un hamiltoniano de Anderson (1961) formalmente análogo al empleado por Coqblin y Schrieffer (1969) para una teoría del efecto Kondo en aleaciones diluídas de Ce . El hamiltoniano modelo puede entonces expresarse por :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1 \quad (5.1)$$

$\tilde{H}_0$ representa la energía cinética de un conjunto de electrones de conducción renormalizada por efecto de la repulsión ejercida sobre ellos por el campo coulombiano medio de los electrones localizados en los niveles 4f , más la energía total debida a las partículas que ocupen tales estados . Este último término es la suma de las energías cinéticas de los electrones que ocupen esos niveles más la energía de correlación debida a la ocupación simultánea de más de un estado localizado en un mismo sitio del cristal y la energía de interacción coulombiana con los electrones de conducción según hemos discutido en el capítulo 3 . En segunda cuantificación $\tilde{H}_0$ está expresado por :

$$\tilde{H}_0 = \sum_{k\sigma} \tilde{\epsilon}_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_M \tilde{\Delta}_M n_M + \frac{U}{2} \sum_{M \neq M'} n_M n_{M'} \quad (5.2)$$

donde

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}_{k\sigma} &= \epsilon_k + \mu_s \sigma H_z + G \sum_M \langle n_M \rangle = \tilde{\epsilon}_k + \mu_s \sigma H_z \\ \tilde{\Delta}_M &= \Delta - \mu_f M H_z + G \sum_{k\sigma} \langle n_{k\sigma} \rangle = \tilde{\Delta} - \mu_f M H_z\end{aligned}$$

siendo ϵ_k la energía cinética de los electrones de conducción para ambas direcciones de espín ; todos los otros factores están ya definidos en el tercer capítulo . De la misma manera que hemos hecho en el caso del metal puro , se ha despreciado la contribución del multiplete $J = 7/2$, como también el desdoblamiento que se produce por interacción de intercambio cuando dos o más electrones están localizados en el mismo átomo .

En (5.1) el término H_1 corresponde al potencial de hibridización de una partícula de tal manera que los estados f pierden su carácter de estados ligados y pasan a tener una vida media finita . Debido a las aproximaciones que hemos realizado y por la simplicidad intrínseca del modelo propuesto para explicar la transición de fases , consideramos que esta interacción de mezclamiento puede ser descripta adecuadamente mediante el término semifenomenológico de hibridización empleado inicialmente por Anderson (1961) y luego por muchos otros , para describir estados d virtualmente ligados en metales de transición . Obviamente , no pretendemos en este trabajo discurrir sobre el mezclamiento de funciones de onda de distinto carácter en los lantanídeos , pero podemos admitir que solamente se hibridizarán los estados $4f$ con una determinada componente M del momento angular total J con las ondas parciales en representación espín-órbita para los electrones de conducción que tengan el mismo momento angular total y misma componente en la dirección de cuantificación . Tales estados se pueden caracterizar mediante los operadores $c_{kJM}^\dagger(\ell)$, $c_{kJM}(\ell)$ de tal forma que $c_{kJM}^\dagger(\ell)$ ($c_{kJM}(\ell)$) crea (destruye) un electrón en un estado de conducción con número de onda k , momento angular total J y componente M en la dirección z , derivado de las ondas parciales con momento orbital ℓ . Estos operadores satisfacen asimismo las reglas usuales de anticonmutación para fermiones , es decir :

$$[c(\ell), c(\ell)]_{kJM, k'J'M'}^+ = \delta_{kk'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \delta_{\ell\ell'}$$

$$[c^\dagger(\ell), c^\dagger(\ell)]_{kJM, k'J'M'}^+ = [c(\ell), c(\ell)]_{kJM, k'J'M'}^+ = 0$$

De esta forma H_1 está expresado por :

$$H_1 = \sum_{kM} (V_k c^\dagger(3)b_M + V_k^* b_M^\dagger c(3)) \quad (5.3)$$

donde V_k (V_k^*) es el elemento de matriz debido a la hibridización y que posteriormente parametrizaremos .

Se puede notar fácilmente que los operadores de creación y aniquilación de los electrones de conducción están expresados en (5.2) y (5.3) en dos representaciones diferentes . Para el análisis posterior es necesario adoptar como esquema de trabajo una de las dos , las cuales son esencialmente equivalentes entre sí . La primera de estas representaciones consiste en expresar los estados de la banda de conducción mediante funciones de Bloch de tal manera que el elemento de matriz debido a la hibridización se expresa mediante V_{kM}^σ , es decir es dependiente del espín de los electrones de conducción y de la componente M del momento angular total J debido a los electrones localizados . En este esquema la corrección a la energía libre a segundo orden en el parámetro de hibridización (ancho de línea) incluye los coeficientes de Clebsch-Gordan para $\ell=3$, $J=5/2$ (Olmedo et al., 1973) y en el caso de pretender realizar un análisis mediante correcciones de orden superior al segundo , el tratamiento analítico se torna bastante engorroso . La otra forma que resulta más apropiada para el cálculo de perturbaciones a órdenes superiores al segundo , consiste en describir los electrones de conducción mediante ondas parciales con momento angular total J y componente M según el eje z bien definidos . Este esquema resulta particularmente importante en nuestro caso , pues según ya hemos discutido anteriormente los estados localizados en Ce metálico determinan a bajas temperaturas fases con momento angular total J por átomo bien definido .

La transformación de los operadores $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) a los operadores $c_{\mathbf{k}JM}^\dagger(\ell)$ ($c_{\mathbf{k}JM}(\ell)$) está definida por :

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{J=\ell-\frac{1}{2}}^{\ell+\frac{1}{2}} \sum_{M=-J}^{+J} c_{\mathbf{k}JM}^\dagger(\ell) \langle \mathbf{k}\sigma | \mathbf{k}\ell\sigma JM \rangle \quad (5.4)$$

o su inversa

$$c_{\mathbf{k}JM}^\dagger(\ell) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \langle \mathbf{k}\ell\sigma JM | \mathbf{k}\sigma \rangle \quad (5.5)$$

donde $\langle \mathbf{k}\sigma | \mathbf{k}\ell\sigma JM \rangle$ es el elemento de matriz entre la onda de Bloch $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ y la onda parcial $|\mathbf{k}\ell\sigma JM\rangle$ correspondiente al número de onda $\mathbf{k} = |\mathbf{k}|$ con momento angular total J y componente M derivada de las ondas parciales con mismo número de onda pero correspondientes al momento orbital ℓ y espín σ . En (5.5) la sumatoria sobre $\mathbf{k}$ significa sumar sobre todas las direcciones del vector de onda manteniendo el módulo del mismo constante. Esta expresión ha sido indicada por Coqblin y Schrieffer (1969) en su trabajo sobre el efecto Kondo de impurezas de Ce en matrices no magnéticas; la notación superabundante que hemos empleado es a efectos de dejar completamente aclarado el mecanismo de transformación de una base a otra, notación que iremos simplificando posteriormente a medida que ello no conduzca a ambigüedades. Para obtener (4.4) de (4.5) es necesario emplear las relaciones de ortogonalidad para los coeficientes Clebsch-Gordan bien conocidas (ver p.ej. Messiah, 1966). Teniendo en cuenta la forma de transformar de un conjunto de estados a otros, podemos omitir los números cuánticos ℓ y σ en los elementos de matriz y el primero de ellos en los operadores $c_{\mathbf{k}JM}^\dagger(\ell)$; la energía cinética de los electrones de conducción está expresada simplemente por :

$$\sum_{\mathbf{k}\sigma} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}\ell JM} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}JM}^\dagger c_{\mathbf{k}JM} \quad (5.6)$$

donde la sumatoria sobre ℓ, J, M debe realizarse como se ha indicado en (5.4) y la suma sobre $\mathbf{k}$ en el segundo miembro es una suma según el número de onda ($|\mathbf{k}|$).

Teniendo en cuenta (5.6) el hamiltoniano no perturbado para una impureza resulta :

$$\tilde{H}_0 = \sum_{kJM} \tilde{\epsilon}_k c_{kJM}^\dagger c_{kJM} + \sum_M \tilde{\Delta}_M n_M + \frac{U}{2} \sum_{M \neq M'} n_M n_{M'} \quad (5.7)$$

que con $\tilde{H}$ ya definido anteriormente constituyen la expresión de $\tilde{H}$ que emplearemos para estudiar el efecto de hibridización .

V.3 Corrección a la energía libre en segundo orden de perturbaciones .

Al considerar $\tilde{H}_1$ como una perturbación realizada sobre el sistema caracterizado por $\tilde{H}_0$, podemos obtener las correcciones a la energía libre de Helmholtz del sistema mediante la teoría de perturbaciones termodinámica . La función de partición $\tilde{Z}_0$ para el sistema no perturbado permite calcular esta magnitud teniendo en cuenta la relación (3.53) , es decir # :

$$\tilde{F}(0) = -\beta^{-1} \ln \tilde{Z}_0 = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} e^{-\beta \tilde{H}_0} \quad (5.8)$$

La energía libre del sistema considerando el efecto de hibridización se puede calcular obviamente de manera formal por :

$$\tilde{F} = -\beta^{-1} \ln \tilde{Z} = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} e^{-\beta(\tilde{H}_0 + \tilde{H}_1)} \quad (5.9)$$

y este problema podría ser fácilmente resuelto si $\tilde{H}_0$ conmutara con $\tilde{H}_1$, lo que no ocurre en nuestro caso . En tal situación estamos obligados a obtener la función de partición total $\tilde{Z}$ a partir de $\tilde{Z}_0$ mediante perturbaciones . Este método es conveniente en nuestro problema pues al haber considerado la repulsión coulombiana entre los electrones de conducción y los localizados por medio de un campo molecular promedio , $\tilde{H}$ es suma de términos de una partícula y $\tilde{Z}_0$ es factorizable de la forma que indicamos en (3.52) ; $\tilde{Z}_{loc}$ para seis niveles degenerados en esta aproximación está determinada por :

Se ha demostrado anteriormente que la energía libre del modelo sin hibridización considerado como un conjunto de N impurezas independientes da también la misma expresión empleada por Ramírez y Falicov (1971)

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_{loc} = & 1 + \sum_M e^{-\beta \tilde{\Delta}_M} + \sum' e^{-\beta (\tilde{\Delta}_{M_1} + \tilde{\Delta}_{M_2} + U)} + \\ & + \sum' e^{-\beta (\tilde{\Delta}_{M_1} + \tilde{\Delta}_{M_2} + \tilde{\Delta}_{M_3} + 3U)} + \sum' e^{-\beta (\tilde{\Delta}_{M_1} + \tilde{\Delta}_{M_2} + \tilde{\Delta}_{M_3} + \tilde{\Delta}_{M_4} + 6U)} + \\ & + \sum' e^{-\beta (\tilde{\Delta}_{M_1} + \tilde{\Delta}_{M_2} + \tilde{\Delta}_{M_3} + \tilde{\Delta}_{M_4} + \tilde{\Delta}_{M_5} + 10U)} + \\ & + \sum' e^{-\beta (\sum_{M_i} \tilde{\Delta}_{M_i} + 15U)} \end{aligned} \quad (5.10)$$

donde el supraíndice ' en las sumatorias excluye los términos con igual valor para los subíndices M_1, M_2 , etc.

Utilizando la relación

$$\frac{\tilde{Z}}{\tilde{Z}_0} = \frac{\text{Tr } e^{-\beta \tilde{H}}}{\text{Tr } e^{-\beta H_0}} = \text{Tr}(\rho_0 S) = \langle S \rangle_0 \quad (5.11)$$

donde $\langle S \rangle_0$ indica el valor medio termodinámico calculado en la base de autoestados de $\tilde{H}_0$ del operador $S = e^{\beta H_0} e^{-\beta \tilde{H}}$ y ρ_0 la matriz densidad, podemos obtener un desarrollo para la función de partición $\tilde{Z}$ en función de $\tilde{Z}_0$ y del operador "evolución" S del sistema en representación interacción al remplazar β por $i\tau$ (Bloch y de Dominicis, 1958); el mismo resulta:

$$\tilde{Z} = \text{Tr} \left[e^{-\beta \tilde{H}_0} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\lambda_1} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_2} d\lambda_2 \dots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n H_1(\lambda_1) \tilde{H}_2(\lambda_2) \dots \tilde{H}_n(\lambda_n) \right\} \right] \quad (5.12)$$

donde $\tilde{H}_i(\lambda) = e^{\lambda \tilde{H}_0} \tilde{H}_i e^{-\lambda \tilde{H}_0}$

El orden de perturbaciones hasta el cual se calcula la corrección a la función de partición está determinado por el número de términos del desarrollo que se consideren.

Para evaluar la traza del desarrollo en (5.12) basta con tener en cuenta que la factorización de $\tilde{Z}_0$ nos permite calcular los valores medios termodinámicos fácilmente, en la base en que $\tilde{H}_0$ es diagonal; explícitamente esto significa:

$$\langle \tilde{H}_1(\lambda) \tilde{H}_2(\lambda) \dots \tilde{H}_n(\lambda_n) \rangle \propto \langle \dots c_{k\sigma}^\dagger(\lambda_i) \dots c_{k\sigma}(\lambda_j) \dots \rangle_{\text{cond}} \langle \dots b_M(\lambda_r) \dots b_M^\dagger(\lambda_s) \dots \rangle_{\text{loc}}$$

El valor medio termodinámico de los productos de operadores de con-

ducción puede evaluarse rápidamente mediante el teorema de Wick . En cuanto a los electrones localizados , el cálculo puede realizarse de forma relativamente sencilla en la subbase de estados en que la parte del hamiltoniano correspondiente a los electrones localizados es diagonal . Además , conviene tener en cuenta que solamente serán no nulos aquellos términos que contengan un número igual de operadores de creación y aniquilación de electrones tanto en los estados de conducción como en los localizados , pues esa es la única forma en que se puede perturbar el sistema y retornar a la condición de equilibrio inicial . Ello implica que serán distintas de cero las correcciones de orden par en V_k .

Siendo la de segundo orden la primera corrección a la función de partición y por ende a la energía libre es necesario calcular explícitamente la siguiente expresión :

$$\begin{aligned} \sum_{kMk'M'} < V_{kM} V_{k'M'}^* c_{kM}^\dagger(\lambda_1) b_M(\lambda_1) b_M^\dagger(\lambda_2) c_{k'M'}(\lambda_2) + \\ + V_{kM}^* V_{k'M'} b_M^\dagger(\lambda_1) c_{kM}(\lambda_1) c_{k'M'}^\dagger(\lambda_2) b_{M'}(\lambda_2) > \quad (5.13) \end{aligned}$$

donde

$$c_{ij}^\dagger(\lambda) = e^{\lambda \bar{H}_0} c_{ij}^\dagger e^{-\lambda \bar{H}_0}$$

Se puede demostrar rápidamente que

$$e^{\lambda H_0} c_{kM}^\dagger e^{-\lambda H_0} = e^{\lambda \epsilon_{kM}} c_{kM}^\dagger ; \quad e^{\lambda H_0} b_M^\dagger e^{-\lambda H_0} = e^{\lambda (\bar{\Delta}_M + U \sum_{M''} n_{M''})} b_M^\dagger$$

donde hay que tener en cuenta que en la segunda igualdad la exponencial del miembro derecho es un operador ; las expresiones complejas conjugadas de las anteriores definen las relaciones correspondientes a los operadores de destrucción . Estas relaciones son de suma utilidad para la evaluación de (5.13) ; sin embargo la expresión final resulta bastante complicada , por lo cual preferimos no reproducirla . Alternativamente se podría emplear en el cálculo el método diagramático desarrollado por Keiter y Kimball (1970) obteniéndose los mismos resultados . En este momento es importante recordar que nuestro interés está focalizado en resolver este problema en el límite de fuerte correlación en los estados localizados , es decir

$U \rightarrow \infty$; en tal caso la expresión se simplifica notablemente teniendo en cuenta que para aplicar el modelo al Ce metálico sólo interesan las configuraciones $4f^0$ y $4f^1$. De esta manera solamente no se anulan dos términos del resultado ; esta es una característica general del efecto de fuerte correlación que en el límite mencionado indica que solamente dos configuraciones están involucradas en la determinación de las propiedades termodinámicas del sistema .

Si denominamos $A^{(2)}$ a la corrección a segundo orden de tal forma que :

$$Z = Z_0 (1 + A^{(2)})$$

en el límite $U \rightarrow \infty$ obtenemos

$$A^{(2)} = -\beta \sum |V_{kM}|^2 \left(\frac{f_{kM} n^0}{\tilde{\epsilon}_{kM} - \tilde{\Delta}_M} + \frac{(1 - f_{kM}) n_M}{\tilde{\Delta}_M - \tilde{\epsilon}_{kM}} \right) \quad (5.13)$$

donde

$$n^0 = \frac{1}{Z_{loc}^{(\infty)}} \quad n_M = \frac{e^{-\beta \tilde{\Delta}_M}}{Z_{loc}^{(\infty)}} \quad Z_{loc}^{(\infty)} = 1 + \sum_M e^{-\beta \tilde{\Delta}_M}$$

y

$$f_{kM} = \{ \exp (-\beta \tilde{\epsilon}_{kM}) + 1 \}^{-1}$$

Teniendo en cuenta la relación (5.9) entre la energía libre y la función de partición del sistema , desarrollando a segundo orden se obtiene la siguiente expresión :

$$F = -\beta^{-1} \ln Z_0 (1 + A^{(2)}) \approx F(0) - T A^{(2)} \quad (5.14)$$

con lo cual la corrección a segundo orden en la hibridización para la energía libre de Helmholtz es simplemente el factor que multiplica a β en la (5.13) . Es fácil verificar que la corrección que hemos obtenido es formalmente igual a la expresión calculada por Scalapino (1966) para el hamiltoniano de Anderson sin degeneración orbital considerando el límite $U \rightarrow \infty$ en dicho trabajo .

Estamos ahora preparados para explicar las propiedades anómalas del Ce α , lo cual es nuestro tema de la próxima sección .

V.4 Aplicación del cálculo en la fase α del Ce metálico .

A fin de poder utilizar los resultados de la sección anterior para explicar las propiedades anómalas de la fase α del Ce dentro del esquema de estados 4f fuertemente correlacionados , necesitamos realizar algunas consideraciones previas . Primero , emplear la función de Helmholtz está claramente justificado en este caso pues mientras el sistema no esté sujeto a cambios de valencia en los iones que conforman el cristal , los cambios de volumen producidos por la aplicación de presión son despreciables y consecuentemente $F \equiv G$. Segundo , los valores de ocupación n_M en (5.13) deben ser considerados en orden cero en la hibridización , lo cual implica que están directamente relacionados con n que hemos calculado en el capítulo III . Además , teniendo en cuenta que a bajas temperaturas siendo la fase α la forma estable del sistema , los valores medios de ocupación de los estados 4f (n_M) tienden exponencialmente a cero con la temperatura , podemos ignorar en lo que sigue el segundo término de (5.13) .

Para realizar la suma sobre k , se remplace la misma por una integración en la energía $\tilde{\epsilon}_k$, según ya lo hemos hecho anteriormente , utilizando una densidad de estados constante que es la forma empleada en el modelo sin hibridización . Suponiendo que el parámetro V_{kM} varía suavemente con la energía (Anderson ,1961) , podemos aproximarlos por un valor promedio sobre todos los estados de conducción constante ; de tal manera la energía libre del sistema corregida a segundo orden resulta :

$$\begin{aligned}
 F(2) &= F(0) + \alpha V^2 n^0 \sum_M \int_{-W_h}^W e^{-\frac{f(\tilde{\epsilon}_{kM})}{\tilde{\epsilon}_{kM} - \tilde{\Delta}_M}} d\tilde{\epsilon} \\
 &= F(0) + \alpha V^2 n^0 \sum_M \ln \left| \frac{\tilde{\Delta}_M}{W_h + \tilde{\Delta}_M} \right| - \frac{\alpha V^2 n^0}{6} (\pi T)^2 \sum_M \frac{1}{\tilde{\Delta}_M^2} \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

Los límites de integración que hemos empleado son los que señalamos en el análisis del modelo RF , pues en este caso las energías también las estamos midiendo respecto del nivel de Fermi del sistema a fin de poder emplear la función de partición y no la gran función de partición .

En el caso que no haya campo magnético externo actuante sobre el sistema todos los $\tilde{\Delta}_M$ son iguales y por lo tanto la corrección en segundo orden a la ocupación de los estados localizados resulta :

$$n^{(2)} = \frac{\partial F^{(2)}}{\partial \tilde{\Delta}} \approx \frac{2J+1}{\pi} \frac{\Gamma}{\tilde{\Delta}} \frac{W_h}{(W_h + \tilde{\Delta})} \quad (5.16)$$

donde $\Gamma = \alpha\pi V^2$, y considerando que $W_h \gg \tilde{\Delta}$, esta corrección se puede aproximar muy bien mediante :

$$n^{(2)} \approx \frac{2J+1}{\pi} \frac{\Gamma}{\tilde{\Delta}} \quad (5.17)$$

Siendo Γ el ancho de línea Hartree-Fock para los estados 4f , se ve claramente en la expresión precedente que el parámetro de desarrollo en el cálculo de perturbaciones es la razón entre la dispersión en energía que tienen los estados 4f por efecto de hibridización con la distancia del centro de gravedad de dichos estados al nivel de Fermi del sistema . El cálculo será entonces válido si $\Gamma/\tilde{\Delta} \ll 1$. Para poder aplicar estos resultados a nuestro modelo es necesario hacer algunas consideraciones sobre el delicado tema de la hibridización . Hemos establecido claramente que no pretendemos justificar aquí el origen de esta interacción en el sistema que estamos estudiando ; sin embargo , es plausible pensar que el mezclamiento entre los estados de conducción y localizados se debe en principio a la superposición de las funciones de onda de los estados 4f localizados en un cierto sitio del cristal con las funciones de Wannier asociadas a los estados itinerantes y localizadas en los átomos primeros vecinos del sitio considerado (por razones de simetría no hay hibridización con los estados de Wannier localizados en el mismo sitio) ; necesariamente este efecto debe ser bastante chico debido a la reducida extensión de los estados 4f según ya hemos indicado . Obviamente , queda como una cuestión abierta del modelo el cálculo efectivo de los elementos de matriz de hibridización V_{kM} involucrados en el tratamiento que hemos realizado . Para soslayar entonces este inconveniente elegimos $\Gamma \approx 0,02$ eV .

Si bien a priori esta elección que hemos realizado para el valor del ancho de línea de los estados 4f en el Ce puede pa-

recer arbitrario , existen razones valederas que sustentan tal orden de magnitud . Por un lado , recordemos que los cálculos de estructura de banda para Ce no pueden dar cuenta de la ubicación de los estados 4f ; la posición de dichos niveles es extremadamente dependiente de la parametrización del potencial inicial de cálculo , lo cual implica que los efectos de correlación para estos estados son considerablemente grandes y en consecuencia el ancho estimado en el orden de 0,3 eV para la banda 4f no puede admitirse como válido . Por otro lado , Rocher (1962) ha realizado una estimación del ancho de línea de un estado 4f virtual en base a simples argumentos de la teoría de dispersión aplicados a un pozo cuadrado de potencial . Empleando para dicho potencial una extensión del orden de una a dos unidades atómicas de radio y para el vector de onda y la masa efectiva de los electrones f los valores que se deducen del modelo de de Gennes (1958) para los lantánidos , se obtiene un ancho de línea que está comprendido entre una centésima y dos décimas de eV .

Al haber fijado el valor para el ancho de línea podemos determinar $n^{(2)}$ si conocemos el valor de $\tilde{\Delta}$. Esta magnitud en el modelo RF está definida por el parámetro E , mientras que en el formalismo que hemos usado en el capítulo tercero la distancia de los estados localizados al nivel de Fermi queda determinada por el término $E_{ef} - 2 B_{ef} n$, y por lo tanto en la fase α a bajas temperaturas podemos aproximarlos simplemente por E_{ef} . A $p \sim 11$ kbar esta diferencia de energías es casi un orden de magnitud mayor que el ancho de línea Γ que hemos señalado , de tal manera que nuestro cálculo queda plenamente justificado . Notemos que a estas presiones se han realizado mediciones de calor específico (Phillips et al., 1968) y de susceptibilidad magnética (MacPherson et al., 1971) lo que nos permitirá una verificación directa de la validez del modelo que proponemos para considerar el efecto de hibridización en Ce metálico .

Usando (3.81) para estimar E_{ef} , a $p = 11$ kbar obtenemos

$$E_{ef} \Big|_{p=11} \approx 0,162 \text{ eV}$$

con lo cual

$$n^{(2)} \approx 0,235$$

y por lo tanto la valencia resulta

$$v = 4 - n^{(2)} \approx 3,76$$

que está en buen acuerdo cualitativo y cuantitativo con el valor estimado por Gschneidner y Smoluchowski (1963) en base a mediciones de efecto Hall y susceptibilidad magnética . En concomitancia , el radio metálico para esta fase calculado según (3.77) resulta : $r^{(2)} \approx 1,71 \text{ \AA}$ que se compara muy bien con los resultados de las mediciones de Franceschi y Olcese (1969) . Es importante notar que en este caso no necesitamos postular una relación lineal entre el radio metálico y la ocupación de los estados 4f , como hicieron Olmedo et al., (1973) en una versión preliminar de este trabajo ; en ese caso , el cálculo de perturbaciones se ha hecho en base al modelo de red rígida , por lo cual la variación del radio metálico con la presión se debe exclusivamente a la ocupación o desocupación de los estados localizados , resultado criticable al tener en cuenta que cualquier metal con valencia constante cambia sus dimensiones al variar la presión externa actuante sobre el mismo .

Otro efecto fácilmente detectable de la hibridización que podemos analizar, es la densidad de estados adicional que aparece en el nivel de Fermi del sistema ; ello implica un calor específico electrónico elevado comparado con el de elementos de transición isovalentes . La contribución a esta propiedad debida a los electrones localizados podemos calcularla de (5.15) . En efecto , teniendo en cuenta que la variación de energía interna es :

$$\delta E = \delta F - T \left. \frac{\partial (\delta F)}{\partial T} \right|_{\mu, V} \quad (5.18)$$

obtenemos

$$\delta E \approx \frac{\pi^2}{6} T^2 \frac{2J+1}{\pi} \frac{\Gamma}{\tilde{\Delta}^2} \quad \text{y como} \quad c_v = \left. \frac{\partial (\delta E)}{\partial T} \right|_{\mu, V} = (\gamma_c + \gamma_f) T \quad (5.19)$$

resulta

$$\gamma_f \approx \frac{\pi^2}{3} \frac{n^{(2)}}{\tilde{\Delta}} \quad (5.20)$$

A $p = 11$ kbar , de acuerdo con la expresión anterior $\gamma_f \approx 3,51$ mJ/mole K^2 , que con $\gamma_c \approx 3,53$ mJ/mole K^2 según podemos estimar en base a la densidad de estados que hemos usado como modelo para el sistema sin hibridización determinan $\gamma \approx 7,04$ mJ/mole K^2 para la constante del calor específico electrónico para la fase α del Ce metálico en segundo orden del efecto de hibridización . El valor determinado por Phillips et al.(1968) a esta presión es del orden de 11 mJ/mole K^2 , lo cual nos permite considerar un acuerdo satisfactorio entre teoría y experimento . Sin embargo , la comparación resulta más significativa si extrapolamos la validez de la expresión (5.20) a presión ambiente ; en tal condición obtenemos $\gamma \sim 10$ mJ/mole K^2 mientras que en las mismas condiciones Panousis y Gschneidner (1970) determinaron en base a la medición del calor específico $\gamma = 9,79$ mJ/mole K^2 . Pero , es importante mencionar que el diagrama experimental c/T vs. T^2 de donde se obtiene c_{vel} por extrapolación lineal a $T = 0$ según se hace usualmente , muestra una desviación positiva creciente de la línea recta y extrapola a un valor mayor . Este efecto no se observa en las mediciones de Phillips et al.(1968) a 11 kbar . En conclusión , o bien existe una discrepancia intrínseca experimental entre ambas mediciones lo cual parece poco cierto , o las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón en la banda de conducción ocasionan un aumento de la masa efectiva de los electrones al nivel de Fermi al aplicar presión sobre el sólido , de tal forma que se induce un reforzamiento de la capacidad calorífica del sistema como algunos investigadores han sugerido . Tal punto de vista es consistente con el incremento observado en la temperatura de Debye de la fase α en función de la presión según las mediciones de Voronov et al.(1960) .

Como aspecto final , es conveniente calcular la susceptibilidad magnética inducida por el mecanismo de hibridización , ya que en estas condiciones los electrones de conducción al nivel de Fermi tendrán un cierto carácter f . A efectos de evaluar esta propiedad debemos entonces considerar la energía libre en su expresión completa según (5.15) , es decir considerando la dependencia de los $\tilde{\Delta}_M$ con el campo magnético externo .

Recordando que la susceptibilidad magnética de un determinado sistema está definida por la derivada segunda de la energía libre de Helmholtz respecto del campo magnético en el límite del mismo tendiendo a cero a segundo orden en la hibridización obtenemos :

$$\begin{aligned} \chi_f^{(2)} &= - \left. \frac{\partial^2 F^{(2)}}{\partial H^2} \right|_{H=0} \approx \frac{\mu_f J(J+1)}{3} \frac{n^{(2)}}{\tilde{\Delta}} \quad (5.21) \\ &\approx \frac{\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3} \rho_f^{(2)}(\epsilon_F) \end{aligned}$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr , g el factor de Landé para $J = 5/2$ y $\rho_f^{(2)}(\epsilon_F)$ la densidad de estados de los niveles 4f en la energía de Fermi del sistema , calculada a segundo orden en el parámetro de hibridización . Es interesante notar que esta expresión para la susceptibilidad magnética en la fase α debida a los electrones f , parece formalmente una ley de Curie pero con $\tilde{\Delta}$ remplazando a la temperatura T ; esencialmente la contribución calculada es paramagnética tipo Pauli prácticamente independiente de la temperatura .

Si consideramos que la susceptibilidad magnética del sistema se debe en primera aproximación a contribuciones independientes de los electrones de conducción y de los localizados en los estados $f^\#$, para determinar un valor numérico a efectos de la comparación con los datos experimentales existentes (MacPherson et al. ,1971) , necesitamos estimar previamente la susceptibilidad debida a los electrones de conducción según ya indicamos en el tercer capítulo . Hemos de referirnos a la sección III.7.5 de dicho capítulo en donde se ha justificado el valor $\chi_c \approx 1,2 \times 10^{-4}$ emu/mole que empleamos para la susceptibilidad de los electrones itinerantes . Usando a continuación (5.21) con los valores a $p = 11$ kbar que hemos ya mencionado obtenemos

$$\chi^{(2)} \approx 2,2 \times 10^{-4} \text{ emu/mole} \quad (5.22)$$

Con esto queremos significar el promedio temporal de la ocupación de los estados localizados en la fase α .

Grimberg (1973) estimó a esta presión , por extrapolación a $T = 0$ K de la susceptibilidad magnética para la fase α a $p = 10$ kbar en función de la temperatura medida por MacPherson et al. (1971) , que $\chi_{\alpha} = 4,4 \times 10^{-4}$ emu/mole . El resultado del cálculo de perturbaciones que hemos indicado en (5.22) está en buen acuerdo cualitativo con esta estimación ; cuantitativamente el valor obtenido no es tan satisfactorio como en el caso de las otras propiedades físicas que hemos analizado . Esta discrepancia sugiere la posibilidad de otras contribuciones a la susceptibilidad magnética de la fase α que el modelo es incapaz de considerar , y tales que los mecanismos que las ocasionan no alteren mayormente los valores de las demás propiedades a las que hemos hecho mención .

Uno podría pensar en primera instancia que el segundo orden de perturbaciones es insuficiente para obtener un valor numérico adecuado para la susceptibilidad magnética por lo cual es necesario recurrir a ordenes superiores como el cuarto , sexto , etc. los cuales son significativos por ejemplo en el caso que la energía del nivel localizado este por debajo del nivel de Fermi pues a partir del primero de los nombrados se obtienen para la susceptibilidad magnética del sistema las contribuciones logarítmicas propias del efecto Kondo (Scalapino ,1966, Keiter y Kimball , 1970) . Sin embargo , es necesario mencionar que nosotros hemos realizado dicho cálculo y sorpresivamente las correcciones obtenidas son de signo alternado , es decir negativa en cuarto orden , positiva en sexto etc..., . Esta tendencia indica claramente el carácter convergente de la serie de perturbaciones , pero si se desea mejorar el acuerdo numérico entre el valor medido y el valor teórico de la susceptibilidad magnética para la fase en cuestión , el valor de r que hay que elegir invalida por completo el desarrollo de la función de partición en potencias de $r/\tilde{\Delta}$. Por otra parte , es posible también argumentar que a partir del cuarto orden de perturbaciones el esquema de considerar al metal como un agregado de N impurezas no inter-actuantes empieza a ser objetable ; efectivamente , según Falicov y Gonçalves da Silva (1971) es este el primer orden de perturbaciones a partir del cual el efecto de hibridización entre estados localizados y de conducción puede originar un mecanismo de intercam-

bio indirecto del tipo de Rudderan-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) . Sin embargo , a pesar de esta restricción del cálculo realizado se puede obtener una conclusión importante : si el modelo de impurezas independientes y el mecanismo de hibridización que hemos analizado son ciertamente aplicables a la fase α de Ce metálico , es posible explicar cualitativamente bien en el esquema de estados f fuertemente correlacionados las anomalías que se observan experimentalmente en sus propiedades físicas como también la no divergencia de la susceptibilidad magnética a $T = 0$ y la inexistencia de efecto Kondo cuando el sistema está fluctuando entre las configuraciones $4f^0$ y $4f^1$ debido a la proximidad de los estados $4f$ por encima del nivel de Fermi del sistema . Desde el punto de vista del análisis formal del modelo de Anderson sin degeneración orbital , idénticas conclusiones fueron obtenidas por Toulouse (1968) mediante un cálculo desarrollado a temperatura nula .

De manera concluyente resulta clara la necesidad de un trabajo teórico y experimental más profundo en lo referente al mecanismo de hibridización en los lantánidos . En el caso particular del Ce , sería interesante por ejemplo realizar nuevas mediciones de efecto Hall a bajas temperaturas y a diferentes presiones teniendo en cuenta las actuales posibilidades de obtener muestras de Ce α en elevada condición de pureza (Panousis y Gschneidner , 1970) .

Como detalle final , es conveniente mencionar que los resultados de este capítulo implican que el efecto de campo cristalino es efectivamente despreciable en Ce metálico : la discrepancia que hubiesemos observado en el caso contrario hubiera sido considerablemente mayor .

Capítulo 6

VI. Teoría de la transición $\alpha - \gamma$ en Ce metálico . Efecto de la vida media finita de los estados 4f .

VI.1 Introducción .

Los resultados del cálculo de perturbaciones del capítulo precedente proporcionan una base firme para estudiar los efectos que puede producir la hibridización en el mecanismo de transición de fases . Al respecto , conviene mencionar que la teoría de perturbaciones es inaplicable en el análisis de ese fenómeno ; las expresiones para diversas propiedades de las fases involucradas son divergentes cuando los estados localizados tienen igual energía que el nivel de Fermi . Es importante tener presente que esta situación puede suceder durante la transformación del sistema ; si el mismo está en condiciones críticas , el cambio de una fase a otra según el modelo ocurre por una variación continua de la posición efectiva de los niveles f respecto del nivel de Fermi . En particular , por ejemplo si el sólido está a temperatura crítica , la transición $\gamma \rightarrow \alpha$ que se puede inducir por presión , implica el corrimiento continuo de los niveles 4f desde una energía ligeramente inferior en la fase γ hasta un valor algo mayor que la energía de Fermi en la fase α .

El objeto de este capítulo es considerar la hibridización dentro del marco teórico que establecimos en el capítulo 3 . Sin embargo , la forma de hacerlo debe ser tal que sea posible describir en conjunto el fenómeno de transición y las características relevantes de las propiedades físicas de las fases . Si esto es factible , la teoría de la transición $\alpha - \gamma$ en Ce (Ramírez y Falicov , 1971, Alascio et al.,1973) será ampliada de manera clara y coherente . En tal circunstancia , se podrá destacar naturalmente la importancia de cuatro elementos básicos del modelo ; ellos son :

a) la gran correlación intraatómica entre los estados 4f tipo atómico localizados (Esto permite explicar naturalmente las propiedades magnéticas de la fase γ)

- b) la interacción elástica interatómica
- c) la repulsión coulombiana intraatómica entre los electrones f y los electrones de conducción (juntamente con la anterior condicionan el mecanismo necesario para que el sistema pueda tener transiciones de fase de primer orden)
- d) la hibridización entre las funciones de onda tipo atómico de simetría f y las funciones de Wannier asociadas a la banda de conducción (este efecto dentro del esquema de estados localizados fuertemente correlacionados permite explicar las características anómalas en las propiedades físicas de la fase α mediante un estado fundamental para el sistema explícitamente no magnético) .

Este último aspecto reviste cierta importancia adicional . Recientemente , Mukhopadhyay y Gyorffy (1973) refutaron la necesidad de asignar carácter magnético al promedio temporal de ocupación de los niveles f para explicar la ausencia de superconductividad en la fase α [#] .

El modelo que usaremos para el metal en el análisis que continuará , consiste en imaginar al sistema como un cristal compuesto de N "impurezas" independientes , cada una de ellas con seis estados degenerados de simetría f fuertemente correlacionados ; cuando un electrón en promedio ocupa los mismos , el ión respectivo tiene un momento angular total $J = 5/2$. Esta imagen es la que ya hemos usado en el capítulo precedente . No justificaremos nuevamente la validez de esta aproximación ni discutiremos ahora las restricciones intrínsecas de la misma . Sin embargo es conveniente recalcar que en cuanto a la correlación intraatómica f - f como interacción preponderante ($U \gg \Gamma$) las descripciones de niveles $4f$ localizados o itinerantes con ancho de banda nulo , son equivalentes .

Para calcular las relaciones termodinámicas básicas para el análisis utilizaremos nuevamente el método de las funciones de Green (cref. cap. 3) ; esto implica obtener las ecuaciones de movimiento para las funciones más importantes del problema . Al ser imposible resolver el sistema en forma exacta , recurriremos a un esquema de desacoplamiento . El esquema a emplear debe ser tal que

Es bien sabido que el magnetismo inhibe la superconductividad .

conservar el carácter correlacionado de los estados localizados . En el límite de hibridización nula las soluciones que se obtengan deben reducirse a las calculadas en el capítulo tercero . En la próxima sección mostraremos que esto se puede lograr desacoplando las funciones de Green originadas en los términos de hibridización , de una manera simple pero no trivial .

VI.2 Ecuaciones de movimiento para las funciones de Green del problema con hibridización . Desacoplamiento Hewson-Zuckerman .

Haciendo referencia al capítulo 3 , es evidente que en este caso , las dos funciones que necesariamente hay que calcular son :

$$G_{kk'}^M = \langle\langle c_{kM} | c_{k'M}^\dagger \rangle\rangle ; G_{ii}^{MM'} = G_{oo}^{MM'} = \langle\langle b_M | b_{M'}^\dagger \rangle\rangle \quad (6.1)$$

donde en la función de Green para los estados localizados en el último miembro hemos omitido el subíndice posición a fin de evitar notación superflua ya que consideramos un único centro ubicado en el origen ; además usaremos $G_{oo}^{MM'} = G_{MM'}$.

Las ecuaciones de movimiento correspondientes a estas dos funciones indicadas en (6.1) usando como hamiltoniano del sistema la suma de (5.7) y (5.3) , es decir considerando desde el principio la interacción coulombiana entre los electrones f y los itinerantes en la aproximación de Hartree (cref. cap.III.4) , resultan :

$$\omega G_{MM} = \frac{1}{2\pi} + \tilde{\Delta}_M G_{MM} + U \sum_{M'} \Gamma_{M'M} + \sum_k V_k^* \langle\langle c_{kM} | b_M^\dagger \rangle\rangle \quad (6.2)$$

$$\omega G_{kk'}^M = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + \tilde{\epsilon}_k G_{kk'} + V_k \langle\langle b_M | c_{kM}^\dagger \rangle\rangle \quad (6.3)$$

Se puede comparar simplemente estas expresiones con las equivalentes a (3.28) y ,29) en el caso de una impureza aislada . Se observa ahora que los electrones de conducción además de la dispersión que pudieran tener por repulsión coulombiana si algún electrón ocupa niveles f en dicho sitio , hay una dispersión adicional a causa

de la mezcla entre los estados de Wannier y los estados localizados ; este efecto está caracterizado por las nuevas funciones de Green que han aparecido en los últimos términos de (6.2)-3) . Para poder resolver razonablemente el problema , debemos por lo menos incluir en el sistema de ecuaciones además de la correspondiente a $\Gamma_{MM'}$, las que se calculen para estas dos nuevas funciones . Tales ecuaciones son :

$$\begin{aligned} \omega \Gamma_{MM'} = & \frac{\langle n_{M'} \rangle}{2\pi} + \tilde{\Delta}_M \Gamma_{MM'} + U \sum_{M''} \langle \langle n_{M''} n_{M'} b_M | b_M^\dagger \rangle \rangle + \\ & + \sum_k V_k^* \langle \langle n_{M'} c_{kM} | b_M^\dagger \rangle \rangle + \sum_k V_k^* \langle \langle b_M^\dagger c_{kM'} b_M | b_M^\dagger \rangle \rangle - \\ & - \sum_k V_k \langle \langle c_{kM}^\dagger b_{M'} b_M | b_M^\dagger \rangle \rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\omega G_{kM} = \tilde{\epsilon}_k G_{kM} + V_k G_{MM} \quad (6.5)$$

$$\omega G_{Mk} = \tilde{\Delta}_M G_{Mk} + U \sum_{M'} \langle \langle n_{M'} b_M | c_{kM}^\dagger \rangle \rangle + \sum_{k'} V_{k'}^* G_{kk'}^M \quad (6.6)$$

Vemos que la hibridización ha hecho aparecer en estas ecuaciones otras funciones distintas de las ya consideradas . Es en esta etapa donde conviene recurrir a un esquema de desacoplamiento . El sistema cerrado obtenido de esta forma tendrá que ser resuelto autoconsistentemente .

El esquema de desacoplamiento elegido , es el usado por Hewson y Zuckerman (1966) para el modelo de Anderson (1961) de momentos magnéticos localizados en sistemas metálicos . Conviene comentar , que con sus soluciones estos autores concluyeron que el modelo no predice la existencia de tales momentos a bajas temperaturas si no se consideran otras interacciones que la que origina la correlación entre estados localizados en la impureza . Tal conclusión es extensiva al caso con degeneración orbital . Este resultado fue criticado por Scalapino (1966) quien demostró mediante

un cálculo de perturbaciones termodinámico , que la susceptibilidad magnética del sistema en segundo orden tiene un término de Curie por encima de una cierta temperatura característica cuando la energía de los estados localizados es inferior al nivel de Fermi . Esto evidencia obviamente la existencia de momentos localizados en el metal . Tal conclusión es importante para el análisis de las propiedades de la fase γ ; la misma nos previene de posibles discrepancias al aplicar el modelo al sistema real . Este aspecto lo consideraremos más detenidamente y en forma más detallada cuando calculemos particularmente los valores numéricos de las propiedades físicas para las dos fases del sistema . A pesar de este inconveniente el esquema de desacoplamiento conduce a resultados correctos en el límite para $V_{kM} \rightarrow 0$.

La manera cuantitativamente más simple de considerar el carácter fuertemente correlacionado de los estados f consiste en analizar el modelo en el límite $U \rightarrow \infty$. El sentido físico de este límite ya fue comentado en el capítulo tercero por lo cual no volveremos nuevamente sobre el tema . Una ventaja sobresaliente que insta a considerar dicho límite desde el principio del análisis , es que de tal manera se puede lograr una simplificación importante del sistema de ecuaciones de movimiento . Esto implica una gran economía de cálculo respecto del caso en que el límite mencionado se considera una vez halladas las soluciones para las funciones de Green . Los resultados de ambos procedimientos son coincidentes .

Coadyuvante con los comentarios precedentes , es interesante indicar que Toulouse (1968) ha demostrado que el esquema que usaremos , es el primer desacoplamiento no trivial para el sistema de ecuaciones que satisface una relación que él define de coherencia . Esa relación es exacta . Para el modelo de Anderson (1961) sin degeneración orbital establece que :

$$\left(\omega - \tilde{\Delta} - \sum_k \frac{V_k^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k} \right) \Gamma_1^\sigma + \left(\omega - \tilde{\Delta} - U - \sum_k \frac{V_k^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k} \right) \Gamma_2^\sigma = \frac{1}{2\pi} \quad (6.7)$$

donde

$$\Gamma_1^\sigma = \langle \langle b_\sigma b_{-\sigma} b_{-\sigma}^\dagger | b_\sigma^\dagger \rangle \rangle \quad \text{y} \quad \Gamma_2^\sigma = \langle \langle b_\sigma b_{-\sigma}^\dagger b_{-\sigma} | b_\sigma^\dagger \rangle \rangle$$

La relación precedente tiene cierta importancia en la definición del grado de aproximación con que se calcula la función de Green para el estado localizado ; teniendo en cuenta que $G_{ff}^{\sigma} = \langle \langle b_{\sigma} | b_{\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle$, podemos escribir :

$$G_{ff}^{\sigma} = \Gamma_1^{\sigma} + \Gamma_2^{\sigma} \quad (6.8)$$

El sentido de la relación de coherencia queda explícito de la siguiente manera : la expresión (6.7) se obtiene al remplazar G_{kf}^{σ} ($\equiv G_{kM}$) calculada de su ecuación de movimiento (cref. ecuación (6.5)) en la ecuación para G_{ff}^{σ} ($\equiv G_{MM}$) , y finalmente esta última según la expresión (6.8) .

Sin embargo , el desacoplamiento de Hewson-Zuckerman (1966) no permite calcular G_{MM} correctamente a segundo orden en la hibridización (Hamann ,1966) . Consecuentemente , la ecuación para calcular n también será incorrecta en ese orden . A pesar de este aspecto inconsistente , el desacoplamiento que usamos es la forma de solución no trivial más simple ; se puede predecir el comportamiento cualitativamente correcto de la susceptibilidad magnética del sistema a altas temperaturas ($T > T_t$) . En concomitancia , al aplicar el modelo a Ce metálico es posible realizar una descripción simple y físicamente plausible del comportamiento del sistema a través de la transición cuando se incluye el efecto de hibridización .

La información experimental y teórica disponible sobre los lantánidos metálicos , indica que la energía de correlación intraatómica f-f es mucho mayor que el ancho de línea de esos niveles ($U \gg r$) (Herbst et al.,1972, Baer y Busch ,1973,1974) . Asimismo , por ser las temperaturas de interés a lo sumo del orden de 0,06 eV ($U \sim 7-8$ eV) de aquí en más consideramos el límite $U \rightarrow \infty$. Podemos realizar entonces las siguientes aproximaciones en (6.4) :

$$\langle \langle n_{M''} n_{M'} b_M | b_M^{\dagger} \rangle \rangle = \delta_{M'M''} \Gamma_{M'M} ; \quad \langle \langle n_{M'} c_{kM} | b_M^{\dagger} \rangle \rangle = \frac{V_k}{\omega - \tilde{\epsilon}_k} \Gamma_{M'M} \quad (6.9)$$

$$\langle \langle b_{M'}^{\dagger} c_{kM'} b_M | b_M^{\dagger} \rangle \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \langle c_{kM'}^{\dagger} b_{M'} b_M | b_M^{\dagger} \rangle \rangle = 0$$

La primera de estas expresiones ya fue utilizada en el modelo sin

hibridización (cref. pag.44) por lo cual haremos ningún comentario adicional . Las otras tres son consecuencia de la relación de coherencia indicada en (6.7) . Conviene notar que la expresión izquierda inferior no es trivial ni siquiera en el límite $U \rightarrow \infty$. La función de Green que en ella se indica está vinculada con el cambio de componente de momento angular total que puede ocurrir en un ión de la red cuando el electrón que pueda estar localizado en los estados f disperse un electrón de conducción a causa de la hibridización . Este proceso puede tener una probabilidad de ocurrencia distinta de cero incluso cuando $U \rightarrow \infty$. El desacoplamiento que usamos desprecia procesos de esta índole en diversas jerarquías de las funciones . La relación de coherencia es la que exige que estos procesos sean excluidos en pie de igualdad en la secuencia de ecuaciones .

Remplazando a continuación las expresiones (6.9) y la solución para G_{kM} obtenida de (6.5) , en (6.4) , podemos resolver esta última ecuación para $\Gamma_{M'M}$. Sustituyendo luego en la ecuación de G_{MM} resulta la siguiente solución para esta función :

$$G_{MM} = \frac{1}{2\pi} \frac{S_M}{\omega - \tilde{\Delta}_M - \Sigma(\omega)} \quad (6.10)$$

donde

$$S_M = 1 - \sum_{M'} \langle n_{M'} \rangle \quad \text{y} \quad \Sigma(\omega) = \sum_k \frac{|V_k|^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k}$$

$\Sigma(\omega)$ representa la corrección en la energía de los estados localizados debida a la hibridización con los estados de la banda . En general este término es una función compleja de ω ; ello implica que el polo en la función de Green tendrá una parte imaginaria distinta de cero . Los estados 4f tipo atómico al no ser más autoestados del sistema , tendrán una vida media finita ; un electrón que sea localizado en los mismos decaerá después de un cierto lapso a la banda de conducción . Sin embargo , si la perturbación que causa la mezcla de estados es suficientemente débil , aún podremos considerar a los niveles 4f como estados virtualmente ligados .

La solución (6.10) viola la regla de suma para la densidad espectral de los estados localizados . Esta regla establece

que la integral de esta función entre menos y más infinito debe igualar al número total de estados localizados en el sistema por átomo . Aparte de los estados que han sido excluidos al haber supuesto el multiplete $J = 7/2$ ubicado en infinito , esta violación es una consecuencia directa del límite $U \rightarrow \infty$. Sin embargo , esto no representa un inconveniente para la teoría . En el sistema real de acuerdo con la información experimental , la transición de fases involucra en cuanto a los niveles el estado vacío y de una partícula que determinen la configuración $J = 5/2$ en el ión respectivo .

Para calcular la ocupación de los estados localizados en función de la temperatura , determinamos la función de correlación correspondiente mediante la solución aproximada de la función de Green . De acuerdo con (3.9) resulta :

$$\langle n_M \rangle = - \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega \operatorname{Im} G_{MM}(\omega+i0) \quad (6.11)$$

Para calcular el integrando hay que tener en cuenta la expresión simbólica :

$$\Sigma(\omega+i0) = P \sum_k \frac{V_k^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k} - i\pi \sum_k V_k^2 \delta(\omega - \tilde{\epsilon}_k) \quad (6.12)$$

donde $P \sum$ indica el valor principal en el sentido de Cauchy de la sumatoria sobre el vector de onda . Para poder resolver (6.11) es necesario considerar ambos términos de (6.12) como parámetros , de tal forma que la parte real la incluímos en $\tilde{\Delta}$ y denominamos Γ a la parte imaginaria . De esta forma obtenemos :

$$-\operatorname{Im} G_{MM}(\omega+i0) = \frac{1}{\pi} \frac{S_M \Gamma}{(\omega - \tilde{\Delta}_M)^2 + \Gamma^2} \quad (6.13)$$

y remplazando en (6.11) resulta :

$$\langle n_M \rangle = S_M \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \tilde{\Delta}_M)^2 + \Gamma^2} d\omega \quad (6.14)$$

En el límite $V_{k_{\sim}} \rightarrow 0$, la lorentziana del integrando de (6.14) se reduce a $\delta(\omega - \tilde{\Delta}_M)$, con lo cual se obtiene nuevamente (3.37) si consideramos la omisión del índice posición . El esque-

ma de desacoplamiento empleado da resultados correctos en el límite en que el efecto de hibridización puede ser despreciado .

La solución general de (6.14) a temperatura distinta de cero , se obtiene integrando dicha expresión en el campo complejo (Coqblin y Blandin ,1968) . Definiendo $x = (\omega - \tilde{\Delta}_M)/\Gamma$, podemos transformarla en la siguiente expresión :

$$\langle n_M \rangle = S_M \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1+x^2} \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{\Gamma}{T}\left(x + \frac{\Delta_M - \mu}{\Gamma}\right)\right\}} \quad (6.15)$$

Desarrollando la función de Fermi en base a los polos imaginarios de la tangente hiperbólica del argumento , y usando el método de los residuos para evaluar la integral se obtiene

$$\langle n_M \rangle = \left(1 - \sum_{M'} \langle n_{M'} \rangle \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma}{2\pi T} + i \frac{\mu - \Delta_M}{2\pi T} \right) \right) \quad (6.16)$$

donde $\operatorname{Im} \psi(z)$ es la parte imaginaria de la función digama (ver p. ej. Abramowitz y Stegun ,1964) definida por :

$$\psi(z) = \frac{d \ln z}{dz} = \frac{\Gamma'(z)}{\Gamma(z)} \quad (6.17)$$

La ecuación (6.16) es la ecuación básica con la cual habremos de calcular diferentes propiedades físicas de las fases que intervienen en la transición . Es interesante indicar dos límites importantes para el modelo . A $T = 0$, (6.16) se reduce a :

$$\langle n_M \rangle = \left(1 - \sum_{M'} \langle n_{M'} \rangle \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{\mu - \tilde{\Delta}_M}{\Gamma} \right) \quad (6.18)$$

expresión que resulta tanto se integre (6.15) considerando el integrando en este límite o bien se use el desarrollo asintótico para $\psi(z)$ cuando $|z| \rightarrow \infty$. Si $\Gamma \rightarrow 0$, el otro límite de interés , (6.16) se transforma simplemente en :

$$\langle n_M \rangle = \left(1 - \sum_{M'} \langle n_{M'} \rangle \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \frac{\mu - \tilde{\Delta}_M}{2T} \right) \quad (6.19)$$

que equivale exactamente a (3.37) .

Para determinar la transición de fases al incluir la hibridización como una perturbación en el hamiltoniano del sistema , el procedimiento a seguir no es sencillo como en el caso que despreciamos tal interacción . En esta última situación , las propiedades de simetría de la energía libre efectiva como función de la ocupación n nos permitió calcular analíticamente el diagrama de equilibrio de fases (Strassler y Kittel ,1965) . Utilizando únicamente la ecuación autoconsistente para n se determinó la relación que define la línea de equilibrio de fases . Al considerar la hibridización , se destruyen completamente las propiedades de simetría de respecto de n . Para determinar cual de las posibles soluciones de (6.15) es el valor de equilibrio a la temperatura T , en principio es necesario calcular numéricamente $\tilde{G}$ para cada una de ellas , y verificar a continuación cual corresponde al mínimo absoluto . Sin embargo , en la próxima sección mostraremos que el cálculo explícito de la energía libre en el modelo de Anderson con fuerte correlación es bastante inconveniente . Para determinar la transición de fases emplearemos entonces un método alternativo bastante simplificado pero físicamente plausible desde el punto de vista del sistema real .

VI.3 Energía libre para el sistema perturbado por la hibridización .

Para poder aplicar ahora el modelo al Ce metálico , debemos recurrir a la imagen del sólido como un agregado de impurezas en el sentido que indicamos anteriormente . Estas impurezas están ubicadas en los sitios de la red cristalina independientemente unas de otras . Esta hipótesis es la que nos permite plantear la condición de conservación de carga por átomo en este caso . Tal condición implica una relación entre el potencial químico y la ocupación de los estados localizados , que para el Ce metálico es (cref.(3.21));

$$n_c(\mu) + n = 4 \quad (6.20)$$

La energía libre electrónica del agregado de impurezas en el límite de hibridización nula coincide con la que hemos calculado en el capítulo tercero . Esto es una consecuencia inmediata de la equivalencia entre la descripción localizada o itinerante con ancho de banda nulo para los niveles f si $V_{kM} \rightarrow 0$. La energía libre por átomo del agregado estará representada por (3.66) y en consecuencia la distancia efectiva de los niveles f al nivel de Fermi está expresada aproximadamente por :

$$E_{ef} - 2 B_{ef} n = (\epsilon_F - \tilde{\Delta})_{ef} \quad (6.21)$$

Esta expresión es crucial en la evaluación de las propiedades físicas del sistema . Mediante la misma introduciremos la influencia de la presión en el cálculo del efecto de hibridización . Por otro lado recordemos , que la misma relación fue empleada en el capítulo precedente cuando explicamos por perturbaciones las propiedades anómalas de $Ce \alpha$.

Una manera para determinar las correcciones que la hibridización introduce en las magnitudes termodinámicas del modelo no perturbado , consiste en calcular la corrección al potencial termodinámico definido por $\Omega = F - \mu N$. Como (Kadanoff y Baym , 1962)

$$\delta \Omega = \delta (F - \mu N) = \int_0^1 d\lambda \langle \tilde{H}_1 \rangle_\lambda \quad (6.22)$$

podemos calcular la corrección deseada empleando las soluciones a las ecuaciones de movimiento para evaluar $\langle \tilde{H}_1 \rangle_\lambda$. Este valor medio significa que debe ser calculado con el hamiltoniano $\tilde{H}_\lambda = \tilde{H}_0 + \lambda \tilde{H}_1$

Considerando campo magnético externo nulo , con $G_{kM}(\lambda)$ y $G_{MM}(\lambda)$ obtenidas de (6.5) y (6.10) para H_λ , resulta :

$$\delta \Omega = (2J + 1) \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \frac{1}{\pi} \frac{\lambda \Gamma (\omega - \tilde{\Delta}) S(\lambda)}{(\omega - \tilde{\Delta})^2 + \lambda^2 \Gamma^2} \quad (6.23)$$

donde

$$S(\lambda) = 1 - \frac{5}{6} n(\lambda)$$

La evaluación explícita de (6.23) requiere conocer

$n(\lambda)$. Esto es posible solamente en el caso que se haya resuelto autoconsistentemente la ecuación para $n(\lambda)$. El cálculo numérico que esto implica carece de sentido teniendo en cuenta las drásticas aproximaciones que hemos realizado . Por otra parte , nos interesa más el aspecto cualitativo del problema que el cuantitativo .

Es interesante explicitar cierta información contenida en (6.23) la cual nos permite justificar aun más el tratamiento que hemos realizado para las ecuaciones de movimiento . Midiendo las energías respecto del nivel de Fermi $\delta\Omega = \delta F$; desarrollando a continuación el integrando de (6.23) en serie de potencias de Γ , a segundo orden en el parámetro de hibridización V_k obtenemos :

$$\begin{aligned}\delta\Omega^{(2)} &= (2J + 1) \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \tilde{\Delta})} S(0) \\ &= \frac{6 - 5n(0)}{\pi} \Gamma \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{f(\omega)}{\omega - \tilde{\Delta}}\end{aligned}\quad (6.24)$$

Si el sistema está a bajas temperaturas , (6.24) se reduce a la expresión que calculamos para la función F mediante teoría de perturbaciones . El esquema de desacoplamiento empleado permite calcular la corrección a la energía libre correctamente en segundo orden en el efecto de hibridización . Este resultado puede parecer inconsistente con el hecho que la solución para G_{MM} es incorrecta para el segundo orden en V_k . Sin embargo , ambos resultados son compatibles ; para evaluar $\delta\Omega^{(2)}$ necesitamos solamente G_{MM} no perturbada .

Otra posibilidad para calcular la corrección a la energía libre en este caso , es utilizar el método con el cual evaluamos la energía libre electrónica cuando $\Gamma = 0$. La solución formal es :

$$F_{loc} = \epsilon_F n + \int_{\Delta}^{+\infty} n(\tilde{\Delta}') d\tilde{\Delta}' \quad (6.25)$$

lo cual exige emplear la siguiente expresión para n

$$n(\tilde{\Delta}, \epsilon) = \frac{6 \left\{ \frac{1}{2} + \text{Im } \psi(\tilde{\Delta}, \epsilon_F) \right\}}{1 + 5 \left\{ \frac{1}{2} + \text{Im } \psi(\tilde{\Delta}, \epsilon_F) \right\}} \quad (6.26)$$

según se deduce de (6.16) . Este método como el anterior requiere

excesivo trabajo de calculo numérico ; la necesidad de evitar tal tipo de solución ya la hemos señalado oportunamente .

Para determinar el diagrama de equilibrio de fases , emplearemos un procedimiento alternativo simple pero razonable . El mismo consiste en obtener como primera medida las soluciones para n en función de la presión y la temperatura . Teniendo en cuenta luego la solución a la ecuación de estado (3.69) (cref. (3.77)) que aún es válida en este caso , se calcula el volumen atómico en función de la presión y la temperatura . Siendo el volumen y la presión magnitudes termodinámicas conjugadas se puede determinar la transición a temperatura constante por el método de igualación de áreas de Maxwell (ver p. ej. Landau y Lifshitz , 1969, Reif ,1965) . Sin embargo , en muy buena primera aproximación el volumen también depende linealmente con n ; por esta razón podemos admitir a esta magnitud como conjugada termodinámica de la presión y definir la transición en el diagrama n en función de p . Al respecto , conviene indicar que el criterio empleado por Alascio et al.(1973) en un análisis preliminar de este modelo , no es correcto teniendo en cuenta las consideraciones precedentes .

VI.4 Aplicación del modelo a la transición α - γ en Ce metálico.

Si elegimos para el ancho de línea de los niveles $4f$ # $\Gamma = 300$ K , los únicos parámetros a determinar , como funciones de la presión , son E_{cef} y B_{cef} . Esto es debido a que la distancia efectiva de los estados localizados al nivel de Fermi está definida por la relación (6.21) en base a estos parámetros . La dependencia de los mismos con la presión es una consecuencia directa de considerar la hibridización como una perturbación débil sobre el sistema . Sin embargo , admitiremos que solamente E_{cef} depende linealmente con la presión y despreciaremos la dependencia que pudiese tener B_{cef} con dicha magnitud . Es obvio , que el coeficiente que caracteriza la relación lineal de E_{cef} con p no coincidirá con el calculado en el capítulo 3 . Es plausible suponer una renor -

La justificación de esta elección la comentaremos con posterioridad. Por otro lado , recordemos que en el cálculo de perturbaciones hemos empleado $\Gamma = 0,02$ eV ≈ 230 K .

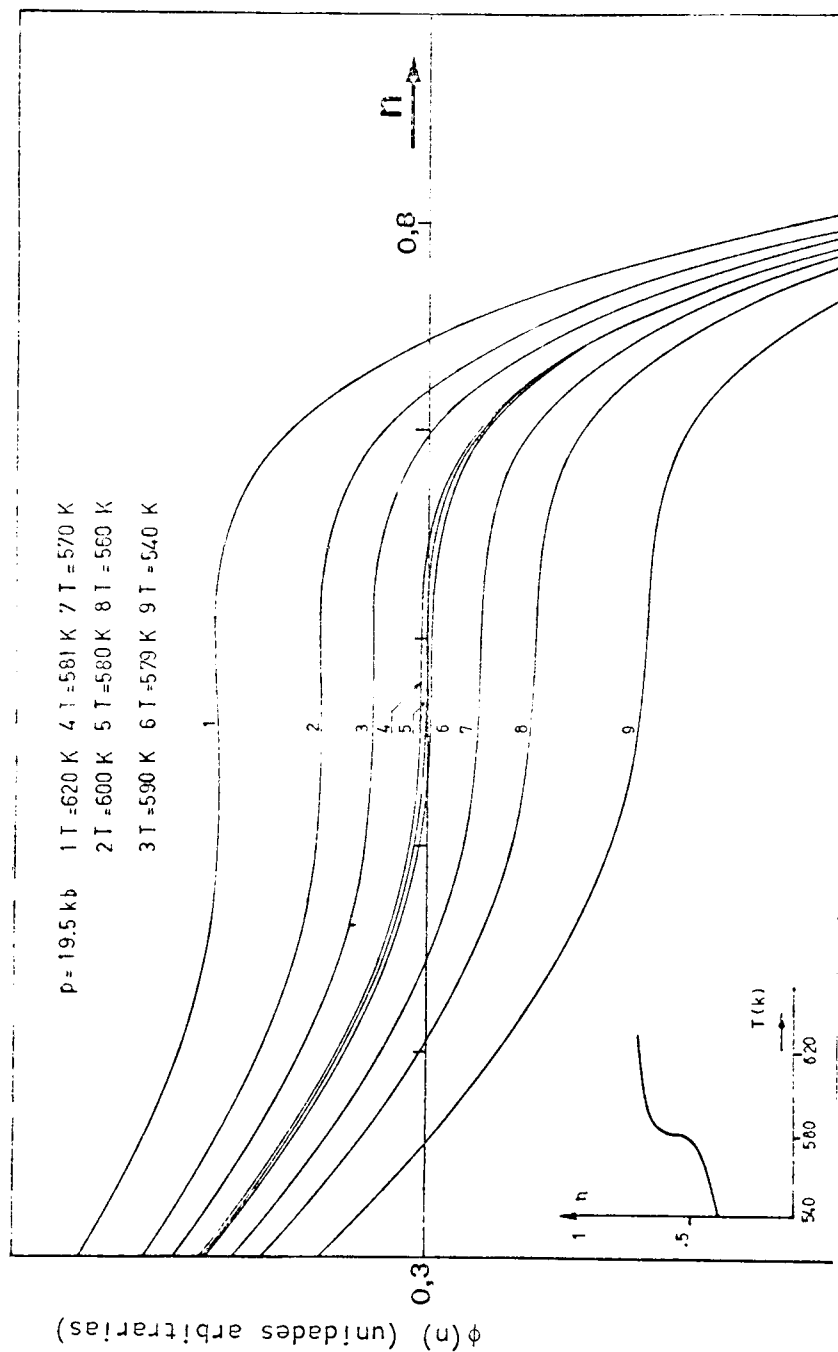


FIGURA V.1 . Soluciones de la ecuación autoconsistente (5.37) a presión crítica para distintos valores de la temperatura ; los valores de E_{ef} y B_{ef} quedan determinados unívocamente al exigir la existencia de una solución única a la presión y temperatura críticas ($p_{cr} = 19,5 \text{ kbar}$, $T_{cr} = 580 \text{ K}$) . En el ángulo inferior izquierdo se indican los valores de equilibrio de n en función de la temperatura .

malización de tal coeficiente por efecto de la hibridización .

Consideremos a continuación el sistema en condición crítica ($p_{cr} = 19,5$ kbar ; $T_{cr} = 580$ K) . En tal situación , la ecuación (6.16) debe tener una única solución . Además , si reescribimos esta ecuación en la forma :

$$\phi(n,p,T) = \frac{n}{6 - 5n} + f(n,T,p) = 0 \quad (6.27)$$

donde $f(n,p,T)$ es el factor que multiplica a $(6 - 5n)$ en el miembro derecho de (6.16) y en el cual se ha sustituido la distancia efectiva de los estados $4f$ a ϵ_F según (6.21) , el comportamiento crítico del sistema ($\left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{p_{cr}} \rightarrow \infty$) implica $\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$ para la solución de (6.27) . La relación precedente determina una correspondencia biunívoca entre $E_{cef}(cr)$ y $B_{cef}(cr)$. En nuestro caso , estos valores resultan :

$$E_{cef}(cr) = 3134 \text{ K} \quad ; \quad B_{cef}(cr) = 1718,4 \text{ K} \quad (6.28)$$

En la figura V.1 se muestran gráficamente las soluciones de (6.27) a presión crítica , para distintos valores de la temperatura . Se aprecia claramente que la condición crítica corresponde a $T = 580$ K y la solución de equilibrio determinada numéricamente es : $n_{cr} \approx 0,585$.

A presión ambiente , admitimos que la transición ocurre a $T = 116$ K (Ramírez y Falicov ,1971,Alascio et al.,1973) y ajustamos E_{cef} de tal forma de satisfacer la relación de igualdad de áreas en el diagrama $n = f(p)$. Así obtenemos :

$$E_{cef}(p=0) = 2611 \text{ K} \quad (6.29)$$

Con la hipótesis de dependencia lineal de E_{cef} con la presión , combinando (6.28) y .29) se deduce :

$$E_{cef}(p) = 2611 + 26,82 p \quad (K) \quad (6.30)$$

donde p debe ser expresada en kbar .

Cabe realizar un breve comentario sobre el valor elegido para el ancho de línea , antes de finalizar esta sección . Coqblin y Blandin (1968) en su modelo usaron $r = 200 \text{ K}$. Este valor es del orden de magnitud estimado para los niveles 4f en los lantánidos metálicos (Rocher ,1962) y en particular en Ce α y Ce γ (Gschneidner y Smoluchowski ,1963, Gschneidner ,1965) . Alascio et al. (1973) en su ampliación del modelo de Ramírez y Falicov (1971) para considerar el efecto de hibridización emplearon el mismo valor que Coqblin y Blandin (1968) . El valor que hemos empleado aquí es un cincuenta por ciento mayor que el indicado anteriormente , aunque del mismo orden de magnitud al compararlo con el parámetro de correlación ($U \sim 7\text{-}8 \text{ eV}$) . Creemos que hay una razón física que justifica nuestra elección . Gschneidner y Smoluchowski (1963) por extrapolación lineal de los valores calculados a bajas presiones , estimaron que en condiciones críticas la ocupación promedio de los estados f en la fase γ es aproximadamente 0,75 ; esto implica $n_{cr} \approx 0,75$. Nosotros hemos calculado también n_{cr} para $r = 200 \text{ K}$ y obtuvimos $n_{cr} \approx 0,55$. Claramente , la descripción de la ocupación de los niveles localizados es mejor para el valor del ancho de línea que hemos empleado en este trabajo . Por otro lado , el valor indicado por Gschneidner y Smoluchowski (1963) no debe ser considerado muy seriamente pues simplemente es un valor estimativo .

VI.5. Propiedades físicas del sistema .

VI.5.1 Valencias . Diagrama de equilibrio de fases .

Podemos calcular inmediatamente la valencia de cada fase en función de presión y temperatura conocidos los valores de equilibrio para $n(p,T)$ (cref.(3.105)) . Esto exige determinar el diagrama de equilibrio de fases . Teniendo en cuenta las expresiones (6.28) y .30) para los parámetros hemos obtenido las soluciones de (6.16) en función de la presión , para distintas temperaturas . Estas soluciones han sido calculadas resolviendo numéricamente la ecuación indicada en una calculadora HP 9100 A con extensión de me-

moria . En las figuras V.2 a V.8 hemos representado gráficamente la resolución de la ecuación autoconsistente para n , para distintas temperaturas y en función de la presión . Con las soluciones obtenidas , se han graficado las curvas de la figura V.9 ; la transición de fases a cada temperatura se ha determinado por el método de las áreas ; con la presión de transición a cada temperatura se ha construido la línea de equilibrio indicada en la figura V.10 ; a efectos de comparación se muestra también la línea experimental . Las líneas de metaestabilidad que se han dibujado en esta figura se obtienen por simple determinación gráfica de V.9 . El acuerdo obtenido con la información experimental es cualitativamente muy satisfactorio . Teniendo en cuenta los fuertes efectos de histéresis que se presentan en las mediciones , los valores teóricos que hemos calculado se pueden considerar también cuantitativamente satisfactorios . Estos resultados justifican a posteriori el método empleado para determinar las transiciones .

A presión ambiente y temperatura del orden de los 100 K , se calcula una valencia para la fase α , $v \approx 3,73$; en estas condiciones , Gschneidner y Smoluchowski (1963) estimaron $v \approx 3,67$. A temperatura ambiente y a la presión de transición ($\sim 7,4$ kbar) el valor estimado por estos investigadores es aproximadamente 3,49 , mientras que en condiciones semejantes nuestro resultado es $v \approx 3,72$. La comparación no es tan satisfactoria a altas presiones . Para la fase γ , en las mismas condiciones de presión y temperatura que los dos casos indicados calculamos $v \approx 3,025$ y $v \approx 3,06$, que debemos comparar con $v \approx 3,06$ y $v \approx 3,11$ respectivamente . Considerando que los valores indicados por Gschneidner y Smoluchowski (1963) son el resultado de estimaciones en base a datos experimentales obtenidos de sistemas en los cuales coexisten las fases α y β , podemos concluir que el modelo describe adecuadamente el comportamiento de la valencia del Ce metálico en diversas condiciones termodinámicas . Quizás un valor algo mayor para el ancho de línea podría dar resultados algo mejores desde el punto de vista cuantitativo .

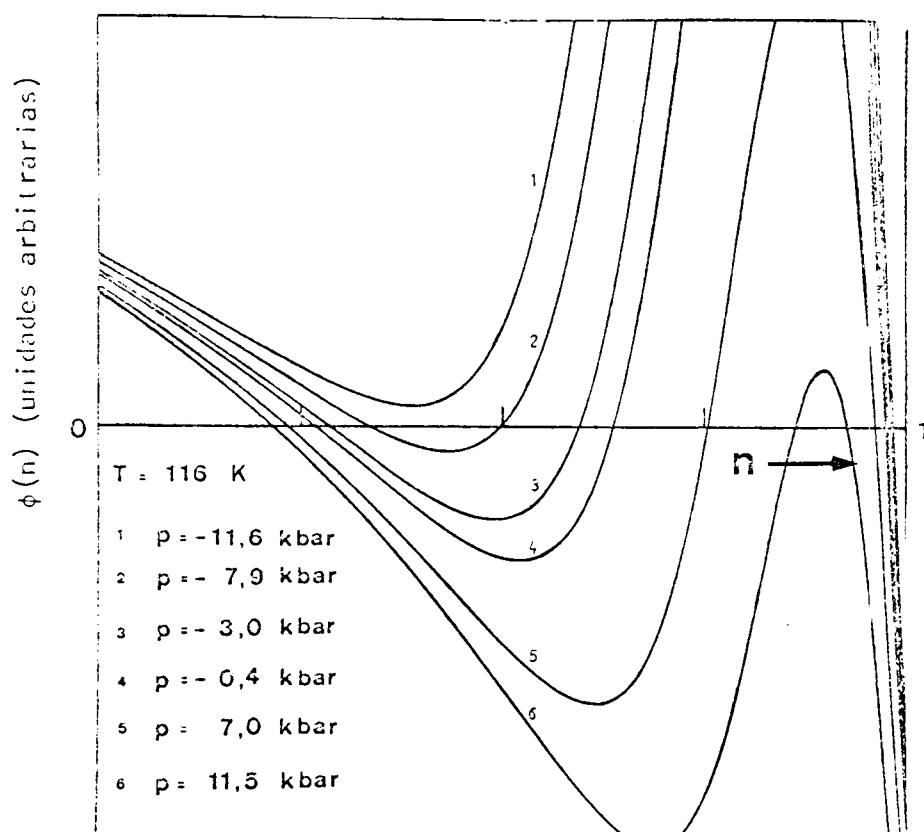


FIGURA V.2 Solución gráfica de la ecuación autoconsistente para n a $T = 116$ K a efectos de determinar la dependencia de los parámetros con presión .

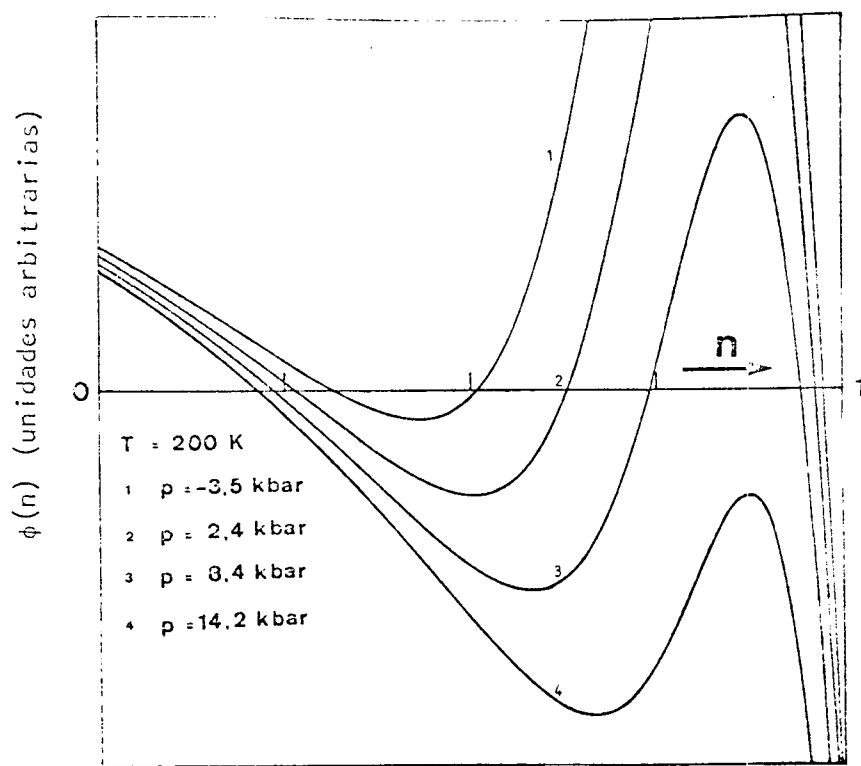


FIGURA V.3 Solución gráfica de la ecuación autoconsistente para n a $T = 200$ K

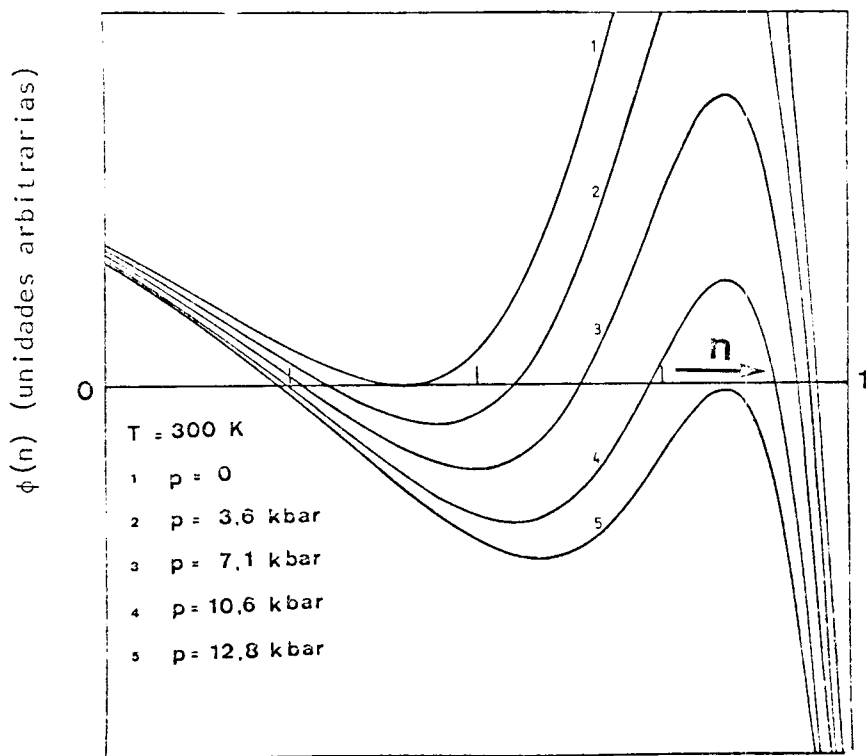


FIGURA V.4 Solución gráfica de la ecuación autoconsistente para n a $T = 300$ K

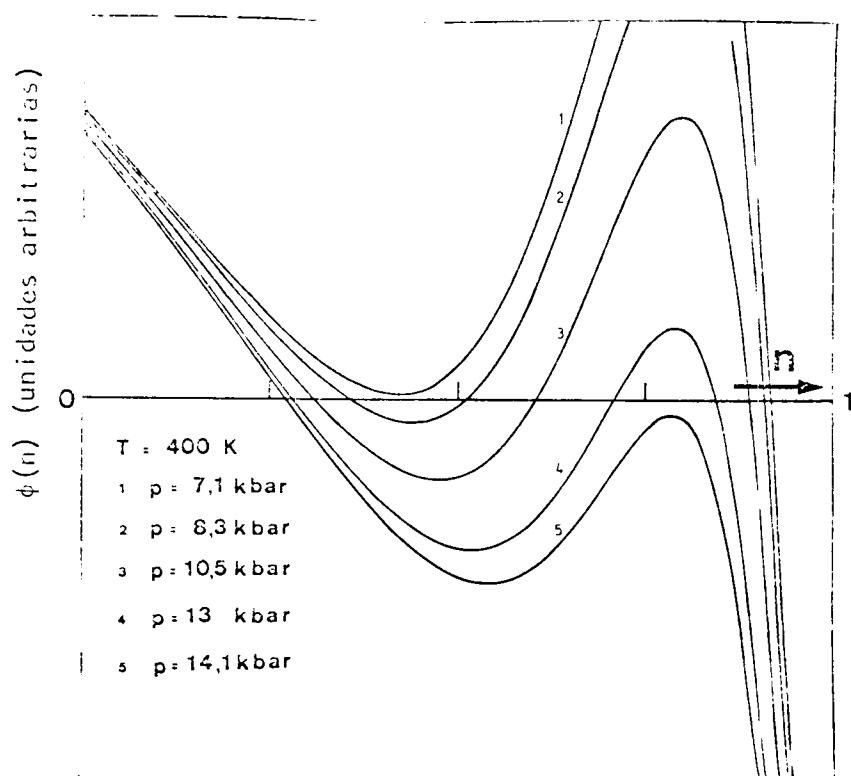


FIGURA V.5 Idem anterior , $T = 400$ K

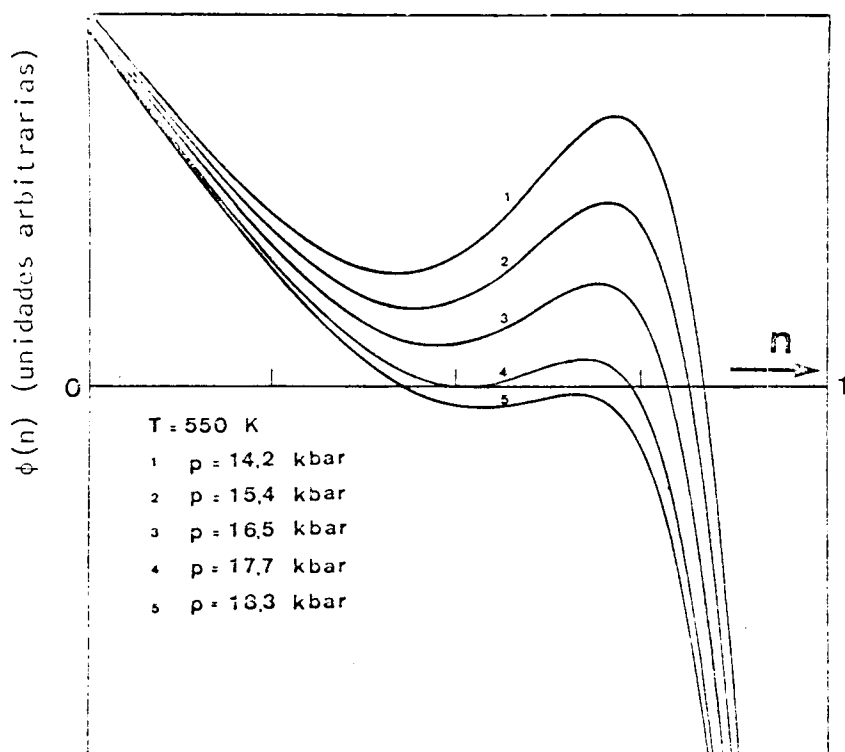


FIGURA V.6 Idem anterior , $T = 550$ K

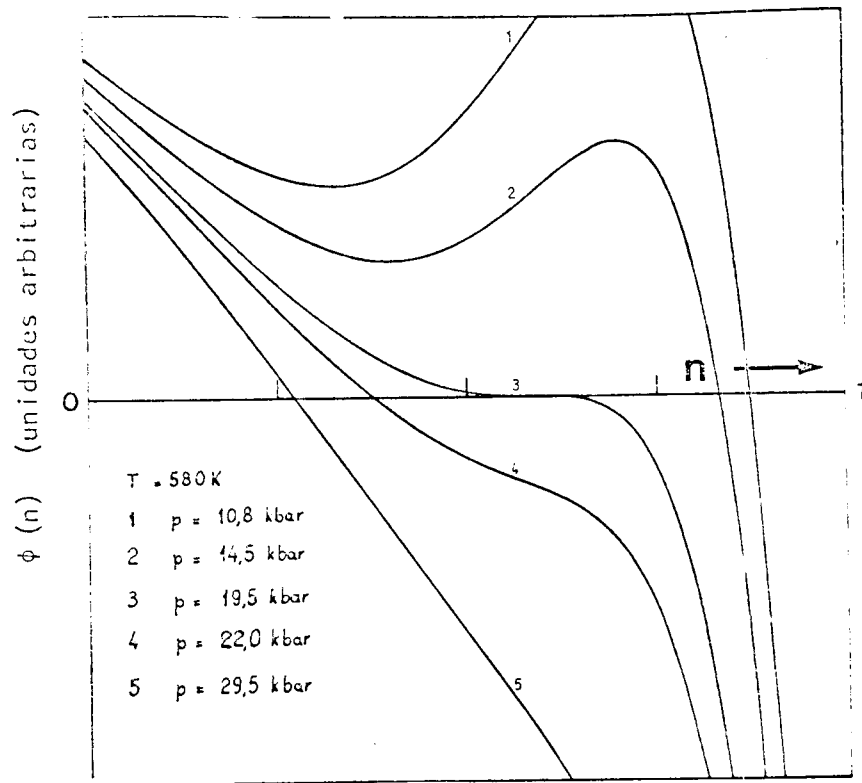


FIGURA V.7 Idem anterior , $T = 580 \text{ K}$

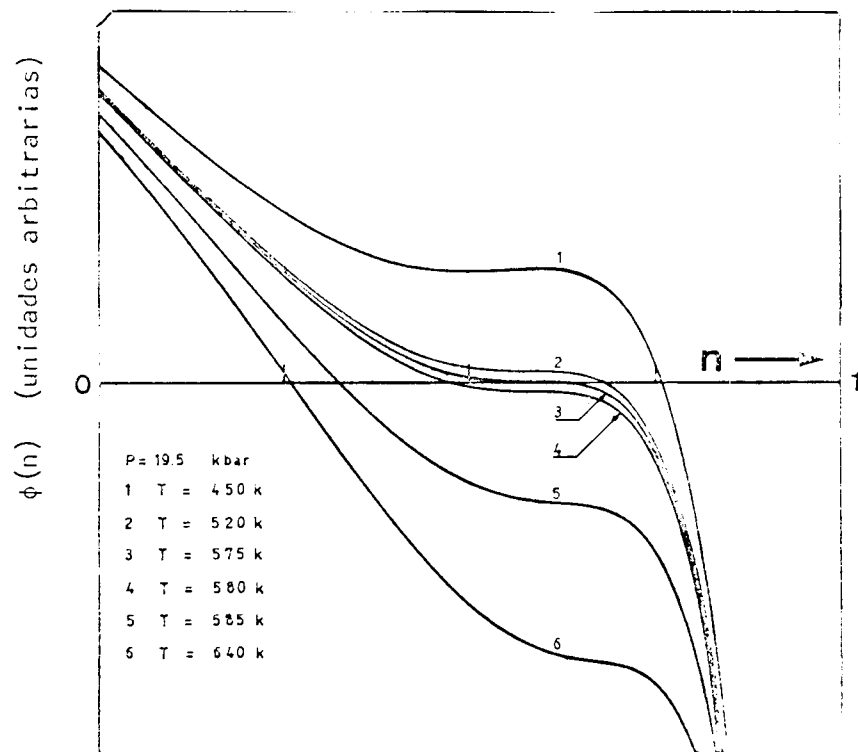


FIGURA V.8 Solución gráfica de la ecuación autoconsistente para n en función de la temperatura , a presión crítica .

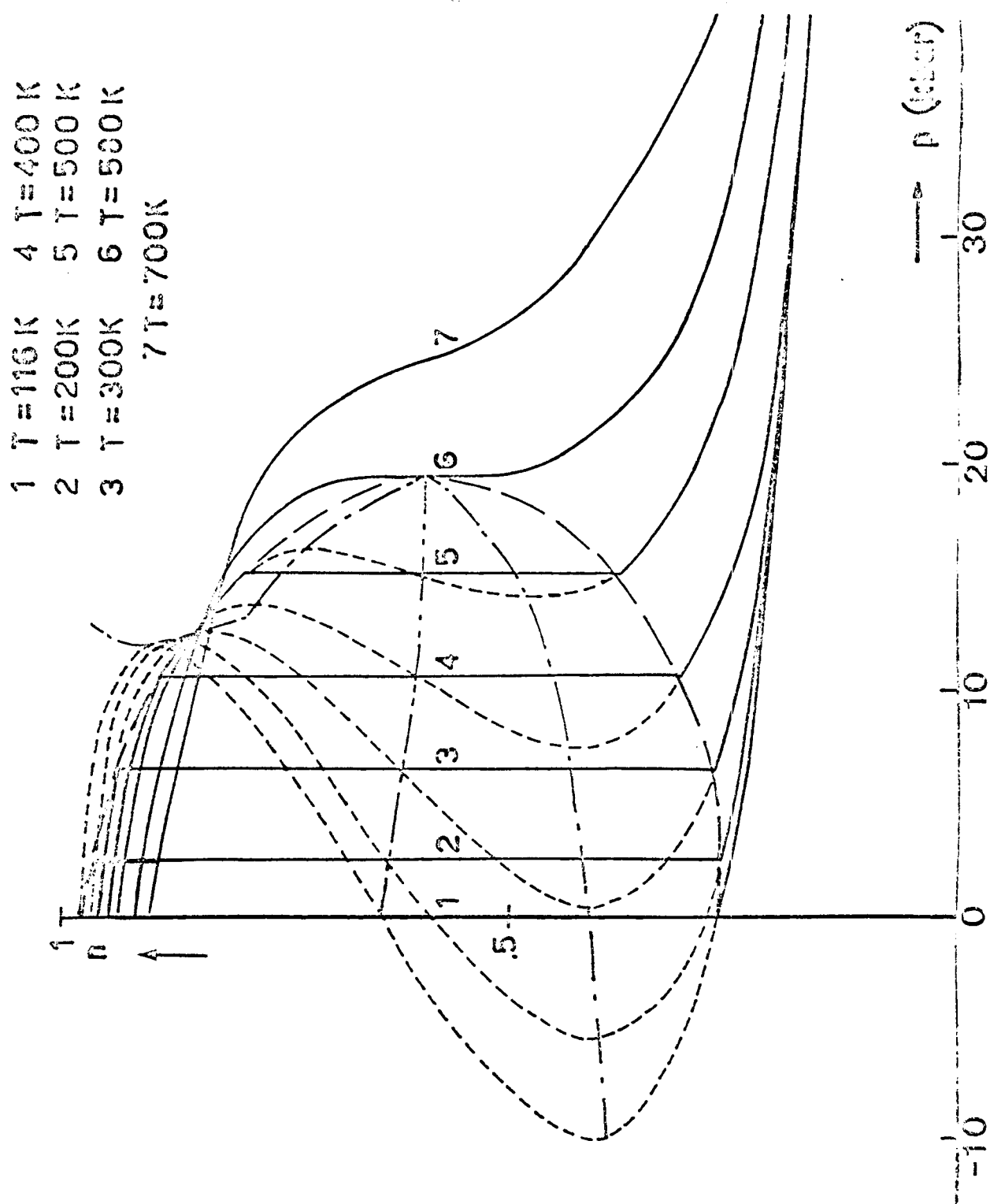


FIGURA V.9 Valores de equilibrio para la ocupación de los estados 4f en Ce metálico en función de la presión , a diferentes temperaturas . La línea llena corresponde a las soluciones estables ; la línea punteada de trazo fino a las soluciones inestables . La transición de fases ha sido determinada mediante el criterio de igualación de áreas de Maxwell . La línea de punto y raya determina los límites de metaestabilidad .

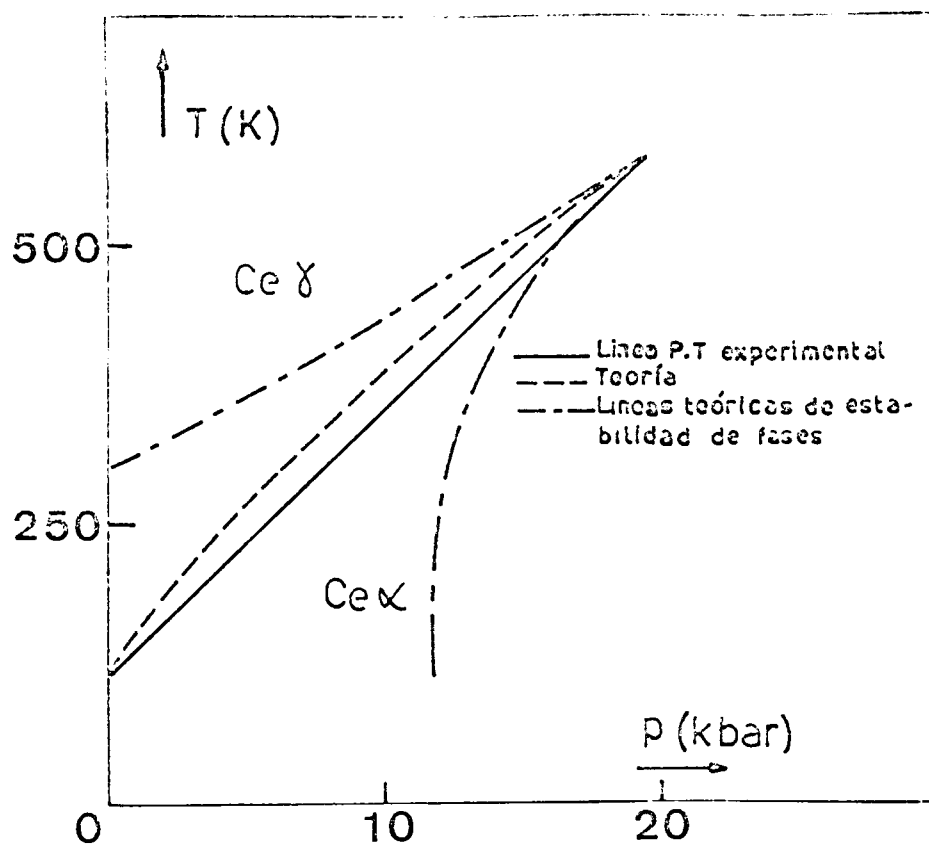


FIGURA V.10 Diagrama teórico $p - T$ de equilibrio de fases α y γ en Ce metálico . La línea de trazo lleno corresponde a los valores experimentales medidos para la transición α - γ (Jayaraman , 1965) .

VI.5.2 Constantes de red cristalina .

Con la solución (3.77) y los valores de equilibrio de n en función de presión y temperatura , hemos calculado el radio metálico medio del sistema en diversas condiciones . Los valores para la constante de red se calculan simplemente en base a la relación existente entre el radio metálico y dicha constante para la red cúbica de caras centradas . En la figura V.11 se muestra el comportamiento de la constante de red en función de la presión , a temperatura ambiente . Asimismo , se han indicado los valores medidos por Franceschi y Olcese (1969) mediante difracción de rayos X . La comparación es satisfactoria , particularmente por debajo de 30 kbar . La discrepancia creciente que se observa a presiones mayores que ese valor se explica teniendo en cuenta la resolución aproximada de la ecuación de estado que hemos realizado . (cref. figura III.3) .

VI.5.3 Compresibilidad .

Con los valores de equilibrio para $n(p,T)$ podemos calcular el módulo de compresibilidad del metal . Adicionalmente , es necesario conocer la derivada de la ocupación n respecto de la presión a la temperatura de equilibrio , de acuerdo con la expresión (3.107) . En nuestro caso , hemos calculado numéricamente la derivada al resolver la ecuación autoconsistente para n .

En la figura V.12 se ha graficado el valor teórico del módulo de compresibilidad B en función de la presión a temperatura ambiente . Asimismo se han indicado los valores determinados por Voronov et al.(1960) en base a mediciones con métodos de ultrasonido . La línea de trazo grueso continuo corresponde a los resultados del modelo fenomenológico de Aptekar' y Ponyatovskiy (1968) . El acuerdo cualitativo obtenido es satisfactorio . La comparación cuantitativa no es directa considerando que los cálculos teóricos dependen de la elección inicial del módulo de compresibilidad para la fase cuadrivalente . Aparentemente un valor mayor que el que hemos empleado en concomitancia con un ancho de línea también algo mayor

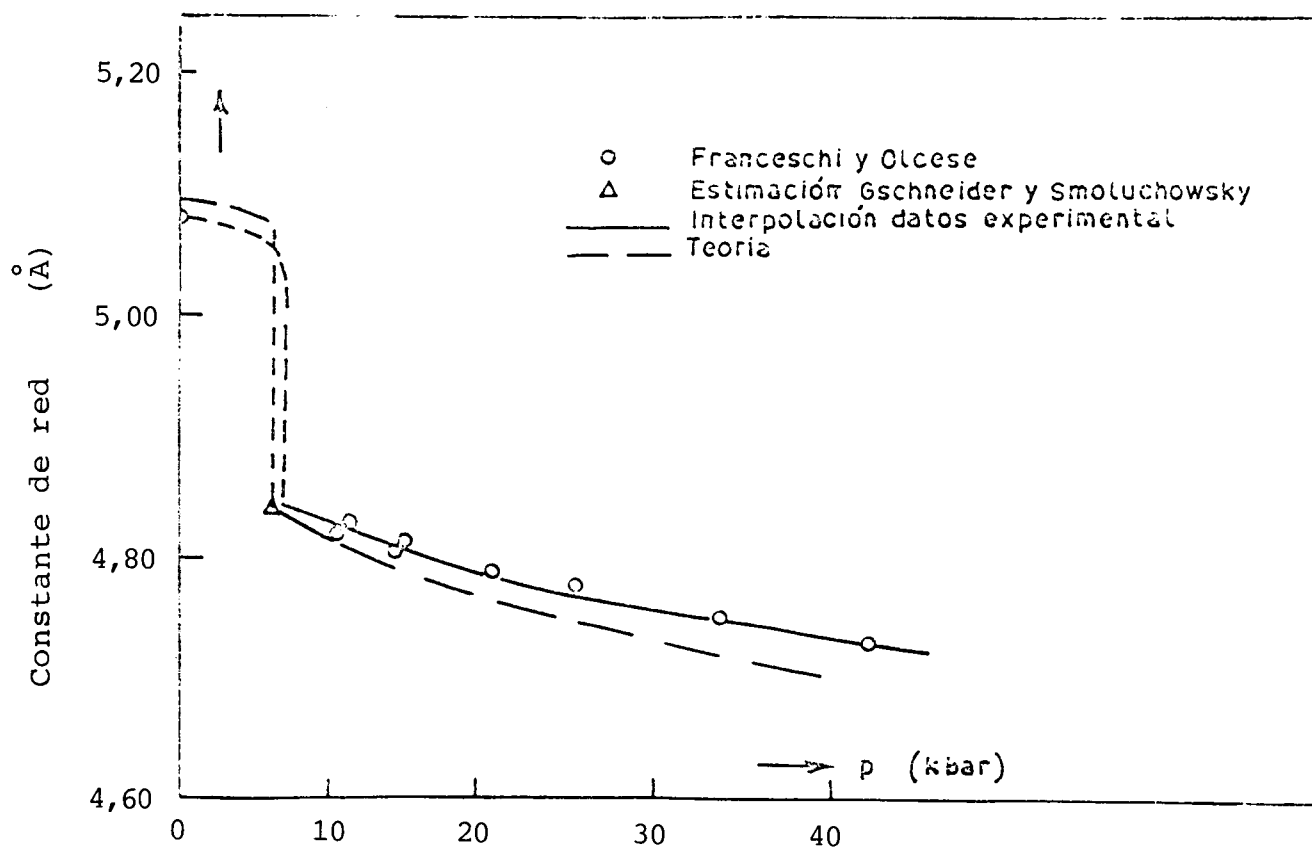


FIGURA V.11 Constante de red a temperatura ambiente en función de la presión . La línea de trazo lleno corresponde a la interpolación de los valores experimentales de Franceschi y Olcese (1969) ; la línea discontinua de trazo largo corresponde a los resultados de este trabajo .

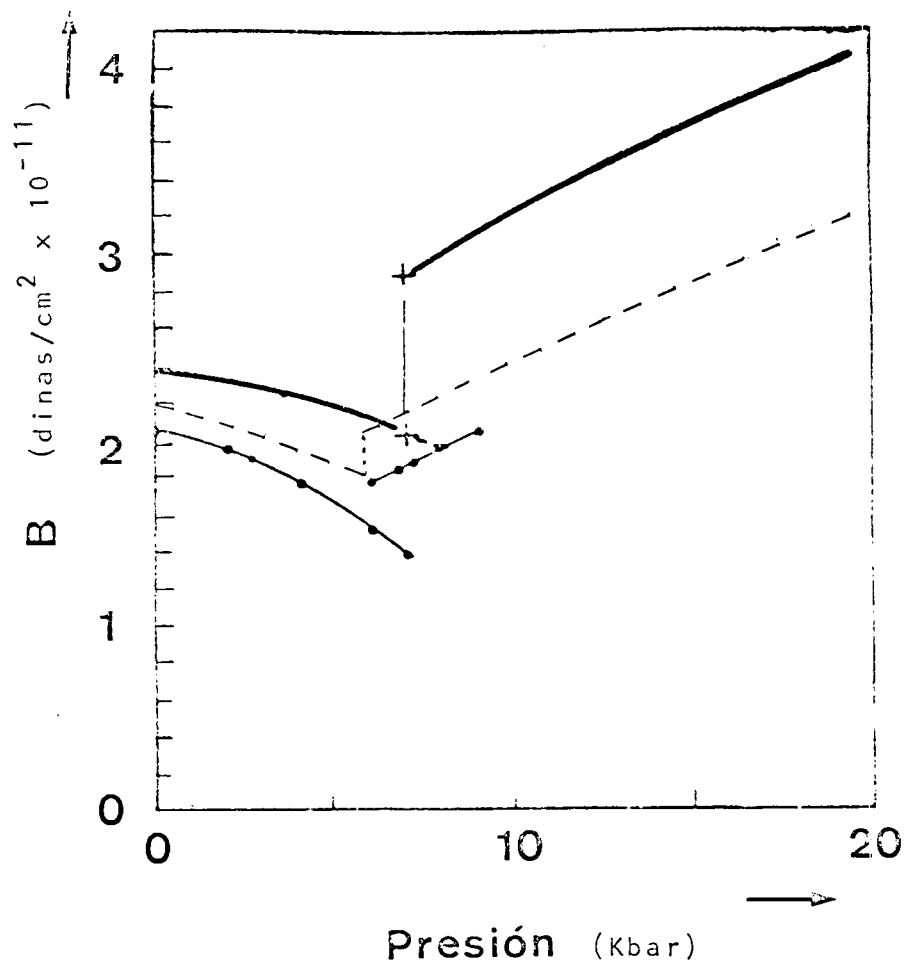


FIGURA V.12 Módulo de compresibilidad en Ce metálico a temperatura ambiente en función de la presión . Los puntos indicados corresponden a las mediciones experimentales de Voronov et al. (1960) . La línea de trazo continuo indica los resultados obtenidos por Aptekar' y Ponyatovskiy (1969) mediante su teoría fenomenológica . La línea de trazo discontinuo corresponde a los valores teóricos calculados en este trabajo .

permitirían obtener un acuerdo cuantitativo mejor . Pero en tal caso , se puede afectar la descripción de otras propiedades del sistema .

VI.5.4 Calor específico electrónico .

En la sección III.7.4 hemos analizado el cálculo del calor específico electrónico en forma general . Podemos aplicar entonces los resultados formales allí obtenidos , y calcular explícitamente la constante del calor específico al considerar la densidad de estados renormalizada por efecto de hibridización .

La expresión general para el calor específico está dada en el límite fuertemente correlacionado por (3.116) . Para el sistema hibridizado , en ausencia de campos magnéticos externos vale :

$$\rho_f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \tilde{\Delta})^2 + \Gamma^2} \quad (6.31)$$

$$\rho_b(\omega) = \mathcal{D}(\omega) - \frac{2J+1}{\pi} \left[\frac{d\Gamma}{d\omega} (\omega - \tilde{\Delta} - \text{Re}\Sigma) - \Gamma \frac{d(\text{Re}\Sigma)}{d\omega} \right] \frac{1}{(\omega - \tilde{\Delta} - \text{Re}\Sigma)^2 + \Gamma^2} \quad (6.32)$$

donde $\mathcal{D}(\omega)$ es la densidad de estados de conducción en el sistema no perturbado y se ha explicitado la parte real de Σ . Para una densidad constante y ancho de línea independiente de la energía , el término de corrección en (6.32) es despreciable al tener en cuenta la posición aproximada del nivel de Fermi en la banda cuando aplicamos el modelo al Ce . Por otro lado , podemos suponer que esa corrección la incluimos en la densidad espectral para los estados localizados . Para derivar respecto de n el factor entre paréntesis en el tercer término de (3.116) , es necesario considerar la condición de conservación del número total de electrones por átomo . Este vínculo determina una ecuación diferencial adicional que deben satisfacer simultáneamente n y el potencial químico μ . Los detalles del cálculo han sido explicitados en el Apéndice III. El calor específico electrónico resulta entonces :

$$c_v = \gamma T \quad (6.33)$$

$$\text{con} \quad \gamma = \frac{\pi^3}{3} \left[\tilde{\rho}(\epsilon_F) + \mathcal{D}(\epsilon_F) + 5 I \frac{\mathcal{D}(\epsilon_F) \bar{\rho}'(\epsilon_F) - \bar{\rho}(\epsilon_F) \mathcal{D}'(\epsilon_F)}{\mathcal{D}(\epsilon_F) + \bar{\rho}(\epsilon_F) - 2G \mathcal{D}(\epsilon_F) \bar{\rho}(\epsilon_F)} \right] \quad (6.34)$$

siendo

$$\tilde{\rho}(\omega) = (6 - 5n) \rho(\omega) ; \quad \bar{\rho}(\omega) = \frac{(6 - 5n)^2}{6} \rho(\omega) = \left(1 - \frac{5}{6}n\right) \rho(\omega)$$

El supraíndice ' en algunos factores de (6.34) indica derivación respecto del argumento entre paréntesis . El factor I está definido por la siguiente integral :

$$I = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega (\epsilon_F - \omega) \rho(\omega - G n_c) \quad (6.35)$$

Como era de suponer , la constante γ que hemos obtenido contiene la densidad de estados total en el nivel de Fermi ($\tilde{\rho} + \mathcal{D}$) ; asimismo hay un término adicional originado en el factor $(6 - 5n)$ del primer término a derivar en (3.116) . Tal contribución al calor específico es una consecuencia del límite fuertemente correlacionado . Conviene mencionar que la aproximación Hartree-Fock para la correlación intraatómica f-f , no da lugar a la aparición en el calor específico electrónico de ningún término anómalo de esta clase (Kjolleström et al., 1966) . Recordemos que esta aproximación es muy inapropiada para analizar el comportamiento de los electrones 4f .

Para evaluar numéricamente γ en la fase α a bajas temperaturas , hemos empleado las soluciones de la ecuación autoconsistente (6.16) y el valor para G que hemos obtenido en el capítulo 3 . A los fines de la comparación , hemos calculado la constante γ a presión ambiente y a 11 kbar . A $p = 0$ el valor teórico resulta $10,5 \text{ mJ/mole K}^2$, mientras que el valor determinado por Ponnousis y Gschneidner (1970) en base a sus mediciones es $\gamma(0) = 9,79 \text{ mJ/mole K}^2$. A $p = 11 \text{ kbar}$, Phillips et al. (1968) midieron $\gamma(11\text{kbar}) = 11,3 \text{ mJ/mole K}^2$, mientras que nosotros hemos calculado

$\gamma \approx 7,7 \text{ mJ/mole K}^2$ a esa presión .

La discrepancia entre teoría y experimento que se observa a altas presiones , invita a realizar algún comentario . Si efectivamente la constante de calor específico electrónico aumenta con presiones crecientes , ello implica un incremento en la densidad espectral total al nivel de Fermi cuando la presión aumenta . En principio un fenómeno de tales características no es fácilmente explicable , pues el centro de gravedad de los estados f se mueve hacia energías mayores cuando la presión varía positivamente . Una posibilidad que no debe ser descartada es que por efecto de la presión aumente el ancho de línea de los niveles localizados de tal manera que en cuanto a la densidad de estados al nivel de Fermi compense en exceso la disminución ocasionada por el corrimiento del centro de gravedad . Otra posibilidad puede buscarse en la interacción electrón fonón . Un aumento en el acoplamiento cuando aumenta la presión, implica un incremento de la masa efectiva de los electrones de conducción al nivel de Fermi y su efecto consiguiente en el calor específico .

VI.5.5 Susceptibilidad magnética .

Como ya dijimos anteriormente , esta propiedad permite detectar adecuadamente la configuración electrónica de los iones en el cristal . El formalismo empleado en el capítulo tercero para el cálculo de esta propiedad , es general . Como en el caso del calor específico , podemos también aquí usar los resultados principales de la sección III.7.5 . De esta forma , por ejemplo la susceptibilidad debida a los electrones f está expresada formalmente por (3.124) . Pero , en este caso debemos determinar el argumento $\frac{n}{S}$ de la derivada , mediante las soluciones de (6.16) . Es decir con los valores de equilibrio para n en función de presión y temperatura según los hemos indicado en la figura V.9 .

Antes de realizar cualquier evaluación numérica , es conveniente analizar cualitativamente el comportamiento de la susceptibilidad magnética cuando el sistema está en condiciones termodinámicas diversas . En particular , hay dos límites que son de

gran interés . Por ejemplo , si $\Gamma \ll T$ la ecuación (6.16) nos permite obtener nuevamente (3.125) y la susceptibilidad de los electrones localizados expresada por (3.126) , es decir una ley de Curie . La condición $\Gamma \ll T$ se cumple en la fase γ a altas temperatura y en tal caso siendo $n(T)$ próximo a 1 , la expresión indicada concuerda cualitativamente con los resultados experimentales para esta fase .

La expresión (3.124) para la susceptibilidad , puede escribirse alternativamente de la siguiente forma :

$$\begin{aligned} \chi_f &= g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{6S^2}{1-n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \frac{\partial \rho_f(\omega)}{\partial \omega} \\ &= g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{6S^2}{1-n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(- \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \right) \rho_f(\omega) \end{aligned} \quad (6.36)$$

A bajas temperaturas ($T \ll \Gamma$) la expresión precedente nos permite obtener :

$$\chi_f = g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)(2J+1)}{3(1-n)} S^2 \rho_f(\epsilon_F) + O(T^2) \quad (6.37)$$

Esta condición se verifica cuando el sistema está en la fase α a bajas temperaturas . La expresión (6.37) presenta las características esenciales de la susceptibilidad magnética de la fase α , pues a bajas temperaturas n es chico y prácticamente independiente de esa variable .

Para comparar las predicciones del modelo con las mediciones existentes , hemos calculado χ_f en base a la expresión (3.124) que puede transformarse fácilmente a :

$$\begin{aligned} \chi_f &= g^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{1}{1-n} \left(- \frac{\partial n}{\partial \tilde{\Delta}} \right) \\ &\approx g^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{1}{1-n} \left(- \frac{\partial n}{\partial p} \cdot \left\{ \frac{d}{dp} (E_{cef}) \right\}^{-1} \right) \end{aligned} \quad (6.38)$$

resultando la última expresión al tener en cuenta la parametrización de $\tilde{\Delta} = \epsilon_F$ con la presión .

Con (6.38) , hemos computado numéricamente la suscep-

tibilidad magnética en función de la presión a temperatura ambiente , y en función de la temperatura a $p = 0$. Para poder comparar los valores calculados con los resultados de las mediciones (Colvin et al.,1962, MacPherson et al.,1971) es necesario incluir la contribución de los electrones de conducción . El valor estimado es $\chi_c \approx 1,2 \times 10^{-4}$ emu/mole ; en la sección III.7.5 hemos justificado esta estimación por lo cual no insistiremos sobre el tema . Los resultados teóricos han sido graficados en las figuras V.13 y V.14 . La primera de ellas corresponde a las mediciones de la susceptibilidad en función de la presión a $T = 300$ K (MacPherson et al.,1971) ; la otra indica el comportamiento de esa magnitud en función de la temperatura a presión ambiente (Colvin et al.,1962) . El acuerdo cualitativo general es aceptable . Sin embargo , se observa claramente que el modelo describe incorrectamente el comportamiento de la susceptibilidad en la fase γ , sea en función de la presión o bien en función de la temperatura a presión ambiente cuando el sistema se va aproximando por enfriamiento a la transición de fases . Creemos que hay una explicación relativamente simple para dar cuenta de tales discrepancias . Un factor que conduce inevitablemente a calcular incorrectamente el comportamiento magnético de la fase γ a bajas temperaturas es el esquema de desacoplamiento empleado . Ya hemos señalado que Scalapino (1966) criticó las conclusiones de Hewson y Zuckerman (1966) sobre la imposibilidad del modelo de Anderson de predecir la existencia de momentos magnéticos localizados a temperatura nula . Otro aspecto crucial y fuerte determinante de los resultados numéricos , es la relación entre la posición de los estados localizados respecto del nivel de Fermi y la presión . Aparentemente es necesario ir un poco más allá de la aproximación lineal para obtener mejores resultados . Finalmente , la discrepancia creciente que se observa en la figura V.14 a altas temperaturas , se debe esencialmente a que en ese orden empieza a ser significativa en esta fase la contribución debida al multiplete con $J = 7/2$.

La susceptibilidad magnética de la fase α merece ser comentada con cierto cuidado . Si bien el acuerdo cualitativo que hemos obtenido en cuanto al comportamiento de esta magnitud en fun-

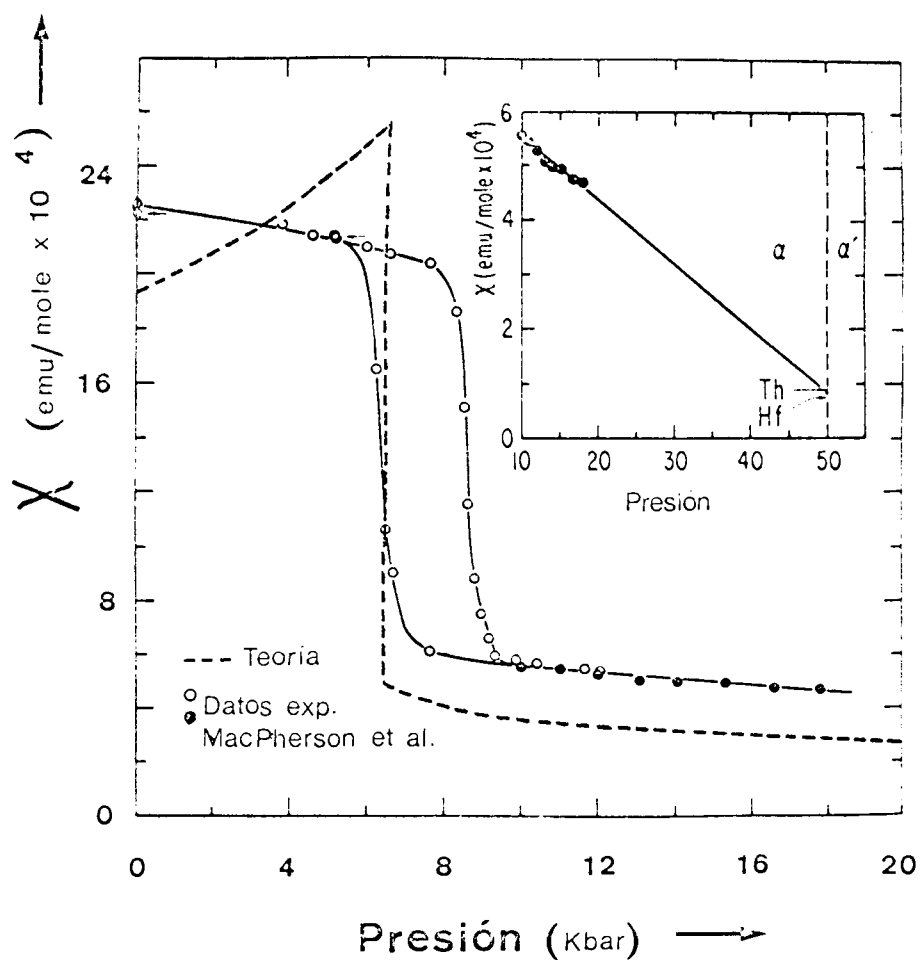


FIGURA V.13 Susceptibilidad magnética en Ce a temperatura ambiente en función de la presión (MacPherson et al., 1971). La línea de trazo discontinuo que se ha superpuesto en la figura corresponde a los valores teóricos calculados con el modelo propuesto en este trabajo para un ancho de línea de los estados $4f$ $\Gamma = 300$ K .

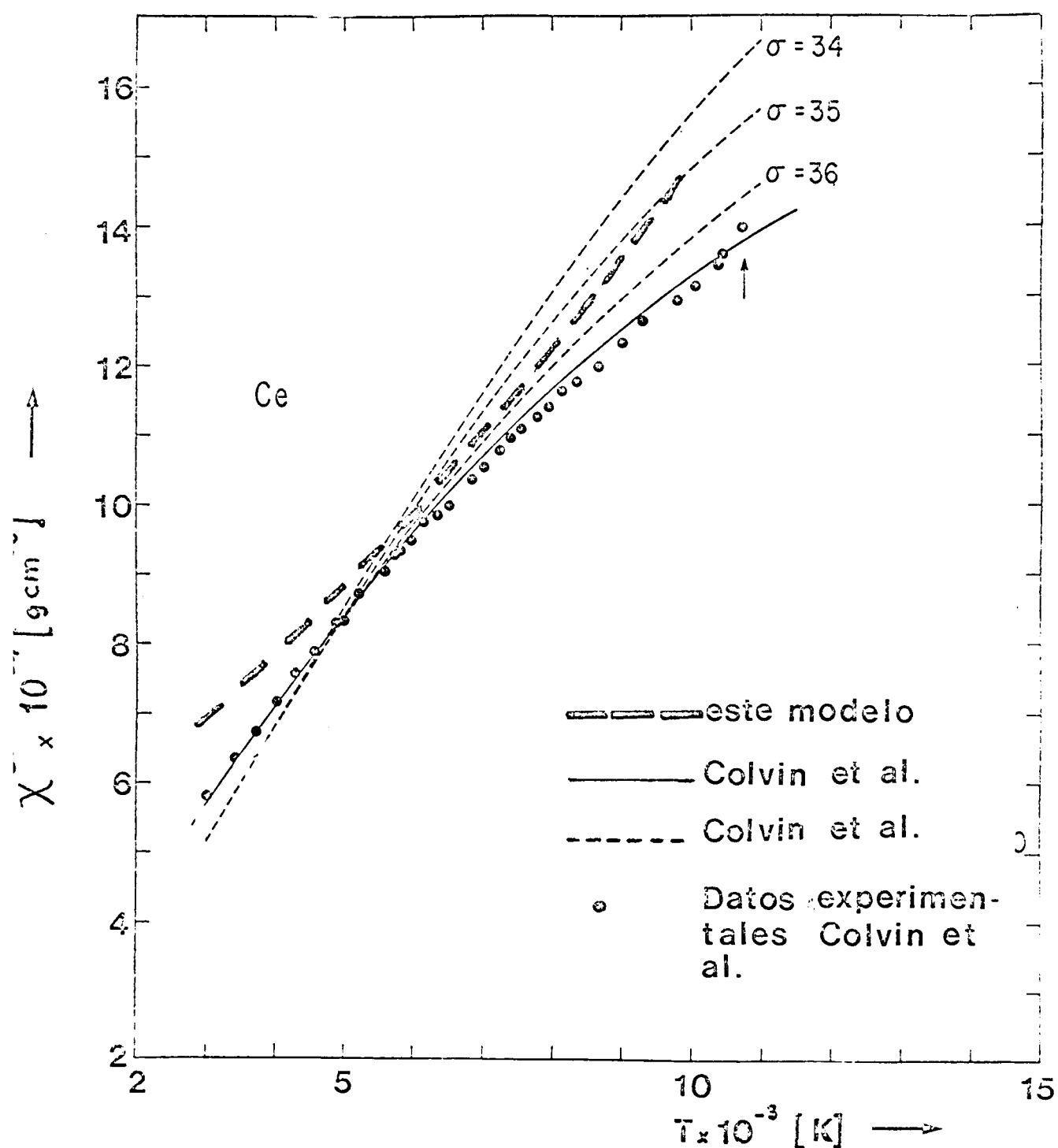


FIGURA V.14 Susceptibilidad magnética en la fase γ de Ce en función de la temperatura a presión ambiente (Colvin et al., 1962). La línea de trazo discontinuo corto corresponde a resultados teóricos de estos autores para un conjunto de iones Ce^{3+} sin interacción; la línea de trazo continuo corresponde a un modelo de iones Ce^{3+} interactuantes y considerando una susceptibilidad de Pauli para los electrones de conducción $\chi_c = 1 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ (Colvin et al., 1962). La línea de trazo discontinuo grueso corresponde a este modelo.

ción de presión a temperatura constante (Fig.V.13) o en función de la temperatura cuando la presión permanece invariable (ec. (6.37)) no podemos estar muy satisfechos en lo referente al aspecto cuantitativo de la comparación . Los valores calculados para $T = 300$ K representan aproximadamente dos tercios de la susceptibilidad medida . Este resultado no sería tan grave si el valor teórico correspondiese exclusivamente a la contribución de los estados f , pero debemos recordar que el mismo incluye fenomenológicamente la contribución de los electrones de conducción . Una razón plausible para explicar estas discrepancias es la posibilidad que los electrones itinerantes tengan una susceptibilidad de Pauli reforzada por intercambio (exchange-enhanced susceptibility) como en el caso de los electrones $4d$ en Pd . El fuerte carácter d que se observa en la banda de conducción en el entorno de la energía de Fermi [#] parece sustentar esta posibilidad . Por otra parte, una corrección de esta naturaleza contribuiría a modificar favorablemente la curva teórica de la figura V.14 . Es muy posible también , que el límite $U \rightarrow \infty$ sobreestime los efectos de correlación que ocurren en el sistema real . Al respecto , es importante señalar que el carácter correlacionado de los electrones f es esencial para describir adecuadamente la entropía de espín en la fase γ , y que el mismo destruye la posibilidad de una susceptibilidad magnética reforzada por intercambio . Notemos que los efectos de intercambio ocurren cuando dos o más electrones pueden ocupar simultáneamente estados localizados de una dada simetría en un mismo ión del cristal . Una tercera posibilidad que no debemos descartar es que el multiplete $J = 7/2$, si bien está situado alrededor de 0,3 eV por encima del sextuplete , contribuya significativamente a χ en el estado no magnético (fase α) del sistema . Esto puede ser razonable al tener en cuenta el alto valor de p ($p = 7,94$) para $J = 7/2$ comparado con el correspondiente a la configuración con $J = 5/2$ ($p = 2,54$) (ver p.ej. Kittel ,1971) . Finalmente conviene destacar que si bien existe evidencia experimental que en la

Cálculos de la estructura de la banda de conducción en la fase α y γ , Mukhopadhyay ,1972 ; determinación experimental de la densidad de estados mediante XPS , Baer y Busch ,1974 . Referirse a las figuras III.1-2 y I.4 respectivamente .

fase α no se produce orden magnético de ninguna clase , al menos hasta las más bajas temperaturas medidas , es también posible que la aproximación de considerar al metal como un conjunto de N centros independientes , no sea aplicable a dicha fase a muy bajas temperaturas .

VI. Comentarios finales .

El modelo propuesto para la transición $\alpha - \gamma$ en Ce metálico , ha permitido discriminar en forma simple y clara la importancia relativa de los factores que aparentemente condicionan dicha transición y propiedades físicas características de las fases vinculadas . Asimismo fue posible conciliar los distintos enfoques del problema , empleados en teorías previas (Aptekar' y Ponyatovskiy , 1968, Coqblin y Blandin ,1968, Ramírez y Falicov ,1971) . Tanto la fuerte correlación intraatómica (Ramírez y Falicov ,1971) como la hibridización entre la banda y los estados localizados , son características complementarias de estos últimos y ambas necesarias para explicar el comportamiento magnético de las dos fases . Además , ha quedado bien establecido la importancia de la entropía magnética de la configuración $4f^1$ en Ce para posibilitar la transición . Que la misma sea continua o de primer orden , es el resultado de la competencia energética entre ciertos factores intrínsecamente de carácter colectivo . Por un lado , cuando el sistema está en la fase α la disminución continua del nivel de Fermi efectivo del sólido a causa de la desocupación paulatina de los estados de la banda , favorece el primer tipo de transición . Por el otro , la cooperación entre la repulsión coulombiana intraatómica banda-estados localizados (Falicov y Kimball ,1969) y el incremento de las tensiones elásticas al aumentar el apantallamiento de los núcleos cuando se colocan electrones en esos estados , tiende a ocasionar una transición de fases discontinua . La contribución de estos dos factores al mecanismo de la transformación es en primera aproximación del mismo orden de magnitud . Sin embargo , es conveniente pensar en una repulsión coulombiana efectiva ya que de acuerdo con nuestras estimaciones , los efectos de dispersión puntual múltiple tienden no-

tablemente a reducir su intensidad . La semejanza en cuanto al orden de magnitud de ambos efectos , podemos considerarla ejemplificada en las variaciones observadas en el equilibrio de las fases cuando se introducen en la matriz cierto tipo de impurezas . Cuando los solutos son lantánidos la repulsión coulombiana y las interacciones elásticas actúan cooperativamente . En contraposición , si las impurezas diluídas son Th o Pu ambos efectos se manifiestan en forma competitiva .

El carácter débil de la hibridización comparada con la repulsión coulombiana f-f intraatómica , permite conservar las diferencias intrínsecas entre las configuraciones $4f^0$ y $4f^1$ en Ce . El efecto de hibridización en el mecanismo para el cambio de fases es en el sentido de favorecer una transición continua . Cualitativamente , esto es explicable por la reducción de la rigidez del sistema al hibridizarse los estados y por la disminución del carácter localizado de los niveles f . En tal sentido , en base a los resultados obtenidos la serie de los lantánidos es el grupo de elementos de transición en el cual el modelo de Anderson-Friedel de estados ligados virtuales puede ser adecuadamente aplicado en el límite de gran correlación intraatómica . Sin embargo , la crítica cuestión de la energía de cohesión en sistemas metálicos con posibilidad de cambios termodinámicos de valencia es todavía un campo de investigación en el cual la teoría es relativamente incipiente .

Finalmente , es importante notar que transiciones de características semejantes a la estudiada han sido observadas también en diversos compuestos en los cuales algún lantánido es componente del mismo (p.ej. SmS , Maple y Wohlleben , 1971, TmTe, SmTe, YbTe, etc., Chatterjee et al., 1972) . Consecuentemente , creemos que los resultados obtenidos , a pesar de las diversas aproximaciones realizadas en el análisis , representan una contribución razonable para una interpretación adecuada de estas transiciones en el esquema de estados 4f tipo atómico y fuertemente correlacionados .

REFERENCIAS

- Adams L.H. y Davis B.L. , Proc.Nat.Acad.Sci. 48 , 982 (1962) .
- Alascio B. , López A. y Grunfeld V. , Solid St.Comm. 11 , 511 (1971) .
- Alascio B. , Grunfeld V. y López A. , Phys.Rev. B 5 , 3708 (1972) .
- Alascio B. , López A. y Olmedo C.F.E. , Solid St.Comm. 11 , 511 (1972) ,
Phys.Rev. B 7 , 1274 (1973) , ibid. , B 7 , 4743 (1973) ,
J.Phys.F Metal Physics , 3 , 1324 (1973) .
- Alascio B. y López A. , Solid St.Comm. 14 , 321 (1974) .
- Andersen O.K. y Loucks T.L. , Phys.Rev. 167 , 511 (1968) .
- Anderson P.W. , Phys.Rev. 124 , 41 (1961) .
- Anderson P.W. , "Many Body Physics" Ed E. de Witt , Gordon & Breach , London
(1967) .
- Aptekar' I.L. y Ponyatovskiy Ye G. , Physics of Metals&Metall. 25 , 5, 10 (1968)
Trad.Inglesa (1969) , ibid. , 25 , 6, 93 (1968) , Trad.
Inglesa (1969) .
- Aptekar' I.L. y Yurichev I.A. , Physics of Metals&Metall. 33 , 4, 1 y 9 (1972)
Trad.Inglesa (1973) .
- Baer Y. y Busch G. , Phys.Rev.Letters 31 , 35 (1973) , Proc.Int.Conf. on elec-
tron Microscopy , Namur (1974) (no publicado) .
- Bates L.F. y Newmann M.M. , Proc.Phys.Soc.(London) 72 , 345 (1958) .
- Beecroft R.I. y Swenson C.A. , J.Phys.Chem.Solids 15 , 234 (1960) .
- Blandin A. , Perrier J. y Toulouse G. , C.R.Acad.Sci. Paris 265B , 719 (1967) .
- Brodsky M.B. y Friddle R.J. , Phys.Rev. B 7 , 3255 (1973) .
- Chatterjee A. , Singh A.K. y Jayaraman , Phys.Rev. B 6 , 2285 (1972) .
- Colvin R.V. , Arais S. y Peck J.M. , Phys.Rev. 122 , 144 (1961) .
- Coqblin B. y Blandin A. , Advan.Phys. 17 , 281 (1968) .
- Coqblin B. y Schrieffer J.R. , Phys.Rev. 185 , 847 (1969) .
- Cornut B. y Coqblin B. , Phys.Rev. B 5 , 4541 (1972) .
- de Gennes P.G. , C.R.Acad.Sci. Paris 247 , 1836 (1958) .
- Ehrenreich H. , "Disordered Systems" , Winter College on Electrons in Crysta-
lline Solids SMR 10/43 ICTP (1972) .
- Falicov L.M. y Kimball J.C. , Phys.Rev.Letters 22 , 997 (1969)
- Falicov L.M. y Gonçalves da Silva C.E.T. , Phys.Rev.Letters 26 , 715 (1971) .
- Falicov L.M. , Gonçalves da Silva C.E.T. y Huberman B.A. , Solid St.Comm. 10
, 455 (1972) .

- Fert A. y Jaoul O. , Phys.Rev.Letters 28 , 303 (1972) , Solid St.Comm. 11 , 759 (1972) .
- Fert A. , J.Phys.F Metal Physics 3 , 2126 (1973) .
- Franceschi E. y Olcese G.L. , Phys.Rev.Letters 22 , 1299 (1969) .
- Freeman A.J. y Watson R.E. , "Magnetsim" Vol.II A , Ed. G.T.Rado y H.Suhl , Academic Press , N.Y. (1965) .
- Friedel J. , Phil.Mag. 46 , 514 (1957) .
- Fuchs K. , citado por F.Seitz , " The Modern Theory of Solids " .
- Gaspar R. , citado por G.Mukhopadhyay , 1972 .
- Gelfand' I.M. y Shilov G.E. , "Generalized Functions" Vol. I , Ed.Inglesa , Academic Press , N.Y. (1964) .
- Gonçalves da Silva C.E.T. y Falicov L.M. , J.Phys.C Solid St.Phys. 5 , 63 (1972) .
ibid. , 5 , 906 (1972) .
- Grimberg A.J.T. , Zandee A.P.L.M. y Schinkel G.J. , Solid St.Comm. 11 , 1579 (1971) .
- Grimberg A.J.T. , Tesis , Universidad de Amsterdam , Amsterdam, Holanda (1973) .
- Gschneidner K.A.,jr., Elliot R.O. y MacDonald R.R. , "Rare Earth Research" , p. 278 , MacMillan , N.Y. (1961) .
- Gschneidner K.A.,jr., Elliot R.O. y MacDonald R.R. , J.Phys.Chem.Solids 23 , 555 (1962) , ibid. , 23 , 1191 (1962) , ibid. , 23 , 1201 (1962)
- Gschneidner K.A.,jr. y Smoluchowski R. , J.Less Common Metals 5 , 374 (1963)
- Gschneidner K.A.,jr. , Solid State Physics Vol.16 , 275 (1964) , Ed. F.Seitz & D.Turnbull , Academic Press , N.Y. .
- Gschneidner K.A.,jr. y Valetta R.N. , Acta Met. 16 , 477 (1968) .
- Gupta R.P. y Loucks T.L. , Phys.Rev.Letters 22 , 458 (1969) .
- Hamann D.R. , Phys.Rev.Letters 17 , 145 (1966) .
- Heine V. , Solid State Physics Vol.24 , 1 (1970) , Ed. H.Ehrenreich , F.Seitz & D.Turnbull , Academic Press , N.Y. .
- Heine V. y Weaire D. , Solid State Physics Vol.24 , 249 (1970) , Ed. H.Ehrenreich , F.Seitz y D.Turnbull , Academic Press , N.Y. .
- Herbst J.F. , Lowy D.N. y Watson R.E. , Phys.Rev. B 6 , 1913 (1972) .
- Herman R. y Swenson C.A. , , J.Chem.Phys. 29 , 398 (1958)
- Herman F. y Skillman S. , citados por G.Mukhopadhyay , 1972 .
- Hewson A.C. , Phys.Rev. 144 , 420 (1966) .
- Hewson A.C. y Zuckerman M. , Phys.Letters 20 , 219 (1966) .
- Hirst L.L. , Phys.Kondens.Mater. 11 , 255 (1970) .
- Hubbard J. , Proc.Roy.Soc. A 276 , 238 (1963) , A 277 , 237 (1964) , A 281 , 401 (1964) .

- Jayaraman A. , Phys.Rev. 137A , 179 (1965) .
- Johnson D.L. y Finnemore D.K. , Phys.Rev. 158 , 376 (1967) .
- Kadanoff L. y Baym G. , "Quantum Statistical Mechanics" , Benjamin , N.Y. (1962) .
- Keeton S.C. y Loucks T.L. , Phys.Rev. 168 , 672 (1968) .
- Keiter H. y Kimball J.C. , Phys.Rev.Letters 25 , 672 (1970) .
- Kittel C. , "Quantum Theory of Solids" , John Wiley & sons , N.Y. (1964) .
- Kittel C. , "Introduction to Solid State Physics" , John Wiley & sons , N.Y. (1971) .
- Kjollerstrom B.K. , Scalapino D.J. y Schrieffer J.R. , Phys.Rev. 148 , 665 (1966) .
- Kohn W. y Sham L.J. , Phys.Rev. 140A , 1133 (1965) .
- Landau L.D. y Lifshitz E.M. , "Mecánica Cuántica no relativista" Curso de Física Teórica Vol.III , Trad. Castellana Ed. Reverté , Bs.As. , (1967) , "Física Estadística" , ibid. Vol.V , Ed. Reverté , Bs.As. (1969) .
- Lawson A.W. y Tang T. , Phys.Rev. 76 , 301 (1949) .
- Liberman D., Waber J.T. y Cromer D.T. , Phys.Rev. 137A , 27 (1965) .
- Likhter A.I. , Ryabinin Y.N. y Vereshchagin L.F. , Soviet Physics JETP 33 , 610 (1957) .
- Likhter A.I. y Ventzel V.A. , Soviet Physics Solid State 4 , 352 (1962) .
- Lock J.M. , Proc.Phys.Soc.(London) B 70 , 566 (1957) .
- MacPherson M.R., Everett G.E., Wohlleben D. y Maple M.B. , Phys.Rev.Letters 26 , 20 (1971) .
- Maple M.B. y Wohlleben D. , Phys.Rev.Letters 27 , 511 (1971) .
- Mattis D.C. , "The Theory of Magnetism" , Harper & Row , N.Y. (1965) .
- McHargue C.J. y Yakel H.J. , Acta Met. 8 , 637 (1961) .
- Messiah A. , "Quantum Mechanics" , North Holland , Amsterdam (1966) .
- Methfessel S. y Mattis D.C. , Encyclopedia of Physics Vol.XVIII , 389 , Springer Verlag , Berlín (1968) .
- Miner W.N. , Elliot R.O. y Clinard F.W. , J.Less Common Metals 11 , 301 (1966) .
- Mukhopadhyay G. y Majumdar C.K. , J.Phys.C Solid St.Physics 2 , 924 (1969) .
- Mukhopadhyay G. , J.Phys.F Metal Physics 2 , 450 (1972) .
- Mukhopadhyay G. y Gyorffy B.L. , J.Phys.F Metal Physics 3 , 1373 (1973) .
- Murao T. y Matsubara T. , Prog.Theor.Phys. 18 , 215 (1957) .
- Nicollas-Francillon M. y Jerome D. , Solid St.Comm. 12 , 523 (1973) .
- Norman M. , Harris I.R. y Raynor G.V. , J.Less Common Metals 12 , 465 (1967) .
- Olmedo C.F.E. , López A. y Alascio B. , Solid St.Comm. 12 , 1239 (1973) .
- Olmedo C.F.E. y Wio H. , trabajo no publicado (1973) .
- Panousis N.T. y Gschneidner K.A.,jr. , Solid St.Comm. 8 , 1779 (1970) .

- Pauling L. , citado por A.F.Schuch y J.H.Sturdivant (1950) .
- Pearson W.B. , "A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys" , Pergamon Press , London (1958) .
- Phillips N.E., Ho J.C. y Smith T.F. , Phys.Letters 27A , 49 (1968) .
- Plischke M. , Phys.Rev.Letters 28 , 361 (1972) .
- Ponyatovskiy Ye G. , Soviet Physics Doklady 120 , 1021 (1958) .
- Ramírez R., Falicov L.M. y Kimball J.C. , Phys.Rev. B 2 , 3383 (1970) .
- Ramírez R. y Falicov L.M. , Phys.Rev. B 3 , 2425 (1971) .
- Reif F. , "Fundamentals of Statistical & Thermal Physics" , McGraw Hill , N.Y. (1965) .
- Rice T.M. y McWhan D.B. , IBM J.Res.Dev. 14 , 251 (1970) .
- Rocher Y. A. , Advan.Phys. 11 , 233 (1962) .
- Scalapino D.J. , Phys.Rev.Letters 16 , 937 (1966) .
- Schrieffer J.R. , J.Appl.Phys. 38 , 1147 (1967) .
- Schrieffer J.R. , Notas de la Escuela de Verano de la Asoc. Can. de Físicos , Banff , Canadá (1969) .
- Schuch A.F. y Sturdivant J.H. , J.Chem.Phys. 19 , 145 (1950) .
- Seitz F. , "Modern Theory of Solids" , McGraw Hill , N.Y.&London (Ed.1940) .
- Smart S.J. , "Effective field theories in magnetism" , Saunders , Philadelphia &London (1966) .
- Strassler S. y Kittel C. , Phys.Rev. 139A , 758 (1965) .
- Toulouse G. , Tesis , Universidad de Paris , Orsay , Francia (1968) .
- Toulouse G. , Phys.Rev. B 2,270 (1970) .
- Trombe F. y Foex M. , citados por A.W.Lawson y T.Tang (1949) .
- Veal B.W., Koelling D.D. y Freeman A.J. , Phys.Rev.Letters 30 , 1061 (1973) .
- Voronov F.F., Vereshchagin L.F. y Goncharova V.A. , Soviet Physics Doklady 135 , 5 (1960) .
- Waber J.T. y Switendick A.C. , Proc.Vth.Rare Earth Conf. , Iowa (1965)(no pub.)
- Watson R.E., Ehrenreich H. y Hodges L. , Phys.Rev.Letters 24 , 829 (1970) .
- Waber J.T., Harris I.R. y Raynor G.V. , Trans.Met.Soc.AIME 230 ,148 (1964) .
- Wilkins J.F., Clark J.G. y Leinhardt T.E. , Bull.Am.Phys.Soc. 7 , 579 (1962) .
- Wilkinson M.K., Child H.R., McHargue C.J., Koehker W.C. y Wollan E.O. Phys.Rev. 122 , 1409 (1961) .
- Zachariasen W.H. , citado por A.W.Lawson y T.Tang (1949) .
- Zubarev D.N. , Soviet Physics Uspekhi 3 , 230 (1960) .
- Zuckerman M. , Notas de la Escuela de Verano de la Asoc.Can. de Físicos , Mont Tremblant , Canadá (1973) .

Apendice I

En este apéndice vamos a mostrar la equivalencia entre el modelo de Ramírez y Falicov (1971) y nuestro modelo al despreciar la hibridización. Es necesario tener cierta precaución en el análisis debido a que nosotros hemos empleado el formalismo electrónico, mientras que Ramírez y Falicov emplearon la descripción partícula-hueco para las excitaciones en la banda de conducción.

En primer lugar mostraremos la equivalencia entre las energías libres electrónicas. Consideremos entonces los tres primeros términos de (3.63), es decir la energía interna del sistema; llamando E_1 al primero de ellos podemos reescribirlo de la siguiente forma :

$$E_1 = \int_0^{\mu} \epsilon n_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon + \int_{\mu}^W \epsilon n_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \quad (I.1)$$

Para el modelo con densidad de estados constante en la banda de conducción el potencial químico μ es independiente de la temperatura (consultar Ap.II) por lo cual lo denominamos $\mu = W_h$ [#]. Efectuando el cambio de variable $\epsilon = \omega + W_h$, considerando que $n_e(\omega) = n_e(\epsilon - W_h)$ y $n_h(\omega) = 1 - n_e(\omega)$, obtenemos :

$$E_1 = E_e + E_h + E_o + W_h (N_e - N_h) \quad (I.2)$$

donde

$$\begin{aligned} E_e &= \int_0^{W_e} \epsilon n_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon & N_e &= \int_0^{W_e} n_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \\ E_h &= \int_0^{W_h} \epsilon n_h(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon & N_h &= \int_0^{W_h} n_h(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \\ E_o &= \int_0^{W_h} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \end{aligned}$$

Por la condición de vínculo (3.46)

Para una densidad de estados más general aparecerían términos en T/T cuya contribución resulta despreciable .

$$n_c = \int_0^W n_e(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = 4 - n \quad (I.3)$$

pero además

$n_c = N_e + (4 - N_h)$ lo cual implica $n = N_h - N_e$ (I.4) que es la condición de vínculo empleada por Ramírez y Falicov (1971) (consultar cap.2 ,ec. (2.4)) .

Con las relaciones precedentes la energía interna puede ser escrita de la siguiente forma :

$$E_1 = E_e + E_h + E_o + (\Delta + 4G - W_h)n - G n^2 \quad (I.5)$$

La entropía S se puede desglosar asimismo en :

$$S = -k_B \int_0^{W_h} \left(n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) + \{1 - n_e(\epsilon)\} \ln \{1 - n_e(\epsilon)\} \right) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon - \\ -k_B \int_{W_h}^W \left(n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) + \{1 - n_e(\epsilon)\} \ln \{1 - n_e(\epsilon)\} \right) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \quad (I.6)$$

Al ser simétrica esta expresión en $n_e(\epsilon)$ y $1 - n_e(\epsilon)$, utilizando las mismas transformaciones que al calcular la energía obtenemos :

$$S = -k_B \int_0^{W_h} \left(n_h(\epsilon) \ln n_h(\epsilon) + \{1 - n_h(\epsilon)\} \ln \{1 - n_h(\epsilon)\} \right) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon - \\ -k_B \int_0^{W_e} \left(n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) + \{1 - n_e(\epsilon)\} \ln \{1 - n_e(\epsilon)\} \right) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \quad (I.7)$$

Teniendo en cuenta que E_o es la energía de punto cero al sumar (I.2) y (I.6) , podemos despreciarla , y por lo tanto resulta la expresión (2.2) + (2.3) del capítulo 2 , si identificamos :

$$E = \Delta + 4G - W_h \quad (I.8)$$

La expresión anterior nos permite dar un significado claro a Δ : es la energía necesaria para colocar un electrón en un estado localizado medida desde el fondo de la banda , cuando no hay ninguna partícula en la misma . Como en la fase α , que es la fase que hemos empleado como referencia , hay cuatro electrones de conducción a causa de la interacción coulombiana (Falicov y Kimball ,1969) necesitamos gastar una energía $\Delta + 4G$.

A continuación demostramos la equivalencia entre la ecuación autoconsistente para determinar las soluciones de n en función de la temperatura (ecuación (2.17)) en el modelo de Ramírez y Falicov (1971) y la ecuación (3.43) de este trabajo . Explícitamente aquella ecuación es :

$$n = \frac{12T}{W} \ln \left| \frac{A_1 + e^{-Q_1}}{A_0 + e^{-Q_0}} \cdot \frac{A_0 + 1}{A_1 + 1} \right| \quad (I.9)$$

con

$$Q_0 = \frac{W_h}{T} \quad Q_1 = \frac{W_e}{T}$$

$$A_0 = \frac{1}{A_1} = \frac{n}{(2J+1)(1-n)} \exp \{ (E - 2Gn)/T \}$$

En (I.9) es evidente que podemos remplazar $A_0 = \frac{A_0 + 1}{A_1 + 1}$ teniendo en cuenta que $\alpha = \frac{12}{W}$

Invirtiendo (I.9) y remplazando A_0 , A_1 , Q_0 y Q_1 por las relaciones anteriores se obtiene luego de simples pasos algebraicos

$$\frac{n}{e^{\frac{n}{\alpha T}}} = \frac{n e^{\frac{E-2Bn}{T}}}{(2J+1)(1-n)} \frac{\left[\frac{(2J+1)(1-n)}{n} e^{-\frac{E-2Gn}{T}} + e^{-\frac{W_e}{T}} \right]}{\left[\frac{n}{(2J+1)(1-n)} e^{\frac{E-2Gn}{T}} + e^{-\frac{W_h}{T}} \right]} \quad (I.10)$$

de donde se deduce fácilmente

$$\frac{n}{(2J+1)(1-n)} \exp\{ (E-2Bn)/T \} = 1 + \exp\{ -(W_e - E + 2Gn)/T \} + \exp\{ -(W_h - \frac{n}{\alpha})/T \} \quad (I.11)$$

donde $B = G - 1/2\alpha$. Es inmediato verificar que los argumentos de las exponenciales son negativos para todo n entre 0 y 1 ; además en valor absoluto los numeradores son bastante mayores que T si T

n_c en la notación de RF (1971) .

$\lesssim 10^3$ K , por lo cual podemos despreciar los términos correspondientes . Entonces , (I.11) se puede transformar rápidamente a :

$$n = \left[\frac{1}{2J+1} \exp\{ (E_{oo} - 2B_{oo} n)/T \} + 1 \right]^{-1} \quad (I.12)$$

que es exactamente la ecuación (3.43)

Apéndice II

Poder despreciar la entropía debida a los electrones de conducción , implica una gran economía de cálculo y permite prolongar el tratamiento analítico del modelo bastante más allá de los límites que impone la consideración exacta de aquella magnitud . La energía libre debida a estas partículas está determinada por la suma del primer y cuarto términos de (3.63) ; teniendo en cuenta que $\mathcal{D}(\epsilon) = \alpha$, podemos escribir :

$$F_{\text{cond}} = \alpha \int_0^{\infty} \epsilon n_e(\epsilon) d\epsilon + \alpha T \int_0^{\infty} \{n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) + \{1-n_e(\epsilon)\} \ln \{1-n_e(\epsilon)\}\} d\epsilon \quad (\text{II.1})$$

Si el intervalo de temperaturas de interés es tal que $T \ll T_F$, el primer término de la expresión anterior lo podemos aproximar de la siguiente forma :

$$\alpha \int_0^{\infty} \epsilon n_e(\epsilon) d\epsilon = -\frac{\alpha}{2} \int_0^{\infty} \epsilon^2 n'_e(\epsilon) d\left(\frac{\epsilon-\mu}{T}\right) \approx \frac{\alpha \pi^2 T^2}{6} + \frac{\alpha \mu^2}{2} \quad (\text{II.2})$$

Consideremos ahora solamente la primera de las integrales correspondientes a la entropía ; resulta :

$$\begin{aligned} \alpha T \int_0^{\infty} n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) d\epsilon &= \alpha T^2 \int_{-\mu/T}^{\infty} n(x) \ln n(x) dx \\ &\approx \alpha T^2 \int_{-\infty}^{+\infty} n(x) \ln n(x) dx \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

donde $n(x) = (e^x + 1)^{-1}$. La última expresión se integra rápidamente mediante un cambio de variable obteniéndose :

$$\alpha T \int_0^{\infty} n_e(\epsilon) \ln n_e(\epsilon) d\epsilon \approx -\frac{\alpha \pi^2 T^2}{6} \quad (\text{II.4})$$

Debido a que la entropía es simétrica en $n_e(\epsilon)$ y $1-n_e(\epsilon)$, el segundo término de la integración puede ser llevado a una forma semejante al primero y en consecuencia contribuye un valor igual al indicado en (II.4) . La energía libre debida a los electrones de conducción resulta entonces aproximadamente :

$$F_{\text{cond}} \approx -\frac{2\pi T^2}{W} + \frac{\alpha \mu^2}{2} \quad (\text{II.5})$$

El cálculo aproximado indicado en (3.64) cuando aproximamos la probabilidad de ocupación de los estados de la banda por una función escalón implica claramente despreciar la entropía de los mismos . En el caso de la banda rectangular tal contribución depende exclusivamente de la temperatura por lo cual podemos omitirla . Para una densidad de estados más general aparecen términos proporcionales a la densidad de estados al nivel de Fermi ; siendo la energía de ese nivel función de la ocupación de los estados localizados la aproximación no es tan evidente y el análisis debe realizarse con mucho cuidado .

Apéndice III

Para evaluar el calor específico electrónico en el límite fuertemente correlacionado partimos de la energía interna del sistema que en dicho límite es :

$$E = (6-5n) \int_{-\infty}^{+\infty} \omega f(\omega) \rho_f(\omega) d\omega + \int_{-\infty}^{+\infty} \omega f(\omega) \mathcal{D}(\omega) d\omega - G n n_c \quad (\text{III.1})$$

donde las densidades espectrales de la banda y de los estados localizados debe incluir la renormalización debida a la interacción coulombiana . A bajas temperaturas , es conveniente trabajar con la expresión $E - 4 \epsilon_F$, que a orden T^2 resulta :

$$E - 4 \epsilon_F \approx (6-5n) \int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \epsilon_F) \rho_f(\omega) + \int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \epsilon_F) \mathcal{D}(\omega) + \\ + \frac{\pi^2}{6} T^2 \{ (6-5n) \rho_f(\epsilon_F) + \mathcal{D}(\epsilon_F) \} - G n n_c \quad (\text{III.2})$$

Al derivar la expresión anterior para determinar el calor específico a volumen constante obtenemos :

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} \{ \mathcal{D}(\epsilon_F) + (6-5n) \rho_f(\epsilon_F) \} T + 5 I \frac{\partial n}{\partial T} + \\ + G \frac{\partial n}{\partial T} \left[n - n_c + (6-5n) \int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \epsilon_F) \rho_f'(\omega) - \int_{-\infty}^{\mu} d\omega (\omega - \epsilon_F) \mathcal{D}'(\omega) \right] \quad (\text{III.3})$$

donde

$$I = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega (\epsilon_F - \omega) \rho_f(\omega) \quad (\text{III.4})$$

En (III.3) el término en G se obtuvo aparte de la contribución originada en el último término de (III.2) , al derivar bajo el signo integral los dos primeros términos de esa expresión . Se puede ver integrando por partes las dos integrales contenidas en el mismo que el factor entre corchetes es por lo menos de orden T^2 . Al ser $\frac{\partial n}{\partial T}$ de primer orden en la temperatura , según comprobaremos posteriormente , el último término de (III.3) no contribuye al calor específico electrónico . El tercer término de esa expresión requiere la evaluación explícita de I y de $\frac{\partial n}{\partial T}$.

Para una lorentziana como densidad espectral de los estados localizados , y aproximando el potencial químico μ por ϵ , se obtiene por simple integración :

$$I = \frac{\Gamma}{2\pi} \ln \left| \frac{(\epsilon_F - \tilde{\Delta})^2 + \Gamma^2}{\tilde{\Delta}^2 + \Gamma^2} \right| + (\tilde{\Delta} - \epsilon_F) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\epsilon_F - \tilde{\Delta}}{\Gamma} \right) \right\} \quad (III.5)$$

Si $\Gamma \rightarrow 0$, esta expresión se anula cuando $\tilde{\Delta} > \epsilon_F$; el tercer término de (III.3) no contribuye al calor específico en la fase α si no se considera el efecto de hibridización .

Para calcular $\frac{\partial n}{\partial T}$ es necesario recurrir a la ecuación autoconsistente y tener en cuenta la conservación del número total de electrones por átomo . Cuando se considera la perturbación ocasionada por la hibridización , en el esquema de desacoplamiento para las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green usado por Hewson y Zuckerman (1966) la ecuación autoconsistente para n es la expresión (6.16) . Aproximando la misma a segundo orden en la temperatura calculamos entonces :

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{1}{\frac{6}{6-5n} - G \tilde{\rho}} \left\{ \tilde{\rho}(\epsilon_F) \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2}{3} T \tilde{\rho}'(\epsilon_F) \right\} \quad (III.6)$$

donde $\tilde{\rho} = (6-5n)\rho(\omega)$ y $\tilde{\rho}' = \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \omega}$

Por otra parte , de la condición de vínculo se obtiene :

$$\frac{\partial n}{\partial T} = - \frac{D \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2}{3} T D'}{1 - GD} \quad (III.7)$$

Combinando (III.6) y (III.7) para eliminar $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ resulta la siguiente expresión para la derivada de n respecto de la temperatura :

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} T \frac{D(\epsilon_F) \tilde{\rho}'(\epsilon_F) - \tilde{\rho}(\epsilon_F) D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F) + \tilde{\rho}(\epsilon_F) - 2GD(\epsilon_F) \tilde{\rho}(\epsilon_F)} \quad (III.8)$$

donde

$$\tilde{\rho}(\omega) = \frac{(6-5n)^2}{6} \rho(\omega)$$

