

Anal. Acad. Nac. Cienc. Exactas, Fis. Nat.
ISSN 0365-1185

Anal. Acad. Nac. Cs. Ex. Fis. Nat., Buenos Aires, tomo 38, 1986, p. 315-321

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	Nº
1	1986

VALENCIA INTERMEDIA: UN BANCO DE PRUEBAS PARA LA CIENCIA DE MATERIALES *

por Blas Alascio

El propósito de esta Conferencia es mostrar como el estudio de los materiales llamados de Valencia Intermedia puede contribuir al conocimiento general de la ciencia de materiales. Conviene aclarar que cuando nos referimos a ciencias de materiales usamos el término en su sentido más general: la ciencia que trata de explicar todas las propiedades de la materia condensada a partir de los primeros principios. En la práctica, y como primer paso, esto se reduce a explicar estas propiedades tomando como base punto de partida la física atómica, que nos proporciona un conocimiento más o menos detallado de los elementos que constituyen la materia.

Si pudieramos efectivamente entender como las propiedades ópticas, mecánicas, electrónicas etc., resultan en los materiales a consecuencia de los átomos que los constituyen, esto nos permitiría diseñar materiales con propiedades que puedan ser especificadas de antemano. Las preguntas elementales que vienen primero a la mente y que deberíamos responder son:

- a) ¿Hasta qué punto es posible elegir las propiedades del material? Por ejemplo, ¿es posible encontrar materiales superconductores a temperatura ambiente?
- b) ¿Qué materiales es necesario combinar para obtener una dada propiedad?; ¿es posible, por ejemplo, construir materiales magnéticos a partir de átomos no magnéticos?
- c) ¿Las propiedades quedan determinadas solamente por la proporción de cada uno de los elementos presentes en un material?; ¿o también es de importancia la distribución especial en que se combinan?

Para responder a estas preguntas es necesario conocer que modificaciones sufren los átomos de los diferentes elementos que forman un sólido, y como dependen estas modificaciones de los elementos mismos que se combinan. El primer punto de importancia viene del estudio de la física atómica. Sabemos que la estructura electrónica de los átomos es tal que sólo unos pocos electrones de cada átomos sufren modifica-

* Premio Teófilo Isandé, Bienio 1982-83 (Día 8 de Noviembre de 1985).

ciones importantes cuando estos átomos se combinan para formar un sólido o una molécula. Los electrones se disponen en capas alrededor del núcleo y solamente una fracción de ellos, los contenidos en las capas más externas modifican sustancialmente su estado cuando se forma un sólido. Estos son los electrones de valencia.

Por ejemplo en la plata solamente dos de los electrones que forman el átomo se desprenden del mismo y quedan libres para trasladarse en el cristal. Esto hace que la plata sea un metal y la reducción de energía de esos electrones al liberarse constituye la energía de cohesión de metal. En los cristales iónicos uno o dos electrones se desprenden de los cationes pero quedan íntimamente ligados a los aniones. Estos iones se atraen por la fuerza de Coulomb y es esta energía Coulombiana la que determina la energía de cohesión de los cristales iónicos y sus propiedades mecánicas.

Idealmente para estudiar como ocurren estos cambios en la estructura atómica se podría pensar en disponer los átomos en la distribución espacial correspondiente al sólido, pero congelando la estructura electrónica. Una vez que esto se logró ir lentamente descongelando la estructura electrónica para ir estudiando paso a paso los cambios que ocurren. Otra alternativa, tan irreal como la primera sería disponer los átomos en la estructura espacial de un cristal, pero suficientemente alejados entre ellos para que no hayan ocurrido cambios en las capas electrónicas y dejarlos acercarse lentamente para de nuevo ir estudiando gradualmente los cambios que tienen lugar hasta que los átomos alcanzan las distancias de equilibrio en el sólido. Desafortunadamente estos experimentos son sólo posibles en la imaginación del investigador. Los elementos forman gases, líquidos y sólidos por transformaciones naturales que no podemos controlar más que en escala macroscópica. En sus estados naturales los cambios en la estructura electrónica ya han tenido lugar.

Los sistemas de valencia intermedia nos permiten, en alguna medida, controlar el número de electrones que participan en la formación del sólido y es ésta una de las características que los hace tan particularmente interesantes. Para entender esta propiedad de los sistemas de valencia intermedia es necesario retornar al análisis de las capas electrónicas de los átomos que constituyen el sólido. Mientras en la mayor parte de los sólidos los electrones que han modificado su estado para contribuir a la energía de formación del sólido provienen de capas externas, alejadas del núcleo atómico, en los sistemas de valencia existen átomos —en general tierras raras— que participan de la cohesión también con algunos electrones que provienen de capas internas, y que por razones de mecánica cuántica pueden desligarse de su núcleo más fácilmente que otros electrones más externos que también forman parte del átomo.

Estos electrones internos son los contenidos en la capa 4f de las

tierras raras que por la misma razón de pertenecer a una capa interna, mantienen sus características atómicas aún cuando el átomo forma parte de un sólido. En la figura 1 se muestra la distribución espacial de las diferentes capas electrónicas menos ligadas de una tierra rara típica. Si bien los electrones 5d y 6s más externos y menos ligados ya modificaron sus estados en la fase sólida los electrones 4f son protegidos del efecto de otros átomos por los electrones 5s y 5p que están muy fuertemente ligados aún cuando espacialmente son más externos que los 4f. Por esta razón, la situación para los 4f en un sólido es similar a la de los electrones externos cuando los átomos están suficientemente separados: su estado recién comienza a modificarse cuando las distancias interatómicas corresponden a las distancias que estabilizan el estado sólidos. Esto hace que pequeñas modificaciones que podemos provocar por fuerzas de laboratorio —presión, campos magnéticos, por ejemplo— modifiquen sustancialmente el número de electrones que participan en la formación del sólido y que cambian dramáticamente las propiedades del mismo.

En lo que sigue daremos algunos ejemplos de cómo se modifican algunas de estas propiedades en sistemas típicos de valencia intermedia.

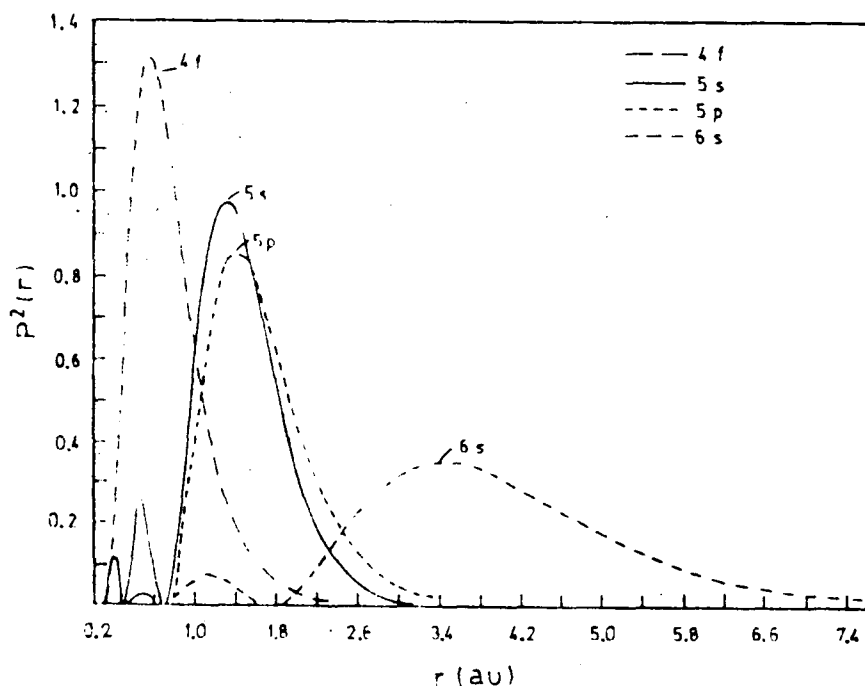


Fig. 1. — Distribución espacial de la densidad de carga electrónica en gd^{3+} .
Nótese la localización interna de los electrones 4f.

Propiedades elásticas

El sulfuro de samerio (SmS) sufre a temperatura ambiente una transformación fundamental bajo una presión de 6 Kbar. (unas 6000 atmósferas) desde el punto de vista de sus propiedades elásticas, por debajo de 6 Kbar, es un material iónico típico, distancias interatómicas están determinadas por la competencia entre fuerzas de repulsión de Born-Mayer de corto alcance y la atracción Coulombiana de largo alcance entre los iones de Sm y S. Por encima de 6 Kbar, es el único material reconocido * que tiene menos resistencia a una fuerza de compresión que a una fuerza de torsión. En efecto, la relación entre la frecuencia de las ondas mecánicas que se pueden propagar en este material y su número de onda cambia sustancialmente cuando la presión se hace mayor que 6 Kbar. Esto se muestra en la figura 2, donde se muestran los diferentes modos de vibración del SmS.

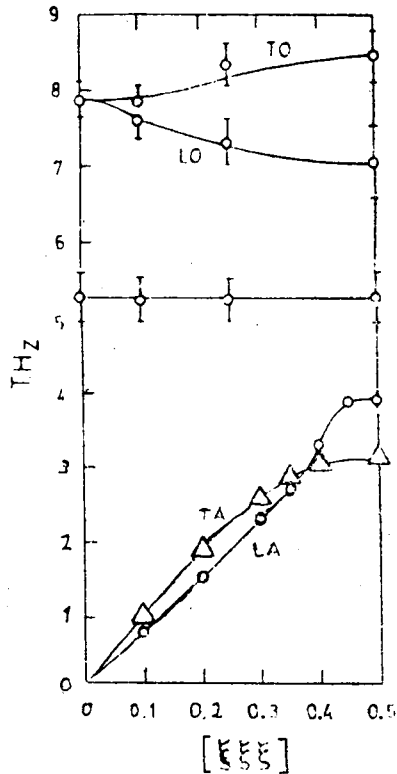


Fig. 2. — Relaciones de dispersión de fonones en la dirección (111) del SmS determinadas por dispersión de neutrones. El modo longitudinal acústico (LA) resulta ser más blando que el modo transversal acústico (TA) ésta es la característica especial que se encuentra solamente en SmS.

* Es posible que el TmSe acompañe al SmS en esta propiedad.

La mayor comprensibilidad de esta sustancia a altas presiones —contrario a lo que se encuentra en prácticamente todos los materiales— resulta del hecho que, debido al acercamiento entre los átomos producido por la presión, uno de los electrones 4f que estaban fuereamente ligados a su núcleo sale de su capa interna y comienza a participar de las fuerzas de ligadura. Esto hace que los átomos de Sm presentes en el cristal disminuyan su volumen, un fenómeno que no ocurre en ningún material normal.

El cambio en el número de electrones de valencia se estima en SmS en unos 0.5 electrones por átomo de Sm, pero en otras sustancias puede ser gradual e ir cambiando lentamente con la presión.

Propiedades de transporte

En la misma sustancia (Sm S) ocurre un cambio de magnitud en su resistencia eléctrica. Por debajo de la presión de transición (6 Kbar) el sistema es aislante, los electrones 5d y 6s desprendidos de las capas externas del Sm quedan fuertemente ligados a los dos agujeros de las capas s-p del S. A presiones más altas los nuevos electrones desprendidos del Sm no encuentran lugar en las capas del S y quedan libres para moverse en el cristal. De esta manera por encima de 6 kbar el SmS tiene propiedades metálicas.

En la figura 3 se muestran la resistencia de Sm Se, una sustancia similar al Sm S, en la cual esta transformación es gradual y ocurre a presiones más altas en función de la presión.

Estas característica se reflejan también en las *Propiedades Ópticas*, el SmS es opaco de color negro a presión atmosférica y brillante muy similar al oro por encima de 6 Kbar.

Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de estos sistemas también son fuertemente modificadas con la variación del número de electrones de valencia. En efecto, las propiedades magnéticas macroscópicas resultan de efectos cooperativos entre momentos magnéticos microscópicos determinados por los electrones presentes en la capa 4f de las tierras raras. En la mayor parte de los casos la presencia o ausencia del electrón de valencia en la capa 4f determina la existencia o no de estos momentos magnéticos elementales, de manera que la presencia *parcial* de estos electrones dá lugar a nuevos fenómenos magnéticos como el efecto Kondo, donde la magnitud de estos momentos magnéticos cambia con temperatura u otro agente externo controlable.

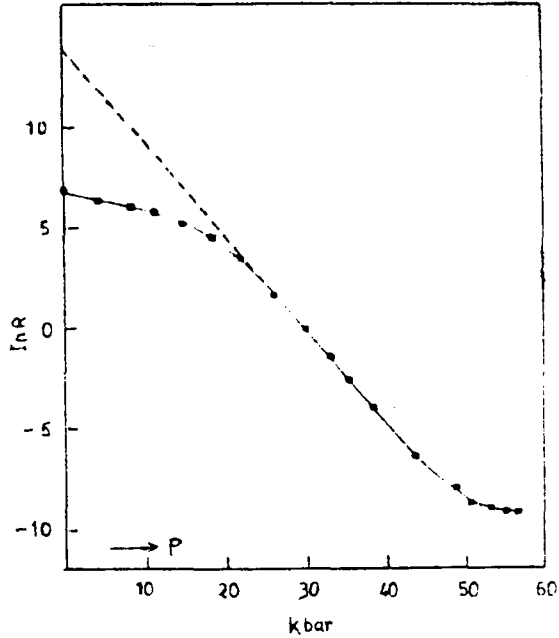


Fig. 3. — Resistividad del SmSe como función de la presión. Nótese que la disminución de la resistividad entre 0 y 50 Kbar es de varios órdenes de magnitud. Este cambio corresponde a un cambio del material de aislante a metálico.

En muchos casos también la interacción entre estos momentos magnéticos es mediada por los electrones que se desplazan libremente por el cristal. Estas interacciones dan lugar a ordenamientos de los momentos elementales (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, hélices, etc.). En la figura 4, se muestran las fases calculadas para el Tm Se en función del número de electrones libres y de la presión.

Estos ejemplos ilustran cómo el efecto de agentes externos producidos en laboratorio (campo magnéticos, presión, temperatura) producen cambios en el número de electrones de valencia de los átomos que forman la materia condensada y con esto modificaciones verdaderamente dramáticas en las propiedades de la materia.

Es nuestra esperanza que del estudio cuantitativo y detallado de estos fenómenos sea posible contribuir a desentrañar cómo y porqué resultan las diferentes propiedades de la materia condensada, a partir de los elementos que los constituyen.

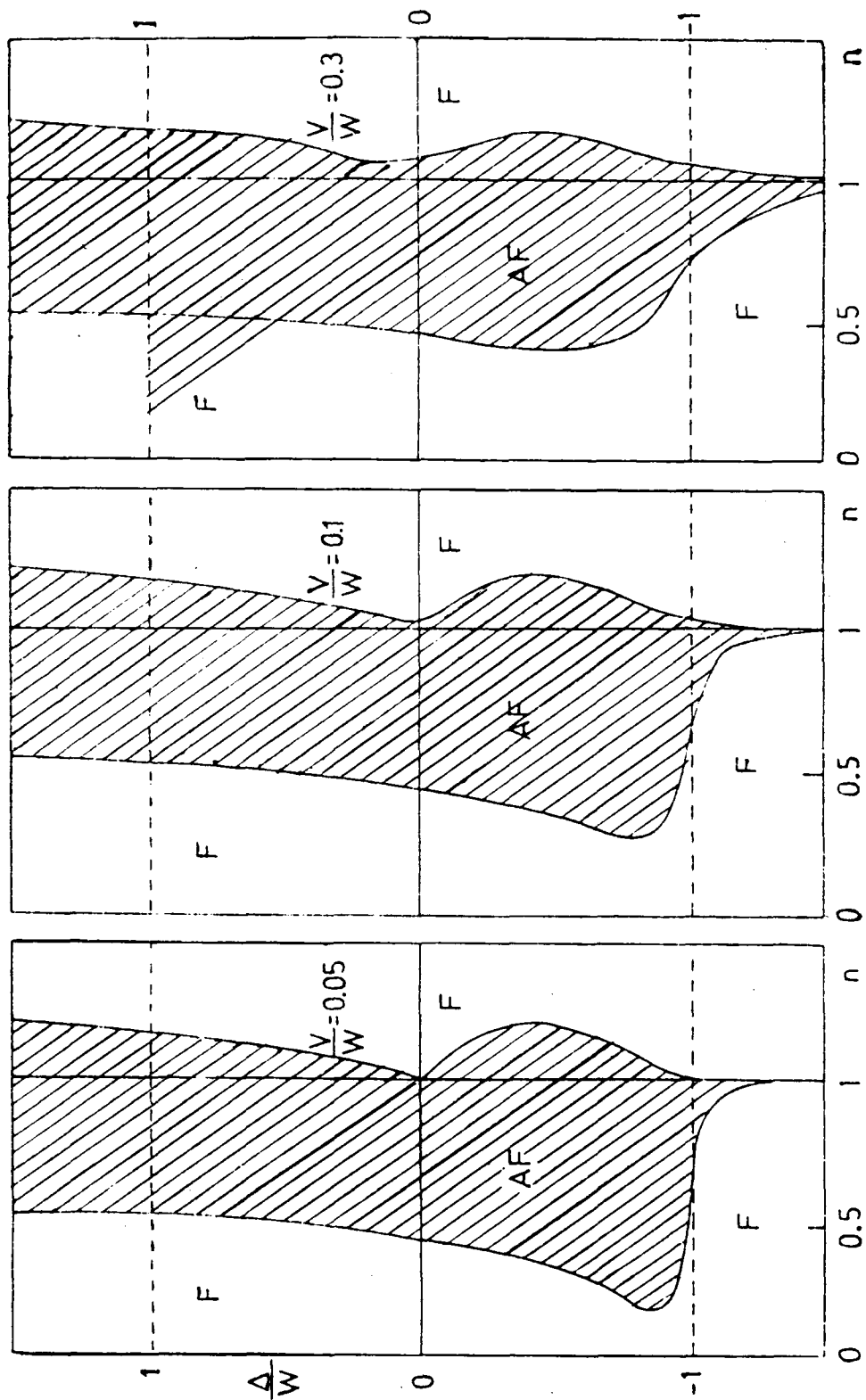


Fig. 4. — Predicciones teóricas del diagrama de fases magnéticas del TmSe. El modelo teórico que se usó para esta predicción contiene un parámetro desconocido (V/W) que se ejemplifica en las tres figuras. Las abscisas corresponden al número de electrones por átomo y las ordenadas pueden asimilarse a presiones hidrostáticas.