

ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1982

01.82.02

**FLUCTUACIONES DE VALENCIA
ENTRE DOS CONFIGURACIONES MAGNETICAS**

Jorge O. Mazzaferro

Tesis Doctoral

**Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo**

-1982-

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO 1982

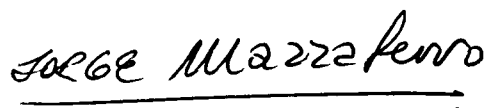
01.82.02

FLUCTUACIONES DE VALENCIA
ENTRE DOS CONFIGURACIONES MAGNETICAS

Tesis presentada ante el Instituto Balseiro
dependiente de la Universidad Nacional de Cuyo,
para optar al Título de Doctor en Física.



Dr. Blas R. Alascio
Asesor Científico



Lic. Jorge O. Mazzaferro
Doctorando

S.C. de Bariloche
1982

Agradezco profundamente al Dr. Blas R. Alascio por haberme propuesto el tema así como su magnífico y claro asesoramiento y la importante cuota de confianza que tuvo a bien depositar en mí.

Agradezco sinceramente también al Dr. Carlos A. Balseiro por su colaboración en el desarrollo de los Capítulos IV y V.

También agradezco:

Al Centro Atómico Bariloche, sus autoridades y personal por haber financiado y posibilitado con su apoyo la realización de esta tesis.

A Beatriz I. Fant por su buena voluntad en el mecanografiado.

A Lilia por la compaginación y corrección de este trabajo.

Resumen

La mayoría de los modelos microscópicos desarrollados para compuestos de tierra rara con valencia intermedia (V.I.), describen fluctuaciones de valencia de los iones (cationes) entre una configuración magnética ($J \neq 0$) y una no-magnética ($J=0$). Estos modelos, basados en niveles resonantes, no pueden explicar las propiedades físicas de los compuestos de Tulio (Tm) que sean de V.I.

La peculiaridad del Tm con V.I. dentro de la familia de tierras-raras con V.I. (SmS, YbCu₂Si₂, α -Ce) está en evidencia en distintas propiedades del TmSe. Por ejemplo: susceptibilidad magnética, el espectro de dispersión de neutrones, calor específico. Asimismo también ocurren cambios drásticos en varias propiedades bajo la acción de un campo magnético moderado. Esto no tiene lugar en otros compuestos de V.I. La gran sensibilidad a campos magnéticos de TmSe aparece en la resistividad, el calor específico, el parámetro de red, expansión térmica, etc.

Es importante destacar el gran cambio que ocurre en TmSe al aplicar un campo magnético de 10kOe. La correspondiente energía de Zeeman es del orden de 0.001 eV, mucho menor que cualquier parámetro de la valencia intermedia.

El propósito de esta tesis es el estudio de un modelo microscópico que describe al TmSe a través de su característica más importante: las fluctuaciones de valencia tienen lugar entre dos configuraciones magnéticas (Tm²⁺: $4f^{12}$, $^2F_{7/2}$; Tm³⁺: $4f^{13}$, 3H_6).

El Capítulo I es una revisión general de las propiedades físicas más importantes de los sistemas de tierra rara con V.I., y una descripción general de los resultados experimentales y modelos teóricos de los compuestos de Tm.

En el Capítulo II se presenta y discute el Hamiltoniano modelo. Asimismo se analiza la pérdida de la

invariancia rotacional. Además en este Capítulo se estudia "el límite atómico" del Hamiltoniano: Los espectros de fluctuaciones de spin y carga son los resultados más sorprendentes y permiten explicar conceptualmente el espectro de dispersión magnético de neutrones y tal vez el espectro Raman.

El Capítulo III está dedicado al estudio de los compuestos no-estequiométricos Tm_xSe . Se muestra que puede ser considerado como una mezcla de $TmSe$ (Sistema de V.I.) y $Tm^{3+}_{0.87}Se$.

La susceptibilidad magnética, el calor específico y la ocupación 4f son calculadas a segundo orden en la hibridización usando la teoría de perturbaciones.

En el Capítulo IV se calcula las susceptibilidades de spin y carga. Los resultados obtenidos permiten explicar las características esenciales del espectro de dispersión magnética de neutrones en $TmSe$. Se muestra que la energía del pico inelástico hallado en dicho espectro está relacionada con la energía de fluctuaciones de carga.

En el Capítulo V se presenta un Hamiltoniano periódico que es resoluble exactamente. Este modelo predice: i) El sistema se ordena magnéticamente a $T = 0$. ii) Las muestras estequiométricas se ordenan antiferromagnéticamente. iii) Las muestras no-estequiométricas pueden ordenarse ferromagnéticamente. iv) El estado ferromagnético es metálico. v) Las muestras estequiométricas son aisladores (con orden A.F.) y tienen una transición metal-aislador a $T=T_N$ ó $H = H_c$. Estas conclusiones son muy importantes para comprender las peculiares propiedades de los compuestos de Tm .

Finalmente el alcance del modelo propuesto para describir los compuestos de Tm se discute en el Capítulo VI.

Al final de los Capítulos II, III, IV, y V hay un resumen de los conceptos desarrollados y resultados obtenidos en cada uno de ellos.

Abstract

Most microscopic models developed for intermediate valence of rare earth compounds are devised to describe valence fluctuations between one magnetic ($J \neq 0$) and one non-magnetic ($J = 0$) configurations of the ions. Models based on resonant levels can not explain the physical properties of intermediate valence (I.V.) Thulium (Tm) compounds.

The peculiarity of I.V. Tm within the family of I.V. rare earths (SmS, YbCu_2Si_2 , α -Ce), is evidenced in several properties of TmSe. For example: magnetic susceptibility neutron scattering spectrum and specific heat. Also, radical changes occur under moderate magnetic fields in several of the properties of TmSe that do not take place in other I.V. compounds. This sensitivity to magnetic fields appears in the resistivity, specific heat, thermal expansion, lattice parameter, etc.

It is important to notice that large change occur in TmSe when a magnetic field of 10kOe is applied. The corresponding Zeeman energy is of the order of 0.001 eV, much smaller than any parameter characteristic of intermediate valence.

The subject of this work is the study of a microscopy model which incorporates the most important feature of TmSe: valence fluctuations between two magnetic configurations (Tm^{2+} : $4f^{12}$, $^2F_{7/2}$; Tm^{3+} : $4f^{13}$, 3H_6).

Chapter I is a general review of the most important physical properties of rare-earth I.V. systems, and a general description of the experimental results and theoretical models on Tm compounds.

In Chapter II the model Hamiltonian is presented and discussed. The consequences of the lack of rotational invariance are pointed out.

Besides in this Chapter the "atomic limit" of the Hamiltonian is studied. The most striking results are the spin and charge power spectra which can conceptually explain the neutron scattering spectrum and eventually the Raman spectrum.

Chapter III is dedicated to the study of non-stoichiometric Tm_xSe . It is shown that it can be considered as a mixture of TmSe (I.V. system) and $\text{Tm}_{0.87}^{3+}\text{Se}$.

Magnetic susceptibility, specific heat and @f occupation of stoichiometric TmSe are calculated in second order perturbation theory on the hybridization parameter.

Chapter IV is devoted to the calculation of spin and charge dynamical susceptibilities. The results obtained can explain the most important features of the neutron scattering spectra of TmSe . It is shown that the energy of the inelastic peak found in the neutron spectrum is connected to the energy of charge fluctuations.

In Chapter V an exactly solvable periodic Hamiltonian is presented. This model predicts: i) The system will be magnetically ordered at $T=0$, ii) The stoichiometric samples must have an antiferromagnetic order. iii) The non-stoichiometric samples could have ferromagnetic order. iv) The ferromagnetic state is metallic. v) the stoichiometric samples are insulator (with A.F. order) and have a metal-insulator transition at $T=T_N$ or at $H = H_C$. These conclusions are very important to understand the peculiar properties of Tm Compounds.

Finally, the scope of the model proposed to describe Tm compounds is discussed in Chapter VI.

At the end of Chapters II, III, IV and V there is a summary of the results and the concepts developed in each of them.

INDICE

CAPITULO I

Introducción a la valencia intermedia entre dos configuraciones magnéticas.

I.	Generalidades de los sistemas de valencia intermedia.....	1
II.	Calcogenuros de Tulio.....	17
	a. Efectos del campo cristalino.....	23
	b. TmSe: Otros resultados experimentales.....	25
	c. TmTe: un compuesto de V.I. aplicando presión.....	36
III.	Objetivos de la Tesis.....	37
	Referencias.....	43

CAPITULO II

Límite banda infinitamente angosta. Descripción localizada

I.	Introducción.....	46
II.	El modelo.....	47
	a. Autoestados y Autovalores.....	53
	b. Momento angular total.....	59
	c. Esquema de los niveles de energía.....	61
III.	Propiedades físicas.....	64
	a. Diagrama de fases.....	65
	b. Propiedades a temperatura cero.....	67
	c. Propiedades termodinámicas.....	79
IV.	Orden Magnético.....	94
V.	Reentrancia magnética.....	102
VI.	Resumen.....	106
	Referencias.....	110

CAPITULO III

Tm_xSe: un compuesto de valencia intermedia inhomogéneo

I.	Introducción.....	111
II.	Resultados experimentales.....	112

III.	Experimentos con presión.....	123
IV.	El Modelo.....	128
	a. $Tm_{1.05}Se$: el Hamiltoniano model.....	129
	b. $Tm_{0.865}Se$	132
V.	Cálculos y resultados teóricos para $Tm_{1.05}Se$	132
	a. Energía Libre.....	133
	b. Susceptibilidad magnética estática.....	135
	c. Calor específico electrónico.....	140
	d. Ocupación de la capa 4f	144
VI.	Comparación con los experimentos.....	146
VII.	Transformación de Schrieffer-Wolff.....	150
VIII.	Resumen.....	151
	Referencias.....	153

CAPITULO IV

Dispersión de neutrones

I.	Introducción.....	155
II.	El modelo.....	167
III.	Funciones de onda variacionales: Dinámica de spin y carga a tempe- ratura cero.....	168
IV.	Dinámica de spin a temperatura finita.....	189
V.	Resumen.....	199
	Referencias.....	201

CAPITULO V

Un modelo periódico resoluble exactamente

I.	Introducción.....	203
II.	El Hamiltoniano (periódico) modelo.....	208
III.	Orden ferromagnético.....	211
IV.	Orden Antiferromagnético.....	218
V.	Diagrama de fases F/AF y Discusión.....	229

VI.	Modelo exactamente resoluble a temperatura finita: una impureza.....	234
VII.	Resumen.....	237
	Referencias.....	240
CAPITULO VI		
	<u>Consideraciones finales</u>	242
	Referencias.....	246
APENDICE	1.....	247
APENDICE	2.....	249
APENDICE	3.....	251
APENDICE	A.....	254
APENDICE	B.....	264
APENDICE	C.....	267
APENDICE	D.....	275
APENDICE	E.....	279
APENDICE	F.....	281
APENDICE	G.....	287
APENDICE	H.....	294
APENDICE	I.....	296

CAPITULO I

Introducción a la valencia intermedia entre dos configuraciones magnéticas.

I. Generalidades de los sistemas de valencia intermedia.

Los sólidos magnéticos son aquellos formados por átomos que tienen un momento magnético. En general estos sólidos están compuestos por metales de transición (M.T.) o tierras raras (T.R.) que son las sustancias que determinan las propiedades magnéticas. Esto se debe a que los iones de T.R. y M.T. cuyas capas electrónicas semi-lLENAS (4f) o (3d, 4d, 5d) respectivamente, conservan en parte su carácter iónico y por lo tanto el momento magnético localizado.

El estudio del magnetismo en la materia condensada se dividió históricamente en sistemas que contienen T.R. y sistemas con M.T.

Los iones de T.R. normalmente conservan en el sólido momentos magnéticos muy similares al de los iones libres mientras en los M.T. las propiedades magnéticas de cada ión se alteran sustancialmente en los sistemas condensados.

Las funciones de onda 4f de las T.R. son muy localizadas alrededor del núcleo y prácticamente no se modifi

can al formar el sólido. Las funciones de onda 5s y 5p son espacialmente más extendidas que las 4f, no participan de la unión química pero tiene el efecto de apantallar a los electrones 4f de los campos exteriores al ión. Los electrones pertenecientes a las capas 5d y 6s son los que toman parte en la formación del sólido.

El magnetismo de los sólidos que contienen tierras raras fue estudiado extensivamente por Van Vleck¹ desde el punto de vista teórico, considerando la estructura electrónica del ión libre.

Cuando el ión está sumergido en un cristal es necesario considerar el campo cristalino que rompe la simetría de rotación y puede cambiar el comportamiento del momento magnético iónico dando lugar, por ejemplo, a anisotropías en la susceptibilidad.

Las propiedades magnéticas de los sólidos aislantes con impurezas magnéticas diluídas, se pueden explicar en forma cuantitativa con la teoría de Van Vleck. En los sistemas metálicos la situación es más complicada. Los momentos magnéticos localizados pueden interactuar con los electrones de conducción o con cargas no totalmente apantalladas de sitios vecinos.

La interacción de intercambio entre electrones localizados y de conducción puede dar lugar a un acoplamiento indirecto entre momentos magnéticos localizados de distintos sitios.

Este mecanismo fue estudiado por Rudermann, Kittel, Kasuya y Yosida²⁻⁴ (R.K.K.Y.) y se supone el responsable del orden magnético que se observa en algunos sistemas concentrados.

Los resultados experimentales en materiales con M.T., en general, son más difíciles de interpretar, en especial los sistemas metálicos. Esto se debe a que las funciones onda de la capa (d) son más extendidas espacialmente que las 4f de las T.R. Las funciones de onda correspondientes a la capa incompleta d son alteradas fuertemente al formarse el sólido, pierden en parte su carácter iónico. A diferencia de las T.R., en los M.T. no hay capas externas llenas que apantallen de los campos externos a los electrones de la capa magnética. La evidencia experimental⁵ indica que en estos casos el momento magnético asociado a cada ión resulta fuertemente modificado y no corresponde al que resulta de las reglas de Hund ni a las posibles modificaciones de estas reglas por efecto del campo cristalino o interacciones entre momentos localizados en distintos sitios de la red.

El problema de la formación de momentos magnéticos localizados permanentes en metales fue formulado inicialmente por Fridel⁶ y Anderson⁷, analizando cuáles son los parámetros relevantes que determinan que una impureza magnética sumergida en un metal tenga momento magnético permanente.

El modelo de Anderson, matemáticamente más simple, consiste de un orbital magnético de la impureza localizada con una interacción (intra-atómica) Coulombiana U , y una hibridización entre el orbital con los estados de conducción del sólido. Esta hibridización da lugar a una dispersión de energía en el estado localizado, esto equivale a decir que el nivel localizado tiene un "ancho" en energía. Dicho ancho está dado por $\Gamma = \pi \rho V^2$ donde ρ es la densidad de estados de la banda de conducción y V es el elemento de matriz de mezcla entre los estados localizados y de conducción. Los parámetros relevantes del modelo de Anderson son las energías del estado localizado E_d , la energía de repulsión Coulombiana U y el ancho del nivel localizado Γ . La forma en que inicialmente se resolvió⁷ este modelo, consideró una estructura electrónica de la impureza muy distinta de la estructura del ión libre.

En algunos casos se observa experimentalmente la existencia de momentos magnéticos localizados a altas temperaturas, pero cuando se baja la temperatura del sistema se observa una desmagnetización de los iones que da lugar a una saturación en la susceptibilidad magnética⁵. Estos casos son los de interés ya que parecería que es posible modificar la magnitud del momento magnético localizado variando parámetros externos como la temperatura (o la presión) por ejemplo.

Este tipo de anomalías características de algunos sistemas con M.T., se han observado en los últimos años también en T.R.^{8,9}. Acompañando a este efecto en T.R. se observan otras irregularidades que se manifiestan en los parámetros de red, las propiedades ópticas, mecánicas, de transporte, etc.

Las figuras 1 y 2 muestran susceptibilidades magnéticas para distintos sistemas anómalos con T.R.

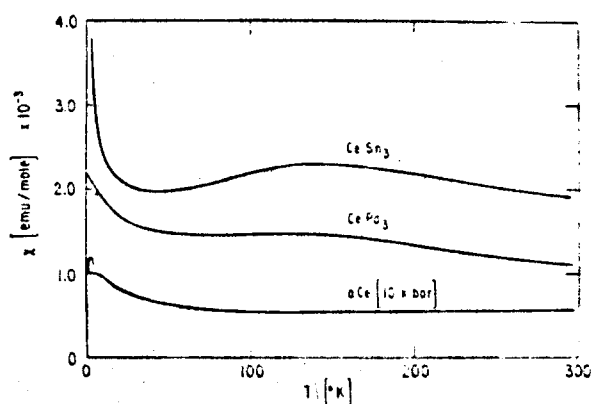


Fig. 1 : Susceptibilidad magnética vs. temperatura. Las susceptibilidad no divergente de CePd_3 y $\alpha\text{-Ce}$, sistemas de valencia intermedia. Ref. 5 .

La susceptibilidad en lugar de ser tipo Curie-Weiss con orden magnético a bajas temperaturas es anormal. A altas temperaturas la susceptibilidad, de los compuestos

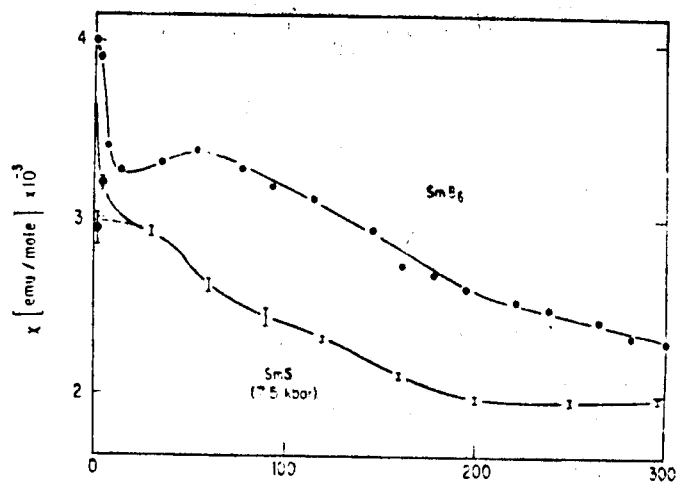


Fig. 2 : Idem Fig. 1 . para los compuestos de valencia intermedia SmB_6 y SmS (7.5 kbar) . Ref. 5 .

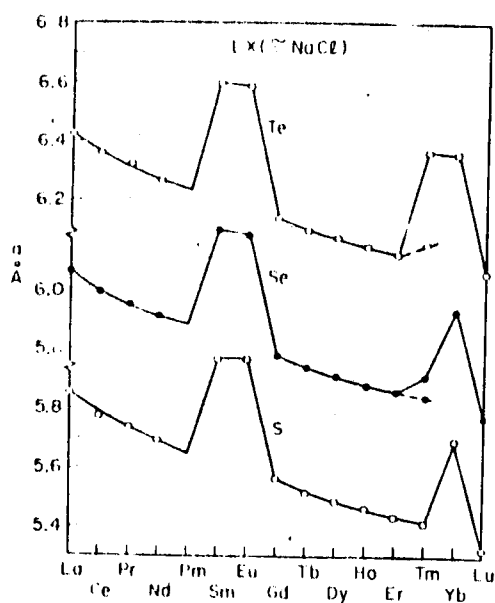


Fig. 3 : Parámetro de red para los calcogenuros de tierra rara. Ref. 10.

de valencia intermedia mostrados en las figs. 1 y 2, depende de la temperatura pero la constante de Curie no corresponde a un estado de valencia entera, sino a un valor intermedio entre los dos estados de valencia posibles del ión. Aumentando la temperatura exhibe un máximo cerca de 100-200K y luego se satura cuando $T \rightarrow 0$ sin indicación de que el sistema se ordene magnéticamente, es decir se puede considerar que el sistema a bajas temperaturas se desmagnetiza.

Esta descripción de la susceptibilidad magnética es válida para todos los sistemas de V.I., salvo para ciertos compuestos de Tulio: TmSe y TmTe con presión, que son el objeto de estudio de la presente tesis.

La figura 3 muestra los parámetros de red para los calcogenuros de tierras-raras. Sobre la curva los iones son trivalentes y cuando aumenta el parámetro de red son divalentes. Todos los compuestos de la figura tienen valencia entera salvo TmSe , cuyo parámetro de red indica que hay Tm^{2+} y Tm^{3+} luego se verá que este compuesto es de V.I. Aplicando presión se puede llevar al SmS (7kbar) y TmTe (40kbar) a un estado de valencia intermedia y sus parámetros de red son $\sim 5.7\text{\AA}$ y $6.1\text{\AA}$. Estos valores son intermedios entre los estados divalente y trivalente del ión.

La figura 4 muestra cómo aplicando presión en Ce metálico se puede pasar a una fase de valencia intermedia: $\alpha\text{-Ce}$, siendo su parámetro de red más pequeño cuando

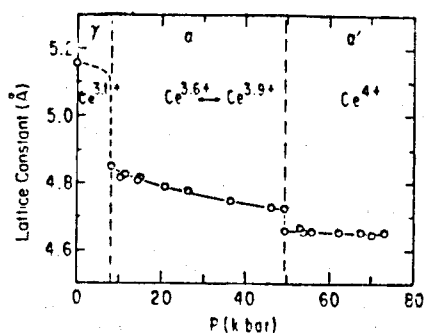


Fig. 4 : Constante de red como función de la presión en Ce.

Ref. 5 .

más próximo al estado Ce^{4+} . El parámetro de red varía considerablemente aplicando presión en la fase de valencia intermedia.

Los experimentos con rayos X muestran claramente que las sustancias de valencia intermedia no se segregan en dos fases, por ejemplo de iones di-/trivalentes.

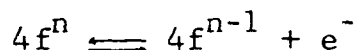
A diferencia de lo que ocurre en sistemas con M.T., los que contienen T.R. presentan anomalías que son fáciles de sistematizar: parámetros de red intermedios entre los que corresponden a valencias con estructuras electrónicas similares a las de los iones libres, la susceptibilidad magnética como en las figuras 1 y 2, valores anormalmente altos en la compresibilidad, y otros que más adelante se detallan.

En general toda la corriente de trabajos dedicada a estudiar el fenómeno de la valencia intermedia estuvo dirigida hacia sistemas con T.R. La razón es que estos sistemas presentan grandes ventajas para un estudio tanto teórico como experimental con respecto a los sistemas con M.T. Algunas de estas ventajas son:

- a) Como las funciones de onda son muy localizadas, el solapamiento entre distintos sitios es despreciable. Esto lleva a que las interacciones entre iones sean muy débiles y se puedan estudiar sistemas concentrados sin necesidad de hacer modelos que incluyan un número mayor de parámetros.
- b) En los estados de valencia entera los iones de T.R. tienen propiedades magnéticas bien definidas y el estado fundamental corresponde al que predicen las reglas de Hund.
- c) En muchos casos se puede pasar de estados de valencia entera a situaciones de V.I. variando los parámetros externos, por ejemplo la presión. Este es el caso del Ce metálico, SmS, TmTe, etc.

Para dar una idea más concreta sobre cómo es un compuesto de T.R. de valencia intermedia se puede decir que es un sistema en el cual todos sus iones de T.R. tienen n electrones en la capa $4f$: estado $4f^n$ o alternativamente puede deslocalizar un electrón quedando en el estado $4f^{n-1}$

más un electrón en la banda de conducción. Mostrando el logotipo de "The International Conference on Valence Fluctuations in Solids"(1981, Santa Barbara) que esquematiza a la valencia intermedia:



A fin de que el estado de V.I. sea posible es necesario que $\epsilon_{4f^n} - (\epsilon_{4f^{n-1}} + \epsilon_{\text{fermi}}) \sim 0$ donde $\epsilon_{4f^n}(\epsilon_{4f^{n-1}})$ es la energía de la configuración $4f^n(4f^{n-1})$ y ϵ_{fermi} la energía de Fermi.

Queda aún por aclarar una cuestión relevante, el fenómeno de valencia intermedia significa mezcla espacial o mezcla temporal de las configuraciones $4f^n$ y $4f^{n-1} + e^-$. La mezcla espacial sería una mezcla estática en que en algunos sitios el ión es $4f^n$ y en otros $4f^{n-1}$, de modo que intuitivamente se puede predecir que este modelo no explica porqué no diverge la susceptibilidad cuando $T \rightarrow 0$, ni porqué no se ordena magnéticamente compuesto como α -Ce o SmS (con presión). En cambio la mezcla temporal (especialmente homogénea) explica⁵ la susceptibilidad magnética, la ocupación intermedia, y otros experimentos que aún no se han comentado pero son de suma importancia como la dispersión de neutrones y el efecto Mössbauer.

Una consecuencia de la interpretación mezcla temporal es que si se define un tiempo τ característico de la fluctuación entre $4f^n$ y $4f^{n-1}$ entonces no se tendrán niveles estacionarios sino un ancho, que se puede identificar con lo que se denominó anteriormente Γ , donde $\Gamma \sim \hbar/\tau$. En lo que sigue se denomina un sistema de valencia intermedia al que se refiere a la mezcla temporal de $4f^n$ y $4f^{n-1}$.

Del análisis de los resultados experimentales en sistema de T.R. de V.I. se pueden sacar las siguientes conclusiones ¹¹:

- 1) Aparentemente es una mezcla entre dos configuraciones iónicas bien definidas, donde cada una de las cuales tiene un número entero de electrones $4f$ y una estructura electrónica dada por las reglas de Hund.
- 2) En todos los compuestos con T.R. de V.I. conocidos, siempre una de las dos configuraciones accesibles del ión es no magnética ($J=0$) y la otra magnética ($J \neq 0$); salvo compuesto de Tulio ($TmSe$ y $TmTe$ con presión) o eventualmente Prasiodimio y Terbio.
- 3) Los compuestos concentrados de V.I. están asociados con parámetros de red anómalos.
- 4) Las susceptibilidad magnética de cada ión de T.R. satura a un valor finito a bajas temperaturas. Salvo en compuesto de Tulio, Prasiodimio y Terbio.

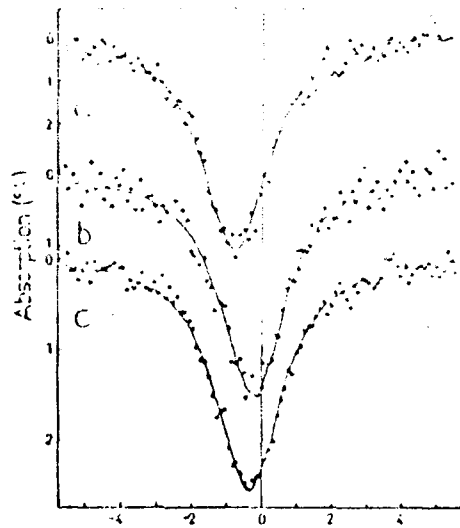


Fig.(5): Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de a) SmS a presión atmosférica; b) SmS a 11kbar y c) Sm_{0.77}Y_{0.23}S a presión atmosférica .Ref.12.

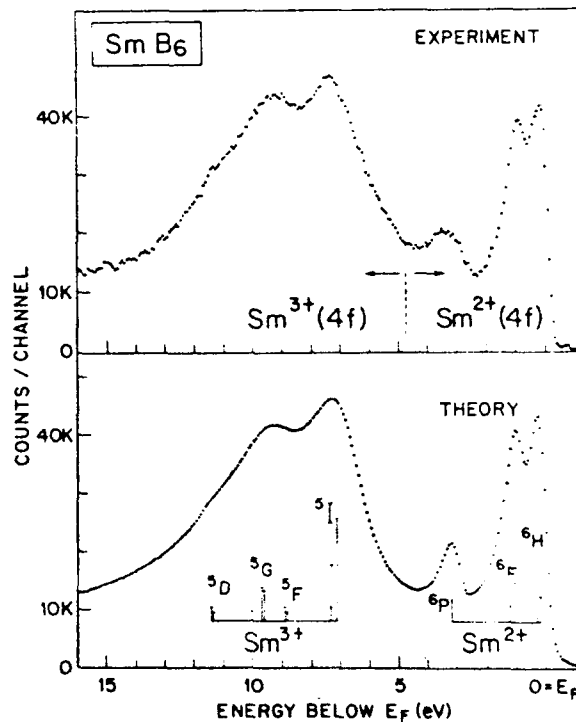


Fig.(6): Espectro de fotoemisión de electrones por rayos X en SmB₆, mostrando las raíces asociadas a los niveles 4f para los dos estados de valencia posibles del Samario. Ref. (13).

5) Asociada a la V.I. aparecen una gran cantidad de anomalías en conductividad eléctrica, calor específico, propiedades dinámicas, etc.

A continuación se discuten algunos experimentos importantes para la caracterización del fenómeno de V.I. Los experimentos de espectroscopía Mössbauer muestran que los corrimientos isoméricos son intermedios, ver figura (5), en a) se muestra el espectro Mössbauer en SmS cuando el samario es divalente; en b) y c) por efecto de la presión (11kbar) o de la presión química ($\text{Sm}_{0.77}\text{Y}_{0.23}\text{S}$) se pasa a la fase de V.I., y el espectro muestra un corrimiento isomérico entre la posición que correspondería a Sm^{2+} y Sm^{3+} (el Sm^{3+} tiene el pico de absorción¹² centrado en 0.0 mm seg.).

Los experimentos de fotoemisión de electrones por rayos X (XPS) muestran en cambio la coexistencia de dos estructuras electrónicas correspondientes a dos configuraciones con distinto número de electrones localizados, es decir $4f^n$ y $4f^{n-1}$. (Fig.(6)).

Este tipo de experimentos llevó a Maple y Wohlleben a pensar en término de fluctuaciones temporales entre dos estados de valencia definida cada una de las cuales tiene una estructura electrónica similar a la del ión libre y con un momento magnético dado por las reglas de Hund^{14,15}.

Originalmente estos autores interpretaron a los experimentos de XPS como experimentos "rápidos" y a la espectroscopía Mössbauer como experimentos "lentos" comparado con el tiempo de fluctuación τ .

Desde el punto de vista XPS representa una "instantánea" del sistema encontrando algunos iones en el estado $4f^n$ y otros en $4f^{n-1}$ entonces el espectro consiste en la superposición de ambas posibilidades.

En cambio el efecto Mössbauer por tratarse de un experimento "lento" (el tiempo de decaimiento del núcleo excitado es mucho mayor que τ), da una frecuencia de absorción promedio entre las que corresponden a las dos valencias involucradas. Este experimento no es posible explicarlo suponiendo una mezcla estática de iones $4f^n$ y $4f^{n-1}$ (mezcla espacial).

Desde el punto de vista teórico, paralelamente se han elaborado modelos microscópicos que incluyen dos configuraciones iónicas, correspondientes a dos estados de valencia distintos y la mezcla cuántica de estos estados con la remoción de un electrón a la banda de conducción¹⁶⁻¹⁸. Hirst¹⁹ fue el primero en formular este tipo de modelo y los parámetros relevantes que determinan la existencia de un modelo localizado son el ancho del nivel (producido por la mezcla entre el nivel localizado y los estados de conducción) y la energía para pasar de un estado de valencia a

otro. Con estos puntos de vista resulta una ocupación promedio de la capa 4f no entera.

Otro experimento importante es la dispersión inelástica de neutrones ¹⁹ debido a que revela la dinámica del spin localizado. El procedimiento consiste en medir la energía transferida de los neutrones a los iones localizados en la colisión por ejemplo para el compuesto de V.I. CePd_3 y restando la contribución de los fonones, la dispersión nuclear, la dispersión de Bragg, todo esto se obtiene midiendo (ver figura 7(a)) YPd_3 (no magnético) que es isoestructural al CePd_3 . De modo que la figura 7(b) muestra la dispersión de neutrones debido a la interacción de éstos con los momentos magnéticos localizados. El resultado consiste en un pico cuasielástico muy ancho ($\Gamma \sim 400\text{K}$) que no depende casi de la temperatura. Si se compara este resultado con el de un compuesto de T.R. cuya valencia es entera, por ejemplo TbPd_3 (Fig.(7c)) el ancho del pico cuasielástico es dos ordenes de magnitud menor y la dependencia con temperatura es la que predice la ley de Korringa para la relajación de un spin localizado.

A temperaturas normalmente altas, $T > 20\text{K}$, todos los sistemas de T.R. con V.I. salvo compuestos de Tulio, o eventualmente Terbio o Praseodimio tienen un espectro de dispersión magnético de neutrones caracterizado según la ref.(20) por:

- 1) un pico cuasielástico anormalmente ancho, y casi independiente de temperatura (no sigue la ley de Korringa). El ancho del pico del orden de dos veces mayor que el ancho correspondiente a cualquier T.R. con la capa 4f estable.
- 2) el espectro puede ser fiteado con una Lorentziana centrada en $\hbar\omega=0$.
- 3) carácter local.

Las teorías que explican esta anomalía están comentadas en la introducción del Capítulo IV, en base al concepto de fluctuaciones temporales. Uno de los objetivos de la presente tesis es explicar la dispersión magnética de neutrones en TmSe y mostrar cuáles son las diferencias con otros sistemas de V.I.

Durante los últimos años se han descubierto un gran número de sistemas con T.R. que presentan V.I., estos sistemas pueden tener muy distintas características: metales puros, compuestos intermetálicos, aleaciones diluídas, metales iónicos. En algunos casos para estar en la fase de V.I. hay que aplicar presión. Una breve lista de estos sistemas: CePd_3 , EuPd_3 , $\alpha\text{-Ce}$ (+ presión), YbAl_2 , YbCu_2 , YbCu_2Si_2 , EuCu_2Si_2 , SmS (+ presión), SmB_6 , TmSe, TmTe(+presión), $\text{Tm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$, $\text{TmSe}_{1-y}\text{Te}_y$, $\text{La}_x\text{Th}_{1-x}\text{Ce}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3$, etc.

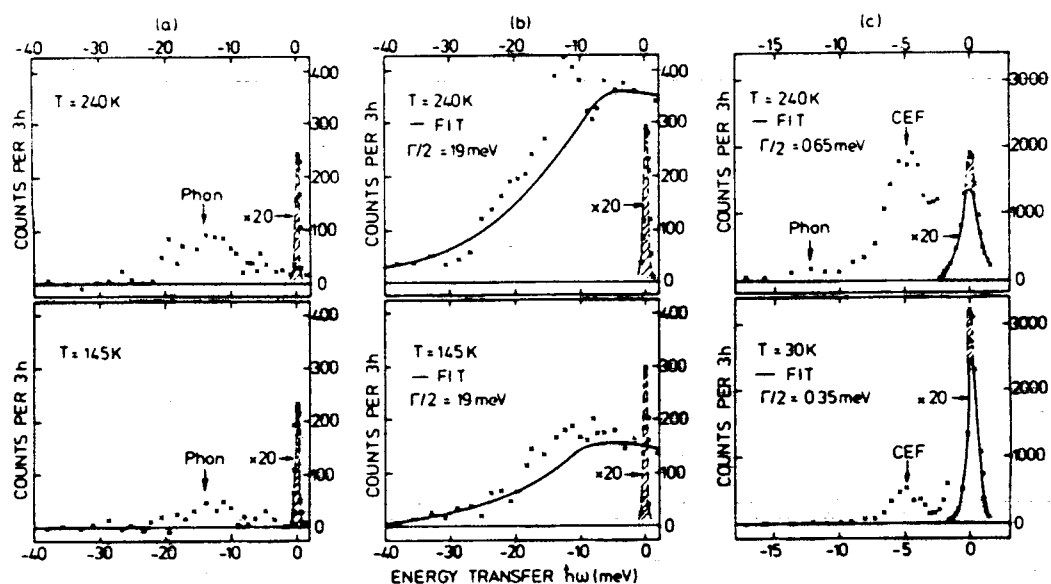


Fig.(7): Sección eficaz de la dispersión inelástica de neutrones para compuestos isoestructurales (a) YPd_3 (b) CePd_3 y (c) TbPd_3 . Ref.(19).

II. Calcogenuros de Tulio

El Tulio es una tierra rara que al formar un compuesto se lo encuentra en las configuraciones Tm^{2+} o Tm^{3+} , con las siguientes características:

TABLA I : caracterización electrónica del Tm puro

	Configuración	J	P_{eff}	
			Teórico	experimental
Tm^{2+}	$4f^{13}$	$7/2$	$4.54 \mu_B$	$4.5 \mu_B$
Tm^{3+}	$4f^{12}$	6	$7.56 \mu_B$	$7.3 \mu_B$

A un dado compuesto de T.R. es posible cambiar su estado de valencia aplicando presión (como SmS), pero las presiones que usualmente se alcanzan en el laboratorio (50kbar a 200 kbar) son insuficientes para explorar todos los dominios de los dos estados de valencia posibles del Tulio. Esta dificultad se supera fabricando distintos compuestos como por ejemplo TmTe, TmSe y TmS donde el Teluro, Selenio y Azufre son químicamente equivalentes pero tienen distinto radio atómico. A presión nula el TmTe es divalente y semiconductor y aplicando 30kbar pasa a un estado metálico de V.I.; el TmSe es un compuesto de V.I. a presión ambiente y con $P \sim 30$ kbar tiende al estado trivalente; TmS es un compuesto metálico, trivalente que presenta una anomalía Kondo.

Los parámetros de red de los hipotéticos compuestos $Tm^{3+}Se$ y $Tm^{2+}Se$ son $a_0^{3+} = 5.63 \text{ \AA}$ y $a_0^{2+} = 5.94 \text{ \AA}$, encontrando que el parámetro de red de TmSe estequiométrico²¹ es

5.71 Å (Batlogg et al.²² caracterizan al compuesto estequiométrico con $a_0 = 5.705\text{Å}$, y otros investigadores dan otros valores pero actualmente se concuerda que el compuesto estequiométrico está identificado por a_0 de 5.71Å a 5.715 Å). La figura 3 muestra cómo el parámetro de red del TmSe indica que el Tulio no se encuentra en un estado de valencia entera. También se muestra que en TmTe el ión tulio es divalente con²¹ $a_0 = 6.346\text{ Å}$. El parámetro de red del TmS es $a_0 = 5.42\text{Å}$ donde el ión tulio es trivalente.

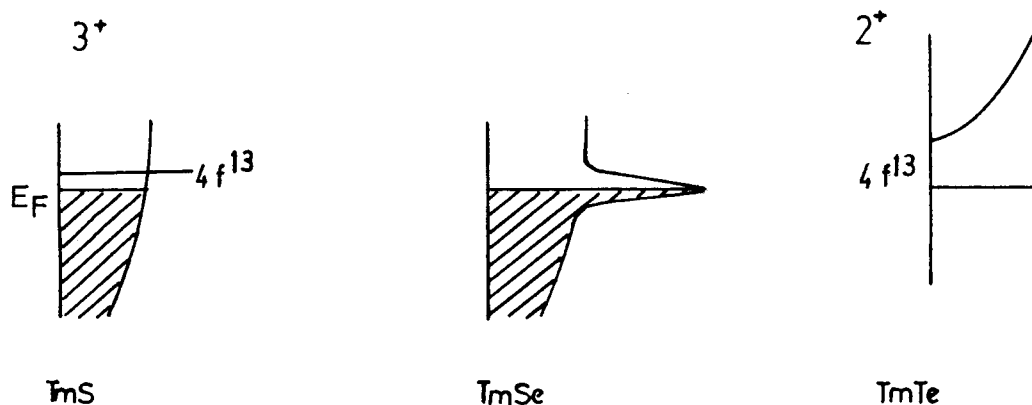


Fig. 8: Esquema de los monocalcogenuros de Tulio.

La estructura electrónica del Tulio trivalente es $4f^{12}$ con una configuración 3H_6 donde uno de los electrones de la capa 4f pasó a la banda de conducción 5d-6s, ésta es

la razón de que TmS es un metal (Fig. 8); el tulio divalente es $4f^{13}$ cuya configuración $^2F_{7/2}$, de modo que este compuesto es un semiconductor (Fig.8). El caso del selenuro de Tulio hay que analizar otros experimentos para saber que es de valencia intermedia, por el momento es un compuesto de valencia no entera no obstante la figura 8 esquematiza la situación física.

Los experimentos de EXAFS²³ consisten en medir el espectro de absorción de rayos X debido a la capas L_{III} , donde la radiación blanca es provista por un sincrotrón. Estos experimentos tienen algunas ventajas en el estudio de sistema de V.I. (se particulariza en TmSe):

- a) Pueden determinar la valencia en TmSe) que es 2.58 ± 0.07 haciendo la reconstrucción del espectro cerca del borde de absorción. La valencia es constante dentro del 1% cuando T varía desde 10K hasta 300K.
- b) Se puede obtener la distribución instantánea de las distancias promedio radiales entre los iones Tulio analizando la estructura fina del espectro extendido de absorción de rayos X. Esto da una información sobre el desorden microscópico alrededor del ión tulio, comparando el espectro del TmSe) con el de ErSe (valencia entera) Launois et al.²³ concluyen que no hay desorden posicional en TmSe. Es decir ésta es otra evidencia de las características de V.I. homogénea.

c) Estos experimentos se pueden hacer dentro de una variedad de temperaturas, presión y concentraciones.

La figura 9 muestra que entre el Tulio trivalente (TmS) y divalente (TmTe) hay 8 eV. El TmSe tiene un espectro que consiste en la superposición de un pico debido al Tm^{2+} y otro al Tm^{3+} .

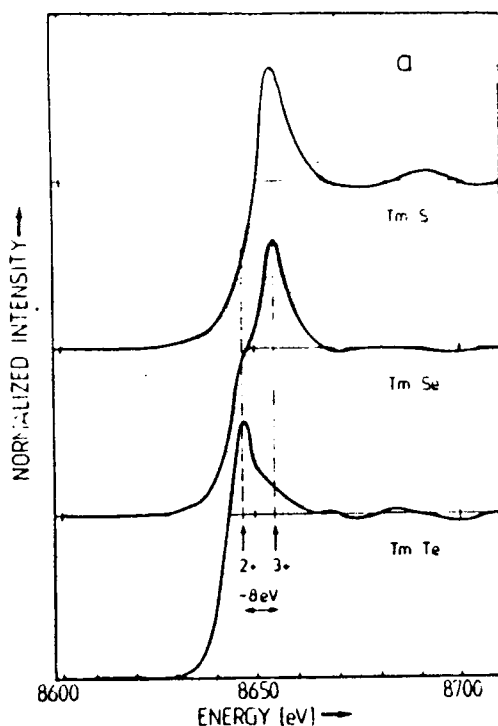


Fig. 9. Borde de absorción L_{III} en TmS, TmSe y TmTe a 300 K. La forma del espectro no depende entre 10K y 300K. Ref. 23.

Las primeras mediciones de las propiedades magnéticas fueron hechas por Bucher et al.²¹ (Fig.10), en donde la susceptibilidad del TmS es consistente con que el ión Tulio

es trivalente ($p_{\text{eff}} \sim 7.2 \mu_B$); el TmSe muestra una susceptibilidad cuya pendiente de alta temperatura ($p_{\text{eff}} \sim 6.3 \mu_B$) indica que es mitad divalente y mitad trivalente en acuerdo con los resultados de EXAFS. El valor de $p_{\text{eff}} = 4.96 \mu_B$ en TmTe indica que el ión tulio es divalente en acuerdo con resultados comentados anteriormente.

También las resistividades ²¹ (Fig. 11a y 11b.) son consistentes con el modelo esquematizado en la figura 8 El TmS es un metal, el TmTe es un semiconductor y el TmSe tiene resistividad metálica pero mayor en un orden de magnitud que el sulfuro de Tulio.

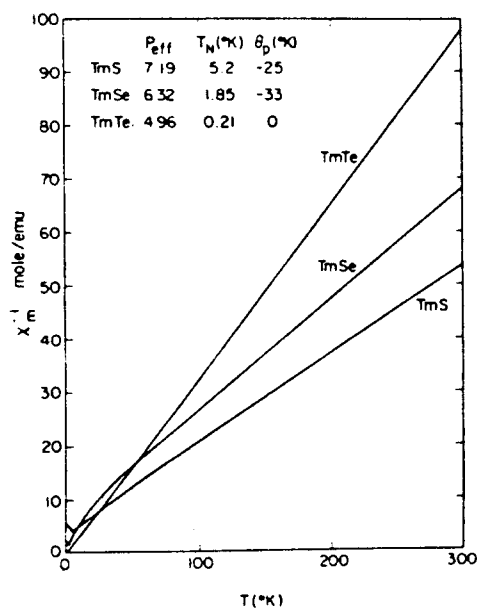


Fig. 10: Susceptibilidad inversa vs. temperatura. Ref. 21.

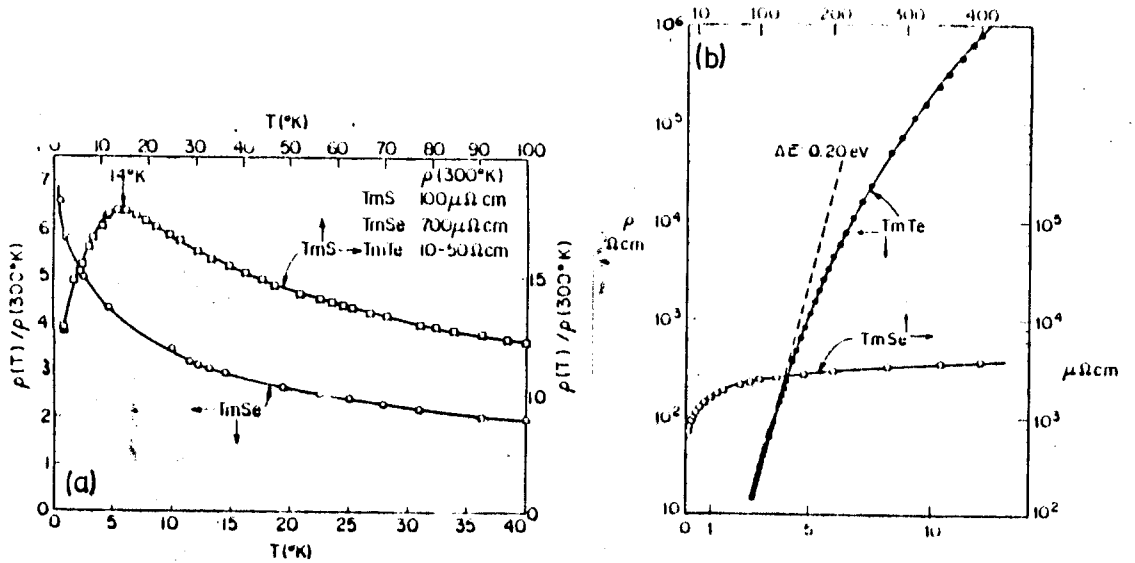


Fig. 11: (a) Resistividad relativa de TmS y TmSe; (b) logaritmo de la resistividad vs. $10^3/T$. Ref. 21.

IIa. Efectos del campo cristalino

El efecto del campo cristalino (C.C.) en TmS fue analizado por Huang et al.²⁴ usando la técnica (microscopía) de resonancia paramagnética electrónica (RPE) en $\text{Tm}_{0.999} \text{Gd}_{0.001} \text{S}$ (impurezas de gadolinio en 0.1%) midiendo el ancho de línea del Gd y el corrimiento del factor "g" de Landé determinando que el ión tulio es trivalente y su campo cristalino es mostrado en la figura 12a. La resistividad del TmS (Fig.11a.) tiene un máximo en $\sim 10\text{K}$ que podría ser una consecuencia del C.C. No obstante el estado fundamental es un singlete Γ_1 que está en contradic-

ción con el hecho de que el TmS se ordena antiferromagnéticamente a 5.2K. Además la susceptibilidad magnética no muestra ningún efecto de C.C. Esta es una cuestión abierta que debe ser estudiada en profundidad.

En cambio en TmSe todos los experimentos indican que no hay efectos de campo cristalino (y si los hay son muy débiles). En los sistemas de valencia intermedia no se ha observado la presencia del campo cristalino.

Los experimentos más característicos en TmSe: la constante elástica²⁵ no presenta anomalías de C.C.; el coeficiente de dilatación térmica (Fig. 16) no presenta efectos del C.C.; la magneto-deformación²² tiene un signo contrario al debido al C.C.; la difracción de neutrones²⁰ no muestra ningún pico inelástico a bajas temperaturas que pueda ser atribuido al C.C.; en los experimentos de RPE²⁴. Tampoco hay indicios de efectos de C.C.

Para el compuesto TmTe, Ott et al.²⁶ dedujo el efecto del C.C. a partir de las constantes elásticas (Fig. 12b.) que además permite explicar la dilatación térmica y la magneto-deformación. En cambio Triplett et al.²⁷ a partir del efecto Mössbauer predice otro esquema (Fig. 12c) pero el mismo orden de magnitud que el de Ott. El calor específico tiene un pico a 6K que podría ser consecuencia del C.C. Sin embargo, la susceptibilidad magnética no muestra efectos "claros" de la existencia del C.C. (Fig.10).

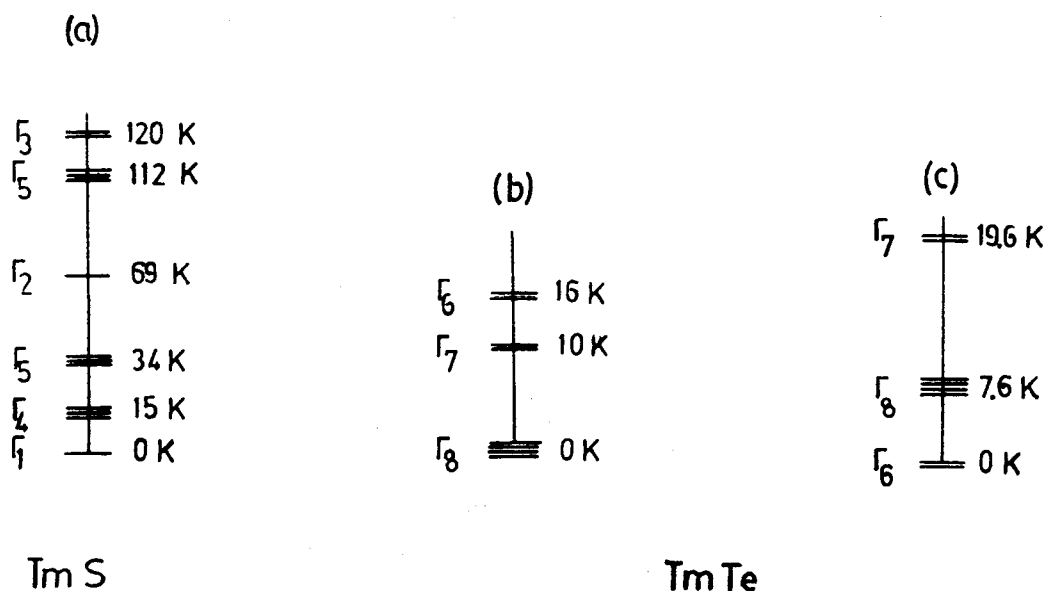


Fig. 12: Niveles del campo cristalino en: (a) TmS, Ref. 24;
(b) TmTe, Ref. 26; (c) TmTe, Ref. (27).

II-b. TmSe: Otros resultados experimentales

El experimento de XPS²⁸ caracterizado como "rápido", y representado por la figura 13 muestra la existencia simultánea de Tm³⁺ y Tm²⁺.

Desafortunadamente no es posible contar con los experimentos del Effecto Mössbauer, que serían una prueba fuerte del carácter homogéneo de la valencia intermedia en TmSe, debido a que el corrimiento isomérico entre las configuraciones 4f¹² y 4f¹³ es menor que la resolución experimental.

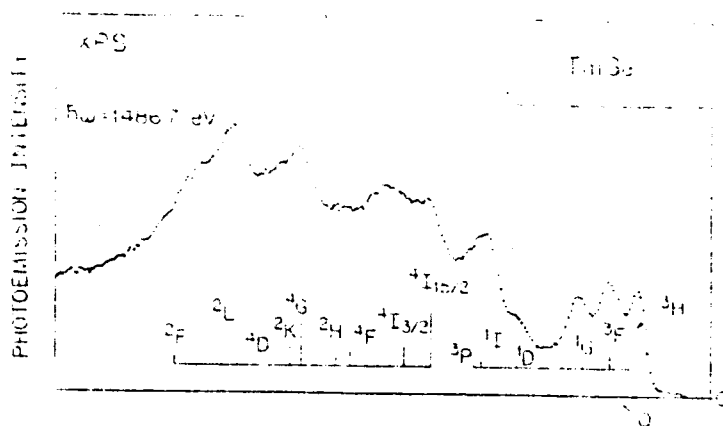


Fig. 13: Espectro de la fotoemisión X para TmSe, mostrando las dos configuraciones presentes para el ión Tulio: $4f^{12}$ y $4f^{13}$.

Uno de los experimentos más relevantes es la espectroscopía neutrónica²⁰, como ya se comentó en la sección anterior. En el caso del TmSe la dispersión inelástica y magnética de neutrones tiene un espectro que consiste a bajas temperaturas ($T < 50K$) en dos picos; uno cuasielástico cuyo ancho crece linealmente con la temperatura y otro pico inelástico bien ancho ($\sim 40K$) que casi no depende de la temperatura. La existencia del pico inelástico no puede ser explicada por efecto del campo cristalino y hasta el presente no hay ningún modelo teórico que explique este comportamiento anómalo a partir de estudiar una impureza. Cuando se eleva la temperatura ambos picos se fusionan y para $T > 150K$

el comportamiento es semejante al de otros compuestos de V.I., por ejemplo el de la figura 7b. La figura 14 resume el comportamiento de los dos picos del espectro.

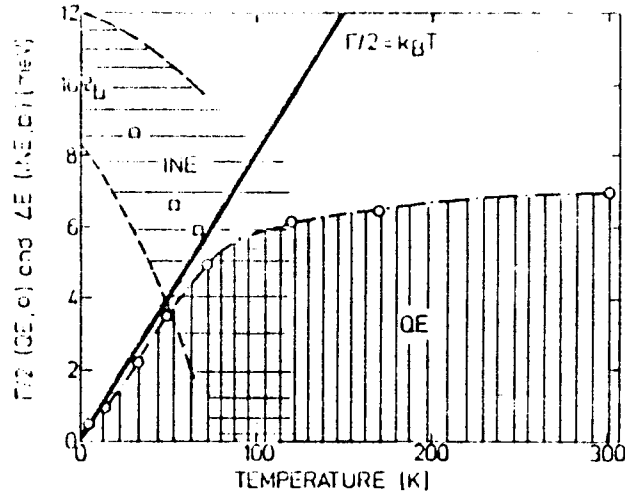


Fig. 14: Dependencia con temperatura del ancho de línea cuasielástico (o), y posición (□) y ancho de línea del pico inelástico (líneas rayadas) para TmSe. Ref. 20.

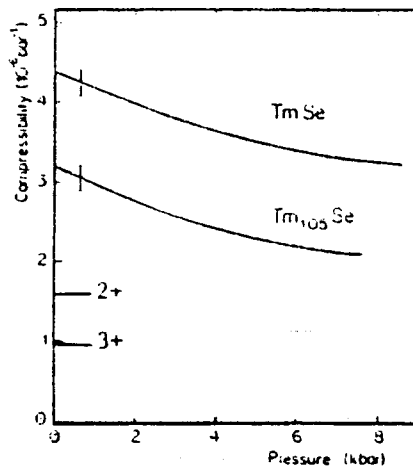


Fig. 15: Compresibilidad del TmSe a 300K. Ref. 22.

Uno de los objetivos de esta tesis es explicar el origen de tan peculiar espectro de neutrones.

La compresibilidad del TmSe es anormalmente grande comparada con otros selenuros de Tierra-Rara con valencia entera. Según Batlogg et al.²² los hipotéticos compuestos Tm^{3+}Se y Tm^{2+}Se tendrían una compresibilidad de $0.95 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ y $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ respectivamente. La figura 15 ilustra la compresibilidad del TmSe con respecto a los dos compuestos hipotéticos. Este experimento refuerza el concepto de que el TmSe es de V.I. pues una característica de los compuestos de T.R. con V.I. es su compresibilidad anormalmente grande.

La presencia de momentos magnéticos localizados se manifiesta (además de la susceptibilidad estática y dinámica) en el calor específico²⁹. Este consiste de un término proporcional a T^3 debido a la contribución usual de la red; un término lineal en T cuyo coeficiente γ es anormalmente grande ($\gamma=300\text{mJ/mol K}^2$) característico de los sistemas de valencia intermedia; una anomalía schottky indicando la presencia de estados localizados.

La resistividad de TmSe indica que es un metal y tiene dos características importantes: entre 5K y 50K sigue una ley $\log(T)$ y este resultado se lo interpreta en términos del efecto Kondo. A la temperatura ($\sim 3.5\text{K}$) en que el TmSe se ordena antiferromagnéticamente la resistividad

cambia de ley³⁰ y comienza a crecer abruptamente a medida que se disminuye T , (ver figura 17) sugiriendo que en un compuesto perfectamente estequiométrico será un aislador a 0 K. Estas son propiedades realmente peculiares pues en general los compuestos de V.I., o compuestos que presentan efecto Kondo no se ordenan magnéticamente.

Efectos de campo magnético

No menos originales son las modificaciones de ciertas propiedades al aplicar un campo magnético del orden de 10kOe. Este campo hace que el sistema pase de la fase antiferromagnética ($T < 3.5\text{K}$) a la ferromagnética (ver diagrama de fases). La resistividad disminuye dos órdenes de

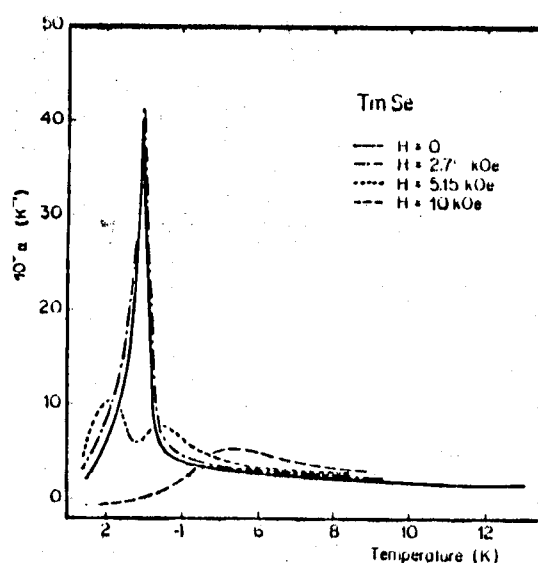


Fig. 16: Coeficiente de expansión térmica α para distintos campos magnéticos. Ref. 22.

magnitud³¹ como muestra la figura 17 (para $T < 3K$ en $Tm_{1.05}Se$) el coeficiente de expansión térmica²² se modifica sustancialmente (Fig. 16); otro tanto ocurre con la susceptibilidad magnética³² (Fig. 18). También el parámetro de red, el calor específico etc., se modifican sensiblemente al aplicar un campo magnético.

Llama la atención que un campo magnético de 10kOe pueda producir tantos cambios.

La energía Zeeman correspondiente a dicho campo (~ 0.001 eV) es mucho menor que las energías características de la V.I. (~ 0.01 eV o más).

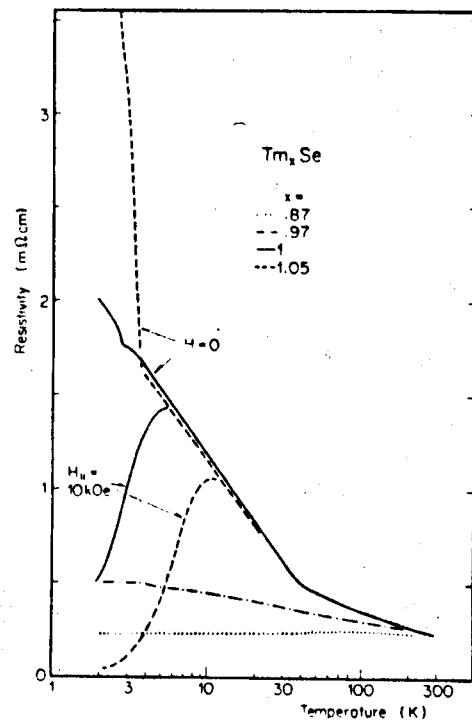


Fig. 17: Dependencia con temperatura y campo magnético de la resistividad para Tm_xSe . Ref. 31. Otros autores caracterizan al compuesto estequiométrico con el que aquí define $Tm_{1.05}Se$).

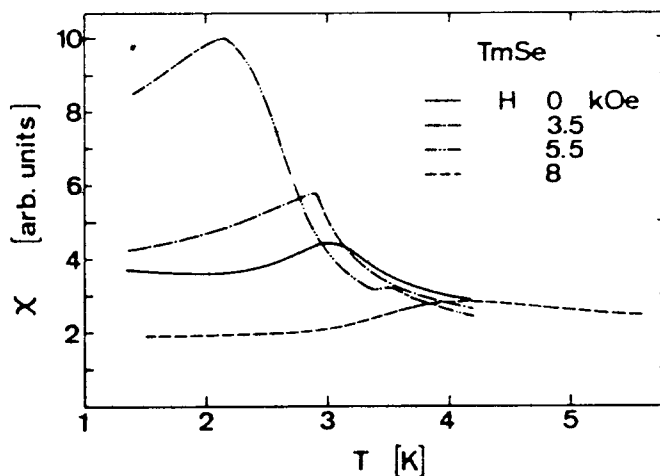


Fig. 18: Susceptibilidad magnética del TmSe para diferentes campos magnéticos. Ref. 32.

Orden magnético y Diagrama de fases

Møller et al.³³ usando la técnica de difracción de neutrones estudiaron el orden magnético y verificaron el diagrama de fases del TmSe que ya había sido obtenido a partir de cambios de ley en ciertas propiedades físicas con campo magnético²². De los picos de dispersión magnética de Bragg obtuvieron que el TmSe se ordena antiferromagnéticamente con estructura del tipo I en donde los spines apuntan en la dirección $(1,0,0)$ cuando se supone que el sistema está equipoblado en seis dominios posibles. La figura 19a muestra esquemáticamente la estructura magnética de un monodominio que consiste en planos ferromagnéticos

con índices de Miller $[0,0,1]$. Al aplicar un pequeño campo magnético en la dirección $(0,1,0)$ hace que los spines, en una imagen clásica, se aparten en ángulo α de la dirección $(1,0,0)$ como se muestra en la figura 19a.

Aplicando un campo magnético en la dirección $(1,0,0)$ se construye el diagrama de fases de la figura 19b, en la cual hay cuatro regiones. La línea I del diagrama representa el paso de la fase paramagnética a antiferromagnética cuando se disminuye la temperatura. La línea II corresponde a la disminución de dominios magnéticos de 6 a 2 dentro del estado antiferromagnético. Esto lleva a un efecto de histéresis en la magnetización cuando aplicando un campo magnético se cruza la línea II aumentando y disminuyendo dicho campo. Estos efectos de histéresis aparecen en otras propiedades físicas para $T < T_n$, por ejemplo la magneto deformación $(\Delta l/H)$ y la magneto resistencia. La línea III corresponde a la transición al estado ferromagnético, es decir una transición metamagnética, que se caracteriza en un salto abrupto de la magnetización (ver Fig. 20). Sobre la línea III la pendiente de la resistividad $\partial\rho/\partial H$ alcanza un máximo. La línea IV no es verdaderamente una línea que separa dos fases sinó según Møller et al.³³ es la continuación de un punto multicrítico del cruce entre las líneas I y III en la fase paramagnética. Se manifiesta en diversas propiedades físicas: un máximo en la susceptibilidad, (Fig. 18), un máximo en el coeficiente de dilata-

ción térmica α (Fig. 16), cambio de signo en la pendiente de la magnetodeformación ($\partial\epsilon/\partial H$), la magnetización presenta un punto de inflexión y no más una variación abrupta como en la línea III.

Por ejemplo el coeficiente de expansión térmica α (ver Fig. 16) para $H=5.15$ kOe tiene dos máximos. El primero se debe al cruce de la línea III y el segundo al cruce de la línea IV.

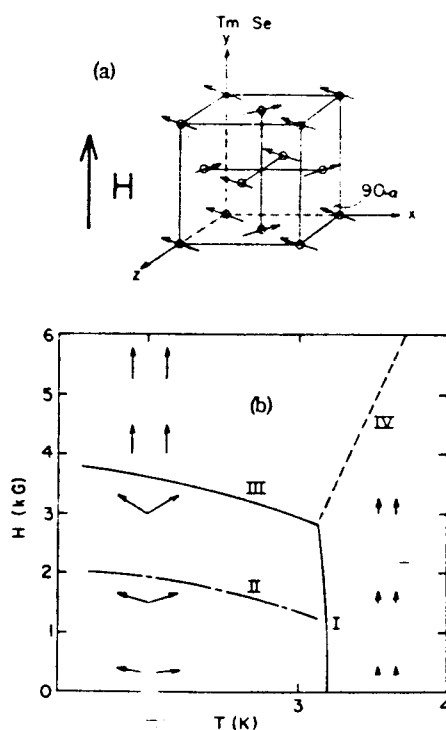


Fig. 19: (a) Estructura magnética de un monodominio de TmSe con el campo magnético apuntando en la dirección z . La definición de α ver texto. (b) Diagrama de fases magnéticas del TmSe cuando se aplica un campo magnético en la dirección $(1,0,0)$. Ref. 33.

Møller et al. mostraron la existencia de una competencia fuerte entre las interacciones ferromagnética y antiferromagnética. Además la dependencia de H_c con presión indica la fuerte influencia de los cambios de valencia en las interacciones magnéticas.

Otra peculiaridad del TmSe es que la resistividad en la fase ferromagnética ($H > 5 \text{ kOe}$) es bastante menor que en la fase paramagnética (y desde luego en la fase AF).

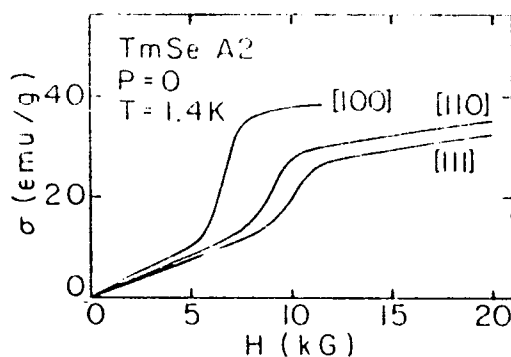


Fig. 20: Magnetización para diferentes orientaciones del campo magnético.

Apareamiento de la estequiometría: Tm_xSe

Las muestras de selenuro de Tulio que se apartan de la estequiometría tienen relevancia física pues cambian el estado de valencia del ión Tulio.

La muestra más deficiente en Tulio (que conserva la misma estructura que TmSe) es $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$. Los experimentos de difracción de electrones indican que este compuesto es homogéneo y además aparece un orden de corto alcance²² entre vacancias de Tm, cuya longitud característica es 50-100 Å. Los experimentos muestran que es un compuesto donde el Tulio es trivalente y la resistividad (Fig. 17) es tipo metálica. La susceptibilidad (Capítulo III) también indica que el estado de valencia es Tm^{3+} .

Según Batlogg et al.²² entre $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$ (metal) y $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ (valencia intermedia) se tiene una gama de compuestos con características intermedias. Esto se observa claramente en la resistividad-susceptibilidad, parámetro de red, expansión térmica, magnetodeformación, compresibilidad, diagrama de fases, etc. Una discusión en detalle del Tm_xSe se encuentra en el Capítulo III.

Efectos de la presión en TmSe

La presión es un parámetro útil pues en compuestos como SmS, $\alpha\text{-Ce}$, TmTe induce al estado de valencia intermedia. En cambio en TmSe que ya es de V.I., tiene el efecto de aproximar al ión Tulio al estado Tm^{3+} . Efectivamente cuando se aplica una presión mayor que 30 kbar parecería que se tiene el compuesto Tm^{3+}Se aunque posiblemente éste aún tiene características de valencia intermedia.

Para presiones menores que 30 kbar todos los experimentos indican³⁴ que no hay cambios de fase en el TmSe. En cambio para $p > 30$ kbar por ejemplo al disminuir la temperatura no se tiene más la transición metal-aislador y además no se observa el orden antiferromagnético. Más detalles de los experimentos con presión se encuentran en el Capítulo III.

Afortunadamente el TmSe es uno de los compuestos de V.I. del que más resultados experimentales se disponen. En esta sección se han presentado brevemente algunos de ellos que tal vez sean los más relevantes.

II.c TmTe: un compuesto de V.I. aplicando presión

La susceptibilidad³⁵ de TmTe (Fig. 21) a temperatura de helio líquido crece continuamente entre 29 y 39 kbar para luego saturarse (casi) cuando se aumenta la presión, indicando la existencia de tres fases electrónicas distintas: A, B y C. El crecimiento de la magnetización es sin histéresis.

La fase A corresponde al TmTe semiconductor con el ión Tm divalente. La fase B cierra el "gap" semiconductor para $p > 29$ kbar y crece el momento magnético localizado indicando la existencia de Tm^{3+} , es una fase de V.I. Por último la fase C corresponde también a un sistema de

valencia intermedia y la susceptibilidad indica que aún se está lejos de la situación Tm^{3+}Te .

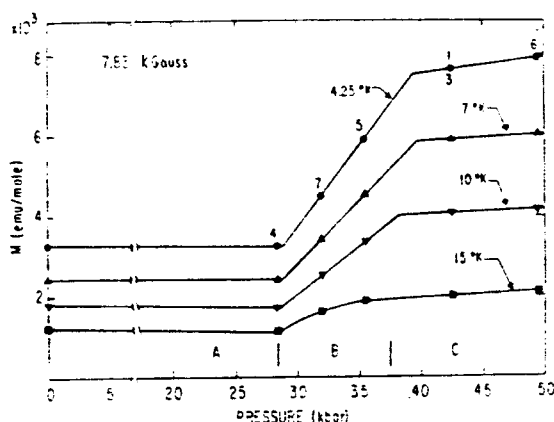


Fig. 21: Susceptibilidad del TmTe : dependencia con presión a bajas temperaturas.

III Objetivos de la tesis

De los resultados experimentales se deducen algunas características fundamentales para describir el TmSe : Es un sistema de valencia intermedia cuyas dos configuraciones iónicas accesibles son magnéticas (Estado fundamental degenerado). Hay competencia entre interacciones magnéticas ferro y antiferro. De la dependencia del diagrama de fases con presión y estequiometría, así como los resultados de las aleaciones³⁶ de TmSe con EuSe y TmTe sugieren fuer-

temente que las mismas interacciones que lleven a que TmSe ordene magnéticamente son dominadas por los mismos parámetros que determinan los estados de valencia.

Otra característica del TmSe es que su resistividad presenta un comportamiento Kondo ($5 < T < 50\text{K}$). La fase ordenada A.F. es aisladora mientras que la fase paramagnética y ferromagnética (con campo externo) son metálicas.

En la literatura se encuentran algunos modelos teóricos que han tratado de explicar algunas de las propiedades enumeradas.

Algunos autores han propuesto el Hamiltoniano de Anderson que es el típico modelo usado para describir sistemas de valencia intermedia. Coqblin et al.³⁷ usando dicho Hamiltoniano y calculando la densidad de estados en la aproximación de Hartree-Fock explican la resistividad del TmSe en la fase aisladora A.F. No parece apropiado usar el modelo de Anderson en TmSe pues no contiene características esenciales de este compuesto: el estado fundamental degenerado (dos configuraciones magnéticas accesibles al ión Tm). Por ejemplo con el mencionado Hamiltoniano no es posible explicar la susceptibilidad estática y dinámica del TmSe.

El estudio de la interacción fuerte en la red de Kondo ha mostrado³⁸ que cuando se tiene un electrón de conducción por sitio, el sistema es aislador a $T=0$. La dependencia con temperatura de la resistividad eléctrica del TmSe muestra un comportamiento Kondo sugiriendo que la

interacción podría ser responsable del estado aislador en la fase A.F. del TmSe. Sin embargo la coexistencia del orden magnético con la compensación de spines debido a la interacción Kondo no es posible de reconciliar con la suposición de tener un electrón de conducción por sitio (Tm^{3+}Se) propuesta en la Ref. 38, con las evidencias experimentales de valencia intermedia en TmSe estequiométrico. Por otra parte si se asume que hay menos de un electrón de conducción por ión de Tm el modelo de la Ref. 38 predice un estado metálico a $T=0$ que no es el caso de TmSe.

Ha sido propuesto³⁹ un mecanismo de doble intercambio como origen de las interacciones ferromagnéticas en TmSe. Esta idea aparece atractiva puesto que la sustancia en cuestión es de V.I. con dos configuraciones magnéticas accesibles al ión de T.R., inclusive la susceptibilidad magnética que predice la Ref.39 es similar a la del TmSe. No obstante la similitud es aparente porque hay que considerar las siguientes objeciones:

- i) P.W. Anderson⁴⁰ cuando propuso el modelo de doble-intercambio ferromagnético obtuvo que la susceptibilidad magnética tiene una constante de Curie-Weiss o nula mientras que en TmSe θ es aproximadamente 30K, un orden de magnitud mayor T_N !
- ii) La extrapolación del mecanismo de doble-intercambio entre dos iones a sólidos reales es dudoso como señala la referencia 40.

Recientemente fue propuesto un modelo⁴¹ (independientemente del que se propone en esta tesis⁴²) para describir al TmSe en términos de sus interacciones más relevantes. Este consiste de una banda de conducción no correlacionada e hibridizada con las dos configuraciones (magnéticas) accesibles al ión de T.R. La energía de repulsión Coulombiana U , entre electrones localizados, se torna infinita para limitar a sólo dos configuraciones del ión. Los parámetros del modelo son W el ancho de banda, V la hibridización y Δ la diferencia de energía entre las configuraciones. La validez de los cálculos de la Ref. 41 está restringida al caso W pequeño comparado con $\sqrt{\Delta^2 + V^2}$. Tal limitación es difícil de justificar en TmSe.

Otra descripción interesante del TmSe fue hecha por H. Lustfeld⁴³ que calculó la resistividad (Kondo) haciendo la transformada de Schrieffer-Wolff de un Hamiltoniano de Anderson (una impureza) generalizado.

El objetivo de esta tesis es estudiar un Hamiltoniano similar al usado en la Ref. 41, cuyos parámetros son W , V y Δ , y tratar de explicar muchas de las peculiares propiedades del TmSe. Conceptualmente la idea es que la diferencia entre TmSe y otros compuestos de V.I. como SmSe, YbCu₂Si₂, etc. es que el ión Tulio tiene las dos configuraciones accesibles magnéticas. De aquí que sus propiedades físicas son diferentes y el Hamiltoniano pro-

puesto pueda dar una descripción cualitativa y clara usando conceptos simples.

Aquellas propiedades físicas que dependen fundamentalmente del ión Tm(susceptibilidad estática y dinámica, calor específico electrónico, etc.) son calculadas con el modelo de una impureza mientras que las propiedades como el orden magnético se usa un modelo periódico.

Algunos de los resultados del modelo propuesto para el TmSe son:

- i) Se puede explicar el espectro de dispersión de neutrones, en particular el origen del pico inelástico y la dependencia con temperatura.
- ii) Se puede explicar que el sistema se ordene A-F para TmSe estequiométrico, la transición metal-aislador a la temperatura T_N .
- iii) Se obtiene un estado fundamental degenerado y una susceptibilidad magnética divergente cuando $T \rightarrow 0$ en la fase paramagnética.

En el Capítulo II se propone el Hamiltoniano modelo y se estudia la solución exacta en el límite atómico. En el Capítulo III se estudia los compuestos no estequiométricos Tm_xSe , además se calcula en perturbaciones en V (hibridización) la susceptibilidad magnética, el calor específico electrónico y la ocupación del TmSe. En el Capítulo IV se estudia la dispersión de neutrones. En el Capí-

tulo V se propone un modelo periódico resoluble exactamente y se estudian las fases ordenadas magnéticamente del TmSe. Para finalizar en el Capítulo VI se discute el alcance del modelo propuesto.

Referencias

1. J.H. Van Vleck, "Theory of magnetic and electric susceptibilities", Oxford (1932).
2. M.A. Ruderman y C. Kittel, Phys.Rev. 96, 99(1954).
3. T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 16, 45 (1956).
4. K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
5. D.K.Wohlleben y B.R. Coles, "Magnetism", Vol.V ed. G.T. Rado y H. Suhl (Acad. Press, Inc., N.Y. and London) (1973).
6. J.Fridel, Nuovo Cimento 7, 287(1958).
7. P.W.Anderson, Phys.Rev. 124, 41(1961).
8. R.D.Hutchens y otros, J.of Ap.Phys. 42, 1293 (1971).
9. M.B.Maple y D.K.Wohlleben, Phys.Rev.Lett. 25, 511(1961)
10. E. Bucher, K.Andres, F.J.Di Salvo, J.P.Maita, A.C. Gossard, A.S.Cooper y G.W.Hull Jr., Phys.Rev.B11, 500 (1975).
11. B. Alascio, Solid State Comm. 16, 717 (1975).
12. J.M.D. Coey, S.K.Gatak y F. Holtzberg, AIP Con.Proc. 24, 38 (1975).
13. J.N.Chazalriel, M.Campagna, G.K. Werthein y P.H. Schmidt, Phys.Rev. B14, 4586(1976).
14. M.B.Maple y D.K.Wohlleben, Phys.Rev.Lett.27,511(1971).
15. B. Sales, J.of Low Temp.Phys. 28, 107(1977).
16. C.E.T.Gonçalves da Silva y L.M.Falicov, Solid State Comm. 17, 1521(1975).

17. J.H.Jefferson y K.W.H.Stevens, J. Phys.C, 9, 2151 (1976).
18. B.Alascio, A.López y C.Olmedo, Solid State Comm.11, 511 (1972); Phys.Rev. B7, 1274 (1973); J.Phys.F. 3, 1324 (1973).
19. E.Holland-Moritz, M.Loewenhaupt, W.Schmatz y D.K. Wohlleben, Phys. Rev.Lett. 38, 983 (1977).
20. M. Loewenhaupt y E. Holland-Moritz, J. Appl. Phys. 50, 7456 (1979).
21. E.Bucher, K.Andres, F.J.Di Salvo, J.P.Maita. A.C. Gossard, A.S. Cooper y G.W. Hull Jr., Phys.Rev. B11, 500 (1975).
22. B.Batlogg, H.R.Ott, E. Kaldis, W.Thönig, P.Wachter, Phys.Rev. B19, 247(1979).
23. H.Launoiss, M.Rawiso, E.Holland-Moritz, R.Pott y D.K. Wohlleben, Phys.Rev. Lett. 44, 1271(1980).
24. C.Y.Huang y K.Sugawara, J. of Low Temp. Phys. 28, 229 (1977).
25. H.R.Ott, B.Lüthi, P.S.Wang, en Parks, p.289 (1977).
26. H.R.Ott, B. Lüthi, Z. Phys. B28, 141(1977).
27. B.B.Triplett, Y.Mahmud, N.S. Dixon, S.S. Hanna y F. Holtzberg, Phys.Lett. 67A, 151(1978).
28. M.Campagna, G.K. Werthein y E.Bucher, "Structure and Bonding", (Berlin: Springer Verlag), 30, 99 (1976).
29. J. Peyrad, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble, 1980).

30. P. Haen, F. Lapierre, J.M. Mignot, R. Tournier y F. Holtzberg, Phys. Rev.Lett. 43, 304 (1979).
31. B. Batlogg, E. Kaldis, H.R.Ott, Phys.Lett. 62A, 270 (1977).
32. H.R. Ott, K.Andres y E. Bucher, AIP Conf. Proc.N°24, ed. C.D.Graham Jr., G.H. Lander y J.J.Rhyne, (N.Y., A.I.P.)p.40 (1974).
33. H.B. Møller, S.M. Shapiro y R.J. Birgeneau, Phys. Rev. Lett., 39, 1021 (1977).
34. M. Riboult, J. Flouquet, P.Haen, F. Lapierre, J.M. Mignot y F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 45, 1295 (1980).
35. D. Wohlleben, J.G.Huber y M.B.Maple, AIP Conf. Proc. ed C.D. Graham y J.J. Rhyne (AIP, NY) (1972).
36. B. Batlogg, Phys.Rev.B23, 650 (1981).
37. B.Coqblin, A.K.Bhattacharjee y R. Jullien, J. of Mag. and Mag.Mat. 15, 995 (1980).
38. R. Jullien, P.Pfeuty, J.N. Fields y S. Doniach, J. de Physique, Coll. C.5., Tome 40, pág.C5-293 (1979).
39. C.M.Varma, Solid State Comm. 30, 537 (1979).
40. P.W.Anderson y H.Hasegawa, Phys.Rev. 100, 675 (1955).
41. P.Schlottmann y L.M.Falicov, Phys.Rev. B23, 5916(1981).
42. J.Mazzaferro, C.Balseiro y B.Alascio, Phys.Rev.Lett., 47, 274 (1981).
43. H.Lustfeld, Physica 100B, 191 (1980).

CAPITULO II

Límite banda infinitamente angosta

Descripción localizada

I. Introducción:

Durante estos últimos años se ha hecho un esfuerzo considerable en comprender las fluctuaciones de valencia. La mayoría de los modelos teóricos, que se encuentran en la literatura, contienen dos o más configuraciones iónicas muy correlacionadas e hibridizadas entre sí, y además un conjunto de estados de conducción no correlacionados^{1,2}.

La complejidad del problema ha forzado a hacer simplificaciones para que la matemática sea resoluble. En este caso el modelo consiste en tomar el "límite atómico" de un Hamiltoniano que describe un sistema de sitios independientes en el cual las correlaciones intra-atómicas y la hibridización son tratadas exactamente. A diferencia del modelo de Anderson se propone un modelo en el que cada sitio tiene dos configuraciones magnéticas accesibles. Los resultados que se obtienen muestran que este modelo simplificado preserva las características esenciales de los fluctuadores de valencia como el TmSe, es decir las propiedades relacionadas con la capa 4f, con la ventaja de proveer un marco en

el cual son conceptualmente más comprensibles. Sin embargo no se debe calcular ninguna propiedad de transporte pero sí es posible obtener el comportamiento cualitativo de diferentes propiedades termodinámicas relativas a la capa 4f.

Otros trabajos se han hecho en el límite "atómico" en particular B. Alascio et al.³ que resuelven el caso en que cada sitio tiene una configuración magnética y otra no magnética (Hamiltoniano de Anderson); y simultánea e independientemente P. Scholttmann et al.⁴ propusieron el mismo Hamiltoniano que en la sección siguiente se presentará y que es objeto de análisis de la presente tesis pero lo utilizaron para obtener los autoestados a los cuales le aplicaron cierta técnica de proyección^{5,6} obteniendo un ensanchamiento de la banda de conducción, de modo que las propiedades resultantes no están en la aproximación límite "atómico". Posteriormente en otro trabajo los mismos autores analizaron lo que en la Sección III se denomina el caso isotrópico, no obstante el caso más general, caso no isotrópico no ha sido estudiado hasta el presente por otro autor y es físicamente importante porque explica cualitativamente las propiedades electrónicas de los compuestos de Tulio.

II. El modelo

Como se mencionó en la introducción, la caracte-

rística novedosa de este modelo es la siguiente: cuando el ión está en cualquiera de sus dos configuraciones accesibles $4f^n$ ó $4f^{n-1}$ ambos son magnéticos, es decir tienen momento angular total J distinto de cero. Se denomina Δ a la diferencia de energía entre las dos configuraciones. Hay otras dos energías que juegan un rol esencial en las fluctuaciones de valencia; la repulsión Coulombiana U entre los electrones $4f$ del ión y la energía de hibridización V que mezcla las dos configuraciones magnéticas mencionadas con estados de banda de conducción. La repulsión Coulombiana excluye tener más de dos configuraciones (sucesivas) de la capa $4f$ puesto que agregar un electrón más al estado iónico $4f^n$ o quitar un electrón del estado $4f^{n-1}$ se necesitan energías del orden de la decena de eV. Estas energías son mucho mayores que las que se disponen en un sistema de valencia intermedia pues $E_{4f^n} - (E_{4f^{n-1}}^{+e} + E_{\text{Fermi}})$ es menor que la hibridización (una décima de eV); de aquí que se puede considerar U infinito. La repulsión Coulombiana no sólo excluye la posibilidad de tener sólo dos configuraciones sucesivas de la capa $4f$, además introduce correlaciones en los estados mezcla.

Se asigna "spin 1" a la configuración iónica $4f^n$ y "spin 1/2" a la $4f^{n-1}$ (ver Sección IV-a del Capítulo III) de manera que en el sitio i-simo del ión puede estar

en los estados $|i, +\rangle$, $|i, 0\rangle$, $|i, -\rangle$ con energía E_2 o en $|i, \uparrow\rangle$, $|i, \downarrow\rangle$ con energía E_1 (suponiendo que no hay campo magnético externo). Los "Bra" (o "Ket") se entienden según el formalismo de los operadores de proyección. Por ejemplo el operador $|i, +\rangle\langle i, \uparrow|$ destruye el estado iónico $4f^{n-1}$ "spin 1/2 up" y creó el estado $4f^n$ "spin 1 up" en el sitio i -simo.

El modelo consiste de:

- 1) Un conjunto de estados no correlacionados representando la banda de conducción con energía ϵ_k y los operadores de creación y destrucción $C_{k\sigma}^+$, $C_{k\sigma}$ en donde k es el vector de onda y σ indica el spin

$$H_{\text{banda}} = \sum_{k, \sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} \quad (1)$$

- 2) Un conjunto de estados localizados representando las configuraciones, muy correlacionadas, $4f^n$ y $4f^{n-1}$

$$H_{\text{LOC}} = \sum_i E_1 (|i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| + |i, \downarrow\rangle\langle i, \downarrow|) + \sum_i E_2 (|i, +\rangle\langle i, +| + |i, 0\rangle\langle i, 0| + |i, -\rangle\langle i, -|) \quad (2)$$

- 3) Un término de mezcla que hibridiza los estados localizados con la banda de conducción

$$\begin{aligned}
 H_{\text{hyb}} = & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,i} V_k e^{-ikR_i} (C_{k\uparrow}^+ |i,+\rangle \langle i,+| + C_{k\downarrow}^+ |i,+\rangle \langle i,-|) + \\
 & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,i} V_k^* e^{ikR_i} (|i,+\rangle \langle i,+| C_{k\uparrow} + |i,-\rangle \langle i,+| C_{k\downarrow}) \\
 & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,i} V'_k e^{-ikR_i} (C_{k\uparrow}^+ |i,+\rangle \langle i,0| + C_{k\downarrow}^+ |i,+\rangle \langle i,0|) \\
 & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,i} V'_k^* e^{ikR_i} (|i,0\rangle \langle i,+| C_{k\uparrow} + |i,0\rangle \langle i,+| C_{k\downarrow})
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Nótese en los términos que aparece la proyección cero del "spin 1" tiene el coeficiente de hibridización V'_k diferente al de los estados $|i,+\rangle$, $|i,-\rangle: V_k$.
 Eligiendo $V'_k/V_k = 1/\sqrt{2}$ los operadores son tales que el Hamiltoniano es invariante ante rotaciones. Dejando libre el coeficiente V'_k/V_k se puede tener diferentes Hamiltonianos no isotrópicos, isotrópico o bien proyectar afuera el estado $|0\rangle$, etc.

$$H = H_{\text{Banda}} + H_{\text{Loc}} + H_{\text{hib}}
 \tag{4}$$

Como fue mencionado anteriormente el Hamiltoniano modelo (4), que ya es una descripción simplificada del pro-

blema, presenta dificultades insuperables para obtener los autovalores y autovectores, de aquí la necesidad de introducir diferentes aproximaciones.

La simplificación que se hará al Hamiltoniano (4) para poder resolverlo exactamente retiene buena parte de las características esenciales de los sistemas de valencia intermedia que fluctúan entre dos configuraciones magnéticas.

Sin embargo hay cuestiones aún por resolver: incluir el acoplamiento con las vibraciones de la red, efecto de las transiciones de fases, orden magnético, etc., pueden modificar fundamentalmente las características de los sistemas de valencia intermedia.

Introduciendo operadores que crean estados de Wannier

$$C_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} C_{\mathbf{k}\sigma} \quad (5)$$

y si se supone a los coeficientes $V_{\mathbf{k}}$ y $V'_{\mathbf{k}}$ no son funciones del vector de onda⁷.

$$H(i) = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \{ V (C_{\mathbf{k}\uparrow}^+ |i, \uparrow\rangle \langle i, +| + C_{\mathbf{k}\downarrow}^+ |i, \uparrow\rangle \langle i, -|) + \\ + V' (C_{\mathbf{k}\uparrow}^+ |i, \uparrow\rangle \langle i, 0| + C_{\mathbf{k}\downarrow}^+ |i, \uparrow\rangle \langle i, 0|) + \text{h.c.} \} \quad (6)$$

$$H_{\text{hib}} = \sum_i H_{\text{hib}}(i) \quad (7)$$

Haciendo el mismo cambio en el término de banda $H_{\text{Banda}} = \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} C_i^\dagger C_j$ en donde $\epsilon_{i,j}$ es el "hopping" entre el sitio i - j . La aproximación del límite "atómico" consiste en tomar $\epsilon_{i,j} = \epsilon \delta_{i,j}$ entonces bajo estas suposiciones se puede escribir el Hamiltoniano (4) como suma de nuevos Hamiltonianos para cada sitio (independientes) y estos se escriben:

$$H = H_0 + H' \quad (8)$$

donde

$$H_0 = E_1 (| \uparrow \rangle \langle \uparrow | + | \downarrow \rangle \langle \downarrow |) + E_2 (| + \rangle \langle + | + | 0 \rangle \langle 0 | + | - \rangle \langle - |) + \sum_{\sigma} \epsilon C_{\sigma}^\dagger C_{\sigma} \quad (9)$$

$$H' = V(C_{\uparrow}^\dagger | \uparrow \rangle \langle + | + C_{\downarrow}^\dagger | \downarrow \rangle \langle - | + | + \rangle \langle \uparrow | C_{\uparrow} + | - \rangle \langle \downarrow | C_{\downarrow}) + \\ + V'(C_{\uparrow}^\dagger | \uparrow \rangle \langle 0 | + C_{\downarrow}^\dagger | \downarrow \rangle \langle 0 | + | 0 \rangle \langle \uparrow | C_{\uparrow} + | 0 \rangle \langle \downarrow | C_{\downarrow}) \quad (10)$$

ahora el subíndice i es irrelevante y V, V' han sido elegidos reales^{5,6,8}.

El Hamiltoniano (8) está en la aproximación de la banda infinitamente angosta y el paso siguiente será obtener los autovalores y autovectores de $H = H_0 + H'$!

III-a Autoestados y Autovalores

A continuación se calculan los autovectores y autovalores y a partir de estos en las secciones siguientes se calcularán las propiedades físicas.

Se define la siguiente función de onda formada por un vector de dos componentes, la primera indica el spin y proyección del estado localizado y la segunda la ocupación de la banda (infinitamente angosta); a modo de ejemplo $|+, \uparrow\rangle$ indica el estado del sistema $|+\rangle C_{\uparrow}^{\dagger} |\phi\rangle$ (en donde $|\phi\rangle$ es el vacío) es decir el estado localizado con proyección de "spin 1 up" y un electrón con "spin up" en la banda de conducción.

Se pueden construir veinte estados linealmente independientes que corresponden a una, dos, tres y cuatro partículas por sitio. A saber: de una partícula por sitio: $|+, 0\rangle$; $|+, 0\rangle$ spin localizado 1/2 "up" y "down" respectivamente y ningún electrón en la banda indicado por 0, nótese que $|0, \uparrow\rangle$ y $|0, \downarrow\rangle$ no son estados de este sistema puesto que en el Hamiltoniano está implícito que la repulsión Coulombiana es muy grande ($U \rightarrow \infty$), siempre se tiene "spin localizado 1/2 ó 1", pero no se puede agregar otro electrón al "spin 1" ni sacar un electrón al "spin 1/2".

De dos partículas por sitio: $|+, 0\rangle$, $|+, \uparrow\rangle$, $|0, 0\rangle$, $|+, \downarrow\rangle$, $|+, \uparrow\rangle$, $|-, 0\rangle$, $|+, \uparrow\rangle$

De tres partículas por sitio: $|+, \uparrow\rangle$, $|+, \downarrow\rangle$, $|\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$,
 $|0, \uparrow\rangle$, $|0, \downarrow\rangle$, $|-, \uparrow\rangle$, $|-, \downarrow\rangle$

De cuatro partículas por sitio: $|+, \uparrow\downarrow\rangle$, $|0, \uparrow\downarrow\rangle$, $|-, \uparrow\downarrow\rangle$.

Obviamente de estos 20 estados no todos son auto-
 estados del Hamiltoniano. En la tabla I se muestra H apli-
 cado a los veinte estados. A modo de ejemplo se hará el
 calculo de $H|\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle$. El estado $|\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle \equiv |\uparrow\rangle C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} |\Phi\rangle$
 entonces $H_0|\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle \equiv (E_1 + 2\varepsilon)$ y

$$H'|\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle = (V|\uparrow\rangle\langle\uparrow|C_{\uparrow} + V'|0\rangle\langle\uparrow|C_{\downarrow}) |\uparrow\rangle C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} |\Phi\rangle =$$

$$= -V |\uparrow\rangle C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} |\Phi\rangle + V' |0\rangle C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} |\Phi\rangle =$$

$$= -V |\uparrow\rangle C_{\downarrow}^{\dagger} |\Phi\rangle + V' |0\rangle C_{\uparrow}^{\dagger} |\Phi\rangle =$$

$$= -V |\uparrow, \downarrow\rangle + V' |0, \uparrow\rangle$$

TABLA II

<u>ESTADO</u>	<u>ENERGIA Y MEZCLA</u>
1 < $\begin{cases} H +,0\rangle \\ H +,0\rangle \end{cases}$	$\begin{cases} = E_1 +,0\rangle \\ = E_1 +,0\rangle \end{cases}$
2 < $\begin{cases} H +,0\rangle \\ H 0,0\rangle \\ H -,0\rangle \\ H +,+\rangle \\ H +,+\rangle \\ H +,+\rangle \\ H +,+\rangle \end{cases}$	$\begin{cases} = E_2 +,0\rangle - V +,+\rangle \\ = E_2 0,0\rangle - V' +,+\rangle - V' +,+\rangle \\ = E_2 -,0\rangle - V +,+\rangle \\ = (E_1 + \epsilon) +,+\rangle - V +,0\rangle \\ = (E_1 + \epsilon) +,+\rangle - V' 0,0\rangle \\ = (E_1 + \epsilon) +,+\rangle - V' 0,0\rangle \\ = (E_1 + \epsilon) +,+\rangle - V -,0\rangle \end{cases}$
3 < $\begin{cases} H +,+\rangle \\ H 0,+\rangle \\ H -,+\rangle \\ H +,+\rangle \\ H 0,+\rangle \\ H -,+\rangle \\ H +,++\rangle \\ H +,++\rangle \end{cases}$	$\begin{cases} = (E_2 + \epsilon) +,+\rangle \\ = (E_2 + \epsilon) 0,+\rangle + V' +,++\rangle \\ = (E_2 + \epsilon) -,+\rangle + V +,++\rangle \\ = (E_2 + \epsilon) +,+\rangle - V +,++\rangle \\ = (E_2 + \epsilon) 0,+\rangle - V' +,++\rangle \\ = (E_2 + \epsilon) -,+\rangle \\ = (E_1 + 2\epsilon) +,++\rangle - V +,+\rangle + V' 0,+\rangle \\ = (E_1 + 2\epsilon) +,++\rangle + V -,+\rangle - V' 0,+\rangle \end{cases}$
4 < $\begin{cases} H +,++\rangle \\ H 0,++\rangle \\ H -,++\rangle \end{cases}$	$\begin{cases} = (E_2 + 2\epsilon) +,++\rangle \\ = (E_2 + 2\epsilon) 0,++\rangle \\ = (E_2 + 2\epsilon) -,++\rangle \end{cases}$

De la inspección de la Tabla I se obtiene que los estados de una y cuatro partículas por sitio son autoestados del Hamiltoniano (8) con autovalores E_1 y $E_2 + 2\epsilon$ respectivamente y además también son autoestados $|+,+\rangle$ y $|-,+\rangle$ con autovalor $E_2 + \epsilon$.

Los elementos de matriz H no nulos para dos y tres partículas por sitio son:

	$ +, \circ\rangle$	$ \uparrow, \uparrow\rangle$	$ 0, \circ\rangle$	$ \downarrow, \uparrow\rangle$	$ \uparrow, \downarrow\rangle$	$ -, \circ\rangle$	$ \downarrow, \downarrow\rangle$
$ +, \circ\rangle$	E_2	$-V$					
$ \uparrow, \uparrow\rangle$	$-V$	$E_1 + \epsilon$					
$ 0, \circ\rangle$			E_2	$-V'$	$-V'$		
$ \downarrow, \uparrow\rangle$			$-V'$	$E_1 + \epsilon$			
$ \uparrow, \downarrow\rangle$			$-V'$		$E_1 + \epsilon$		
$ -, \circ\rangle$						E_2	$-V$
$ \downarrow, \downarrow\rangle$						$-V$	$E_1 + \epsilon$

	$ +, \uparrow\rangle$	$ \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle$	$ 0, \uparrow\rangle$	$ +, \downarrow\rangle$	$ \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$	$ 0, \downarrow\rangle$	$ -, \uparrow\rangle$	$ -, \downarrow\rangle$
$ +, \uparrow\rangle$	$E_2 + \epsilon$							
$ \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle$		$E_1 + 2\epsilon$	V'	$-V$				
$ 0, \uparrow\rangle$		V'	$E_2 + \epsilon$					
$ +, \downarrow\rangle$		$-V$		$E_2 + \epsilon$				
$ \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$					$E_1 + 2\epsilon$	$-V'$	V	
$ 0, \downarrow\rangle$					$-V'$	$E_2 + \epsilon$		
$ -, \uparrow\rangle$					V		$E_2 + \epsilon$	
$ -, \downarrow\rangle$								$E_2 + \epsilon$

Finalmente diagonalizando estas matrices se obtienen los autoestados y autovalores, los cuales se utilizarán para calcular exactamente las propiedades físicas a temperatura cero y las propiedades termodinámicas. La Tabla II muestra los veinte autoestados con sus correspondientes autovalores.

TABLA II

AUTESTADOS	ENERGIA [†]	N	$\begin{smallmatrix} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{smallmatrix}$ J=S+Δ	J _z
$ 1\rangle = +, \emptyset\rangle$	E ₁	1	1/2	1/2
$ 2\rangle = +, \emptyset\rangle$	E ₁	1	1/2	-1/2
$ 3\rangle = \cos\emptyset +, \emptyset\rangle + \sin\emptyset +, +\rangle$	$\gamma_1^-(V)$	2	1	1
$ 4\rangle = -\sin\emptyset +, \emptyset\rangle + \cos\emptyset +, +\rangle$	$\gamma_1^+(V)$	2	1	1
$ 5\rangle = \cos\emptyset 0, \emptyset\rangle + \sin\emptyset(+, +\rangle + +, +\rangle)/\sqrt{2}$	$\gamma_1^-(\sqrt{2}V)$	2	1	0
$ 6\rangle = -\sin\emptyset 0, \emptyset\rangle + \cos\emptyset(+, +\rangle + +, +\rangle)/\sqrt{2}$	$\gamma_1^+(\sqrt{2}V)$	2	1	0
$ 7\rangle = (+, +\rangle - +, +\rangle)/\sqrt{2}$	E ₁ +ε	2	0	0
$ 8\rangle = \cos\emptyset -, \emptyset\rangle + \sin\emptyset +, +\rangle$	$\gamma_1^-(V)$	2	1	-1
$ 9\rangle = -\sin\emptyset -, \emptyset\rangle + \cos\emptyset +, +\rangle$	$\gamma_1^+(V)$	2	1	-1
$ 10\rangle = +, +\rangle$	E ₂ +ε	3	3/2	3/2
$ 11\rangle = \cos\emptyset +, ++\rangle - \sin\emptyset(V' 0, +\rangle - V +, +\rangle)/\sqrt{V^2+V'^2}$	$\gamma_3^-(\sqrt{V^2+V'^2})$	3	1/2*	1/2
$ 12\rangle = \sin\emptyset +, ++\rangle + \cos\emptyset(V' 0, +\rangle - V +, +\rangle)/\sqrt{V^2+V'^2}$	$\gamma_3^+(\sqrt{V^2+V'^2})$	3	1/2*	1/2
$ 13\rangle = (V 0, +\rangle + V' +, +\rangle)/\sqrt{V^2+V'^2}$	E ₂ +ε	3	3/2*	1/2
$ 14\rangle = \cos\emptyset +, ++\rangle + \sin\emptyset(V' 0, +\rangle - V -, +\rangle)/\sqrt{V^2+V'^2}$	$\gamma_3^-(\sqrt{V^2+V'^2})$	3	1/2*	-1/2
$ 15\rangle = -\sin\emptyset +, ++\rangle + \cos\emptyset(V' 0, +\rangle - V -, +\rangle)/\sqrt{V^2+V'^2}$	$\gamma_3^+(\sqrt{V^2+V'^2})$	3	1/2*	-1/2
$ 16\rangle = (V 0, +\rangle + V' -, +\rangle)/\sqrt{V^2+V'^2}$	E ₂ + ε	3	3/2*	-1/2
$ 17\rangle = -, +\rangle$	E ₂ + ε	3	3/2	-3/2
$ 18\rangle = +, ++\rangle$	E ₂ + 2ε	4	1	1
$ 19\rangle = 0, ++\rangle$	E ₂ + 2ε	4	1	0
$ 20\rangle = -, ++\rangle$	E ₂ + 2ε	4	1	-1

(continúa en la página siguiente)

DEFINICIONES DE TABLA II

$$\gamma_1^{\mp}(x) = \frac{E_1 + E_2 + \epsilon}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2}\right)^2 + x^2} \quad ;$$

$$\gamma_3^{\mp}(x) = \frac{E_1 + E_2 + 3\epsilon}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2}\right)^2 + x^2}$$

$$\operatorname{tg} \emptyset = \left[\frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2}\right)^2 + v^2} \right] / v;$$

$$\operatorname{tg} \theta = \left[\frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2}\right)^2 + 2v'^2} \right] \frac{1}{\sqrt{2}v'}$$

$$\operatorname{tg} \eta = \left[- \frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1 - \epsilon}{2}\right)^2 + v^2 + v'^2} \right] \frac{1}{\sqrt{v^2 + v'^2}}$$

† : Energía sin campo magnético

* : Vale sólo si $\sqrt{2}v' = v$

II-b. Momento angular total

Se discute a continuación qué requisitos se deben exigir al Hamiltoniano para que el momento angular total $\vec{J}$ se conserve. Sea $\vec{S}$ el operador de spin localizado y $\vec{s}$ el operador de spin de los electrones de conducción, tal que $\vec{J} = \vec{S} + \vec{s}$. Entonces

$$\vec{J}^2 = \vec{S}^2 + \vec{s}^2 + S^+s^- + S^-s^+ + 2S_z s_z \quad (11)$$

$$J_z = S_z + s_z \quad (12)$$

La fórmula (11) es bien conocida y expresa $\vec{J}^2$ en término, en otros, de los operadores de subida y bajada. Estos operadores tienen los siguientes elementos de matriz no nulos: $\sigma_{M,M-1}^+ = \sigma_{M-1,M}^- = \sqrt{(\sigma+M)(\sigma-M+1)}$. Con esta definición se construyen los siguientes operadores de spin localizado:

$$S^+ = S_{1/2}^+ + S_1^+ = |+\rangle\langle+| + \sqrt{2} [|+\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle -|] \quad (13)$$

$$S^- = S_{1/2}^- + S_1^- = |+\rangle\langle+| + \sqrt{2} [|- \rangle\langle 0| + |0\rangle\langle +|] \quad (14)$$

$S_{1/2}^+$ es el operador de subida en el subespacio de "spin 1/2"

$S_{1/2}^-$ es el operador de bajada en el subespacio de "spin 1/2"

S_1^+ es el operador de subida en el subespacio de "spin 1"

S_1^- es el operador de bajada en el subespacio de "spin 1"

Si se impone la conservación del impulso angular total es condición necesaria y suficiente:

$$[\hat{J}^2, H] = 0 \text{ y } [J_z, H] = 0 \quad (15)$$

una forma práctica de cumplir (15) es tomar los autoestados de H denominados $|i\rangle$ (con $i=1,2,\dots,20$) y exigir que sean autofunciones de $\hat{J}^2$ y J_z . Este procedimiento lleva a que cualquier relación entre V y V' no cumpla la condición (15). En particular los autoestados que corresponden a tres partículas por sitio: $|11\rangle$, $|12\rangle$, ..., $|16\rangle$ no son autofunciones de $\hat{J}^2$ y J_z , a menos que $V'/V = 1/\sqrt{2}$.

Se obtuvo un resultado interesante: cuando el Hamiltoniano es invariante ante rotaciones ($V'=V/\sqrt{2}$) se conserva el impulso angular total.

Es decir los autoestados (en especial los de 3 partículas por sitio) están caracterizados por el módulo del impulso angular total J y la proyección J_z según el eje z .

$$\hat{J}^2 |i\rangle = J_i(J_i+1) |i\rangle \quad (16)$$

$$J_z |i\rangle = J_{z,i} |i\rangle \quad (17)$$

La Tabla II muestra los distintos valores de J_i y $J_{z,i}$ para los veinte autoestados.

III-c Esquema de los niveles de energía

Es muy útil contar con un esquema de la estructura de niveles electrónicos para cuando se quiera interpretar y discutir las propiedades físicas.

Se define

$$\Delta = E_2 - (E_1 + \epsilon) \quad (18)$$

La figura (1) muestra el esquema de energía de los autoestados de dos partículas por sitio. Los tres casos distintos según sea $\sqrt{2}V'$, mayor igual o menor que V . Como se observa en el primer caso se tiene un estado fundamental singlete (no magnético) mientras que para $\sqrt{2}V' < V$ el estado fundamental es degenerado. El esquema de la figura (1) es para $\Delta > 0$, en el caso $\Delta < 0$ el cambio cualitativo consiste en que el nivel $|7\rangle$ va a estar más próximo al multiplete superior.

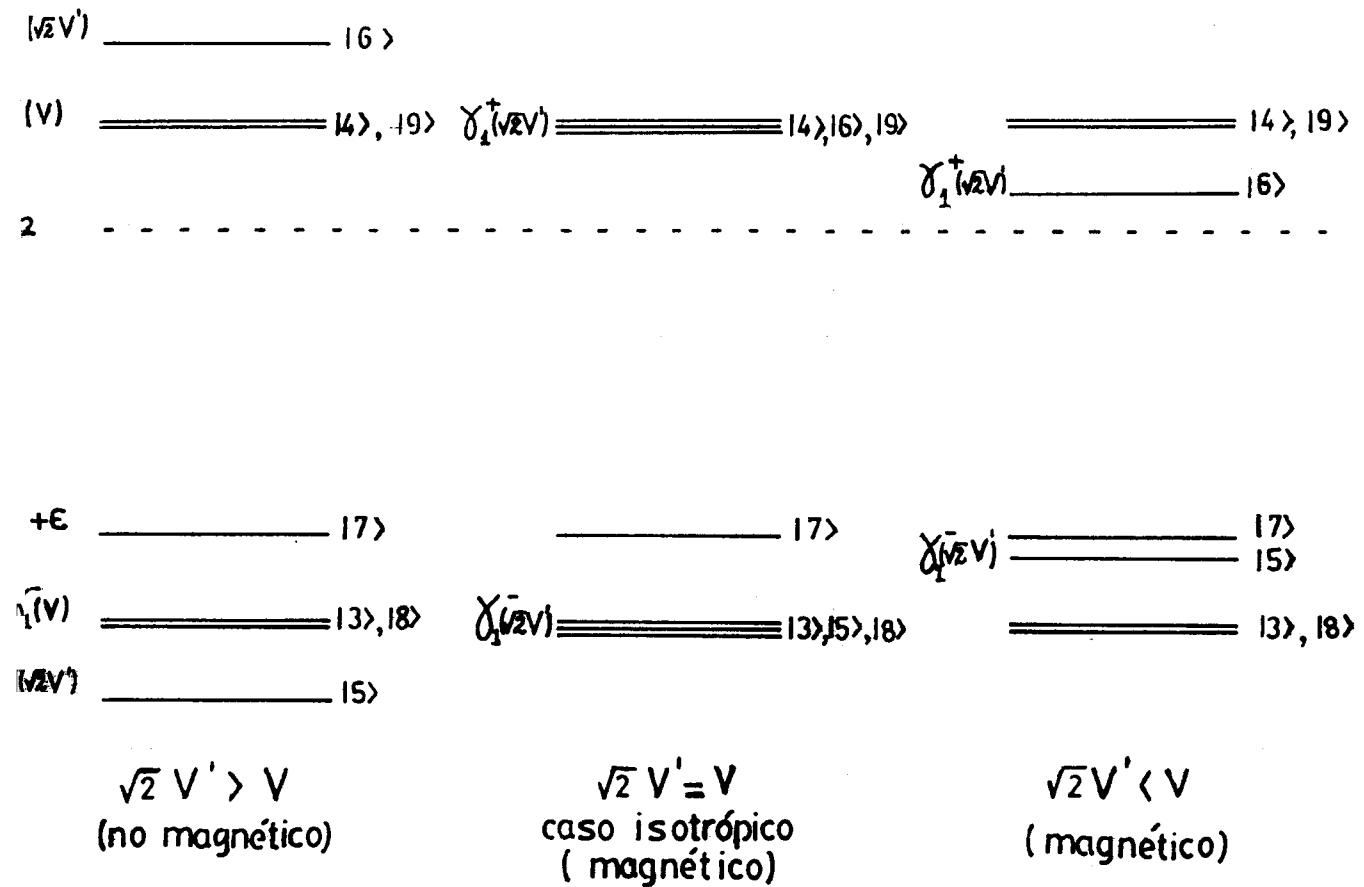


Fig. 1 Representación esquemática de los niveles de energía cuando se tiene dos partículas por sitio. $\Delta > 0$.

El caso isotrópico de la figura 1 consta de un triplete fundamental: $|3\rangle$, $|5\rangle$ y $|8\rangle$ que corresponde a las tres proyecciones del "spin 1". Otro tanto ocurre con el triplete superior $|4\rangle$, $|6\rangle$ y $|9\rangle$. Entre los multipletes está un singlete $|7\rangle$ que puede estar cerca de uno u otro multiplete según sea Δ positivo o negativo.

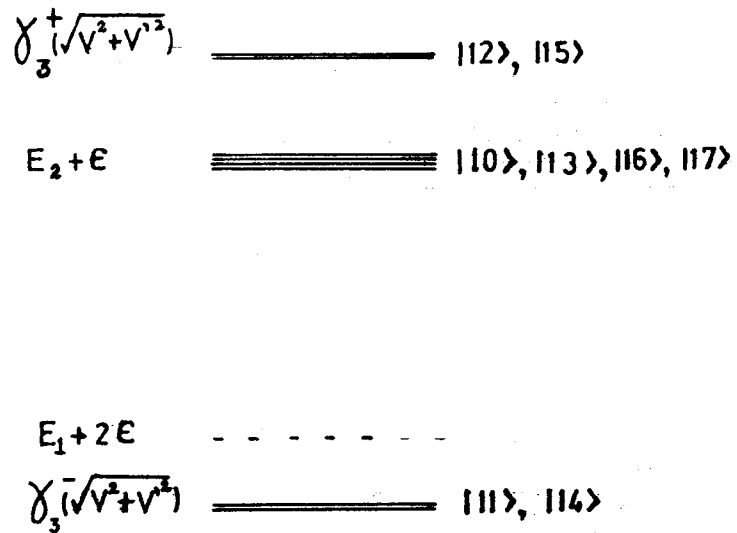


Fig. 2 Representación esquemática de los niveles de energía cuando se tienen tres partículas por sitio. $\Delta > 0$.

La figura 3 muestra el esquema de niveles de energía para tres partículas por sitio. No importa cuál sea la relación entre V y V' el estado fundamental es siempre un doblete a diferencia del caso anterior. De aquí que el sistema es siempre magnético para tres partículas por sitio. El caso $\Delta < 0$ tiene el cuadruplete $|10\rangle$, $|13\rangle$, $|16\rangle$ y $|17\rangle$ más próximo al doblete fundamental. Inspeccionando la

Tabla II los dos dobletes de la Fig. 2 corresponden a "spin $1/2$ " y el cuádruplete a "spin $3/2$ " cuando $\sqrt{2}V'=V$.

Los parámetros del modelo en el "límite atómico" son cuatro: Δ/V , ϵ/V , $(E_1+E_2)/V$ y V'/V . Según sean estos parámetros puede ser que el estado de menor energía por partícula corresponda a estados de una, dos, tres o cuatro partículas por sitio. Más adelante se construye un diagrama de fases que esquematiza este concepto.

Las propiedades físicas dependen del número de partículas por sitio. No es lo mismo tener un estado fundamental singlete o un multiplete. Tampoco es lo mismo tener una o cuatro partículas por sitio (en estos dos casos la hibridización no desempeña ningún rol decisivo), que dos o tres partículas por sitio.

III. Propiedades físicas

Se calculan las propiedades físicas que resultan del Hamiltoniano propuesto en la aproximación "límite atómico": a) Diagrama de fases; b) Propiedades a temperatura cero: estas dependen esencialmente del estado fundamental y se calcula la ocupación del estado localizado, la función de correlación de carga y la función de correlación de spin; c) Propiedades termodinámicas: variación de la

ocupación del estado localizado con temperatura, calor específico y susceptibilidad magnética estática.

Las propiedades físicas se calculan, en general, para el caso en el cual el Hamiltoniano propuesto representa al TmSe, que como se verá más adelante corresponde a que el estado fundamental está compuesto por el doblete $|11\rangle$ y $|14\rangle$ es decir tres partículas por sitio. Matemáticamente es equivalente a pedir que $\frac{1}{3} \gamma_3^-(\sqrt{V^2+V'^2})$ la energía por partícula del doblete sea menor que E_1 , $\min \{ \frac{1}{2} \gamma_1^-(\sqrt{2}V'), \frac{1}{2} \gamma_1^-(V) \}$ y $\frac{1}{4} (E_2+2\varepsilon)$.

El modelo propuesto no contiene efectos de campo cristalino, pues este no es un ingrediente esencial en la descripción TmSe. En cambio se tienen en cuenta efectos de anisotropía considerando $V' \neq V/\sqrt{2}$.

III.a Diagrama de fases

En esta sección se analizan los parámetros Δ/V , ε/V , $(E_1+E_2)/V$ y V'/V que determinan a cuál subespacio (uno, dos, tres y cuatro partículas por sitio) corresponde el estado fundamental.

El esquema siguiente muestra la energía de multiplete fundamental de cada subespacio:

*	$ 1\rangle, 2\rangle$	$ 3\rangle, 8\rangle$	$ 5\rangle$	$ 11\rangle, 14\rangle$	$ 18\rangle, 19\rangle, 20\rangle$
**	1	2	2	3	4
***	E_1	$\frac{1}{2} \gamma_1^-(V) =$ $\frac{E+\epsilon}{4} -$ $-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2}$	$\frac{1}{2} \gamma_1^-(\sqrt{2}V) =$ $\frac{E+\epsilon}{4} -$ $-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + 2V'^2}$	$\frac{1}{3} \gamma_3^-(\sqrt{V^2 + V'^2}) =$ $\frac{E+3\epsilon}{6} -$ $-\frac{1}{3} \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2 + V'^2}$	$\frac{1}{4}(E_2 + 2\epsilon)$

* : Estados;

** : Número de partículas por sitio;

*** : Energía por partícula.

donde se define el parámetro:

$$E = E_1 + E_2 \quad (19)$$

Para obtener el diagrama de fases hay que comparar las energías por partículas que se muestran en el esquema. La figura 3 es el diagrama de fases $\{\epsilon/V, \Delta/V\}$ para el caso isotrópico ($V'=V/\sqrt{2}$) cuando se elige $E/V = 3$. Para otros valores de E se consigue el diagrama de fases moviendo

verticalmente la figura una cantidad $E/V-3$. En el Apéndice 1 se encuentra el cálculo detallado.

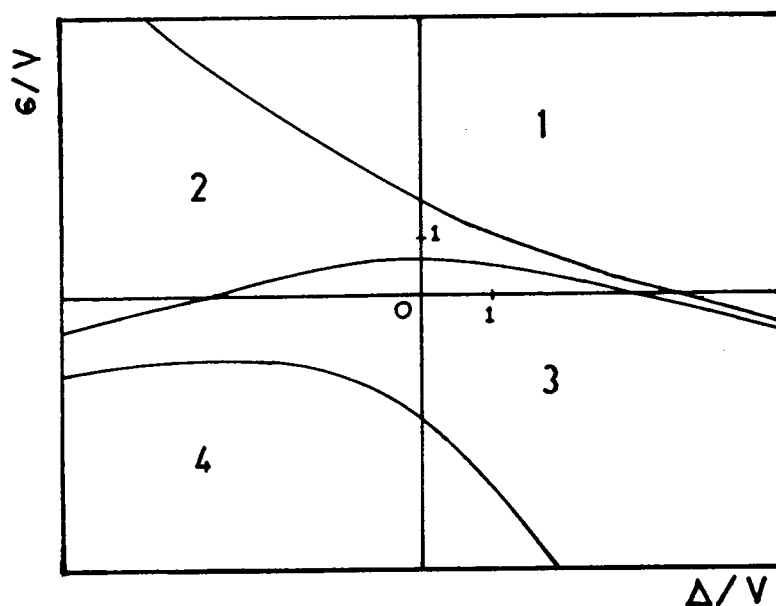


Fig. 3: Diagrama de fase $\{\epsilon/V, \Delta/V\}$ para el caso isotrópico. Los números que aparecen en la figura determinan el número de partículas por sitio. $E/V = 3$.

III-b. Propiedades a temperatura cero

Las propiedades físicas a temperatura cero dependen esencialmente del estado fundamental y como ya se mencionó se considera el caso del doblete $|11\rangle$, $|14\rangle$ como

estado fundamental. Para ello se elige $\epsilon=0$ y los demás parámetros se toman de la figura 3 de modo que el estado fundamental corresponde a tres partículas por sitio. Cálculos análogos pueden hacerse para dos partículas por sitio y son completamente equivalentes en el álgebra.

A continuación se calcula la ocupación del nivel localizado, es decir de la capa 4f del ión de tierra rara y los espectros de fluctuaciones de carga y de spin.

Ocupación del nivel localizado

El operador de ocupación del nivel localizado es

$$n_{\text{LOC}} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| + 2 [|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + |\downarrow\rangle\langle\uparrow|] \quad (20)$$

entonces

$$\langle 11 | n_{\text{LOC}} | 11 \rangle = \langle 11 | (\cos n |\uparrow, \uparrow\rangle - 2 \sin n (V' |0, \uparrow\rangle - V |\uparrow, \downarrow\rangle) / \sqrt{V'^2 + V^2}) = 1 + \sin^2 n \quad (21)$$

y

$$\langle 14 | n_{\text{LOC}} | 14 \rangle = 1 + \sin^2 n \quad (22)$$

Considerando un estado fundamental $|\Psi_F\rangle = \frac{1}{2} |11\rangle + \frac{1}{2} |14\rangle$,

la ocupación del nivel localizado es

$$\langle n_{\text{LOC}} \rangle = 1 + \sin^2 \eta \quad (23)$$

en donde

$$\text{Tg} \eta = - \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2 + V'^2} \quad (24)$$

La figura 4 muestra $\langle n_{\text{LOC}} \rangle$ en función de $\Delta/\sqrt{V^2+V'^2}$. Para Δ bastante menor que $\sqrt{V^2+V'^2}$ es el caso de máxima valencia intermedia y la ocupación es intermedia (~ 1.5). En los extremos de la figura se tienen las dos configuraciones accesibles del ión de tierra rara: la $4f^n$ (para Δ grande y negativo) y la $4f^{n-1}$ (para Δ grande y positivo), el modelo propuesto supone que $4f^{n-1}$ consiste del estado $4f^1$.

Cuando Δ es grande y negativo el carácter dominante es metálico y corresponde a tener dos electrones en el nivel localizado y un electrón en el nivel de conducción: banda semillena. Mientras que el caso Δ grande y positivo el carácter dominante es aislador y corresponde a tener llena la banda (nivel) de conducción.

El valor medio de $\langle n_{\text{LOC}} \rangle$ representa la ocupación de la capa $4f$ en un compuesto de valencia intermedia a temperatura cero.

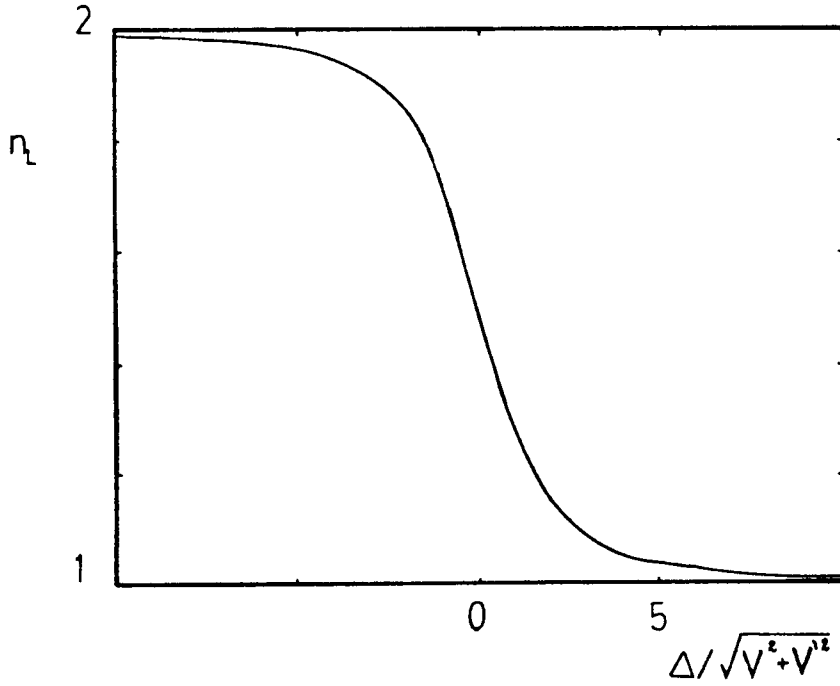


Fig. 4: Ocupación del nivel localizado vs. $\Delta/\sqrt{V^2+V'^2}$

Espectro de fluctuaciones de carga

El espectro de fluctuaciones de carga se describe por la función de correlación de la ocupación de los estados localizados.:

$$\langle [n_{\text{LOC}}(t) - \langle n_{\text{LOC}} \rangle] [n_{\text{LOC}}(0) - \langle n_{\text{LOC}} \rangle] \rangle \quad (25)$$

En un compuesto de tierra rara la respuesta a ciertas perturbaciones externas depende de la ocupación de

la capa $4f$. Si el estado iónico corresponde a $4f^n$ la respuesta del sistema corresponderá con una frecuencia característica ω_n y si el estado es $4f^{n-1}$ la respuesta ante la perturbación externa corresponderá a otra frecuencia ω_{n-1} .

Es interesante preguntarse cuál será la respuesta de un sistema de valencia intermedia. La contestación a esta cuestión está ligada a la función de correlación (25) del nivel localizado.

Reagrupando términos en (25) puede escribirse:

$$\langle n_{\text{LOC}}(t) n_{\text{LOC}}(0) \rangle - \langle n_{\text{LOC}} \rangle^2 \quad (26)$$

La transformada de Fourier de (26) mide la capacidad del sistema de absorber una energía ω cuando la ocupación del nivel localizado pasa del estado $4f^{n-1}$ a $4f^n$. (Considerar unidades de $\hbar = 1$).

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} [\langle n_{\text{LOC}}(t) n_{\text{LOC}}(0) \rangle - \langle n_{\text{LOC}} \rangle^2] \quad (27)$$

En el Apéndice 2 se calcula $G(\omega)$ a temperatura cero, para el modelo propuesto se obtuvo

$$G(\omega) = \sin^2 \eta \cos^2 \eta \delta(\omega - 2\sqrt{(\frac{\Delta}{2})^2 + V^2 + V'^2}) \quad (28)$$

donde n está dado por (24). Según esta fórmula el espectro consiste de solamente un pico y el sistema puede absorber energía sólo para $\omega = 2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2 + V'^2}$ que se denomina frecuencia de fluctuación de carga $\omega_{f.c.}$.

$$\omega_{f.c.} = 2\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2 + V'^2} \quad (29)$$

La energía $\omega_{f.c.}$ corresponde a una transición entre el doblete fundamental $|11\rangle$, $|14\rangle$ y el doblete excitado $|12\rangle$, $|15\rangle$ (ver figura 2).

Las figuras 5 y 6 describen la intensidad y posición del pico de fluctuación de carga observando que la intensidad aumenta cuanto mayor es el carácter de V.I. (o sea $\Delta \ll \sqrt{V^2 + V'^2}$).

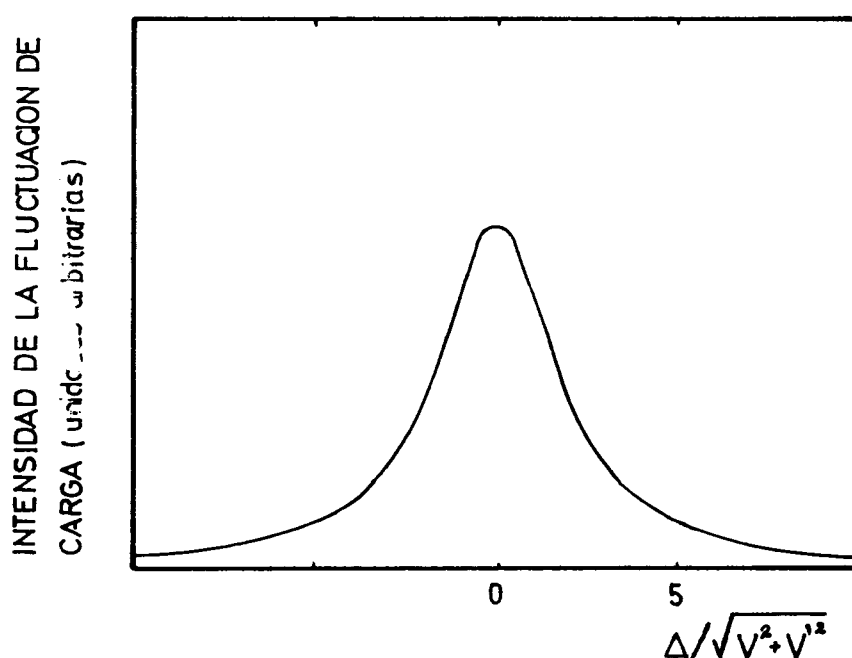


Fig. 5 Intensidad del pico de fluctuación de carga.

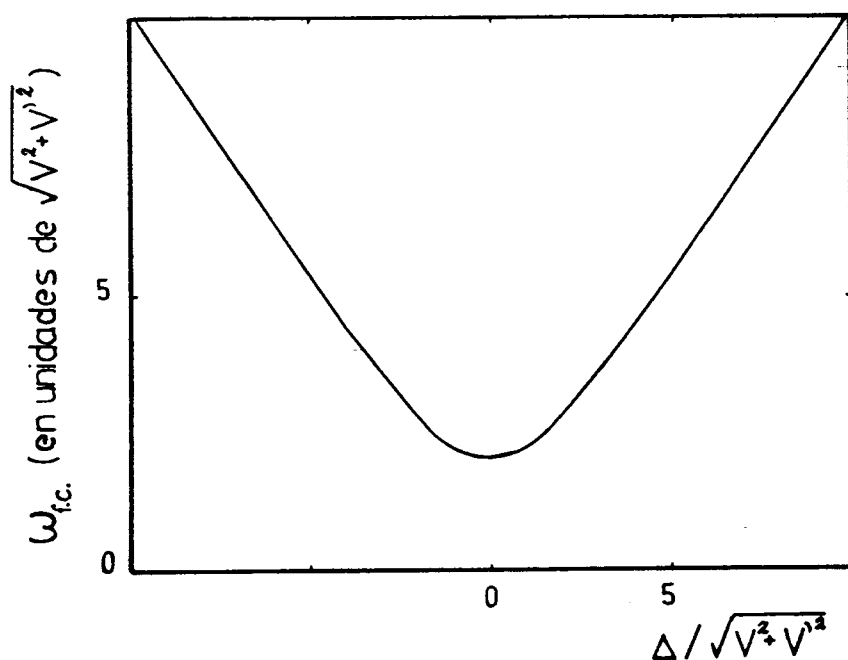


Fig. 6 Energía del pico de fluctuación de carga.

La aproximación de banda infinitamente angosta produce en el espectro de fluctuaciones de carga un pico deltiforme (caracterizado por las Figs. 5 y 6) en lugar de un pico ancho. Se debe interpretar la intensidad del pico como una característica realista de la aproximación mientras que la posición del pico es sólo una indicación del máximo (aproximadamente) de absorción en un espectro real.

En la ref. (3) se discute el espectro que se obtiene para un Hamiltoniano de Anderson (una de las dos configuraciones es no magnética) en el límite de banda

angosta obteniendo resultados parecidos a los que se presentan en esta sección.

La utilidad de la aproximación de banda infinitamente angosta en las fluctuaciones de carga es que proporciona una descripción cualitativamente correcta para explicar el espectro de las fluctuaciones de carga: El ión puede estar en las configuraciones $4f^n$ y $4f^{n-1}$. Al hibridizar estos estados con los de conducción se generan dos autoestados ortogonales, es decir con dos estados $|4f^n, 0\rangle$ y $|4f^{n-1}, e^- \rangle$ se hacen dos combinaciones linealmente independientes que son los autoestados del sistema. La fluctuación de carga corresponde a una transición entre los dos autoestados mencionados y que están separados por una energía $2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2 + V'^2}$. En un modelo más realista deberían intervenir los estados de conducción que están próximos al nivel de Fermi y esto provoca que el pico de absorción de energía del espectro de fluctuación de carga tenga un ancho.

Como se verá en el Capítulo IV el espectro de fluctuaciones de carga tal vez pueda observarse a través de la dispersión de Raman.

Espectro de Fluctuaciones de spin

La sección eficaz de dispersión magnética de neutrones es proporcional a la función de correlación de spin (30) en un sistema isotrópico.

$$\langle S^+(0)S^-(t) + S^-(0)S^+(t) \rangle \quad (30)$$

Los operadores de subida y bajada están dados por (13) y (14). Si el sistema no tiene simetría de rotación, la función de correlación (30) corresponde a la contribución transversal de la dispersión magnética de neutrones, mientras que la contribución longitudinal es $\langle S_z(0)S_z(t) \rangle$. En la Introducción del Capítulo IV está discutido en detalle la sección diferencial de dispersión magnética de neutrones en término de las funciones de correlación longitudinal y transversal. Para simplificar la discusión conceptual en esta sección se estudiará el caso isotrópico, de modo que (30) es igual a $4 \langle S_z(0)S_z(t) \rangle$. (Ver Apéndice 3).

La transformada de Fourier de (30) mide la capacidad del sistema de absorber una energía ω cuando se da vuelta el spin de un electrón localizado. Conceptualmente la dispersión magnética de neutrones se debe a que en la colisión neutrón-electrón localizado éste puede cambiar su proyección de spin absorbiendo (o no) energía del neutrón. De aquí que la transformada de Fourier de (30) es proporcional a la sección eficaz de dispersión magnética de neutrones. Sea $F(\omega)$ la mencionada transformada de Fourier

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S^+(0)S^-(t) + S^-(0)S^+(t) \rangle \quad (31)$$

En el apéndice 3 se calcula (31) a temperatura cero para 3 partículas por sitio (y además en este Apéndice se encuentra el cálculo general para un sistema anisotrópico):

$$F(\omega) = \left[\cos^2 \eta + \frac{4}{3} \sin^2 \eta \right]^2 \delta(\omega) + \frac{8}{9} \sin^2 \eta \delta(\omega - \omega_1) + \frac{1}{9} \sin^2 \eta \cos^2 \eta \delta(\omega - \omega_2) \quad (32)$$

donde

$$\omega_1 = \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2 + V'^2} \quad (33)$$

$$\omega_2 = 2\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2 + V'^2} \quad (34)$$

El espectro de fluctuación de spin consiste de tres picos: un pico elástico cuya intensidad es I_0 , y dos picos inelásticos con energía ω_1 y ω_2 e intensidad I_1 e I_2 respectivamente. Las figuras 7 y 8 muestran la intensidad y posición de los picos.

Nótese que la frecuencia del segundo pico coincide con la frecuencia de fluctuación de carga, y para $\Delta > 0$ la figura 8 indica que $\omega_1 \approx \omega_{f.c.}$ también. En conclusión un sistema de valencia intermedia cuyas dos configuraciones iónicas accesibles SON MAGNETICAS, los espectros de fluctuaciones de spin y carga son SIMILARES. Un resultado completamente distinto (ver Ref. 3) se obtiene a partir del Hamilto-

niano de Anderson, es decir cuando una de las configuraciones iónicas es no magnética y la otra magnética.

En general el pico (1) tiene bastante más intensidad que el pico (2), inclusive cuando se considera la posibilidad de anisotropía.

Un cálculo más realista que el límite atómico, se obtendría que los picos inelásticos tienen ancho en lugar de ser deltiformes. Se interpreta ω_1 y ω_2 dados por (33) y (34) como la energía característica de los picos de fluctuación de spin, aunque para $\Delta > 0$ en general se tendrá un sólo pico pues $\omega_1 \approx \omega_2$.

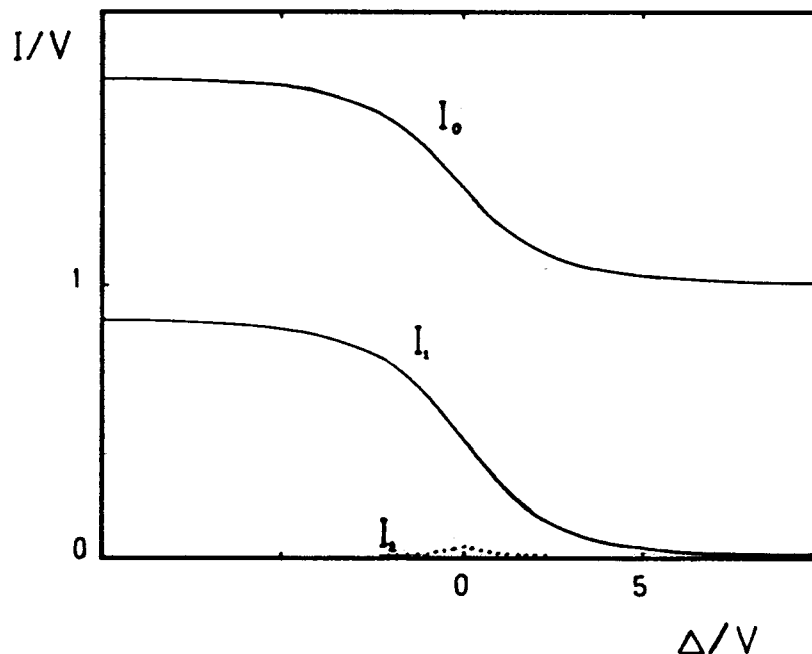


Fig. 7 Intensidad de los picos de fluctuaciones de spin.

El pico elástico deltiforme es una consecuencia de que el estado fundamental es degenerando, y esto no debería cambiar al hacer un cálculo más realista siempre que se considere el sistema en la fase paramagnética y $T=0$.

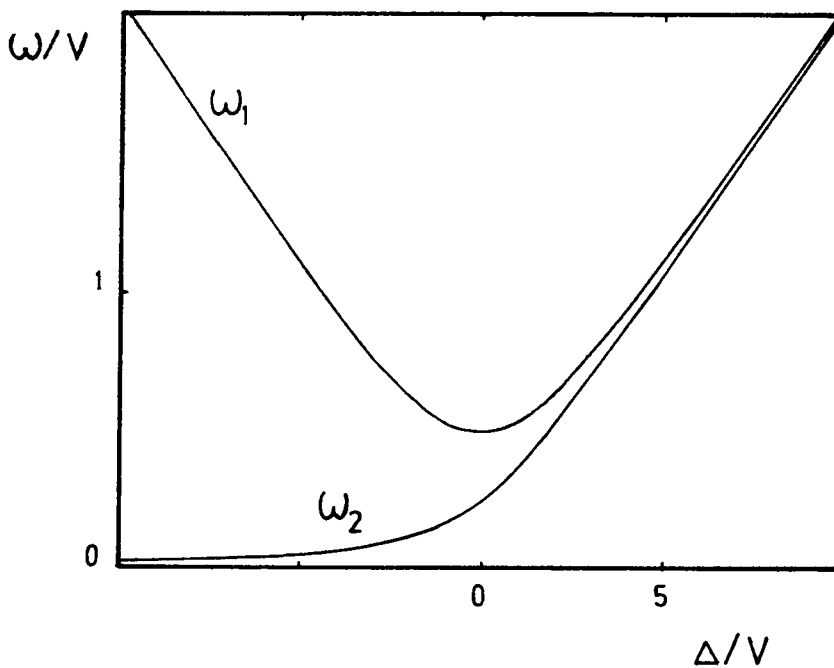


Fig. 8 Energías de los picos inelásticos de fluctuaciones de spin.

Utilizando la estructura de niveles mostrada en la figura (2) se puede explicar el espectro de fluctuaciones de spin a temperatura cero. Si se cambia la proyección de spin de un electrón localizado del estado fundamental, el

nuevo estado tiene elementos de matriz no nulos con: el estado fundamental (es decir la contribución elástica); con el cuádruplete (contribución al pico (1)); con el doblete superior (contribución al pico (2) con $\omega=\omega_2=\omega_{f.c.}$). La intensidad de cada pico depende del número de transiciones posibles y de los cuadrados de los elementos de matriz correspondientes a dichas transiciones. Una de las ventajas de estudiar la banda infinitamente angosta es la explicación conceptual de los espectros de fluctuaciones de spin y carga.

III.c Propiedades termonidámicas

Se calculan y analizan las propiedades termodinámicas más usuales: ocupación del nivel localizado con temperatura, calor específico y susceptibilidad magnética. Para ello se ajusta el potencial químico tal que el número medio de partículas por sitio sea 3. Se eligen los mismos parámetros del sistema que en la sección anterior.

A partir de la función de partición Z_G en el conjunto gran canónico se obtienen fácilmente las propiedades termodinámicas. Z_G se construye con los veinte autovalores presentados en la Tabla II (se toma $\epsilon=0$)

$$Z_G = e^{-B(E_1+E_2)/2} \{ 2e^{B(\Delta/2+\mu)} + 2e^{B(\sqrt{(\Delta/2)^2+V^2}+2\mu)} +$$

$$\begin{aligned}
 & + 2e^{-B(\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2} - 2\mu)} + e^{B(\sqrt{(\Delta/2)^2 + 2V'^2} + 2\mu)} \\
 & + e^{-B(\sqrt{(\Delta/2)^2 + 2V'^2} - 2\mu)} + e^{B(\Delta/2 + 2\mu)} + 4e^{-B(\Delta/2 - 3\mu)} + \\
 & + 2e^{B(\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2 + V'^2} + 3\mu)} + 2e^{-B(\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2 + V'^2} - 3\mu)} + \\
 & + 3 e^{-B(\Delta/2 - 4\mu)} \} \quad (35)
 \end{aligned}$$

El potencial químico $\mu(t)$ se determina fijando el número medio de partículas por sitio igual a 3. Para ello se calcula el valor medio estadístico del operador de ocupación N:

$$3 = \text{Tr } e^{-B(H - \mu N)} / Z_G \quad (36)$$

donde Tr indica la traza y $N = n_{\text{LOC}} + \sum_{\sigma} C_{\sigma}^+ C_{\sigma}$.

Ocupación del nivel localizado

$$\langle n_{\text{LOC}} \rangle = \text{Tr } n_{\text{LOC}} e^{-B(H - \mu N)} / Z_G \quad (37)$$

El operador de ocupación del nivel localizado n_{LOC} se definió en (20) y $\mu(T)$ se encuentra resolviendo (36).

La figura 9 muestra $\langle n_{\text{LOC}} \rangle$ para un sistema isotrópico y tres valores de $\Delta/V = -10, 0, 2$. En el primer caso el carácter dominante es metálico, en el segundo es de máxima valencia intermedia mostrando una ocupación intermedia y

en el último caso el carácter dominante es aislador en especial para $T < V$. El modelo no permite tener un aislador perfecto salvo $V = V' = 0$ pues los autoestados son mezcla de estados localizados y de conducción. La hibridización tiene el efecto de mezclar el carácter metálico con el aislador.

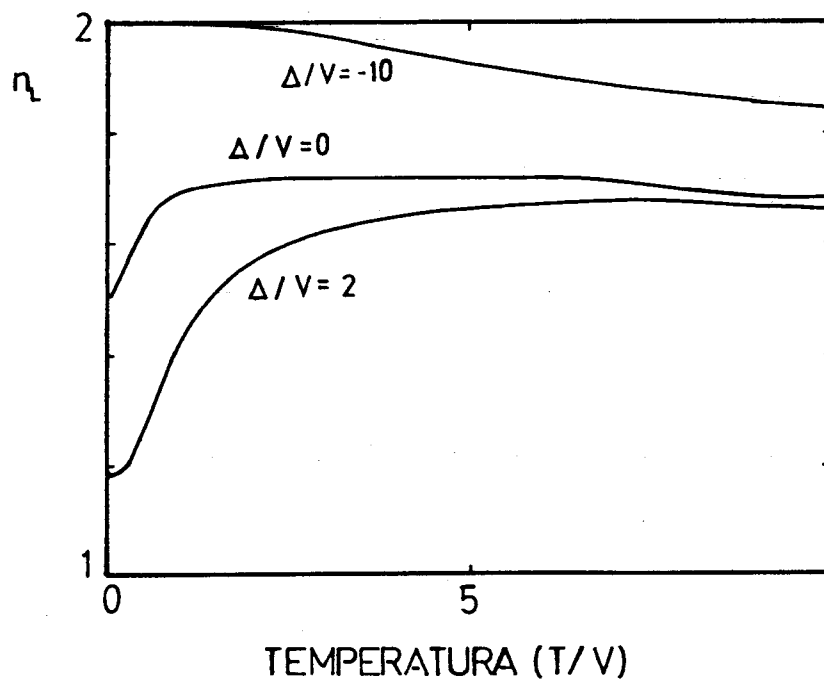


Fig. 9: Ocupación del nivel localizado vs. temperatura para $\Delta/V = -10, 0$ y 2 ; $V'/V = (2)^{-1/2}$. Se ajustó el potencial químico para que el número total de partículas sea 3.

Se puede obtener los mismos resultados en $\langle n_{LOC} \rangle$ haciendo el cálculo en el subespacio $N=3$, con la diferencia

que este procedimiento (en principio incorrecto) es computacionalmente mucho más sencillo debido a que no es necesario resolver la ecuación (36) para cada temperatura. La figura (10) muestra $\langle n_{\text{LOC}} \rangle$ calculado en el subespacio de tres partículas por sitio para los mismos valores de los parámetros que la figura (9), pudiéndose observar el parecido entre ambas.

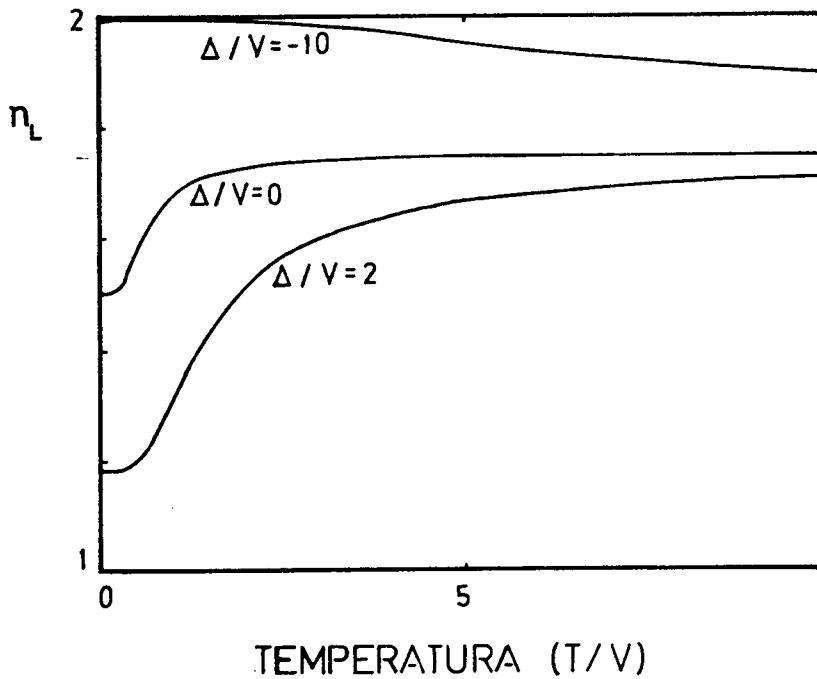


Fig. 10 Ocupación del nivel localizado vs. temperatura para $\Delta/V = -10, 0$ y 2 ; $V'/V = (2)^{-1/2}$. El cálculo está hecho en el subespacio de tres partículas por sitio.

Calor específico

El calor específico electrónico es la derivada parcial con respecto a la temperatura de la energía media $\langle E \rangle$ del sistema electrónico. Se puede demostrar que puede expresarse ($k_B=1$).

$$C = (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) / T^2 \quad (38)$$

Igual que en la sección anterior los resultados del calor específico se pueden obtener ajustando el potencial químico para que el número medio de partículas sea tres ó restringiéndose al subespacio de tres partículas por sitio. En ambos casos el calor específico resulta cualitativamente igual, comparar figuras (11) y (12).

Es más sencillo analizar la figura (12) que la (11) pues como el potencial químico depende de la temperatura entonces la separación en energía entre cada uno de los veinte autoestados y el nivel de Fermi es una función de la temperatura.

El subespacio $N=3$ mostrado en la figura (2) consiste de un doblete fundamental, un cuadruplete y otro doblete. Con esta estructura de niveles provocará dos anomalías Schottky en el calor específico cuyas energías características son: - la diferencia entre el cuadruplete y el doblete fundamental: ω_1 ; la diferencia entre los dobletes:

ω_2 . De aquí que el calor específico electrónico debe tener dos picos centrados aproximadamente en el tercio de ω_1 y ω_2 . Si ω_1 y ω_2 son energías del mismo orden se tendrá un sólo pico, como se observa para $\Delta/V = 2$ y 0 en la figura (12).

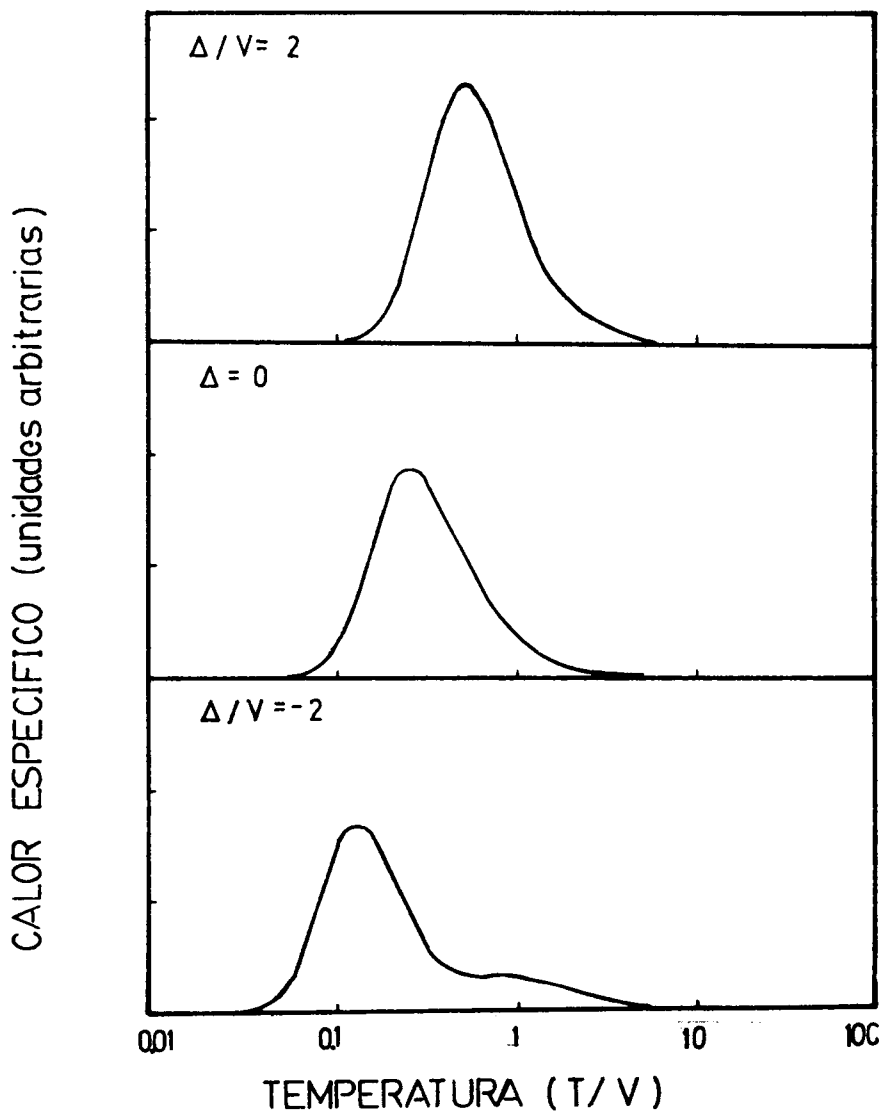


Fig. 11. Calor específico electrónico vs. temperatura cuando se ajusta el potencial químico para que el número total de partículas por sitio sea 3. $V/V' = \sqrt{2}$.

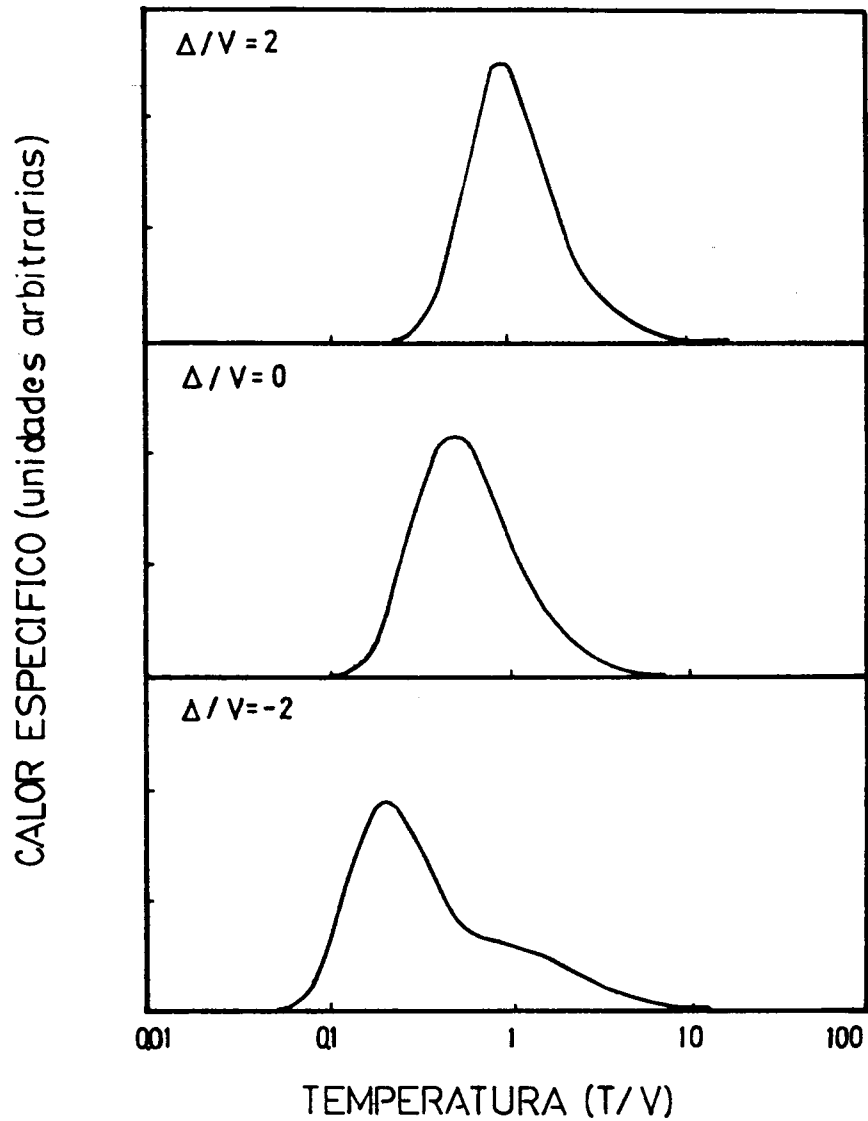


Fig. 12 Calor específico electrónico vs. temperatura calculado en el subespacio de 3 partículas por sitio.
 $v' = v/\sqrt{2}$.

El calor específico TmSe presenta una anomalía de Schottky a 80 K, en acuerdo con la predicción cualitativa del modelo de banda angosta. En el Capítulo siguiente se

hace un cálculo más realista para el calor específico considerando una banda de conducción ancha.

Susceptibilidad magnética estática

El estado fundamental que se muestra en la figura 2 es degenerado con lo cual se puede predecir que la susceptibilidad magnética será divergente (Ley Curie) cuando $T \rightarrow 0$, y es de esperar que a temperaturas "altas" se tenga una susceptibilidad Curie-Weiss. Esto es el comportamiento que se obtiene del modelo cuando se consideran tres partículas por sitio a fin de explicar las características del TmSe. En el Capítulo siguiente se hace un cálculo más realista para la susceptibilidad considerando una banda de conducción ancha.

Sin embargo calculando la susceptibilidad a partir del Hamiltoniano en el límite de banda infinitamente angosta se encuentran resultados interesantes si el estado fundamental del sistema es el singlete $|5\rangle$ (ver fig. 11) correspondiente al subespacio del $N=2$. Eventualmente podría ser aplicado⁹ al compuesto $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$.

De modo que en esta sección se calculará la susceptibilidad en el subespacio de $N=2$ en particular para $V' > V/\sqrt{2}$ para que el estado fundamental sea no magnético.

Si se aplica un campo magnético externo $\vec{B} = (0, 0, B)$ al Hamiltoniano hay que agregar un término

$$H_{\text{Mag}} = H - 2\mu_B B S_Z \quad (39)$$

donde H está dado por (8), $S_Z = \frac{1}{2} (|\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow| - |\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\downarrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\downarrow|)$ y además se considera que no hay interacción magnética directa entre distintos sitios.

A fin de calcular la susceptibilidad es necesario obtener los autoestados y autovalores de (39) o bien los autovalores de H corregidos a segundo orden B . Calculando la corrección debido al campo magnético:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \quad (40)$$

$$E_n^{(1)} = \langle n | -2\mu_B B S_Z | n \rangle \quad (41)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \frac{|\langle m | -2\mu_B B S_Z | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (42)$$

donde $E_n^{(0)}$ es la energía del n -simo autoestado con $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$, y 9 (ver Tabla II); $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son las correcciones de primer y segundo orden en B .

En la Tabla III están las correcciones a los autovalores y la figura 13 esquematiza cómo se modifican los niveles de energía al aplicar un campo externo B .

T A B L A I I I

Autovalores corregidos a segundo orden debido al campo magnético externo (subespacio de dos partículas).

	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(1)}$	$E_n^{(2)}$
	$\frac{E_1+E_2+\epsilon}{2}$ más:	$(\mu_B B)$ por:	$(\mu_B B)^2$ por:
$ 3\rangle$	$-\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2}$	$-(1+\cos^2 \theta)$	$-\frac{\cos^2 \theta \sin^2 \theta}{2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2}}$
$ 4\rangle$	$\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2}$	$-(1+\sin^2 \theta)$	$\frac{\cos^2 \theta \sin^2 \theta}{2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2}}$
$ 5\rangle$	$-\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2}$	0	$-\frac{\sin^2 \theta}{-\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2}}$
$ 6\rangle$	$\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2}$	0	$\frac{\cos^2 \theta}{-\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2}}$
$ 7\rangle$	$-\frac{\Delta}{2}$	0	$\left[\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2} (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + \frac{\Delta}{2} \right] / 2V'^2$
$ 8\rangle$	$-\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2}$	$(1+\cos^2 \theta)$	$-\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}{2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2}}$
$ 9\rangle$	$\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2}$	$(1+\sin^2 \theta)$	$\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}{2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2}}$

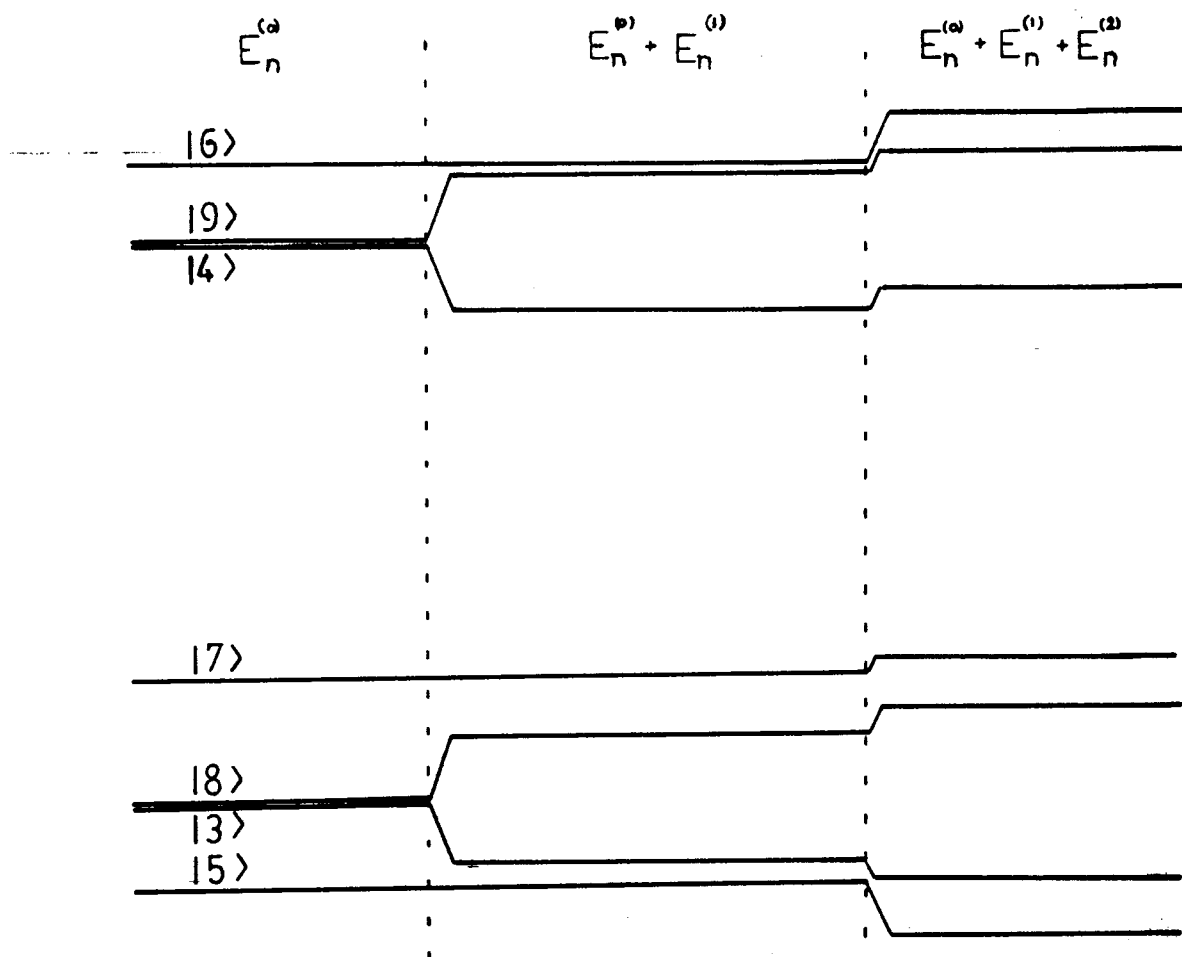


Fig. 13 Esquema de niveles corregidos a segundo orden debido al campo magnético externo en el subespacio de dos partículas por sitio.

La energía libre a segundo orden es

$$F = - \frac{1}{\beta} \ln Z^{(2)} \quad (43)$$

donde $Z^{(2)}$ es igual a $\sum_n e^{-BE_n}$ y los E_n están calculados a segundo orden. La magnetización es $-\partial F/\partial B$ en el límite B tendiendo a cero, entonces la susceptibilidad es

$$\chi = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \right|_{B=0} = \left[\frac{1}{B} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B^2} - \frac{1}{B} \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial B} \right)^2 \right]_{B=0} \quad (44)$$

después de un poco de álgebra se demuestra que si

$$A = \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2} \quad (45)$$

$$B = \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2} \quad (46)$$

entonces (en unidades de $k_B=1$)

$$\begin{aligned} \chi = \mu_B^2 \left\{ \sin^2 \theta \frac{e^{B/T}}{-\frac{\Delta}{2} + B} - \cos^2 \theta \frac{e^{-B/T}}{\frac{\Delta}{2} + B} - \right. \\ \left. - \frac{B(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + \Delta/2}{V'^2} e^{\Delta/2T} + 2 \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \theta}{A} \sinh(A/T) + \right. \\ \left. + \left[(1 + \cos^2 \theta)^2 e^{A/T} + (1 + \sin^2 \theta)^2 e^{-A/T} \right] \frac{1}{T} \right\} / \\ / \left\{ \cosh(B/T) + 2 \cosh(A/T) + \frac{1}{2} e^{\Delta/2T} \right\} \quad (47) \end{aligned}$$

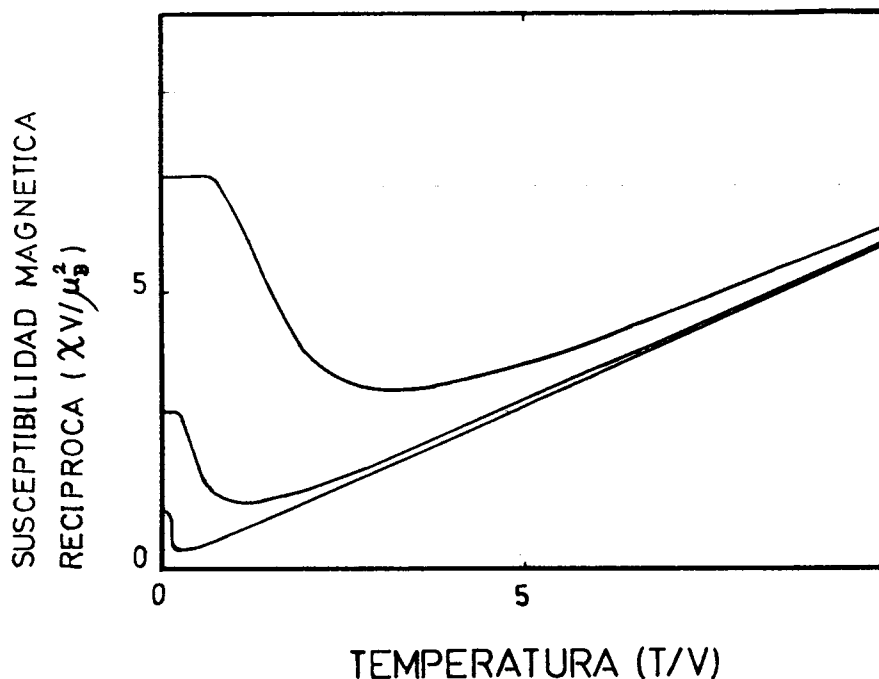


Fig. 14 Recíproca de la susceptibilidad magnética vs. temperatura en el subespacio de dos partículas. ($\Delta=0$ y las curvas de arriba hacia abajo $V'=5V$, $2V$ y V).

La figura 14 muestra la recíproca de la susceptibilidad para $V' > V/\sqrt{2}$. A "altas" temperaturas sigue un comportamiento Curie-Weiss, mientras que a "bajas" temperaturas la susceptibilidad se satura indicando la desmagnetización del sistema. Este es un resultado importante que indica que a pesar de que las dos configuraciones accesibles del estado localizado son magnéticas, pero habiendo fuertes efectos de anisotropía puede el estado fundamental ser no-magnético. La

anisotropía se manifiesta en el modelo cuando $V' \neq V/\sqrt{2}$ y el caso discutido correspondió a $V' > V/\sqrt{2}$.

En cambio si se considera un estado fundamental magnético la susceptibilidad es divergente como muestra la figura 15.

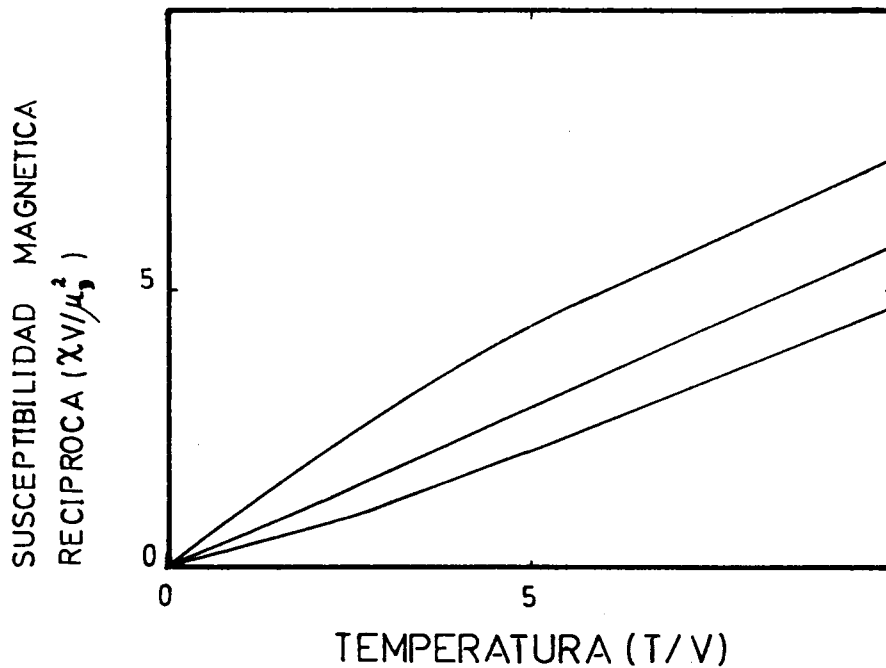


Fig.. 15 Recíproca de la susceptibilidad magnetica vs. temperatura en el subespacio de dos partículas. ($V' = V/\sqrt{2}$ y $\Delta=10,0$ y $-10V$ de arriba hacia abajo).

El valor de saturación de la susceptibilidad se evalúa tomando el límite $T \rightarrow 0$ en (47) y se obtiene

$$\chi(0) = 2\mu_B^2 \frac{\sin^2 \theta}{-\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2}} \quad (48)$$

$$\text{tg} \theta = \left[\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + 2V'^2} \right] / (\sqrt{2}V') \quad (49)$$

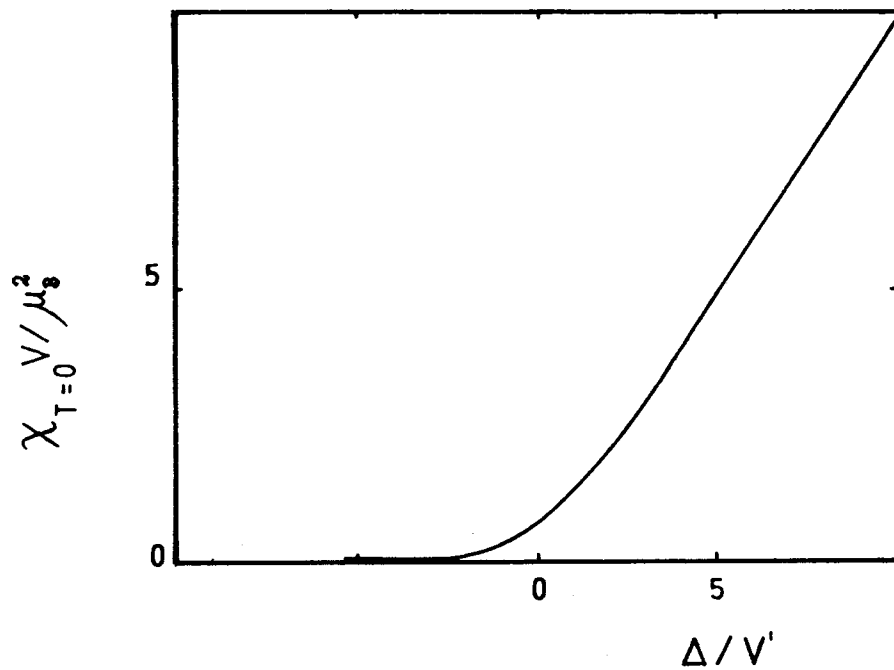


Fig. 16 Valor de saturación de la susceptibilidad cuando el estado fundamental es $|5\rangle$.

$\chi(0)$ tiende a cero cuando $\Delta/V' \rightarrow -\infty$ pues en ese caso el estado fundamental $|5\rangle = |0,0\rangle$ es básicamente la proyección cero del estado con $S=1$. Cuando $\Delta/V' \rightarrow +\infty$ el estado fundamental $|5\rangle = (|+,+\rangle + |+,-\rangle)/\sqrt{2}$ que se encuentra infinitamente próximo a $|3\rangle$ y $|8\rangle$ formando un triplete de "spin 1"

de modo que la susceptibilidad diverge. Este comportamiento se observa en la figura 16.

IV. Orden magnético

Si se considera la posibilidad de un acoplamiento de Heisenberg entre distintos sitios se tendrá que el sistema se ordena magnéticamente a bajas temperaturas. El Hamiltoniano correspondiente al acoplamiento entre dos sitios $\underline{i}$ y $\underline{j}$ es

$$H_{I.M.} = -2J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (50)$$

la Interacción Magnética entre los sitios $\underline{i}$ y $\underline{j}$ es proporcional a la integral de intercambio J_{ij} y está relacionada con el solapamiento de las funciones de onda localizadas entre los átomos i y j . Si J_{ij} es positivo (negativo) el acoplamiento es ferromagnético (antiferromagnético). Tratando al Hamiltoniano $H + H_{IM}$ en la aproximación de campo medio, y considerando la interacción magnética sólo entre vecinos próximos, es posible separar al Hamiltoniano en suma de Hamiltonianos correspondientes a cada sitio, que serán diagonalizados. Para mayor simplicidad se hace el cálculo en el subespacio de dos partículas por sitio no obstante los

sultados son cualitativamente iguales al que se obtiene en el gran canónico. Entonces para el sitio i -simo y en la aproximación de campo medio se tiene ($J=|J_{i,i\pm 1}|$; es lo mismo que sea ferro o antiferromagnético en esta aproximación)

$$H_{I.M.} = - 4 J \gamma \langle S_z \rangle S_z \quad (51)$$

más la constante $2J\gamma \langle S_z^2 \rangle$ que se incluirá en la energía libre; γ es el número de vecinos próximos y definiendo

$$m = J \gamma \langle S_z \rangle \quad (52)$$

entonces los elementos de matriz de $H_{I.M.}$ en el subespacio de dos partículas son

$$- \langle +, 0 | H_{I.M.} | +, 0 \rangle = \langle -, 0 | H_{I.M.} | -, 0 \rangle = 4m \quad (53)$$

$$- \langle +, + | H_{I.M.} | +, + \rangle = \langle +, + | H_{I.M.} | +, + \rangle = \langle +, + | H_{I.M.} | +, + \rangle =$$

$$= - \langle +, + | H_{I.M.} | +, + \rangle = 2m \quad (54)$$

$$\langle 0, 0 | H_{I.M.} | 0, 0 \rangle = 0 \quad (55)$$

y los elementos de matriz de $H + H_{I.M.}$ son

	$ +,0\rangle$	$ \uparrow,\uparrow\rangle$	$ 0,0\rangle$	$ \downarrow,\uparrow\rangle$	$ \uparrow,\downarrow\rangle$	$ -,0\rangle$	$ \downarrow,\downarrow\rangle$
$ +,0\rangle$	$E_2 - 4m$	$-V$					
$ \uparrow,\uparrow\rangle$	$-V$	$E_1 + \epsilon - 2m$					
$ 0,0\rangle$			E_2	$-V'$	$-V$		
$ \downarrow,\uparrow\rangle$			$-V'$	$E_1 + \epsilon + 2m$			
$ \uparrow,\downarrow\rangle$			$-V$		$E_1 + \epsilon - 2m$		
$ -,0\rangle$						$E_2 + 4m$	$-V$
$ \downarrow,\downarrow\rangle$						$-V$	$E_1 + \epsilon + 2m$

Para diagonalizar la matriz de $H + H_{I.M.}$ se tienen dos matrices de 2×2 y una de 3×3 que para $m \neq 0$ (o sea $\langle S_z \rangle = 0$) ya se resolvió en la sección I-a, pero para $m = 0$ es necesario resolver una ecuación cúbica para obtener los autovalores y autoestados $|5\rangle$, $|6\rangle$ y $|7\rangle$. En cambio para los estados $|3\rangle$ y $|4\rangle$; $|8\rangle$ y $|9\rangle$ se resuelve trivialmente las dos matrices de 2×2 .

$$|3\rangle = \cos\xi |+,0\rangle + \sin\xi |\uparrow,\uparrow\rangle \quad (56)$$

$$|4\rangle = -\sin\xi |+,0\rangle + \cos\xi |\uparrow,\uparrow\rangle \quad (57)$$

$$|8\rangle = \cos\xi' |-,0\rangle + \sin\xi' |+,+\rangle \quad (58)$$

$$|9\rangle = -\sin\xi' |-,0\rangle + \cos\xi' |+,+\rangle \quad (59)$$

donde

$$\text{Tg}\xi = \frac{1}{V} \left[\frac{\Delta-2m}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta-2m}{2}\right)^2 + V^2} \right] \quad (60)$$

$$\text{Tg}\xi' = \frac{1}{V} \left[\frac{\Delta+2m}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta+2m}{2}\right)^2 + V^2} \right] \quad (61)$$

Obviamente cuando $m=0$ entonces $\xi=\xi'=\emptyset$ en donde $\emptyset$ fue dado en la Tabla II.

Los autovalores son:

$$E_3 = \frac{E_1+E_2+\epsilon-6m}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_1-E_2+\epsilon+2m}{2}\right)^2 + V^2} \quad (62)$$

$$E_4 = \quad + \quad (63)$$

$$E_8 = \frac{E_1+E_2+\epsilon+6m}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_1-E_2+\epsilon-2m}{2}\right)^2 + V^2} \quad (64)$$

$$E_9 = \quad + \quad (65)$$

En la figura 17 se muestran los niveles de energía más bajos. En el primer caso el estado fundamental es el $|5\rangle$ (no magnético) y en línea punteada se esquematiza la configuración que compite en energía tratando de que el estado fundamental sea magnético. Si se toma un J mayor finalmente ocurrirá el segundo caso, en el cual queda como fundamental el estado $|3\rangle$ que corresponde a spin total uno y proyección z también uno: el estado fundamental es magnético. Aumentando la temperatura (la separación entre el doblete $|3\rangle$, $|8\rangle$ es proporcional a $J\langle S_z\rangle$) volverá el estado $|5\rangle$ a ser el fundamental, es decir el sistema es no magnético, cuando S_z tiende a cero. En síntesis hay dos posibles formas de la transición del estado ordenado al paramagnético: cambiando la relación entre V y V' o con temperatura.

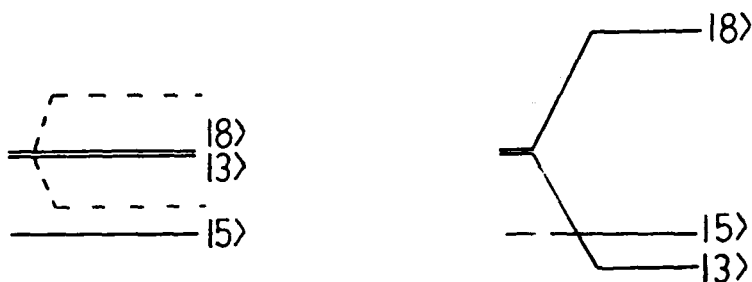


Fig.17

La energía libre calculada exactamente es una función de la magnetización ($\langle S_z \rangle$)

$$F = -T \ln \sum_{m=3}^9 e^{-E_m/T} + 2 J_z \langle S_z \rangle^2 \quad (66)$$

El último término proviene de la aproximación de campo medio.

El procedimiento para construir el diagrama de Fases (T/V , V'/V) consiste en minimizar la energía libre con respecto a $\langle S_z \rangle$ y de aquí se obtiene la magnetización que corresponden a un conjunto de parámetros del sistema: T/V , Δ/V y V'/V . Entonces fijando algún valor para Δ/V , se construye el diagrama de fases magnético (T/V , V'/V) calculando la curva en la cual $\langle S_z \rangle = 0$. La figura 18 muestra los diagramas de fases para $J_z/V = 1$ y $\Delta/V = 1$ y 6. Cuando $V' < V/\sqrt{2}$ el sistema a bajas temperaturas es ordenado pues el estado fundamental es magnético y se pasa a la fase paramagnética al elevar la temperatura, esta temperatura corresponde a equipoblar el doblete $|3\rangle, |8\rangle$ de forma que $\langle S_z \rangle = 0$. Luego a medida que se aumenta V' el singlete $|5\rangle$ está más abajo en energía y la temperatura de la transición disminuye (ver figura 17). Otro aspecto del diagrama de fases es que la transición magnética puede ser de primer o segundo orden, en la figura 18a. se muestra con línea punteada el tramo de primer orden y el resto de la curva, línea llena, es de segundo orden; en

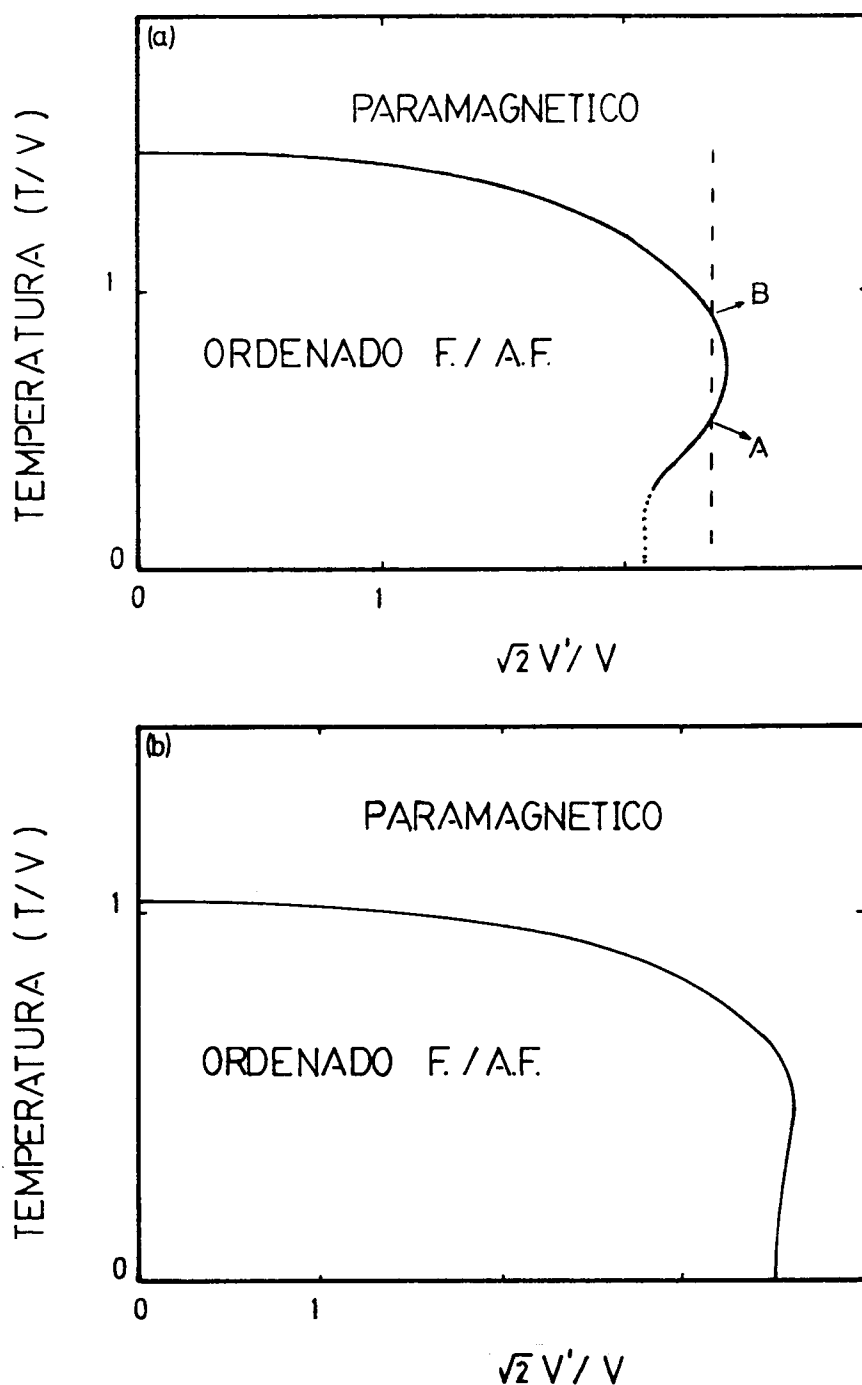


Fig. 18 Diagrama de fases magnético (T/V , $\sqrt{2} V'/V$), para $J/V = 1$; (a) $\Delta/V=1$, (b) $\Delta/V=6$. En la fig.(a) la línea punteada (continua) indica transición del estado ordenado al paramagnético de primera (segunda) especie. La línea de rayas indica una zona en la que hay Reentrancia magnética.

la figura 18b. el tramo de primer orden ocurre a temperaturas inferiores a la centésima de V , con lo cual no es posible observarlo en la figura.

Para V' mucho mayor que V y J el estado fundamental es un singlete, o sea que el sistema no se ordena bajando la temperatura.

El resultado más curioso en la figura 18a. es la REENTRANCIA MAGNETICA: en cierta zona del diagrama de fases indicado por el punto A ocurre el siguiente fenómeno: enfriando se desordena!. La explicación es la siguiente: a temperatura cero el sistema es no magnético pues el estado fundamental es $|5\rangle$ (se eligen los parámetros $J/V=1$, $\Delta/V=1$, $\sqrt{2}V'/V = 2.3$ para estar en la zona de reentrancia magnética). Al aumentar la temperatura siguiendo la línea rayada de la figura 18a, se llega al punto A, a partir del cual el sistema se ordena:

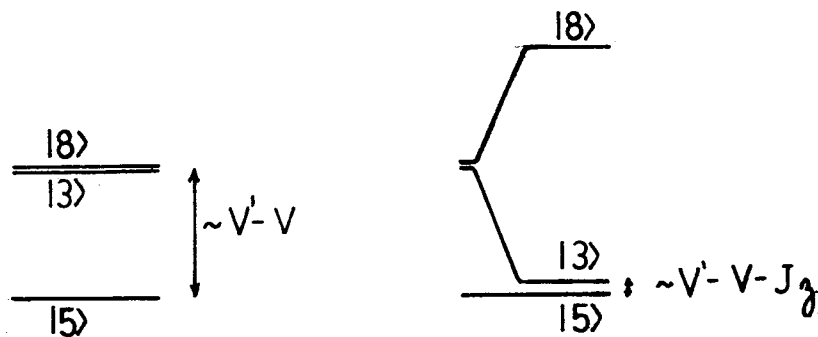


Fig. 19

La figura 19 esquematiza el proceso recién mencionado: al aumentar la temperatura se comienza a poblar el doblete $|3\rangle$, $|8\rangle$ hasta que llega una temperatura indicada en la figura 18a. por el punto A en la cual el sistema gana entropía (se pasa de $S=\ln(1)$ a $\ln(2)$, ver figura 19 a la izquierda y derecha respectivamente) y disminuye la energía libre favoreciendo el caso en el cual el estado $|3\rangle$ más poblado que el $|8\rangle$ con lo cual la magnetización es no-nula.

Si se continúa aumentando la temperatura se llega a equipoblar los estados $|3\rangle$ y $|8\rangle$ y se tiene la segunda transición al estado paramagnético indicado en la figura 18a por el punto B. Un estudio más detallado de la reentrancia magnética lo realizaron los autores R. Allub, O. Machiavelli, C. Balseiro y B. Alascio¹⁰.

V. Reentrancia magnética

En esta sección se describe un método para poder encontrar reentrancia magnética en un sistema de valencia intermedia. Este método únicamente es válido cuando la transición orden magnético-paramagnético corresponde a una transición de segundo orden. El porqué de la existencia de la reentrancia magnética ya se discutió, usando un modelo microscópico, en el diagrama de fases magnético (Sección IV).

En la aproximación de campo molecular se tiene que cada ión está sometido a un campo magnético interno B_{int} proporcional a la magnetización M

$$B_{int} = \lambda M \quad (67)$$

donde λ es una constante independiente de la temperatura relacionada con el parámetro J definido en las ecs. (50) y (51). De acuerdo a (67) cada spin (localizado) está sometido a la magnetización promedio de los demás spines, principalmente la de los vecinos próximos. En la fase paramagnética y bajo la acción de un campo magnético externo B_{aplic} la magnetización es

$$\begin{aligned} M &= \chi (B_{aplic} + B_{int}) \\ &= \chi (B_{aplic} + \lambda M) \end{aligned} \quad (68)$$

donde χ es la susceptibilidad del sistema de valencia intermedia cuando no hay interacción (de intercambio) magnética entre spines localizados. Entonces despejando la magnetización:

$$M = \frac{\chi}{1 - \lambda\chi} B_{aplic} \quad (69)$$

La susceptibilidad del sistema con interacción entre spines localizados es

$$\frac{\chi}{1-\lambda\chi} \quad (70)$$

puede ocurrir que el denominador se anule, es decir la susceptibilidad magnética diverge, indicando que el sistema hizo una transición al estado ordenado.

En la figura 20 se muestran tres valores distintos de λ . En el primer caso el acoplamiento entre spines es "débil" y el sistema no se ordena; en el tercero el acoplamiento es "fuerte" y el sistema se ordena por debajo de T_c ;

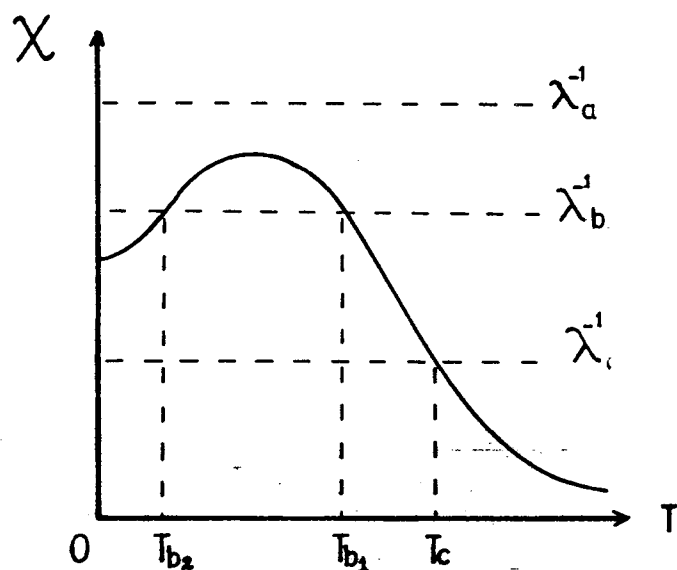


Fig. 20 Susceptibilidad de un sistema de valencia intermedia.

en el segundo caso la constante de acomplamiento J entre spines es tal que $1/\lambda$ ($\lambda = 4Jg/g^2\mu_B^2$ en la aproximación de campo medio) intercepta en dos puntos a la susceptibilidad definiendo T_{b_1} : temperatura en que se ordena el sistema y T_{b_2} : temperatura en la cual el sistema se desordena, ocurriendo el significativo hecho señalado anteriormente: enfriando se desordena el sistema!. Esta descripción es válida únicamente si las transiciones orden magnético-paramagnético son transiciones de segunda especie; además el marco en el cual se discutió la reentrancia magnética es bajo la aproximación de campo medio.

La relación entre la constante λ y J se puede obtener fácilmente: la energía U para dar vuelta un spin es igual a $8Jg\langle S_z \rangle^2$ usando la fórmula (51) en la aproximación de campo medio, además $U=2\mu B_{int}=2\mu\lambda M$ y la magnetización por ión es igual $\mu = g\mu_B S_z$ (definiendo al eje z como la dirección en la cual se alinean los spines), con estas fórmulas se puede despejar $\lambda = 4 Jg/g^2\mu_B^2$.

Con la figura 21 se puede construir una parte del diagrama de fases mostrado en la figura 18a. en la zona de transiciones de segundo orden. La parte rayada de la figura 32 indica que para $T < 0.34$ V hay transiciones al estado magnético de primera especie, con lo cual el método expuesto deja de valer en dicha región.

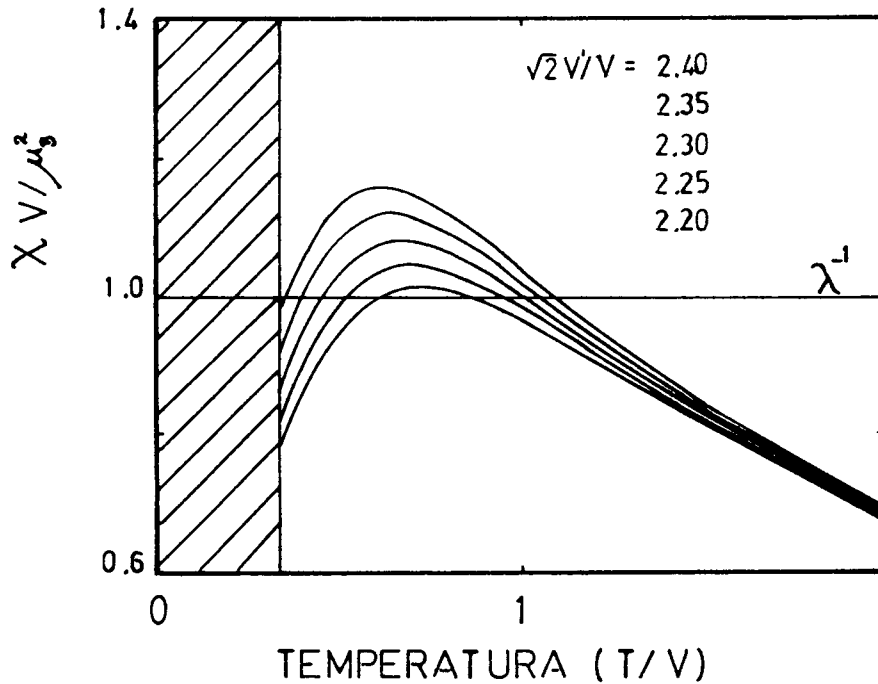


Fig. 21 Susceptibilidad magnética vs. temperatura para $J_0/V=1$ $\Delta/V=1$ y $\sqrt{2}V'/V=2.4, 2.35, 2.30, 2.25$ y 2.20 . La zona rayada ($T < 0.34V$) corresponde a transiciones de primera especie.

VII. Resumen

Se propuso un Hamiltoniano cuyas características más importantes son: los iones de tierra rara tienen dos configuraciones magnéticas accesibles, la hibridización mezcla estas dos configuraciones magnéticas con estado de una banda de conducción dando origen a efectos de valencia inter

media, la repulsión Coulombiana limita a dos los estados accesibles del ión. Con este Hamiltoniano sencillo se pretende describir las propiedades electrónicas más importantes, no explicadas aún, de los compuestos de Tulio. La casi totalidad de los esfuerzos teóricos hechos hasta el presente se orientaron a estudiar el caso en el cual uno de los estados accesibles del ión es no-magnético (modelo de Anderson en particular) como ocurre en la gran mayoría de los compuestos de valencia intermedia.

La aproximación de la banda infinitamente angosta disminuye el rol de la energía cinética de los electrones de conducción entonces se sobreestima el efecto de la energía de mezcla V , debido a que los estados de Bloch lejos de la energía de Fermi se hibridizan menos con los estados localizados.

A fin de escalear los resultados de la banda angosta con los sistemas reales se debe reemplazar la energía de hibridización V por la intensidad efectiva de la mezcla ρV^2 , que aproximadamente vale V^2/W (donde ρ es la densidad de estados de l. banda de conducción en el nivel de Fermi y W el ancho de banda), esto parece razonable al menos en el régimen de valencia intermedia intenso ($\Delta \ll \sqrt{V^2 + V'^2}$).

Si bien no es posible calcular propiedades de transporte en la aproximación de la banda angosta pero se trata exactamente a la hibridización y la repulsión Coulombiana, que son características esenciales de los sistemas de

valencia intermedia, mientras que el detalle de la forma de la banda no es esencial. Es posible extender los cálculos realizados a configuraciones de la capa electrónica 4f que correspondan con casos reales, ejemplo $Tm^{2+}: J=7/2$ y $Tm^{3+}: J = 6$.

Los parámetros del Hamiltoniano son $\epsilon, (E_1 + E_2), \Delta, V$ y V' ; experimentalmente estos parámetros pueden ser modificados con presión hidrostática, presión axial y variando la composición química. Por otra parte eligiendo los parámetros convenientemente se puede tener una, dos, tres o cuatro electrones por sitio, en promedio. Los casos de interés son el de dos y tres en los cuales la hibridización desempeña un rol importante.

La hibridización está dada por las energías V y V' tal que V' puede ser mayor, igual o menor que $V/\sqrt{2}$ y para dos electrones por sitio, significa que el estado fundamental es un singlete, triplete o doblete respectivamente; en cambio para tres partículas por sitio es siempre un doblete (si se incluyen efectos de campo cristalino el estado fundamental dependería de la relación entre V y V'). Con la estructura de los autoestados electrónicos, se calcularon propiedades a temperatura cero y propiedades termodinámicas pudiéndose indentificar las fluctuaciones de carga (con frecuencia $\omega_{f.c.}$), las fluctuaciones de spin (con frecuencia $\omega_{f.s.}$), calor específico electrónico, ocupación de la capa 4f, etc. Como resultado destacable es que $\omega_{f.c.} \approx \omega_{f.s.}$, para

$\Delta > 0$, es de esperar que el espectro de fluctuación de carga (dispersión de electrones: Raman) y el espectro de fluctuación de spin (dispersión de neutrones) tengan un pico de absorción a la frecuencia $\omega_{f.c}$. Este resultado es esencialmente distinto al obtenido del modelo de Anderson. En cuanto a las propiedades con temperatura, el calor específico electrónico tiene una anomalía schottky ($\Delta > 0$) correspondiente a una energía de excitación de $\omega_{f.c}$. Estas características anómalas en las propiedades electrónicas aparecen en el compuesto TmSe. La aproximación de la banda angosta brinda una interpretación clara del porqué de tales anomalías y en los capítulos que siguen se tratará de resolver el mismo Hamiltoniano pero con técnicas matemáticas más sofisticadas.

Otro resultado destacable es, que si se incluye interacciones magnéticas entre spines localizados el diagrama de fases magnético (T/V , V'/V) presenta reentrancia magnética.

Referencias

1. L. Hirst, Phys. Kondens. Mater. 11, 255 (1979).
2. B. Alascio, in Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, Ed. R. Parks (Plenum, N.Y.) 1977.
3. B. Alascio, R. Allub y A. Aligia, J. Phys. C 13, 2869 (1979).
4. P. Schlotmann y L.M. Falicov, Phys. Rev. (a ser publicado).
5. M.E. Foglio y L.M. Falicov, Phys. Rev. B20, 4554 (1979).
6. M.E. Foglio, C.A. Balseiro y L.M. Falicov, Phys. Rev. B20, 4560 (1979).
7. P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
8. B. Alascio, H.S. Wio y A. López, Z. Physik B36, 37 (1979).
9. J. Mazzaferro, H. Ceva y B. Alascio, Phys. Rev. B22, 353 (1980).
10. R. Allub, O. Machiavelli, C. Balseiro y B. Alascio. Solid State Comm. 36, 77 (1980).

CAPITULO III

Tm_xSe: Un sistema de valencia intermedia inhomogéneo

I. Introducción

Los calcogenuros de Tulio TmS, TmSe yTmTe fueron estudiados experimentalmente por otros autores ^{1,2,3} como se mostró en el Capítulo I. Las propiedades magnéticas y electrónicas en estos compuestos son debido fundamentalmente a la capa 4f del ión Tulio que puede estar en las configuraciones Tm²⁺ ó Tm³⁺ (4f¹³ y J=7/2 ó 4f¹² y J = 6 respectivamente). El parámetro de red es un indicador del estado de valencia del ión Tulio: TmS es un metal en el cual el Tulio es trivalente mientras que en TmTe el Tulio es divalente⁴ y tiene un comportamiento semiconductor¹ por encima de 100K. En cambio TmSe presenta una valencia no entera y esta característica se modifica a medida que se aparta de la estequiometría, disminuyendo la fracción de Tulio con respecto al selenio. El objetivo de este capítulo es determinar si el Tm_xSe (con 0.87 < x < 1.05 correspondiente a las muestras de la referencia 2) son compuestos de: valencia intermedia, o sea una mezcla homogénea de Tm²⁺ y Tm³⁺; o si es una mezcla inhomogénea que en algunos sitios el Tulio es divalente y en otros trivalente.

La composición química del selenuro de Tulio tiene una influencia decisiva en sus propiedades. Por ejemplo la valencia del Tulio depende fuertemente de los apartamientos de estequiometría, y al cambiar la valencia se modifica la ocupación de la capa 4f, la susceptibilidad magnética, la resistividad, etc. En la sección siguiente se muestra una variedad de datos experimentales.

El enfoque teórico del selenuro de tulio en este capítulo es calculando las propiedades termodinámicas de un sistema de valencia intermedia que fluctúa entre dos configuraciones magnéticas usando teoría de perturbaciones en la hibridización. Desde luego las perturbaciones termodinámicas darán una descripción más realista de los compuestos de Tulio que la aproximación de la banda infinitamente angosta presentada en el Capítulo anterior.

II. Resultados experimentales

B. Batlogg et al.² prepararon las siguientes muestras $Tm_{0.87}Se$, $Tm_{0.97}Se$, $TmSe$ y $Tm_{1.05}Se$ en las cuales midieron la susceptibilidad magnética, constante de red, compresibilidad, resistividad eléctrica, etc. y sobre estos resultados experimentales se ajustaron los cálculos teóricos a lo largo de este capítulo. No obstante con muestras de selenuro de Tulio de otros investigadores³ se obtienen los mismos resultados. Repetidas veces se encuentra en la literatura la afirmación "los resultados experimentales del

selenuro de Tulio son función de la muestra" debido a que se intenta caracterizar al Tm_xSe por la variable estequiométrica x . Parece más correcto elegir el parámetro de red³ de manera que si dos muestras procedentes de dos laboratorios distintos, fabricadas con las precauciones debidas, son iguales si tienen el mismo parámetro de red.

TABLA I
Propiedades físicas del Tm_xSe

x	0.87	0.97	1.0	1.05
Constante red a_0 (Å)	5.628	5.663	5.705	5.715
Valencia obtenida de a_0	3	2.89	2.75	2.72
Compresibilidad a 300K(10^{-6} /barr)	1.5	3.8	4.2	3.2
Resistividad eléctrica a 300K($\mu\Omega$ cm)	210	225	235	255
Temperatura de Curie-Weiss θ_p (K)	19.5	24	29	31.5
Momento magnético efectivo(μ_B/Tm)	7.29	6.77	6.39	6.02
Temperatura de Neel (K)	~4.2	~3	2.9	3.5
Valencia obtenida de x	3	2.74	2.61	2.47

La muestra $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$ deficiente en Tulio es químicamente homogéneo y las vacancias de Tulio, según muestra la difracción de electrones, tienen un orden de corto alcance cuya longitud característica es de 50-100 Å.

Las mediciones del parámetro de red provee información sobre la valencia de los iones Tulio, pero como se puede ver en Tabla I la valencia obtenida de la constante de red no es la misma que la obtenida de la susceptibilidad magnética. Se puede evaluar teóricamente con los datos disponibles de monocalcogenuros de tierras raras di-trivalente que $a_{\text{O}}^{3+}=5.63\text{Å}$ y $a_{\text{O}}^{2+}=5.94\text{Å}$ para los compuestos puros Tm^{3+}Se y Tm^{2+}Se (este último es hipotético) respectivamente, los valores de la valencia obtenida a partir del parámetro de red mostrado en la Tabla I se obtuvieron², en ausencia de un método mejor, interpolando linealmente el parámetro de red medido con los límites a_{O}^{3+} y a_{O}^{2+} . Hay que remarcar la gran variación que tiene el parámetro de red en Tm_xSe que es de un orden de magnitud mayor si lo comparamos con el compuesto Gd_xSe para las mismas variaciones de estequiometría⁵; el gadolinio es siempre trivalente en Gd_xSe . Esta es una clara manifestación de que el estado de valencia del Tulio en el selenuro de Tulio está determinado fundamentalmente por la composición química. Por lo tanto el carácter divalente crece gradualmente desde nada en $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$ hasta un máximo en $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$.

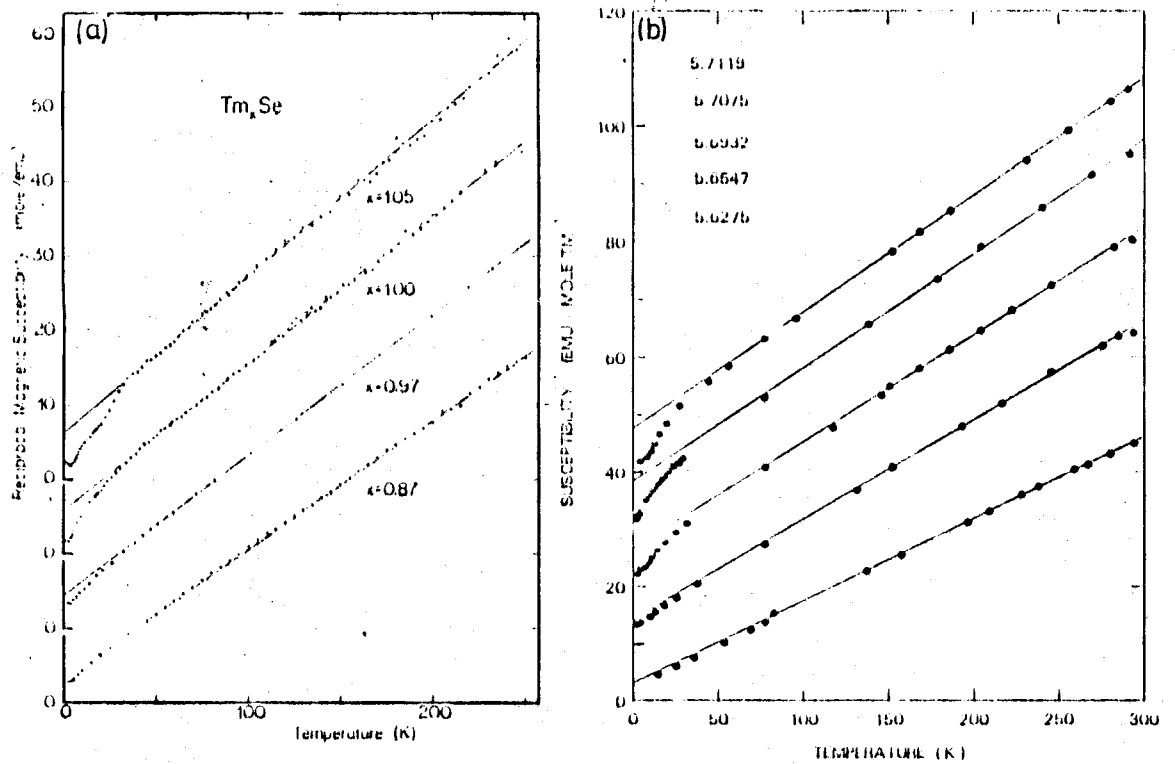


Fig. 1 Susceptibilidad magnética recíproca vs. temperatura. La desviación de la dependencia lineal con temperatura por debajo de 40K indica el incremento del carácter divalente. (a): referencia 2; (b) referencia 3 donde la constante de red está dada en la figura en el mismo orden que las curvas, cada curva está desplazada de la siguiente en diez unidades.

La figura 1a. muestra la susceptibilidad recíproca vs. temperatura, notándose la linealidad por encima de

50K. La Tabla I da los valores de la pendiente (momento magnético efectivo) y la ordenada al origen (temperatura de Curie θ_p) mostrando que si para Tm^{2+} el $p_{eff}=4.5 \mu_B$ y Tm^{3+} el $p_{eff}=7.3 \mu_B$ los momentos efectivos de las susceptibilidades medidas corresponden a valores intermedios salvo $Tm_{0.87}Se$ cuya susceptibilidad (por ión Tulio) sigue a ley de la $Tm^{3+}Se$, en acuerdo con los resultados del parámetro de red.

Hay que destacar que cuanto mayor es el carácter divalente del selenuro de Tulio más se aparta χ^{-1} de la ley de Curie-Weiss y siempre el apartamiento ocurre aproximadamente entre 5 y 45K independientemente de la relación estequiométrica x .

Si se analizan muestras fabricadas en otros laboratorios se obtienen los mismos resultados, ver figura 1(b). En conclusión se puede afirmar que:

- 1°) En $Tm_{0.87}Se$ el ión Tulio se encuentra en el estado Tm^{3+} y a bajas temperaturas si hubiese efectos de campo cristalino éstos deberían ser muy pequeños y el estado fundamental de Tm^{3+} no es un singlete como predice C.E.F. (ver en el capítulo I la estructura iónica del Tm^{3+} con un campo cristalino) más aún Batlogg et al² H.B. Møller⁶ afirmaron (a partir de sus resultados

experimentales) que un singlete de estado fundamental no es el ingrediente esencial en el magnetismo de $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$. Por ejemplo la susceptibilidad magnética indica que el efecto del campo cristalino es nulo y cada ión Tulio contribuye con $P_{\text{eff}} = 7.3 \mu_B$ que es el que corresponde a Tm^{3+} atómico.

- 2°) El $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ presenta el máximo carácter divalente, aún hay que determinar si la mezcla de Tm^{2+} y Tm^{3+} es homogénea o inhomogénea.
- 3°) Los compuestos $\text{Tm}_{0.97}\text{Se}$ y TmSe presentan un comportamiento intermedio entre los mencionados en 1° y 2°.

En la referencia 2 se muestra una gran variedad de experimentos en los cuales las cuatro muestras se comportan muy diferentes de acuerdo al grado de carácter divalente, pero en esta sección sólo se muestran los resultados más ilustrativos. La compresibilidad da indicios si la mezcla de Tm^{2+} y Tm^{3+} es homogénea (valencia intermedia) o inhomogénea, pues en los compuestos de valencia intermedia presentan un "ablandamiento de la red" entre otras características. Para los compuestos Tm^{3+}Se y el hipotético semiconductor

Tm^{2+}Se debería tener la compresibilidad² $\sim 0.95 \times 10^{-6}/\text{bar}$ y $1.6 \times 10^{-6}/\text{bar}$ respectivamente. En la Tabla I se observan valores hasta cuatro veces mayor indicando efectos de valencia intermedia en las muestras con $x=0.97$, 1.0 y 1.05 ; para $x=0.87$ la compresibilidad es un poco mayor de la esperada debido a que si sólo hubiese una muy pequeña fracción de iones Tulio en estado de valencia intermedia estos producirían un agrandamiento en la compresibilidad.

En las conclusiones de la referencia 2. se afirma que "las muestras Tm_xSe con ($x=0.97$, 1.0 y 1.05) son de valencia intermedia (homogénea) y no excluyen la posibilidad de que un pequeño número de iones Tulio (del orden del uno por ciento) puedan ser divalentes o trivalentes". En lo que sigue se mostrarán dos evidencias de que el $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ es de valencia intermedia.

En la figura 2 se muestra el espectro de la dispersión de neutrones⁷ en TmSe estequiométrico, cuyo parámetro de red $a_0=5.711\text{\AA}$ y equivale a la muestra $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ de la referencia 2. El espectro consta de un pico elástico cuyo ancho crece linealmente con temperatura y un pico inelástico (con ancho de $\sim 50\text{K}$) centrado en 115K (10meV), el origen del pico inelástico no puede ser explicado con campo cristalino. En el capítulo IV se calcula como sería la sección eficaz de dispersión de neutrones para una sustancia de valencia in-

termedia cuyas dos configuraciones iónicas accesibles son magnéticas. Tomando dos parámetros convenientemente se puede ajustar la figura 2. El origen del pico elástico y pico ancho inelástico está explicado en la banda angosta cuando se discutió el espectro de fluctuaciones de spin. La figura 2 es la evidencia más importante de que $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ es un compuesto de valencia intermedia.

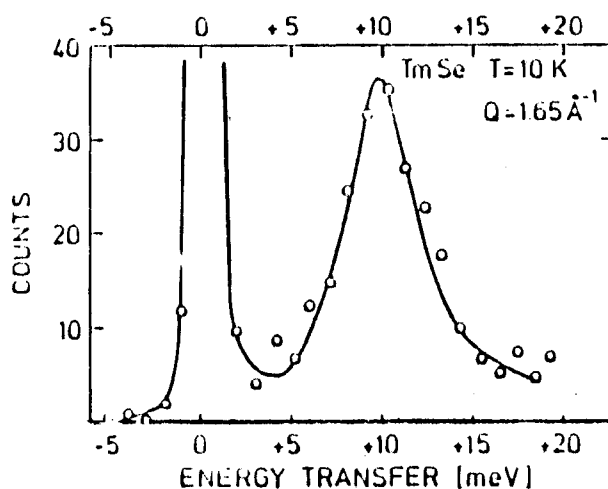


Fig. 2 Espectro de la dispersión inelástica de neutrones en TmSe .

Otra evidencia es el calor específico electrónico y la figura 3 muestra el calor específico experimental⁸ con

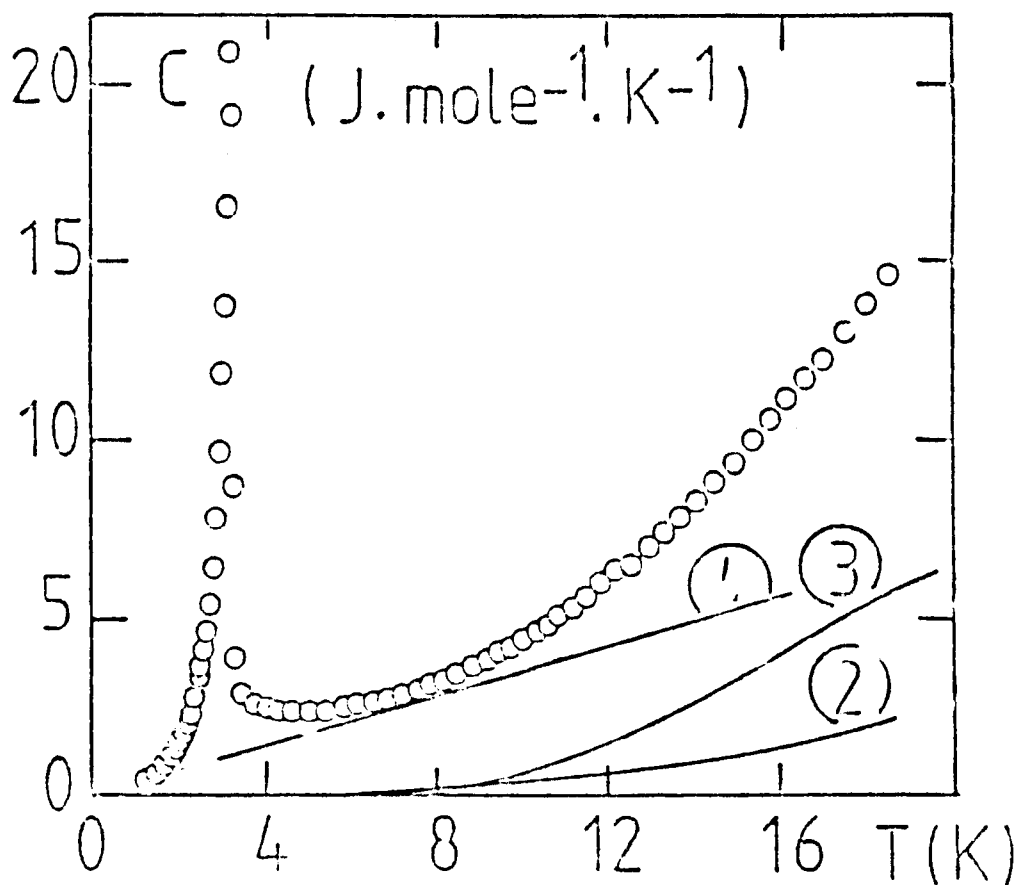


Fig. 3 Calor específico vs. temperatura del TmSe.

redondelas y se lo interpretó en la fase paramagnética ($T > 5K$) como suma de tres contribuciones, la primera de la red y las dos siguientes electrónicas:

- 1) Calor específico de la red, proporcional a T , indicado en la figura 3 por ②: $C_{\text{fonones}} = 0.31 \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^4} T^3$.
- 2) Un término lineal en T cuyo valor es $\gamma = 350 \text{ mJ/molK}$ y esto es un buen indicador de que el compuesto es de valencia

intermedia pues tiene γ anormalmente grande (para comparar con otro compuesto de tierra rara metálico $\gamma \sim 10$ mJ/molK). Este término está indicado en la figura 3 por (3).

- 3) Una anomalía de Schottky indicada en la figura 3 por (4).
 $C_{sch} = \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 e^{-\Delta/T}$. Este término muestra la existencia de estados localizados separados a una distancia $\Delta=80K$ y con cociente de degeneración de los estados localizados $g_1/g_0=3$.

El calor específico (en unidades de $R=1$) de una anomalía Schottky se escribe:

$$C_{sch} = \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{\Delta/T}}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\Delta/T} \right)^2} \quad (1)$$

y para $T \ll \Delta$ queda

$$C_{sch} = \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 e^{-\Delta/T} \quad (2)$$

El origen de este término se lo mostró en el Capítulo II (banda infinitamente angosta) y en las secciones subsiguientes se calculará el calor específico en la aproximación de perturbación termodinámica. Hay dos hechos que destacar de la anomalía de Schottky: primero es que una

energía de excitación a $\Delta=80\text{K}$ está en acuerdo con otros experimentos: la susceptibilidad magnética por debajo de 50K se aparta de la ley Curie-Weiss, el pico inelástico centrado en $\sim 115\text{K}$ en la dispersión de neutrones, la resistividad eléctrica sigue una ley $\text{Log } T$ entre 10 y 50K .

Segundo que el cociente de las degeneraciones g_1/g_0 es igual a tres. Tomando $J=6$ y $J=7/2$ correspondientes a Tm^{3+} y Tm^{2+} dado por las reglas de Hund el cociente g_1/g_0 sería $13/8$ ésto indicaría que algún efecto de campo cristalino tiene que estar presente a pesar de lo discutido en la susceptibilidad magnética.

En resumen para una muestra de selenuro de Tulio cuyo parámetro de red $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ que es equivalente al $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ de la referencia 2 tiene un calor específico electrónico:

$$C_e = \gamma T + \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 e^{-\Delta/T} \quad (3)$$

donde γ es anormalmente grande, características de los compuestos de valencia intermedia.

Hay otros experimentos que muestran que el selenuro de Tulio con $a_0=5.711 \text{ \AA}$ es de valencia intermedia, por ejemplo⁹ la técnica EXAFS.

III. Resultados experimentales con presión

Aplicando presión es posible repetir algunos de los resultados mostrados en la sección anterior, al variar la estequiometría del selenuro de Tulio, aunque la cantidad de datos disponibles con presión es menor. En esta sección se mostrarán los más significativos.

C. Vettier¹⁰ et al. midieron la difracción de neutrones en selenuro de Tulio con presión hasta 20Kbar analizando diferentes reflexiones hkl. Los resultados a 20kbar se pueden resumir en una constante de red 5.626 Å indicando que los Tulios son trivalentes pero las mediciones de la compresibilidad muestra que ésta disminuye (como es de esperar pues va desapareciendo el carácter de valencia intermedia) de $2.66 \cdot 10^{-6}$ /bar (a presión atmosférica) y $1.33 \cdot 10^{-6}$ /bar (a 20 kbar) indicando que no alcanza el valor teórico esperado de $0.95 \cdot 10^{-6}$ /bar para el hipotético Tm^{3+}Se , haciendo una extrapolación con la compresibilidad según C. Vettier se conseguirá el estado trivalente del Tulio a una presión superior a 30kbar, y mediciones de la resistividad eléctrica¹¹ parecen indicar que aparece una nueva fase en 30 kbar. No obstante el compuesto sometido a 20 kbar podría ser equivalente al $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$ debido a los valores de la constante de red y la compresibilidad.

La figura 4 muestra la disminución de la compresibilidad cuando se aplica presión a dos de las muestras de

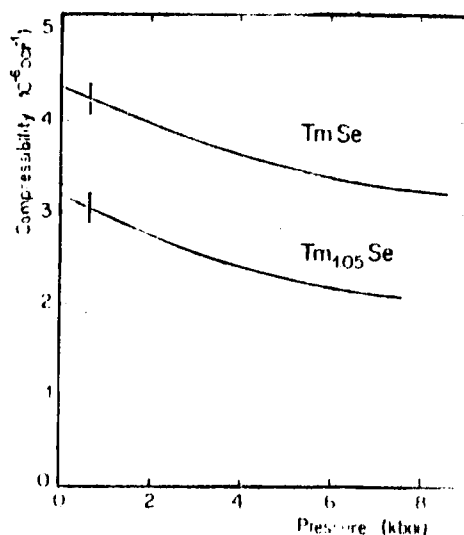


Fig. 4 Comprensibilidad vs. presión.

la referencia 2, dicha disminución indicaría la pérdida gradual del carácter de valencia intermedia. En cambio para Tm_{0.87}Se aplicando presión hasta 10kbar no cambia la compresibilidad. Sería importante completar todas estas mediciones hasta 35 kbar.

La figura 5 muestra la magnetización obtenida por G. Chouteau et al.¹², en la cual se muestra la transición metamagnética que se observa claramente en las muestras próximas a estequiometría ($a_0=5.709$ y 5.707 Å) y desaparece completamente para la muestra con muchas vacancias de tulio ($a_0=5.622$ Å). Esto indica que la transición metamagnética aparece cuando el carácter del Tm²⁺ es fuerte. Aplicando presión a la muestra más estequiométrica disminuye su carácter Tm²⁺.

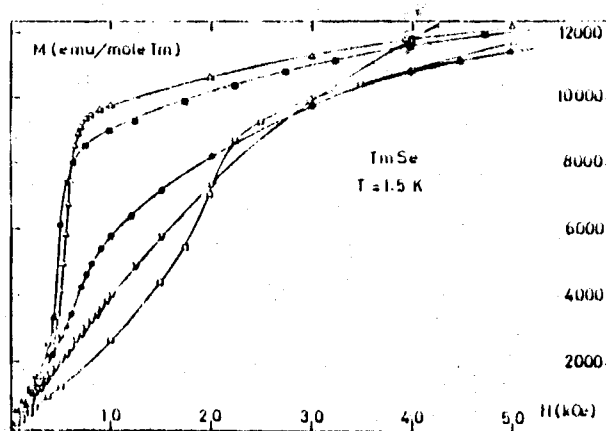


Fig. 5 Magnetización vs. campo magnético externo para distintas muestras cuyo parámetro de red es Δ : 5.707 Å; $\bullet$: 5.687 Å; ∇ : 5.622 Å y aplicando presión a una muestra cuyo parámetro de red es 5.709 Å: $\blacksquare$: $P=0$ y $\square$: $P=8.3$ kbar.

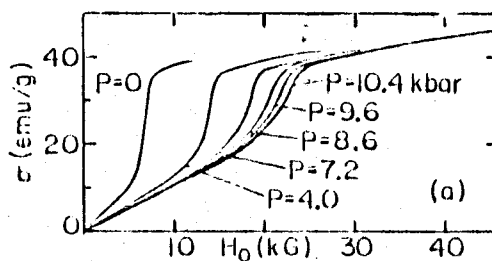


Fig. 6 Magnetización vs. campo magnético aplicado para diversas presiones cuando $T = 1.4$ K.

La figura 6 ratifica el efecto mencionado anteriormente para una muestra hecha por R.P. Guertin et al.¹³.

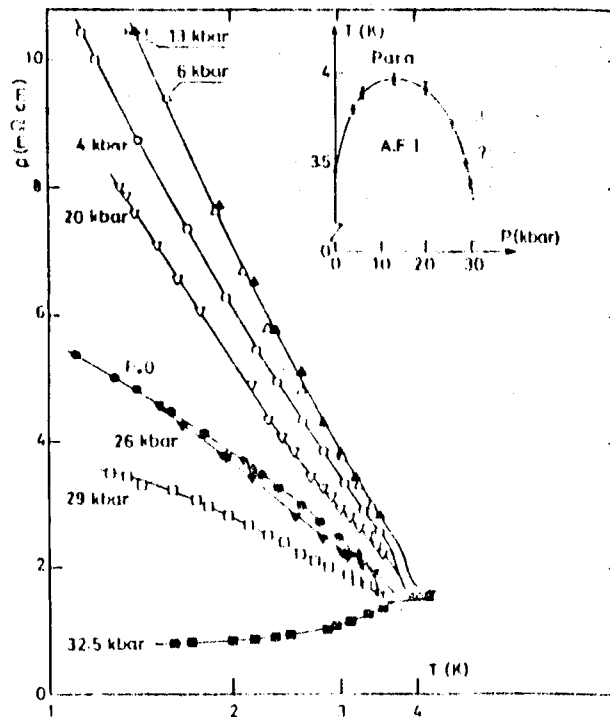


Fig. 7 Resistividad del TmSe con presión. El diagrama insertado es la temperatura de orden vs. presión.

La figura 7 muestra la resistividad vs. temperatura ¹¹ para distintas presiones en la fase antiferromagnética salvo para la presión 32.5 kbar. Una nueva fase aparece

a esta presión y desaparece la transición metal aislador que se presentaba a la temperatura de Neel (para el compuesto estequiométrico). La figura 7 muestra el parecido de TmSe (32 kbar) con $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$.

No hay información experimental clara sobre la estructura magnética y el estado de valencia a presión 32.5 kbar, pero no sería una sorpresa que los experimentos verificaran que ésa presión provoque que los Tulios divalentes pierdan un electrón de la capa 4f de modo que el compuesto final sería muy próximo a Tm^{3+}Se metálico y sin ninguna clase de vacancias de Tulio.

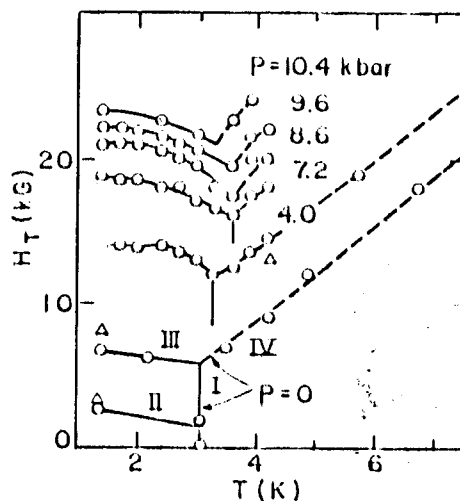


Fig. 8 Diagrama de fases (T,H) para distintas presiones¹³.

Más experimentos con presión son necesarios, en particular la susceptibilidad magnética estática y el espectro de energía perdida en la dispersión de neutrones ($T \sim 5K$) hasta presiones de 32.5 kbar al menos.

En resumen los resultados experimentales muestran que aplicar presión al $TmSe$ (estequiométrico) difiere cuantitativamente con los efectos de variar la estequiometría. Además es posible que el $Tm_{0.87}Se$ de la referencia 2 sea más parecido al $TmSe$ (estequiométrico) con 20 kbar que con 32.5 kbar en la nueva fase.

VI. El modelo

Se propone que el Tm_xSe es un compuesto mezcla de $Tm_{1.05}Se$ y $Tm_{0.865}Se$. El primero de ellos los experimentos indican que es un compuesto de valencia intermedia en cambio $Tm_{0.865}Se$ (este compuesto es hipotético) se supone que todos los Tulios son trivalentes, puesto que el exceso de aproximadamente 25% de selenio, ávido de electrones, hace que el ión Tulio sea Tm^{3+} . De esta forma Tm_xSe se comporta como un compuesto de valencia intermedia inhomogéneo, en donde el carácter homogéneo aumenta cuando $x \rightarrow 1.05$.

En ausencia de un procedimiento mejor, o evidencias contrarias, se interpola linealmente entre $Tm_{1.05}Se$ y $Tm_{0.865}Se$. En lo que sigue se discute los dos compuestos extremos.

IVa. $Tm_{1.05}Se$: el Hamiltoniano modelo

Las configuraciones magnéticas $4f^{13}$ y $4f^{12}$ del Tulio tienen degeneración del momento angular total de 8 y 13 respectivamente, considerar todas las mezclas posibles es un problema complicado y no necesariamente representa al selenuro de Tulio según se discutió en el calor específico, por lo tanto se propone la siguiente simplificación^{14,15}: se asigna un "spin 1/2" a la configuración $4f^{13}$ ($J=7/2$) en donde los estados localizados se definen $|↑>$, $|↓>$ y un "spin 1" para la configuración $4f^{12}$ ($J=6$) con los siguientes estados $|↑>$, $|0>$, $|↓>$. Esta simplificación como ya se discutió en el Capítulo II retiene el carácter esencial del selenuro de Tulio: el ión Tulio tiene dos configuraciones magnéticas accesibles hibridizadas. El Hamiltoniano (ver capítulo II, sección II) contiene los siguientes términos, si el campo magnético externo es nulo:

$$H_{\text{Banda}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} C_{\mathbf{k}\sigma} \quad (4)$$

$$H_{\text{LOC}} = \sum_i [E_1 (|i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| + |i, \downarrow\rangle\langle i, \downarrow|) + E_2 (|i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| + \\ + |i, 0\rangle\langle i, 0| + |i, -\rangle\langle i, -|)] \quad (5)$$

en donde el significado de los operadores y de los proyectores así como el rol de la energía Coulombiana fue comentado en el Capítulo II.

$$H_{\text{hib}} = \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \left\{ -C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} |i, 0\rangle\langle i, \uparrow| + C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} |i, 0\rangle\langle i, \downarrow| + \text{h.c.} \right\} + \\ + \frac{\sqrt{2}V}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \left\{ C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} |i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| - C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} |i, -\rangle\langle i, \uparrow| + \text{h.c.} \right\} \quad (6)$$

este es el Hamiltoniano de hibridización pero con una pequeña diferencia en relación al definido en el capítulo II, se asigna al estado con más (menos) electrones localizados el estado con menor (mayor) spin, esto hace que la hibridización se escriba un poco distinto aunque los resultados son equivalentes. De esta forma (6) tiene en cuenta un aspecto realista del selenuro de Tulio. Además se tomó el factor V

real y el $\sqrt{2}$ que aparece multiplicando es para que el Hamiltoniano sea invariante ante rotaciones (ver Apendice B).

$$H = H_{\text{Banda}} + H_{\text{LOC}} + H_{\text{hib}} \quad (7)$$

Finalmente (7) será el Hamiltoniano que resuelto en perturbaciones a segundo orden en el parámetro V describa las propiedades de valencia intermedia del $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$.

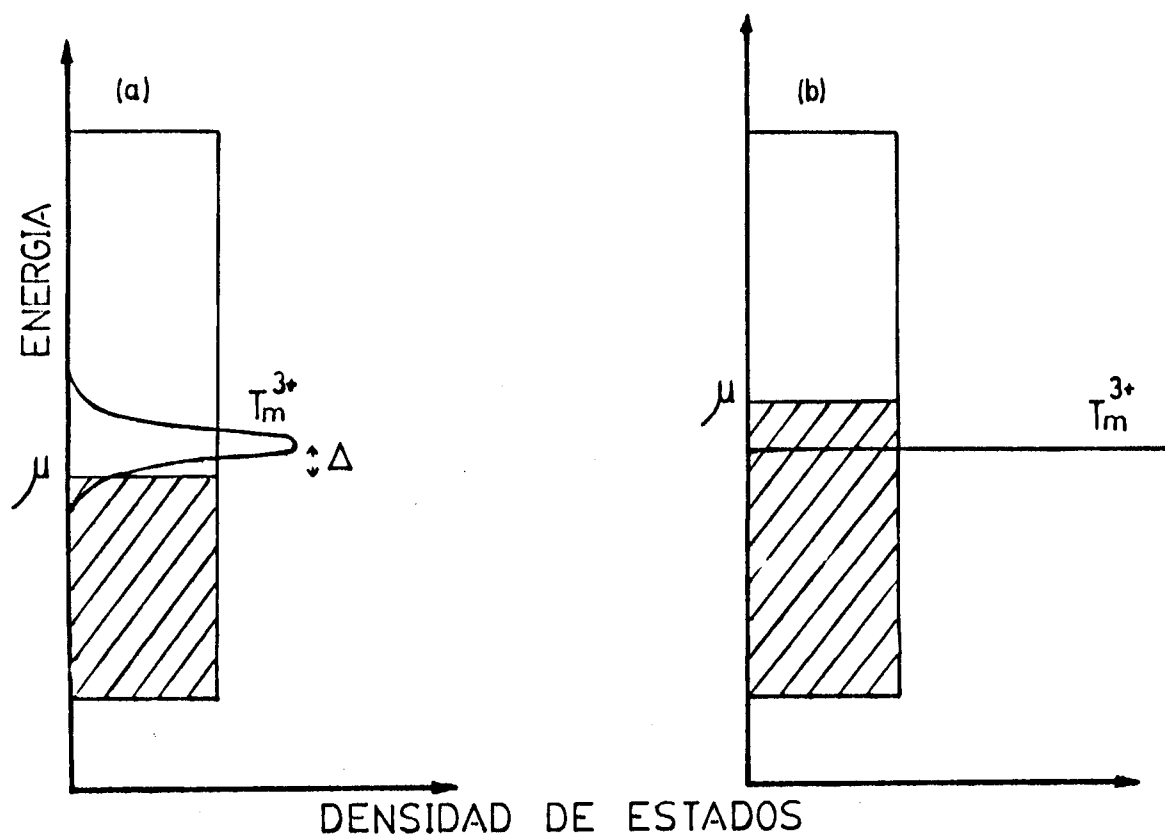


Fig. 9 Representación esquemática (en unidades arbitrarias) de la densidad de estados (a): $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$; (b): $\text{Tm}_{0.865}\text{Se}$

La figura (9a.) caracteriza esquemáticamente el modelo del $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$, en la cual se observa el nivel resonante del Tm^{3+} poblado en una fracción representada por la parte que cruza el nivel de Fermi hacia abajo.

IV.b $\text{Tm}_{0.865}\text{Se}$

Se caracteriza a este compuesto como $\text{Tm}^{3+}_{0.865}\text{Se}$ se considera un acoplamiento antiferromagnético entre los iones tulios tal que la temperatura de Curie-Weiss es de 19.5K; el calor específico es proporcional a T^3 que proviene de la red; tiene 12 electrones en la capa 4f en el rango de temperatura de interés (hasta 300K). La figura 9(b) representa esquemáticamente al $\text{Tm}_{0.865}\text{Se}$ en la cual el nivel del Tm^{3+} no es resonante y está por debajo del nivel de Fermi.

V. Cálculos y resultados teóricos para $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$

Se calcula la energía libre para el sitio i-simo haciendo un cálculo perturbativo hasta segundo orden el parámetro V (hibridización). Luego con la energía libre es posible calcular propiedades termodinámicas.

Va. Energía libre

La energía libre a orden cero en V por sitio es $F^{(0)} = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_B^{(0)} Z_{LOC}^{(0)})$ en donde $Z_B^{(0)}$ y $Z_{LOC}^{(0)}$ son las funciones de partición con $V = 0$ para la banda de conducción y el estado localizado. Se define el parámetro $\Delta = E_2 - E_1 + \mu$ (ver figura 9) entonces a menos de una constante

$$Z_{LOC}^{(0)} = 2 + 3 e^{-\beta \Delta} \quad (8)$$

y la corrección a la energía libre a segundo orden en V en el sitio i -simo es

$$F^{(2)} = -\frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \langle \tilde{W}(\lambda_1) \tilde{W}(\lambda_2) \rangle \quad (9)$$

donde

$$\tilde{W}(\lambda) = e^{\lambda H_0} H_{hib} e^{-\lambda H_0} \quad (10)$$

$$H_0 = H_{BANDA} + H_{LOC}(i) \quad (11)$$

Utilizando (10) se puede calcular $\langle \tilde{W}(\lambda_1) \tilde{W}(\lambda_2) \rangle$ y con ello la corrección de la energía libre en el sitio i -simo a segundo

orden y sin campo magnético externo. En el apéndice A se encuentra el cálculo detallado.

$$F^{(2)} = - \frac{V^2}{N} \sum_k \frac{1}{\Delta - \mu + \epsilon_k} [3 P_{1/2} (1 - n_k) - 2 P_1 n_k] \quad (12)$$

n_k es la función de Fermi; $P_{1/2}$ y P_1 son las probabilidades de que esté ocupado el estado de "spin 1/2" y "spin 1" respectivamente, calculado a orden cero en V . En adelante se supondrá una banda de conducción "cuadrada" para calcular las propiedades termodinámicas.

Aplicando un campo magnético externo la $F^{(2)}$ vale:

$$\begin{aligned} F^{(2)} = & \frac{V^2}{N} \sum_k \left\{ \frac{2}{E_{\uparrow} - E_{\uparrow} - \epsilon_{k\uparrow}} [P_{\uparrow} (1 - n_{k\uparrow}) - P_{\uparrow} n_{k\uparrow}] + \right. \\ & + \frac{2}{E_{\downarrow} - E_{\downarrow} - \epsilon_{k\downarrow}} [P_{\downarrow} (1 - n_{k\downarrow}) - P_{\downarrow} n_{k\downarrow}] + \\ & + \frac{1}{E_{\uparrow} - E_0 - \epsilon_{k\uparrow}} [P_{\uparrow} (1 - n_{k\uparrow}) - P_0 n_{k\uparrow}] + \\ & \left. + \frac{1}{E_{\downarrow} - E_0 - \epsilon_{k\downarrow}} [P_{\downarrow} (1 - n_{k\downarrow}) - P_0 n_{k\downarrow}] \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

las definiciones de $E_{\uparrow}$, $E_{\downarrow}$, E_{+} , E_0 , E_{-} (se introdujo un momento magnético μ_1 y μ_2 para el estado iónico de spin 1/2 y spin 1 respectivamente; y μ_0 para el momento magnético de un electrón en la banda) y las definiciones de $P_{\uparrow}$, $P_{\downarrow}$, P_{+} , P_0 y P_{-} se encuentran en el Apéndice A.

Vb. Susceptibilidad magnética estática

La susceptibilidad magnética se calcula a partir de la energía libre, en orden cero y segundo en la hibridización, siendo el campo magnético en la dirección z

$$\chi_{\text{ión}}^{(0)} = - \left. \frac{\partial^2 F^{(0)}}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \quad (14)$$

$$\chi_{\text{ión}}^{(2)} = - \left. \frac{\partial^2 F^{(2)}}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \quad (15)$$

A menos de una constante la función de partición es

$$Z_{\text{LOC}}^{(0)} = e^{\beta\mu_1\mathcal{H}} + e^{-\beta\mu_1\mathcal{H}} + e^{-\beta\Delta} (1 + e^{\beta\mu_2\mathcal{H}} + e^{-\beta\mu_2\mathcal{H}}) \quad (16)$$

entonces

$$\chi_{i\acute{o}n}^{(o)} = \frac{2}{T} \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2 e^{-\beta\Delta}}{(2+3e^{-\beta\Delta})} \quad (17)$$

en el límite $T \rightarrow 0$ la $\chi_{i\acute{o}n}^{(o)}$ tiende a la susceptibilidad de una de las dos configuraciones posibles:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta > 0 & \text{y } T \rightarrow 0 \\ \Delta < 0 & \text{y } T \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad \chi_{i\acute{o}n}^{(o)} \approx \frac{\mu_1^2}{T} \quad \text{y} \quad \chi_{i\acute{o}n}^{(o)} \approx \frac{2}{3} \frac{\mu_2^2}{T}$$

si luego se quiere comparar con el selenuro de Tulio se puede elegir μ_1 y μ_2 tal que los casos límite representen la susceptibilidad del Tm^{2+} y Tm^{3+} respectivamente, es decir si

se define la susceptibilidad como $\frac{\mu^2}{3T}$ entonces $\mu_1^2 = \frac{(4.5\mu_B)^2}{3}$ y $\frac{2}{3} \mu_2^2 = \frac{(7.3\mu_B)^2}{3}$.

En el Apéndice A se calculó $\chi_{i\acute{o}n}^{(2)}$ con la suposición de que $\mu_o = 0$ (entonces $n_{k\uparrow} = n_{k\downarrow} = n_k$), obteniendo

$$\chi_{i\acute{o}n}^{(2)} = P_{1/2} \left[3 \left(\left(\frac{\mu_1}{T} \right)^2 - \frac{\chi_{i\acute{o}n}^{(o)}}{T} \right) \sum_k \frac{v^2 (1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)} - \right]$$

$$\begin{aligned}
 & - 2 \frac{\mu_1}{T} (3\mu_1 - 2\mu_2) \sum_k \frac{V^2 (1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^2} + 2(3\mu_1^2 + 2\mu_2^2 - 4\mu_1 \mu_2) \sum_k \frac{V^2 (1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^3} \Bigg] - \\
 & - P_1 \left[2 \left(\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_2}{T} \right)^2 - \frac{\chi_{\text{ión}}^{(0)}}{T} \right) \sum_k \frac{V^2 n_k}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)} - \right. \\
 & - \frac{8}{3} \frac{(\mu_1 - \mu_2) \mu_2}{T} \sum_k \frac{V^2 n_k}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^2} + \\
 & \left. + (4\mu_1^2 + \frac{8}{3} \mu_2^2 - \frac{16}{3} \mu_1 \mu_2) \sum_k \frac{V^2 n_k}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^3} \right] \quad (18)
 \end{aligned}$$

La susceptibilidad (18) está compuesta de dos partes encerrada entre corchetes y están multiplicadas por $P_{1/2}$ y P_1 respectivamente. Estas partes se llamarán $\chi_{1/2}^{(2)}$ y $\chi_1^{(2)}$ respectivamente, entonces

$$\chi_{1/2} = \chi_{1/2}^{(0)} + \chi_{1/2}^{(2)} = \frac{\mu_1}{T} + \left[3 \left(\left(\frac{\mu_1}{T} \right)^2 - \frac{\chi_{\text{ión}}^{(0)}}{T} \right) \sum_k \frac{V^2 (1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)} - \right. \quad (19)$$

$$\left. - 2 \frac{\mu_1}{T} (3\mu_1 - 2\mu_2) \sum_k \frac{V^2 (1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^2} + 2(3\mu_1^2 + 2\mu_2^2 - 4\mu_1 \mu_2) \sum_k \frac{V^2 (1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^3} \right]$$

y otra formula equivalente se puede escribir para χ_1 . En (1^a) hay tres sumas que evaluar y más adelante se calcula-

rán; la primera de ellas está multiplicada por el factor $\left(\frac{\mu_1}{T}\right)^2 - \frac{\chi_{i\acute{o}n}^{(o)}}{T}$ y éste tiende a cero cuando $P_{1/2} \rightarrow 1$. La susceptibilidad puede expresarse en forma general y a segundo orden en V como

$$\chi_{i\acute{o}n} = P_{1/2} \chi_{1/2} + P_1 \chi_1 \quad (20)$$

En el Apéndice A se encuentran calculadas todas las sumas que aparecen en (18) entonces finalmente las susceptibilidades, $\chi_{1/2}$ y χ_1 quedan

$$\begin{aligned} \chi_{1/2} = & \frac{\mu_1^2}{T} - \frac{\mu_1}{T} 2(3\mu_1 - 2\mu_2) \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta}\right) + \frac{1}{\Delta} (3\mu_1^2 + 2\mu_2^2 - 4\mu_1\mu_2) \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta}\right) + \\ & + 3 \left(\left(\frac{\mu_1}{T}\right)^2 - \frac{\chi_{i\acute{o}n}^{(o)}}{T} \right) \frac{\Gamma}{\pi} \ln\left(\frac{W-\mu}{\Delta}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \chi_1 = & \frac{2}{3} \frac{\mu_2^2}{T} - \frac{8}{3} \frac{\mu_2}{T} (\mu_1 - \mu_2) \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta}\right) + \frac{1}{\Delta} (2\mu_1^2 + \frac{4}{3}\mu_2^2 - \frac{8}{3}\mu_1\mu_2) \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta}\right) + \\ & + 2 \left(\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_2}{T}\right)^2 - \frac{\chi_{i\acute{o}n}^{(o)}}{T} \right) \frac{\Gamma}{\pi} \ln\left(\frac{W-\mu}{\Delta}\right) \end{aligned} \quad (20)$$

Analizando (21) (se supone $P_{1/2} \approx 1$) se tiene: el primer término es la susceptibilidad de T^{-2} cuando no hay hibridización; el segundo término es una corrección al

momento μ_1 debido a la hibridización; el tercer término es una susceptibilidad de Van Vleck debido a que la hibridización mezcla el multiplete fundamental con estados excitados a una energía $\sim \Delta$; el cuarto término es no nulo para $T \sim \Delta$. Un análisis equivalente se puede hacer cuando $P_1 \approx 1$ para χ_1 .

Si se supone para el selenuro de Tulio que la configuración iónica fundamental es el Tm^{2+} y la excitada a través de una energía Δ es Tm^{3+} en acuerdo con los resultados experimentales de resistividad eléctrica y la susceptibilidad según se mostrará. A bajas temperaturas ($T \ll \Delta$) se tiene que $P_1 \approx 0$ y $P_{1/2} \approx 1$ entonces

$$\chi_{ión} \approx \chi_{1/2} \approx \frac{\mu_1^2}{T} - \frac{\mu_1}{T} 2(3\mu_1 - 2\mu_2) \left(\frac{\Gamma}{\pi \Delta} \right) \quad (23)$$

esta susceptibilidad se comporta como si se debiera a un ión cuyo momento efectivo es

$$\mu_{eff} = \sqrt{3} \mu_1 \left(1 + 2 \left(\frac{\Gamma}{\pi \Delta} \right) (2\mu_2 / \mu_1 - 3) \right)^{1/2} \quad (24)$$

Fiteando la susceptibilidad a bajas temperaturas de $Tm_{1.05}Se$ con (24) se deduce que el valor de $(\Gamma / \pi \Delta) = 0.03716$.

En resumen con las ecuaciones (20), (21) y (22) se puede calcular la susceptibilidad magnética del $Tm_{1.05}Se$

teniendo en cuenta que $\frac{\Gamma}{\pi\Delta} = 0.03716$, pero aún falta saber el valor de Δ que como se verá al analizar el calor específico en el rango de temperatura de 5-20K se tiene que⁸ $\Delta = 80K$. La recíproca de la susceptibilidad $\chi_{i\text{ón}}^{-1}$ dada por (20) a bajas temperaturas será intermedia entre la pendiente de $\chi_{Tm}^{-1}{}_{2+}$ y $\chi_{Tm}^{-1}{}_{3+}$ (pero próxima a $\chi_{Tm}^{-1}{}_{2+}$) y al aumentar la temperatura comienza a poblarse más el estado Tm^{3+} entonces $\chi_{i\text{ón}}^{-1}$ disminuirá su pendiente. La figura (10) muestra este comportamiento de $\chi_{i\text{ón}}^{-1}$ y además ajusta bien los datos experimentales del $Tm_{1.05}Se$.

V.c Calor específico electrónico

El calor específico electrónico puede ser calculado a partir de la energía libre con la siguiente fórmula ($k_B=1$, $\beta=1/T$).

$$C = - \beta^2 \left[2 \frac{\partial F}{\partial \beta} + \beta \frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} \right] \quad (25)$$

entonces si $F = F_{LOC}^{(o)} + F^{(2)}$ se tendrá el calor específico como $C_{LOC}^{(o)} + C^{(2)}$. La parte localizada $C_{LOC}^{(o)}$ se calcula utilizando

la función de partición a orden cero dada por la ec. (8) entonces después de un poco de álgebra se tiene

$$C_{LOC}^{(o)} = 6 \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Delta/T}}{(2+3e^{-\Delta/T})^2} \quad (26)$$

esta fórmula representa el calor específico producido por una estructura de niveles localizados separados en dos grupos a una energía Δ , es decir una anomalía Schottky y que para $T \ll \Delta$ se puede escribir

$$C_{LOC}^{(o)} \approx \frac{3}{2} \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 e^{\Delta/T} \quad (27)$$

en acuerdo con el resultado experimental mostrado en la sección anterior, e identificando el parámetro $\Delta=80K$ para $T \ll \Delta$. El factor $3/2$ es el cociente de las degeneraciones de los estados accesibles del ión, que según el Hamiltoniano propuesto son 2 y 3 pero como se discutió anteriormente el valor experimental g_1/g_0 es 3 indicando que las degeneraciones asumidas en el Hamiltoniano modelo no son realistas. Tampoco lo es si se toman las degeneraciones atómicas del Tm^{3+}/Tm^{2+} que darían $g_1/g_0 = 13/8$.

El calor específico producido por los electrones de la banda de conducción $C_{Banda}^{(o)} = \frac{1}{3} \pi^2 \rho T$ en donde el coeficiente γ_{Banda} (igual $\frac{1}{3} \pi^2 \rho$), si se supone una banda cuyo

ancho es de 5 eV, es de 0.5 mJ/mol K². Recordando que el valor experimental para temperaturas entre 5 y 20 K es $\gamma_{\text{exp}} = 350 \text{ mJ/mol K}$, o sea mayor en tres órdenes de magnitud! mayor que el esperado para un material que no es de valencia intermedia. A continuación se calculará $C^{(2)}$ para ver qué contribución tiene al término lineal. La energía libre (12) puede expresarse

$$F^{(2)} = \frac{V^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}}}{\Delta - \mu + \epsilon_{\mathbf{k}}} (2 + P_{1/2}) \quad (28)$$

$$= \frac{\Gamma}{\pi N} \int_{-W}^W d\epsilon \frac{n(\epsilon)}{\Delta - \mu + \epsilon} \times (2 + P_{1/2})$$

la función de Fermi es paroximada por

$$n(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon \leq \mu - T \\ -\frac{\epsilon - \mu}{2T} + \frac{1}{2} & \text{si } \mu - T < \epsilon < \mu + T \\ 0 & \text{si } \epsilon > \mu + T \end{cases} \quad (29)$$

y su derivada

$$\frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \epsilon} = \begin{cases} -\frac{1}{2T} & \text{si } \mu - T < \epsilon < \mu + T \\ 0 & \text{si no} \end{cases} \quad (30)$$

además se restringe el cálculo para $T \ll \Delta$, pues se comparará con los resultados experimentales que se midieron en el intervalo 5-20K.

$$\frac{\partial F^{(2)}}{\partial \beta} \approx (2+P_{1/2}) \frac{\Gamma}{\pi N} \int_{-W}^W \frac{d\epsilon}{\Delta - \mu + \epsilon} \frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \beta} \quad (31)$$

Se ha despreciado la contribución del término proporcional a $\frac{\partial P_{1/2}}{\partial \beta}$ pues va exponencialmente a cero cuando $T \ll \Delta$. Además $\frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \beta} = -\left(\frac{\epsilon - \mu}{\beta}\right) \frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \epsilon}$ entonces la integral queda

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_{\mu-T}^{\mu+T} d\epsilon \left(\frac{\epsilon - \mu}{\beta}\right) \frac{1}{\Delta - \mu + \epsilon} &= \int_{-T}^T d\epsilon \frac{\epsilon}{\Delta + \epsilon} \approx \int_{-T}^T d\epsilon \frac{\epsilon}{\Delta} \left(1 - \frac{\epsilon}{\Delta}\right) = \\ &= -\frac{2}{3} \frac{1}{\Delta^2} T^3 \end{aligned} \quad (32)$$

reemplazando

$$\frac{\partial F^{(2)}}{\partial \beta} = \frac{2}{3} \frac{(2+P_{1/2})}{\Delta} \left(\frac{\Gamma}{\pi \Delta}\right) \beta^{-3} \quad (33)$$

y

$$\frac{\partial^2 F^{(2)}}{\partial \beta^2} = -2 \frac{(2+P_{1/2})}{\Delta} \left(\frac{\Gamma}{\pi \Delta}\right) \beta^{-4} \quad (34)$$

Entonces $C^{(2)}$ por ión y para $T \ll \Delta$

$$C^{(2)} = \frac{2}{3} \frac{(2+P_{1/2})}{\Delta} \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta} \right) \cdot T \quad (35)$$

se obtuvo un calor específico lineal en T (pues $P_{1/2} \rightarrow 1$ para $T \ll \Delta$) donde $\gamma^{(2)} = \frac{2}{\Delta} \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta} \right)$ y se suma a la contribución de la banda de conducción quedando el término lineal proporcional a $\gamma_{\text{Ban}} + \gamma^{(2)}$. Suponiendo que $\Delta = 80\text{K}$ y $\frac{\Gamma}{\pi\Delta} = 0.037$ como ya se vió, el valor de $\gamma^{(2)}$ es aproximadamente quince veces mayor que la contribución de la banda de conducción indicando que al poner la hibridización (o sea la valencia intermedia) el término lineal del calor específico aumenta drásticamente. Es un resultado conocido¹⁷ que una teoría perturbativa es insuficiente para explicar un aumento en γ de tres órdenes de magnitud, para ello es posible hacer un tratamiento matemático con funciones de Green con desacople. Esta aproximación es adecuada cuando $\Gamma \sim \Delta$, mientras que las perturbaciones lo son cuando $\Gamma \ll \Delta$.

V-d. Ocupación de la capa 4f

El Tulio divalente tiene 13 electrones mientras el Tulio trivalente tiene 12 electrones en la capa 4f. La ocupación del nivel 4f calculada en perturbaciones a segundo orden en V es

$$n_{\text{ión}} = 13 n_{1/2} + 12 (1 - n_{1/2}) = 12 + n_{1/2} \quad (36)$$

donde

$$n_{1/2} = n_{1/2}^{(0)} + n_{1/2}^{(2)} = P_{1/2} + \frac{\partial F^{(2)}}{\partial E_{1/2}} \quad (37)$$

y

$$\frac{\partial F^{(2)}}{\partial E_{1/2}} = (2 + P_{1/2}) V^2 \sum_k \frac{n_k}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^2} + \frac{\partial P_{1/2}}{\partial E_{1/2}} V^2 \sum_k \frac{n_k}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)} \quad (38)$$

$$\frac{\partial P_{1/2}}{\partial E_{1/2}} = - \frac{P_{1/2} P_1}{T} \quad (39)$$

Las sumas que aparecen en (38) fueron calculadas en el Apéndice A, reemplazando se obtiene la ocupación $n_{\text{ión}}$.

$$n_{\text{ión}} = 12 + P_{1/2} - (2 + P_{1/2}) \left(\frac{\Gamma}{\pi \Delta} \right) + \frac{P_{1/2} P_1}{T} \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left(\frac{W - \mu}{\Delta} \right) \quad (40)$$

En la figura 11 en la curva superior la ocupación de la capa 4f en función de temperatura para el $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$. Puede observarse la muy suave dependencia con temperatura en acuerdo con los resultados experimentales.

VI. Comparación con los experimentos

Teniendo caracterizado al $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ y $\text{Tm}_{0.865}\text{Se}$ los resultados obtenidos son los siguientes:

Susceptibilidad magnética: se interpola linealmente (a falta de un procedimiento mejor y entre las susceptibilidades $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ y la de $\text{Tm}_{0.865}\text{Se}$. La figura 10 muestra un acuerdo satisfactorio entre el cálculo teórico y los datos experimentales a pesar de lo simplificado del modelo propuesto. Cuanto menor es x menor es la pendiente de χ^{-1} indicando que aumenta el carácter trivalente del Tulio, y cuanto más trivalente (es decir menor carácter de valencia intermedia) menor es el apartamiento de una ley tipo Curie-Weiss por debajo de 50K. O sea que la recíproca de la susceptibilidad del $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$ se desvía muy poco de la ley lineal indicando que hay pocos Tulios en valencia intermedia mientras que $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ el apartamiento es máximo. Los compuestos TmSe y $\text{Tm}_{0.97}\text{Se}$ tienen un apartamiento intermedio pero siempre la susceptibilidad se desvía de la ley Curie-Weiss por debajo de 50 K.

Ocupación de la capa 4f: La figura 11 muestra la ocupación iónica del Tulio vs. temperatura, en donde el $\text{Tm}_{0.87}\text{Se}$ el Tulio es siempre trivalente y no modifica su ocupación con temperatura, mientras que el $\text{Tm}_{1.05}\text{Se}$ presenta una muy suave dependencia con temperatura y las dos muestras restantes tienen un comportamiento intermedio, aumentando el

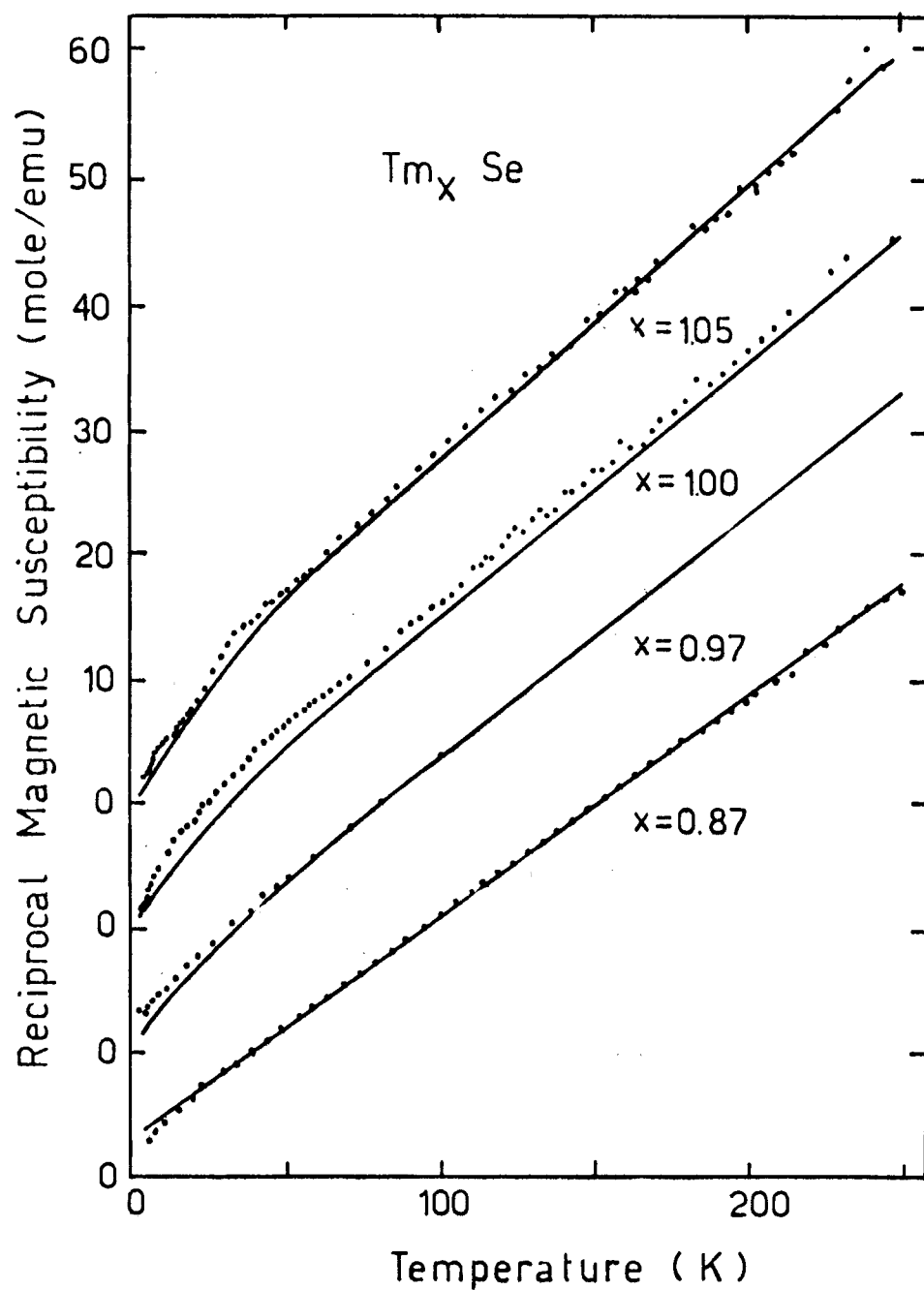


Fig. 10: Recíproca de la susceptibilidad magnética vs. temperatura. Los puntos son la medición experimental mientras que la línea es el cálculo teórico. Cada curva está separada de la siguiente en diez unidades.

carácter divalente a medida que $x \rightarrow 1.05$. Estos resultados son cualitativamente correctos y la Tabla II muestra la valencia para cada muestra de Tm_xSe obtenida a partir de la pendiente de recíproca de la susceptibilidad (experimental) y a partir del cálculo teórico de la ocupación de la capa 4f a 300K.

x	Valencia	
	(a)	(b)
1.05	2.47	2.36
1	2.61	2.53
0.97	2.74	2.63
0.87	3	2.98

(a) : valencia obtenida de los datos experimentales de la susceptibilidad magnética.

(b) : valencia obtenida del cálculo teórico a $T = 300K$.

Debido a que el modelo propuesto para describir los iones Tulio en el estado de valencia intermedia es en extremo simplificado aunque contiene los elementos fundamentales para describir algunas de las propiedades anómalas de los compuestos de Tulio, los parámetros con que se ajustaron los experimentos pueden no ser muy realistas: $T = 9.34K$ y $\Delta = 80K + 0.7T$.

Por último se puede predecir cómo será el calor específico electrónico y la dispersión inelástica de neutrones para las muestras con $x=1; 0.97$ y 0.87 que aún no

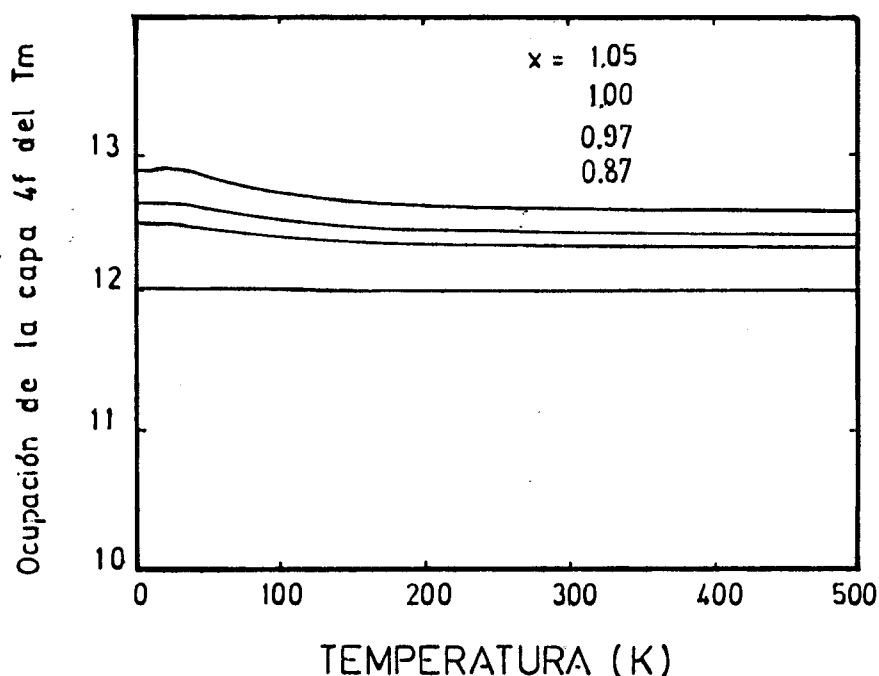


Fig. 11 Ocupación de la capa 4f del ión Tulio vs.temperatura para $Tm_{1.05}Se$, $TmSe$, $Tm_{0.97}Se$ y $Tm_{0.87}Se$ de arriba hacia abajo respectivamente.

se dispone de los resultados experimentales: El término lineal en temperatura y la intensidad de la anomalía Schottky del calor específico electrónico y la intensidad del pico inelástico en $\omega=10meV$ del espectro de dispersión de neutrones DISMINUIRA a medida que las muestras de Tm_xSe sean más deficientes en Tulio, o sea a medida que disminuye el número de iones de valencia intermedia, para desaparecer estos efectos en $Tm_{0.865}Se$. Resumiendo los resultados hallados: se encontró que fuera de estequiometría las propiedades termodinámicas pueden ajustarse si se supone que una fracción de los iones Tulio se encuentra en valencia intermedia mientras que el resto en el estado Tm^{3+} .

VII Transformación de Schrieffer-Wolff

El Hamiltoniano propuesto dado por $H_0 + H_{hib}$ en las ecuaciones (4) y (5) para H_0 y (6) para H_{hib} , el cual es proporcional al parámetro V . A través de una transformación canónica del tipo Schrieffer y Wolff es posible pasar al Hamiltoniano $\tilde{H} = H_0 + H^{(2)} + \dots$ tal que no contiene el término lineal en V . C. Proetto y A. López han calculado la transformada hasta segundo orden en V para el Hamiltoniano $H_0 + H_{hib}$, siendo este cálculo un caso particular del que estudió H. Lustfeld¹⁸. Entonces a segundo orden en la hibridización

$$\tilde{H} = H_0 + H^{(2)} \quad (41)$$

$$H^{(2)} = \sum_k \frac{1}{2} J_{kk} n_k^{\ell} + \sum_{k,q} J_{kq} \left[-\frac{1}{2} (\hat{S}_{1/2} + \hat{S}_1) \cdot \hat{S}_{qk} - \right. \\ \left. - \frac{3}{8} n_{1/2}^{\ell} (\psi_q^+ \psi_k) - \frac{1}{4} n_1^{\ell} (\psi_q^+ \psi_k) \right] \quad (42)$$

con

$$\psi_q = \begin{pmatrix} C_{q\uparrow} \\ C_{q\downarrow} \end{pmatrix} \text{ y } \psi_q^+ = \begin{pmatrix} C_{q\uparrow}^+ & C_{q\downarrow}^+ \end{pmatrix} \quad (43)$$

$$J_{kq}(\Delta) = -V_k V_q \left(\frac{1}{\epsilon_k - \Delta} + \frac{1}{\epsilon_q - \Delta} \right) \quad (44)$$

$$\vec{s}_{qk} = \psi_q^\dagger \vec{s} \psi_k \quad (45)$$

$n_{1/2}^l$ y n_1^l son los operadores del número de partículas localizadas en el estado de "spin 1/2" y "spin 1" del ión; $\vec{S}_{1/2}$ y $\vec{S}_1$ son los operadores de momento angular para los estados de "spin 1/2" y "spin 1"; y $\vec{s}$ es el spin de los electrones de conducción expresado en término de las matrices de Pauli. El significado de $H^{(2)}$ es el siguiente; el primer término de la derecha en (42) es una corrección a la energía del estado localizado, el segundo término es una interacción de intercambio entre la semisuma del spin localizado y el spin de los electrones itinerante, resultando un acoplamiento Kondo "spin 1 localizado" y "spin 1/2 de conducción" o "spin 1/2 localizado" y "spin 1 de conducción"; el tercero y cuarto término representa la dispersión de electrones de conducción del estado $|\vec{k}\rangle$ al $|\vec{q}\rangle$ y es proporcional al número de electrones localizado.

VIII Resumen

Usando teoría de perturbaciones se calculan las propiedades termodinámicas de un sistema de valencia intermedia que fluctúa entre dos configuraciones magnéticas. Esto permite ajustar las propiedades del TmSe estequiométrico (con parámetro de red 5.71Å) en la fase paramagnética: sus-

ceptibilidad magnética, calor específico, ocupación de la capa 4f del ión Tulio. Se encuentra que fuera de estequometría las propiedades termodinámicas pueden ajustarse si se supone que una fracción de los iones Tulio se encuentra en valencia intermedia mientras que el resto se encuentra en el estado Tm^{3+} . Asimismo se predice cómo serán el espectro de dispersión de neutrones y el calor específico electrónico para los compuestos no estequiométricos.

Referencias

1. E. Bucher, K.Andres, F.J.de Salvo, J.P.Maita, A.C.-Grossard, A.S. Cooper y G.W.Hull,Jr. Phys.Rev.B11, 500(1975).
2. B. Battlogg, H.R.Ott, E.Kaldis, W.Thöni y P.Wachter. Phys.Rev.B19, 247(1979).
3. F. Holtzberg, T.Penney y R.Turnier. Journal de Phys. Colloque.C5 Tome 40 C5-314(1979).
4. A. Iandelli. Rend.Accad.Sci.Fis.Mat.Napoli 37,160(1964).
5. W. Becknbaugh, J.Evers,G.Güntherodt, E.Kaldis y P.-Wachter, J.Phys.Chem.Solids,36, 239(1975).
6. H. Bjerrum Møller, S.M.Shapiro y R.J.Birgeneau. Phys. Rev.Lett.39,1021(1977).
7. M. Loewenhaupt y E.Holland-Moritz, J.Appl.Phys.50(11), 7456(1979).
8. Jean Peyrard, Tesis Doctoral, Université Scientifique et Médicale et L'Institut National Polytechnique de Grenoble.
9. H. Launois, M.Rawiso, E.Holland-Moritz, R.Pott y D.Wohlleben. Phys.Rev. Lett.44, 1271(1979).
10. C. Vettier, J.Flouquet, J.M.Mignot y F.Holtzberg. J.of Mag. and Mag.Mat. 15-18, 987(1980).
11. M. Ribault, J.Flouquet, P.Haen, F.Lapierre, J.M.Mignon y F.Holtzberg. Phys.Rev.Lett.45, 1295 (1980).
12. G.Chouteau, F.Holtzberg, O.Peña, T.Penney y R. Tournier. J.de Phys.Colloque C5 Tome 40, C5-501(1979).
13. R.P. Guertin, S.Foner y E.P. Missell. Phys.Rev.Lett. 37, 529(1976).
14. J. Mazzaferro, C.A.Balseiro y B.Alascio, Phys.Rev.Lett 47, 274 (1981).

15. P. Schlottmann y L.M. Falicov, a ser publicado en Phys. Rev. B.
16. L.M. Falicov y J.C.Kimball, Phys.Rev.Lett.22, 997(1969).
17. B. Alascio, A.López y C.Olmedo, Solid State Comm.12, 1239 (1973).
18. H.Lustfeld, Physica 100B, 191(1980).

CAPITULO IV

Dispersion de neutrones

I. Introducción

La dispersión de neutrones es uno de los experimentos más relevantes en el estudio de los materiales que presentan efectos de fluctuaciones de valencia. En particular interesa la absorción de energía en la dispersión magnética e incoherente de neutrones no polarizados pues muestra que la dinámica de spin localizado en una sustancia de V.I. es anómala. Los resultados experimentales de dispersión magnética de neutrones¹⁻², para los compuestos de Tierra Rara de V.I. en la cual una de las configuraciones accesibles del ión es no magnética y la otra magnética se pueden caracterizar por:

- 1) Carácter local
- 2) El espectro de absorción de energía se puede aproximar por una Lorentziana centrada en $\hbar\omega=0$, en el cual no se observan transiciones inelásticas bien definidas, es decir los efectos de campo cristalino no están presentes en el espectro o bien aparece alguna reminiscencia.
- 3) El ancho de la Lorentziana es anormalmente grande, alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que un compuesto equivalente de tierra-rara que no sea de V.I.

- 4) El ancho de la Lorentziana es casi independiente de temperatura.

En cambio el selenuro de Tulio estequiométrico (con parámetro de red $a_0 = 5,711 \text{ \AA}$) tiene un espectro de dispersión magnética de neutrones distinto, y en el curso de este capítulo se demostrará que la diferencia se debe a que el ión Tulio tiene dos configuraciones magnéticas accesibles. La figura 1 muestra el mencionado espectro en la fase paramagnética de una muestra policristalina de TmSe sin campo externo aplicado cuando la muestra es "bombardeada" con "neutrones fríos" (cuya energía es $\sim 40\text{K}$) y "neutrones térmicos" ($\sim 300\text{K}$) no polarizados. A fin de obtener la contribución magnética en la dispersión de neutrones, se resta el espectro del YSe que es no-magnética e isoestructural al TmSe, de tal forma que se identifica la dispersión elástica (reflexiones de Bragg), la dispersión incoherente nuclear y la de fonones de la dispersión magnética.

El espectro mencionado del selenuro de Tulio consiste de un pico elástico cuyo ancho decrece linealmente cuando la temperatura tiende a cero y un pico inelástico centrado en $\hbar\omega = 10\text{meV}$ cuyo ancho de 4meV no se modifica esencialmente con temperatura. Por encima de 100K ambos picos se fusionan y el espectro se parece al de una sustancia de V.I. con una configuración no-magnética y otra magnética accesible al ión de T.R. La figura 2 muestra el comportamiento de

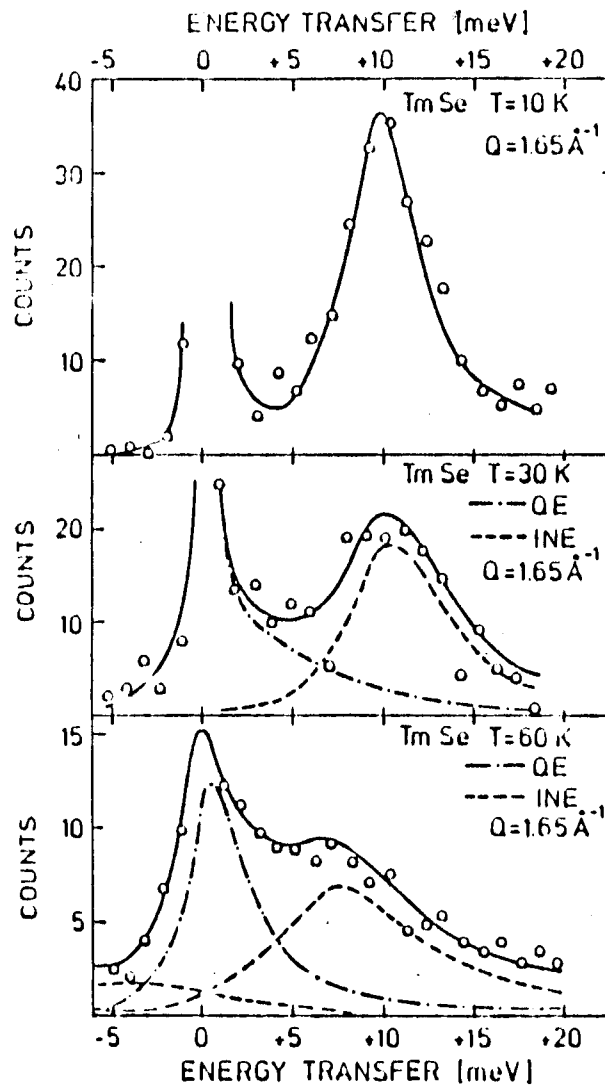


Fig. 1 Espectro de absorción de energía en la dispersión magnética de neutrones, a 10K, 30K y 60K. Ref. 2.

los anchos de línea con temperatura. Hay que destacar una característica: el origen del pico inelástico no puede ser explicado con campo cristalino² que separa los niveles de energía iónicos del Tm^{2+} y Tm^{3+} .

Otros trabajos experimentales coinciden con los resultados ya mostrados en TmSe estequiométrico. B.H. Grier y S.M. Shapiro³ midieron la dependencia $\bar{k}$ del pico inelástico, obteniendo siempre para $T < 30\text{K}$ un espectro que consiste

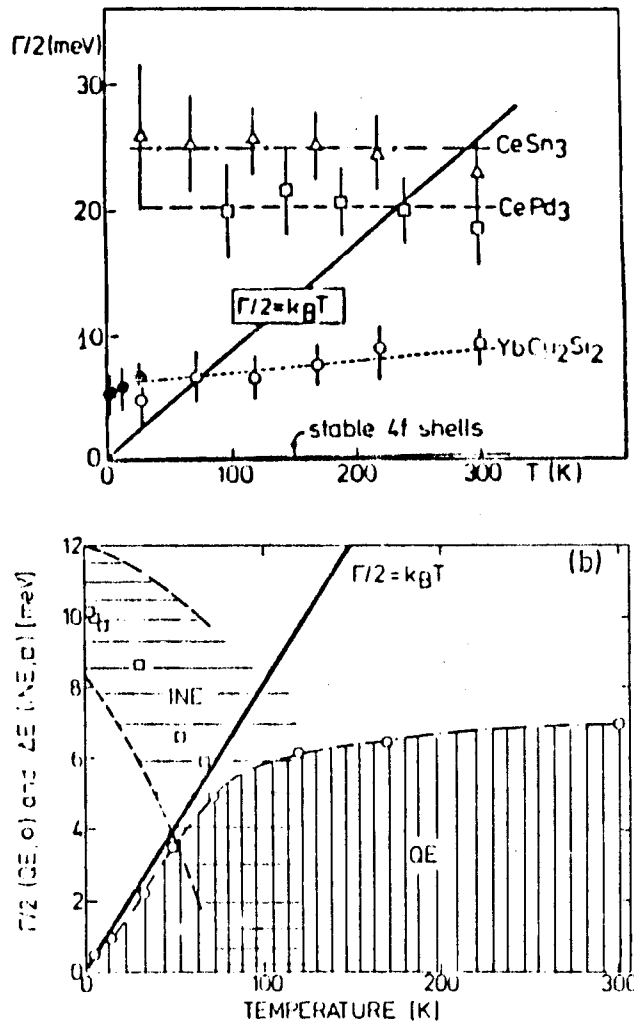


Fig. 2 (a) Dependencia con temperatura del semiancho de línea cuasielástico de algunos compuestos de valencia intermedia con una configuración no-magnética y otra magnética comparado con los valores típicos de una capa 4f estable.

(b) Dependencia con temperatura del semiancho de línea cuasielástica (redondelas y posición y ancho de línea inelástico (cuadrado) para TmSe . Ref. 2.

de un pico elástico y un pico ancho inelástico, la intensidad de este último es función de $\vec{k}$. D. Debray et al.⁴ midieron la dispersión magnética de neutrones en la fase ordenada del selenuro de Tulio con presión hidrostática.

En la aproximación de Born, la sección eficaz doble diferencial para neutrones que interactúan con una muestra a través de un potencial U está dado por (Ref. 5, pág.7)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 \sum_{\lambda, \delta} P_{\lambda} P_{\delta} \sum_{\lambda', \delta'} |\langle k'\delta' | U | k\delta \rangle|^2 \times$$

$$\times \delta(\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (1)$$

donde $k\delta$ ($k'\delta'$) son el vector de onda y el spin del neutrón incidente (dispersado); m es su masa; λ y λ' indican el estado de la muestra inicial y final con energía E_{λ} y $E_{\lambda'}$ y probabilidades de ocupación P_{λ} y $P_{\lambda'}$; P_{δ} indica la distribución de probabilidades del neutrón incidente.

En este caso U es la interacción magnética entre el neutrón y los electrones no apareados del cristal. El Hamiltoniano de un neutrón con momento magnético $\hat{\mu}$ moviéndose en un campo magnético $\vec{\mathcal{H}}$.

$$H_n = \frac{p^2}{2m} + \hat{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}} = \frac{p^2}{2m} - \gamma \mu_n \hat{\sigma} \cdot \vec{\mathcal{H}} \quad (2)$$

donde p es el operador impulso lineal del neutrón, $\hat{\sigma}$ las

matrices de Pauli y $\gamma = -1.91$. El campo magnético creado por un electrón moviéndose a una velocidad $\vec{v}_e$:

$$\vec{H} = \text{rot} \frac{\hat{\mu}_e \times \vec{R}}{R^3} + \left(\frac{-e}{c} \right) \frac{\vec{v}_e \times \vec{R}}{R^3} \quad (3)$$

con $\vec{R}$ la distancia del electrón al punto en el cual se mide el campo; el operador $\hat{\mu}_e = -2\mu_B \hat{S}$. Reemplazando (3) en (2), el primer término de (3) contribuye a la interacción dipolo-dipolo mientras que el segundo proviene del movimiento traslacional del electrón. Si se supone que la contribución más importante a la dispersión es la interacción dipolo-dipolo entre neutrón y electrón; y si además no se considera la interacción magneto-vibracional⁵ pues se está interesado en describir únicamente la dinámica de spin localizados, no se tendrá en cuenta la dispersión por fonones es decir se analizan aquellos procesos en que los neutrones interactúan con los "spines" del cristal sin intercambiar energía con las excitaciones de la red. La sección eficaz doble diferencial para un haz de neutrones incidente no polarizados resulta (ver Ref.5 pág.107).

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{K}_\alpha \tilde{K}_\beta) \sum_{\ell, \ell'} F_\ell^*(K) F_{\ell'}(K) \times$$

$$\times e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'})} \langle S_\ell^\alpha S_{\ell'}^\beta \rangle_\omega \quad (4)$$

donde m_e es la masa del electrón; $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$; $\tilde{K} = \vec{k}/K$; F_{ℓ} es la transformada de Fourier del factor de forma de una densidad de spines normalizada en el sitio; S_{ℓ}^{α} es la componente α del operador de spin asociado al sitio ℓ . La fórmula (4) indica que la sección eficaz es proporcional a la función de correlación $\langle S_{\ell}^{\alpha} S_{\ell'}^{\beta} \rangle$. Se puede separar en dos términos: primero se suma con $\ell = \ell'$ y segundo $\ell \neq \ell'$. El primer término da la correlación de la densidad de spines en el sitio, o sea la dinámica del spin localizado. El segundo término da la correlación entre diferentes sitios, en donde aparece una fuerte interferencia entre las ondas dispersadas en cada centro de la estructura magnética de la red.

Se calcula solamente el primero de estos términos, entonces:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{K}_{\alpha} \tilde{K}_{\beta}) |F(K)|^2 \langle S_{\alpha} S_{\beta} \rangle_{\omega} \quad (5)$$

donde N es el número de iones y S el operador de spin asociado a un ión. Si se elige un sistema de coordenadas tal que $\vec{k}$ sólo tenga componentes (y, z) como indica la figura 3, entonces la sección eficaz puede escribirse si además se definen los operadores $S^{\pm} = (S_x \pm i S_y)$ llamados de subida y bajada

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = N \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c} \right)^2 \frac{k'}{k} |F(K)|^2 |(1 - \cos^2 \theta) \langle S_z S_z \rangle_\omega +$$

$$+ \frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta) (\langle S^+ S^- \rangle_\omega + \langle S^- S^+ \rangle_\omega) | \quad (6)$$

Esta última fórmula separa la sección eficaz componentes longitudinal $\langle S_z S_z \rangle_\omega$ y transversal ($\langle S^+ S^- \rangle_\omega + \langle S^- S^+ \rangle_\omega$), que en ciertos casos en que hay simetría esférica (como se tendrá con las próximas secciones) estas dos funciones de correlación son proporcionales, entonces

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = N \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} |F(K)|^2 \langle S^+ S^- \rangle_\omega \quad (7)$$

Asimismo es útil contar con las relaciones que existen entre las susceptibilidades dinámicas y las funciones de correlación.

Las susceptibilidades dinámicas transversal y longitudinal son

$$\chi_T(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tanh\left(\frac{\beta\omega'}{2}\right) \frac{\text{Im} \langle\langle S^+, S^- \rangle\rangle_{\omega' + i0}}{\omega - \omega' + i0} =$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tanh\left(\frac{\beta\omega'}{2}\right) \frac{\text{Im} \langle\langle S^-, S^+ \rangle\rangle_{\omega' + i0}}{\omega + \omega' - i0} \quad (8)$$

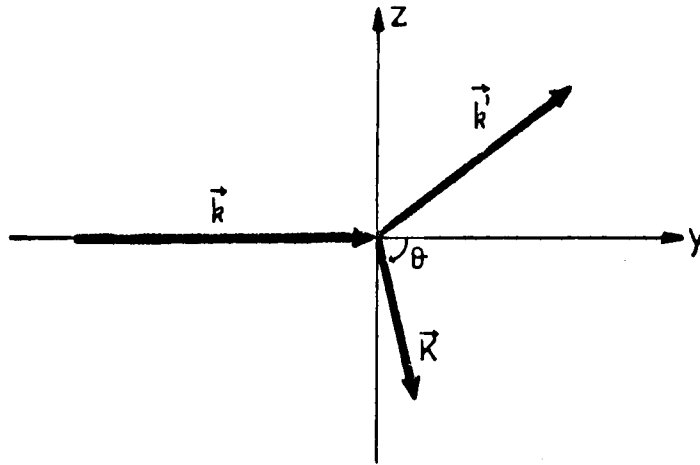


Fig. 3

$$\chi_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tanh \frac{\beta\omega'}{2} \frac{\text{Im} \langle\langle S_Z, S_Z \rangle\rangle_{\omega'+i0}}{\omega - \omega' + i0} \quad (9)$$

Donde $\text{Im} \langle\langle S^+, S^- \rangle\rangle_{\omega'+i0}$ representa la parte imaginaria de la transformada de Fourier de la función de Green retardada definida con anticonmutadores

$$\langle\langle S^+, S^- \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle\langle S^+(t), S^-(0) \rangle\rangle \quad (10)$$

$$\langle\langle S^+(t), S^-(0) \rangle\rangle = -i\theta(t) \langle S^+(t) S^-(0) + S^-(0) S^+(t) \rangle \quad (11)$$

$\chi_T(\omega)$ da la respuesta lineal de S^+S^- si se aplica un campo magnético externo rotante perpendicular al eje z ; $\chi_L(\omega)$ da la respuesta de S_Z si el campo es aplicado paralelo

al eje z . En general para un campo magnético $\vec{H} = (H_x, H_y, H_z) e^{i\omega t}$ la respuesta del spin está dada por una combinación lineal del χ_L y χ_T .

Se define χ_L'' y χ_T'' como la parte imaginaria de las respectivas susceptibilidades dinámicas y dan la absorción de energía del campo por el spin. Entonces las funciones de correlación que aparecen en (6) están relacionadas con la susceptibilidad dinámica.

$$\langle S_Z S_Z \rangle_{\omega} = \frac{2}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \chi_L''(\omega) \quad (12)$$

$$\langle S^+ S^- \rangle_{\omega} = \frac{2}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \chi_T''(\omega) \quad (13)$$

Los antecedentes en el cálculo teórico de la susceptibilidad dinámica en los compuestos de valencia intermedia son los siguientes: C.E.T. Goncalves da Silva⁶ hizo un análisis con reglas de suma y mostró que la dependencia en $\vec{k}$ en la susceptibilidad dinámica de una red de Anderson es muy suave, indicando que "la red puede ser considerada en primera aproximación como un conjunto de impurezas independientes", por otro lado no es correcto aplicar el cálculo de Goncalves da Silva al TmSe pues éste no puede ser descrito por un modelo de Anderson periódico, C. Falreiro y A. López⁷ hicieron el primer cálculo de la susceptibilidad dinámica para una impureza de Anderson aproximando la autoenergía de la función de Green a segundo orden en la hibridización; M.E.

Foglio⁸ hizo un cálculo parecido al de la referencia 7; Y. Kuramoto⁹ usando el formalismo de Mori¹⁰ calculó la relajación de spin (con la cual explica el ancho del pico cuasielástico en la dispersión de neutrones en compuestos como CePd_3 , YbCu_2Si_2 , etc.) para una impureza de Anderson y la aproximación consistió en retener los procesos a segundo orden en la hibridización (válido a temperaturas mayores que el ancho de la resonancia) siendo equivalente al cálculo de C. Balseiro y A. López; E. Müller-Hartmann generalizó¹¹ el trabajo de Kuramoto para incluir degeneración orbital, intercambio intraiónico e interacción spin-órbita, también válido para temperaturas mayores que el ancho de la resonancia. Al aplicar este cálculo al TmSe no es posible explicar la estructura de la dispersión de neutrones a bajas temperaturas, pero sí a altas temperaturas en la cual el espectro consiste en un sólo pico cuasielástico y cuyo ancho casi no se modifica con temperatura. Un trabajo interesante fue hecho por P. Schlottmann¹² en el cual calculó, para una impureza de Anderson, la susceptibilidad dinámica de spin y de carga para órdenes superiores al segundo en la hibridización, con lo cual se espera que esta aproximación tenga validez a temperaturas más bajas que el ancho de la resonancia.

Por último Fedro y Sinha (Valence Fluctuation in Solids, editado por Falicov-Hanke y Maple, North Holland, 1981) propusieron su cálculo de la susceptibilidad dinámica para explicar el espectro de dispersión de neutrones en TmSe .

Consideraron una red fcc de Anderson y calcularon las funciones de Green de una y dos partículas desacoplándolas a la modalidad Hubbard I, en consecuencia las críticas hechas anteriormente son válidas también para este cálculo. Solo hay que destacar que al considerar una red periódica de Anderson obtienen una dependencia (suave) Q del pico inelástico de la susceptibilidad dinámica.

No hay interpretación teórica en la literatura hasta el presente del peculiar espectro de dispersión de neutrones de selenuro de Tulio, en especial a bajas temperaturas. A tal efecto en este capítulo se estudia un modelo de valencia intermedia que tiene dos configuraciones magnéticas accesibles y se calcula el espectro de fluctuaciones de spin y carga:

- a) Usando funciones de onda variacionales, cálculo válido a $T = 0$.
- b) Desacoplando funciones de Green de forma tal que la autoenergía sea calculada a segundo orden en la hibridización, válido a "altas" temperaturas.

Los resultados que se obtienen explican el espectro anómalo de neutrones en TmSe y son coincidentes con los resultados que se obtuvieron en el "límite atómico" (Capítulo II), en donde se explicó cualitativamente el origen de los picos en el espectro de fluctuaciones spin y carga.

En la sección II de este capítulo se propone "el modelo", en III y IV se calcula la susceptibilidad dinámica con funciones de onda variacionales y con funciones de Green respectivamente.

II. El Modelo

Según el concepto de C.E.T.Goncalves da Silva⁶ de que si se quiere estudiar la susceptibilidad dinámica del spin localizado en primera aproximación la red puede ser considerada como un conjunto de impurezas independientes. A tal efecto el modelo consiste en estudiar una impureza que tiene dos estados accesibles magnéticos hibridizados con una banda de conducción. El Hamiltoniano propuesto

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + E_1 (|+\rangle\langle+| + |0\rangle\langle 0| + |-\rangle\langle-|) + \\ + E_{1/2} (|+\rangle\langle+| + |+\rangle\langle+|) \quad (14)$$

$$H_{hib} = \sqrt{2}V \sum_k (|+\rangle\langle+| C_{k\uparrow} - |+\rangle\langle-| C_{k\uparrow} + h.c.) + \\ + V \sum_k (-|+\rangle\langle 0| C_{k\uparrow} + |+\rangle\langle 0| C_{k\uparrow} + h.c.) \quad (15)$$

$$H = H_o + H_{hib} \quad (16)$$

el significado de los operadores y constantes fue presentado en el Capítulo II (El Modelo), en particular es de interés la discusión que allí se muestra sobre la repulsión Coulombiana y el uso del formalismo de los operadores de proyección para describir sistemas de estructura iónica compleja. En el Capítulo III se estudió la versión periódica del Hamiltoniano (10) el cual contiene las características más relevantes para describir a los compuestos de Tulio: los estados iónicos accesibles son magnéticos y no es esencial el detalle de la estructura iónica.

El Hamiltoniano (16) tiene simetría de rotación según se demuestra en el Apéndice B, entonces si se calcula la función de correlación $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ la sección eficaz doble diferencial para la dispersión magnética de neutrones está dada por (7) y es proporcional a $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$. En las secciones siguientes se estudian dos aproximaciones para calcular la función de correlación.

III. Funciones de onda variacionales: Dinámica de spin y carga a temperatura cero

Los cálculos de las propiedades termodinámicas de los compuestos de valencia intermedia usando teoría de per-

turbaciones no son una buena aproximación especialmente a bajas temperaturas. A tal efecto se propone calcular el espectro de dispersión magnética de neutrones utilizando las técnicas de funciones de onda variacionales. Otros cálculos con estas funciones los hicieron: K.Yosida¹³ estudió el acoplamiento Kondo y C.M.Varma y Y.Yafet¹⁴ estudiaron al Hamiltoniano de Anderson. En una forma similar a la usada por estos autores se estudiará la función de onda del estado fundamental y estados excitados para el Hamiltoniano dado por las fórmulas (14), (15) y (16). Las funciones de onda propuestas como autoestados aproximados del sistema son una combinación de estados localizados y ondas planas de tal forma que toman un máximo de ventaja con la energía de hibridización. Estas funciones se obtienen a través de un procedimiento variacional.

Para construir el estado fundamental, que como ya se vió en los capítulos anteriores es degenerado, el Hamiltoniano conserva el spin total así como la componente z y además hay que tener en cuenta que los estados localizados de "spin $1/2$ " se combinan con electrones de conducción de tal forma de tener un spin 1 total. Esto significa que el Hamiltoniano acopla el spin $1/2$ localizado FERROMAGNETICAMENTE con los electrones de conducción. En el caso que la configuración localizada energéticamente favorable sea "spin 1 " se acopla ANTIFERROMAGNETICAMENTE con los electrones de conducción. En el Capítulo III se mostró la transformada de

Schrieffer-Wolff a segundo orden en la hibridización, donde básicamente el Hamiltoniano transformado contiene la hibridización en un término de Kondo.

$$- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} J_{\mathbf{kq}} (\hat{\mathbf{S}}_{1/2} + \hat{\mathbf{S}}_1) \cdot \hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{qk}} \quad (17)$$

en el nivel de Fermi, $J_{\mathbf{k}_f, \mathbf{q}_f}^{\uparrow} = 2V^2/\Delta$, donde $\Delta = E_1 - E_{1/2}$, $(\hat{\mathbf{S}}_{1/2} + \hat{\mathbf{S}}_1)$ es el operador de spin localizado y $\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{kq}}$ el spin de la banda. Entonces si $\Delta > 0$ el efecto de la hibridización es un acople ferromagnético y $\Delta < 0$ es antiferromagnético. Las mismas razones llevan, en el caso del Hamiltoniano de Anderson, a una conclusión completamente diferente: los electrones localizados se acoplan antiferromagnéticamente con los de conducción para formar un estado fundamental singlete¹⁴.

El estado fundamental del modelo propuesto es siempre doblemente degenerado ya sea para $\Delta > 0$ ó $\Delta < 0$. Por ejemplo cuando $E_1 < E_{1/2}$, el "spin 1" se acopla antiferromagnéticamente con un electrón de conducción quedando un doblete que se hibridiza con el doblete del estado $E_{1/2}$ de modo que la degeneración del estado fundamental es dos. Es un resultado conocido¹⁵ que las fluctuaciones de carga no remueven la degeneración del estado fundamental en compuestos cuyas dos configuraciones accesibles del ión de Tierra-Rara son magnéticas.

Las funciones de onda propuestas para $\Delta > 0$ (también valen para $\Delta < 0$ en el régimen de V.I. intenso) son para el estado fundamental:

$$|\psi_{\uparrow}^0\rangle = a^0 |\emptyset, \uparrow\rangle + \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^0 \left(\sqrt{\frac{2}{3}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ |\emptyset, \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ |\emptyset, 0\rangle \right) \quad (18)$$

$$|\psi_{\downarrow}^0\rangle = a^0 |\emptyset, \downarrow\rangle - \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^0 \left(\sqrt{\frac{2}{3}} c_{\mathbf{k}\downarrow}^+ |\emptyset, \downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} c_{\mathbf{k}\downarrow}^+ |\emptyset, 0\rangle \right) \quad (19)$$

donde $|\emptyset, \uparrow\rangle$ simboliza el estado del mar de Fermi lleno y la impureza en el estado $|\uparrow\rangle$, una notación equivalente es usada para el "spin 1".

Los coeficientes a^0 y $a_{\mathbf{k}}^0$ se obtienen con el siguiente método variacional

$$H |\psi_{\uparrow}^0\rangle = E_0 |\psi_{\uparrow}^0\rangle \quad (20)$$

reemplazando (18) en (20) e igualando término a término se obtienen los coeficientes a^0 y $a_{\mathbf{k}}^0$:

$$E_0 a^0 = \sqrt{3} V \sum_{\mathbf{k} > k_f} a_{\mathbf{k}}^0 \quad (21)$$

$$E_0 a_{\mathbf{k}}^0 = (\Delta + \epsilon_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}}^0 + \sqrt{3} V a_{\mathbf{k}}^0 \quad (22)$$

donde se supuso que: $\sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} |\emptyset\rangle = -W/2$ para una banda de

conducción semillena cuya densidad de estados es constante entre $-W$ y W . Además por simplicidad se eligió $E_{1/2}=W/2$. Entonces sustituyendo (22) en (20) se despeja E_0 .

$$E_0 = 3 V^2 \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} \frac{1}{E_0 - \Delta - \epsilon_k} \quad (23)$$

que para una banda de conducción cuadrada ($\rho=1/W$)

$$E_0 = \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{-E_0 + \Delta}{-E_0 + \Delta + W} \right| \quad (24)$$

donde $\Gamma=\pi\rho V^2$ se asocia al ancho del nivel localizado. La relación entre a^0 y a_k^0 es

$$a_k^0 = \frac{\sqrt{3} V}{E_0 - \Delta - \epsilon_k} a^0 \quad (25)$$

De la condición de normalización de la función de onda $|\psi_{\uparrow}^0\rangle$

es necesario que

$$|a^0|^2 + \sum_k |a_k^0|^2 = 1 \quad (26)$$

entonces reemplazando (25) en (26)

$$|a^0|^2 = \frac{1}{1 + \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} \frac{3V^2}{(E_0 - \Delta - \epsilon_k)^2}} \quad (27)$$

que para la banda de conducción propuesta

$$\sum_{\substack{k \\ k > k_f}} \frac{3 V^2}{(E_0 - \Delta - \epsilon_k)^2} = \frac{3\Gamma}{\pi} \int_0^W \frac{d\epsilon}{(\epsilon + \Delta - E_0)^2} \quad (28)$$

entonces

$$|a^0|^2 = \left[1 + \frac{3\Gamma}{\pi} \left(\frac{1}{\Delta - E_0} - \frac{1}{\Delta - E_0 + W} \right) \right]^{-1} \quad (29)$$

se tienen calculados los coeficientes $|a^0|^2$ y $|a_k^0|^2$ usando (25).

De todas la funciones de onda que se pueden construir promoviendo un electrón o un agujero las definidas en (18) y (19) son las de menos energía, es decir el estado fundamental. Se podría haber propuesto una función de onda equivalente a (18) y (19) pero que incluya otros términos para considerar estados de electrón-agujero, según demostró K. Yosida¹³ esta inclusión modifica por igual toda la estructura de niveles de modo que no afecta al cálculo de las propiedades dinámicas. Un procedimiento equivalente fue usado para el Hamiltoniano de Anderson por Varma y Yafet¹⁴ para analizar la susceptibilidad magnética estática a bajas temperaturas.

Como la intención es calcular el espectro de fluctuación de spin ($T=0$) es decir la función de correlación $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ (esta es la transformada de Fourier de $\langle S^+(t) S^-(0) \rangle$)

donde el operador $S^+ = S_{1/2}^+ + S_I^+ = |+\rangle\langle +| + \sqrt{2}(|+\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle -|)$. Entonces a temperatura cero ya se demostró en el Apendice III que

$$\begin{aligned} \langle S^+ S^- \rangle_\omega &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} |\langle \Psi_\sigma^0 | S^- | \Psi_{\sigma'}^0 \rangle|^2 \delta(\omega) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu, \sigma} |\langle \mu | S^- | \Psi_\sigma^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0) \end{aligned} \quad (30)$$

El primer término de (30) contribuye al pico elástico del espectro mientras que el segundo término es la contribución inelástica. $|\mu\rangle$ es un estado excitado con energía E_μ y el problema ahora es saber cuáles estados excitados intervienen y cómo aproximarlos.

Calculando $S^- | \Psi_\sigma^0 \rangle$ se puede saber que los estados excitados que intervienen contienen los siguientes estados: $c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, 0\rangle$; $c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, -\rangle$ y $c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, -\rangle$.

$$S_{1/2}^- | \Psi_\uparrow^0 \rangle = a^0 |\emptyset, \uparrow\rangle \quad (31)$$

$$S_{1/2}^- | \Psi_\downarrow^0 \rangle = 0 \quad (32)$$

$$S_I^- | \Psi_\uparrow^0 \rangle = \sqrt{2} \sum_k a_k^0 \left(\sqrt{\frac{2}{3}} c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, 0\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, -\rangle \right) \quad (33)$$

$$S_1^- |\Psi_{\downarrow}^0\rangle = \sqrt{2} \sum_k a_k^0 \frac{1}{\sqrt{3}} c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, -\rangle \quad (34)$$

entonces los estados excitados serán (35) y (36). En el Apéndice C está el cálculo detallado de los coeficientes¹⁶

a^μ , a_k^μ , b_k^μ y $b_{kk'}^\mu$, y energías E_μ y E_k^μ .

$$|\Psi_{\downarrow}^\mu\rangle = a^\mu |\emptyset, +\rangle - \sum_k a_k^\mu \left(\sqrt{\frac{2}{3}} c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, -\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, 0\rangle \right) \quad (35)$$

$$|\Psi_k^\mu\rangle = b_k^\mu c_{k\uparrow}^+ |\emptyset, -\rangle + \sum_{k'} b_{kk'}^\mu c_{k'\uparrow}^+ c_{k\downarrow}^+ |\emptyset, +\rangle \quad (36)$$

E_μ es la energía del estado $|\Psi_{\downarrow}^\mu\rangle$ (y también $|\Psi_{\uparrow}^\mu\rangle$) y en el Apéndice C se muestra que (con $\mu \neq 0$) E_μ es siempre mayor que la energía del estado fundamental E_0 y toma valores desde $E_\mu = \Delta$ hasta $\Delta + W$. Por otro lado E_k^μ es la energía del estado $|\Psi_k^\mu\rangle$ y en el Apéndice C está el cálculo en el que hay un estado de menor energía denominado $|\Psi_k^0\rangle$ con energía E_k^0 y luego otros estados con energías $E_k^\mu > E_k^0$ que van desde $E_k^\mu = \epsilon_k$ hasta $\epsilon_k + W$. También en el Apéndice C se muestra que los coeficientes de la función de onda a^μ ó b_k^μ cumplen con una cierta regla de suma.

(31) y (33) contribuyen al pico elástico de la función de correlación $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ a través del elemento de matriz $\langle \Psi_{\downarrow}^0 | S^- | \Psi_{\uparrow}^0 \rangle$; y al pico inelástico con $\langle \Psi_{\downarrow}^\mu | S^- | \Psi_{\uparrow}^0 \rangle$. En cambio (34) solo contribuye al pico inelástico con el elemen

to de matriz $\langle \Psi_k^\mu | S_l^- | \Psi_\downarrow^0 \rangle$. En ambos casos el pico inelástico tiene una energía $\omega = E_\mu - E_0$ y $\omega = E_k^\mu - E_0$ respectivamente.

Por simplicidad del cálculo de la función de correlación $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ puede descomponerse en cuatro términos:

$$\langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_\omega + \langle S_{1/2}^+ S_1^- \rangle_\omega + \langle S_1^+ S_{1/2}^- \rangle_\omega + \langle S_1^+ S_1^- \rangle_\omega \quad (37)$$

Comenzado con $\langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_\omega$ y teniendo en cuenta que $S_{1/2}^- | \Psi_\uparrow^0 \rangle = a^0 | \emptyset, + \rangle$ y que $S_{1/2}^- | \Psi_\downarrow^0 \rangle = 0$.

$$\begin{aligned} \langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_\omega &= \frac{1}{2} | \langle \Psi_\downarrow^0 | S_{1/2}^- | \Psi_\uparrow^0 \rangle |^2 \delta(\omega) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 0} | \langle \Psi_\downarrow^\mu | S_{1/2}^- | \Psi_\uparrow^0 \rangle |^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0) = \\ &= \frac{1}{2} |a^0|^4 \delta(\omega) + \frac{1}{2} |a^0|^2 \sum_{\mu \neq 0} |a^\mu|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0) \end{aligned} \quad (38)$$

donde $|a^\mu|^2$ está evaluado en el Apéndice C y la suma que aparece en (38) se puede calcular suponiendo una banda de conducción "cuadrada"

$$\sum_{\mu \neq 0} |a^\mu|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0) =$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\pi} \int_{\Delta}^{\Delta+W} dE_{\mu} \frac{3\Gamma}{\left[E_{\mu} + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\Delta+W-E_{\mu}}{\Delta-E_{\mu}} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \delta(\omega - E_{\mu} + E_0) = \\
 & = \frac{1}{\pi} \frac{3\Gamma}{\left[\omega + E_0 + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \Delta - W}{\omega + E_0 - \Delta} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \theta(\omega - \Delta + E_0) \theta(-\omega + \Delta - E_0 + W) \quad (39)
 \end{aligned}$$

las funciones θ que aparecen en esta última expresión son funciones escalón tales que son nulas si su argumento es negativo o cero; y vale uno si su argumento es positivo. Reemplazando en (38) queda

$$\begin{aligned}
 \langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_{\omega} &= \frac{1}{2} |a^0|^4 \delta(\omega) + \\
 &+ \frac{1}{2\pi} |a^0|^2 \frac{3\Gamma}{\left[\omega + E_0 + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \Delta - W}{\omega + E_0 - \Delta} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \theta(\omega - \Delta + E_0) \theta(-\omega + \Delta - E_0 + W)
 \end{aligned} \quad (40)$$

donde $|a^0|^2$ vale (ver Apéndice C)

$$|a^0|^2 = \left[1 + \frac{3\Gamma}{\pi} \left(\frac{1}{\Delta - E_0} - \frac{1}{\Delta - E_0 + W} \right) \right]^{-1} \quad (41)$$

La figura (4) muestra $\langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_{\omega}$ que consiste en un pico elástico de intensidad $|a^0|^4/2$ y una curva que nace en $\omega = \Delta - E_0$ y termina en $\Delta - E_0 + W$. La existencia de un

"gap" entre cero y $\Delta - E_0$ es una consecuencia de la aproximación hecha en las funciones de onda variacionales. En el Apéndice C se muestra que la energía mínima de separación entre $|\psi_{\uparrow}^0\rangle$ y $|\psi_{\uparrow}^H\rangle$ es $\Delta - E_0$, y se lo interpretó como un "gap" renormalizado debido a la hibridización: $\Delta_{\text{renor}} = \Delta - E_0$.

Tal que cuando $V \rightarrow 0$ entonces $E_0 \rightarrow 0$ y $\Delta_{\text{renor}} \rightarrow \Delta$. En la literatura se encuentran dos trabajos en los cuales al introducir la hibridización, renormalizan el valor de Δ , ver referencias (12) y (17), interpretando al valor renormalizado con el que se obtiene de los experimentos.

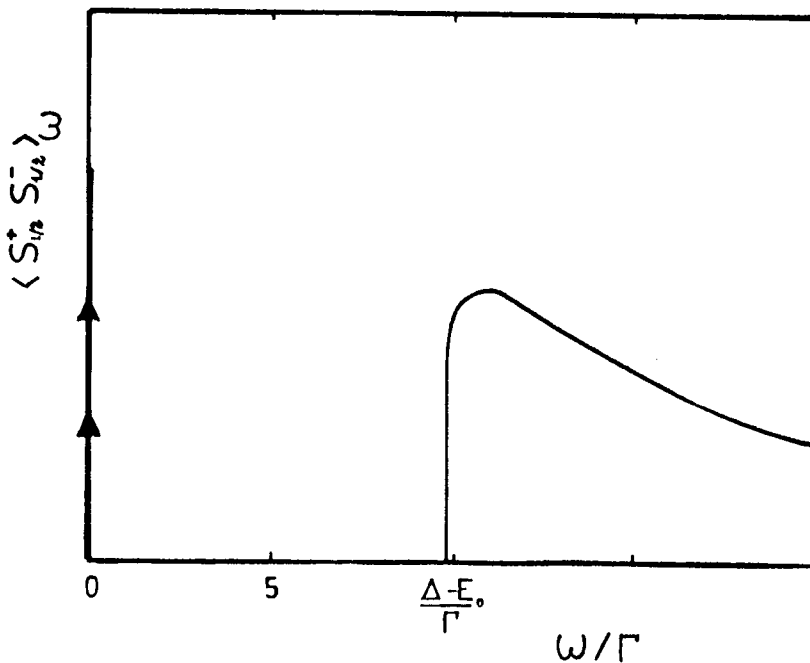


Fig. 4 $\langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_{\omega}$ para $\Delta/\Gamma=6$. En $\omega=0$ muestra un pico elástico cuya intensidad relativa es 91.1%. El eje de las ordenadas tiene escala arbitraria.

El máximo de la curva de la figura 4, se alcanza en $\omega \sim \Delta_{\text{renor}} + \Gamma$, es decir cuando el denominador de (40) es un mínimo. Otra cuestión de interés es que si se integra (40) (y usando $\sum_{\mu \neq 0} |a^\mu|^2 = 1 - |a^0|^2$; ver Apéndice C) se obtiene $|a^0|^2/2$. Entonces la dispersión de neutrones debido al "spin 1/2" es proporcional al carácter de "spin 1/2" del estado fundamental (18)-(19), es decir a $|a^0|^2$. El pico elástico contribuye con $|a^0|^4/2$ y la parte inelástica con $|a^0|^2(1 - |a^0|^2)/2$ de modo que se tiene una regla de suma.

Calculando $\langle S_{1 \ 1/2}^+ S_{\omega}^- \rangle$ y teniendo en cuenta (31)-(34)

$$\langle S_{1 \ 1/2}^+ S_{\omega}^- \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \langle \Psi_{\uparrow}^0 | S_{1 \ 1/2}^+ | \Psi_{\downarrow}^{\mu} \rangle \langle \Psi_{\downarrow}^{\mu} | S_{1 \ 1/2}^- | \Psi_{\uparrow}^0 \rangle \delta(\omega - E_{\mu} + E_0) \quad (42)$$

donde

$$\langle \Psi_{\downarrow}^{\mu} | S_{1 \ 1/2}^- | \Psi_{\uparrow}^0 \rangle = a^{\mu} a^0 \quad (43)$$

$$\langle \Psi_{\uparrow}^0 | S_{1 \ 1/2}^+ | \Psi_{\downarrow}^{\mu} \rangle = \frac{4}{3} \sum_{\mathbf{k} > \mathbf{k}_f} a_{\mathbf{k}}^0 a_{\mathbf{k}}^{\mu *} \quad (44)$$

y usando la propiedad de ortogonalidad entre $|\Psi_{\uparrow}^0\rangle$ y $|\Psi_{\downarrow}^{\mu}\rangle$, el elemento de matriz (44) es igual a $-\frac{4}{3} a^0 a^{\mu}$, cuando $\mu \neq 0$. En cambio cuando $\mu = 0$ el elemento de matriz (44) es igual $\frac{4}{3} \sum_{\mathbf{k}} |a_{\mathbf{k}}^0|^2 = \frac{4}{3} (1 - |a^0|^2)$. Reemplazando en (42) se tiene

$$\begin{aligned} \langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_{\omega} &= \frac{2}{3} |a^0|^2 (1 - |a^0|^2) \delta(\omega) - \\ &- \frac{2}{3} |a^0|^2 \sum_{\mu \neq 0} |a^{\mu}|^2 \delta(\omega - E_{\mu} + E_0) \end{aligned} \quad (45)$$

y utilizando el mismo procedimiento que en (39) finalmente se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_{\omega} &= \frac{2}{3} |a^0|^2 (1 - |a^0|^2) \delta(\omega) - \\ &- \frac{2}{3} \frac{|a^0|^2}{\pi} \frac{3\Gamma}{\left[\omega + E_0 + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \Delta - W}{\omega + E_0 - \Delta} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \theta(\omega - \Delta + E_0) \theta(-\omega + \Delta - E_0 + W) \end{aligned} \quad (46)$$

Esta contribución a la susceptibilidad dinámica de spin tiene un pico "deltiforme" en $\omega=0$ proporcional al producto del carácter de "spin 1/2" por el carácter de "spin 1" del estado fundamental (18)-(19), luego hay un "gap" hasta $\omega = \Delta - E_0$ (al igual que en $\langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_{\omega}$) y aquí nace una curva que es igual a la mostrada en la figura 4, pero con intensidad 4/3 superior y con signo contrario. El hecho que $\langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle$ se hace negativo, para $\omega \neq 0$, significa que este término resta intensidad del pico inelástico de $\langle S^+ S^- \rangle_{\omega}$ y la suma al pico elástico. A un resultado análogo se llegó cuando se calculó la susceptibilidad dinámica de spin en el límite de Banda Infinitamente angosta (ver Capítulo II).

Sin embargo la susceptibilidad total $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ es siempre positiva o nula debido a que el modelo no contiene fuentes o sumideros de neutrones.

El cálculo del término $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ no es necesario hacerlo pues es sencillo demostrar que $\langle S^+ S^- \rangle_\omega = \langle S^+ S^- \rangle_\omega$.

Teniendo en cuenta las fórmulas (33)-(36) se puede calcular $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$:

$$\begin{aligned} \langle S^+ S^- \rangle_\omega &= \frac{1}{2} |\langle \psi_\uparrow^0 | S^- | \psi_\uparrow^0 \rangle|^2 \delta(\omega) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 0} |\langle \psi_\uparrow^\mu | S^- | \psi_\uparrow^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k |\langle \psi_k^0 | S^- | \psi_\uparrow^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_k^0 + E_0) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 0} \sum_k |\langle \psi_k^\mu | S^- | \psi_\uparrow^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_k^\mu + E_0) + \end{aligned} \quad (47)$$

recordando que en el Apéndice C está el cálculo detallado de los estados excitados $|\psi_\uparrow^\mu\rangle$ y $|\psi_k^\mu\rangle$ con sus correspondientes energías E_μ y E_k^μ , y coeficientes a^μ , a_k^μ , b_k^μ y b_{kk}^μ .

Calculando los elementos de matriz de (47) queda

$$\begin{aligned} \langle S^+ S^- \rangle_\omega &= \frac{8}{9} \left| \sum_k |a_k^0|^2 \right|^2 \delta(\omega) + \\ &+ \frac{8}{9} \sum_{\mu \neq 0} \left| \sum_{k > k_f} a_k^\mu a_k^{0*} \right|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{3} \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} |b_k^0|^2 |a_k^0|^2 \delta(\omega - E_k^0 + E_0) + \\
 & + \frac{1}{3} \sum_{\mu \neq 0} \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} |b_k^\mu|^2 |a_k^0|^2 \delta(\omega - E_k^\mu + E_0)
 \end{aligned} \quad (48)$$

estos cuatro términos se denominarán por orden descendente $Q_1(\omega)$, $Q_2(\omega)$, $Q_3(\omega)$ y $Q_4(\omega)$. Tal que

$$\langle S_1^+ S_1^- \rangle_\omega = Q_1(\omega) + Q_2(\omega) + Q_3(\omega) + Q_4(\omega) \quad (49)$$

en el Apéndice D está el cálculo detallado de (49), obteniendo para $W \gg \Delta - E_0, \omega$

$$Q_1(\omega) = \frac{8}{9} |1 - |a^0|^2|^2 \delta(\omega) \quad (50)$$

$$Q_2(\omega) =$$

$$= \frac{8}{9} \frac{|a^0|^2}{\pi} \frac{3\Gamma}{\left[\omega + E_0 + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \Delta - W}{\omega + E_0 - \Delta} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \theta(\omega - \Delta + E_0) \theta(W + \Delta - \omega - E_0) \quad (51)$$

$$Q_3(\omega) = |a^0|^2 \frac{\theta(\omega + E_0 + \gamma) \theta(W - \gamma - E_0 - \omega)}{(\pi + 2\Gamma/\gamma)(\omega + \gamma + \Delta)^2} \Gamma \quad (52)$$

$$\begin{aligned}
 Q_4(\omega) & = \\
 & = \frac{|a^0|^2}{\pi^2} \int_0^{\omega + E_0} \frac{2\Gamma^2}{\left[-\omega - E_0 + \Delta + \epsilon + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \epsilon}{\omega + E_0 - \epsilon - W} \right| \right]^2 + 4\Gamma^2} \frac{\theta(\omega + E_0)}{(\epsilon + \Delta - E_0)^2} c^2 \epsilon \quad (53)
 \end{aligned}$$

$Q_1(\omega)$ es la contribución al pico elástico y es proporcional al cuadrado de la probabilidad de "spin 1" en el estado fundamental: $1 - |a^0|^2$. $Q_2(\omega) + Q_3(\omega) + Q_4(\omega)$ es la contribución al pico inelástico para ω mayor que $\Delta - E_0$, $-(E_0 + \gamma)$ y $-E_0$ respectivamente. La constante γ (siempre positiva) se definió en el Apéndice D, y vale

$$\gamma = -\Delta + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\gamma + W}{\gamma} \right|$$

En la figura 5 es el espectro de $\langle S_1^+ S_1^- \rangle_\omega$ mostrando un pico elástico "deltiforme", luego un "gap" que se

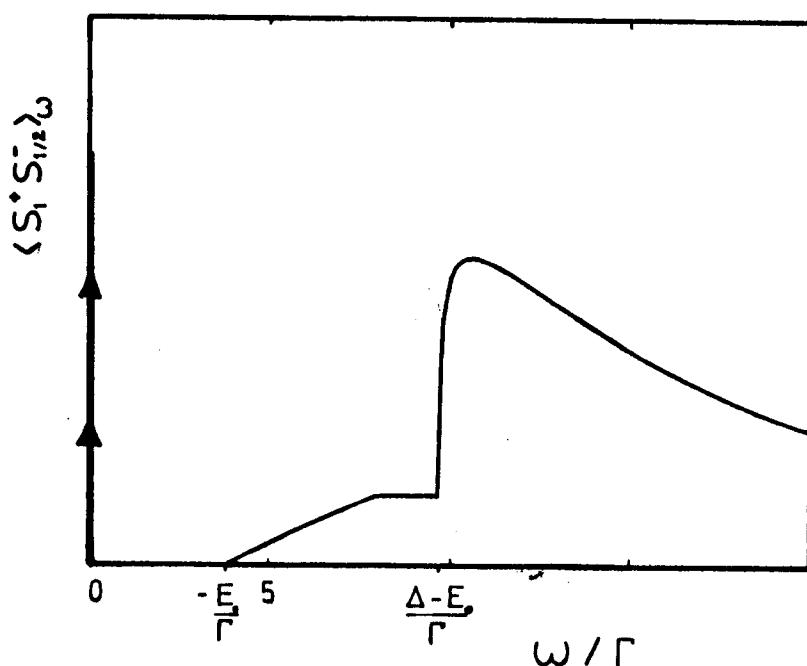


Fig. 5 $\langle S_1^+ S_1^- \rangle_\omega$ para $\omega/\Gamma = 6$. La intensidad relativa del pico inelástico es de 91.5%.

debe, como ya se mencionó, a la aproximación hecha en las funciones de onda propuestas. Para $\omega > -E_0$ la curva comienza a crecer y ésta es la contribución del término $Q_4(\omega)$. La función $Q_3(\omega)$ comienza en $\Delta - E_0$ y es equivalente salvo factores numéricos de la parte inelástica de $\langle S_{1/2}^+ S_{1/2}^- \rangle_\omega$ de modo que Q_2 es responsable del pico en la figura 5, cuyo máximo está en $\omega \approx \Delta_{\text{renor}} + \Gamma$

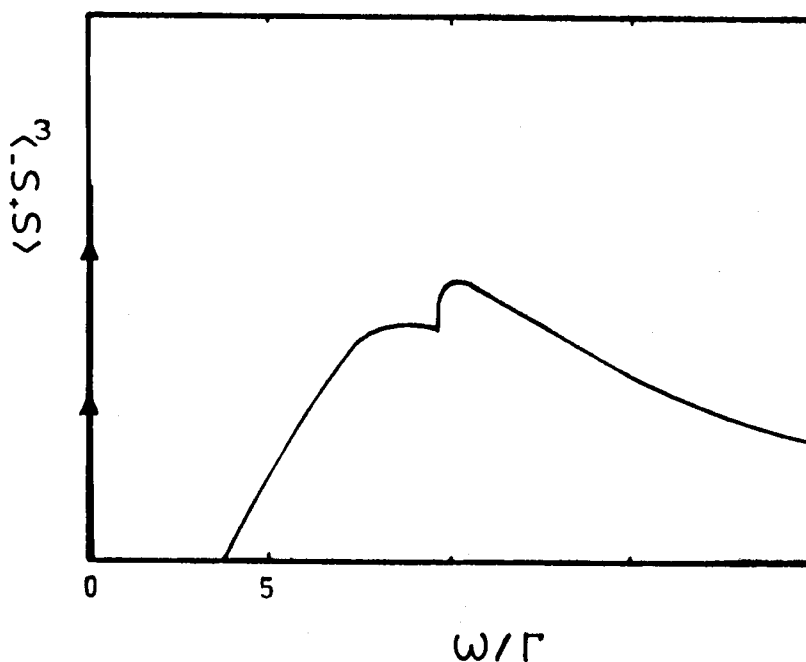


Fig. 6 Susceptibilidad dinámica de spin a temperatura cero con $\Delta/\Gamma=6$. El 96.3% de la intensidad corresponde al pico elástico. El eje de las ordenadas tiene escala arbitraria.

En la figura 6 se observa $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ obtenido del Hamiltoniano (16), mostrando una función deltiforme en $\omega=0$ y un pico ancho centrado aproximadamente en $\Delta_{\text{renor}} + \Gamma$. El espectro obtenido explica cualitativamente la dispersión magnética de neutrones en selenuro de Tulio.

Para completar la discusión se muestra en la figura 7 la susceptibilidad dinámica de carga a temperatura

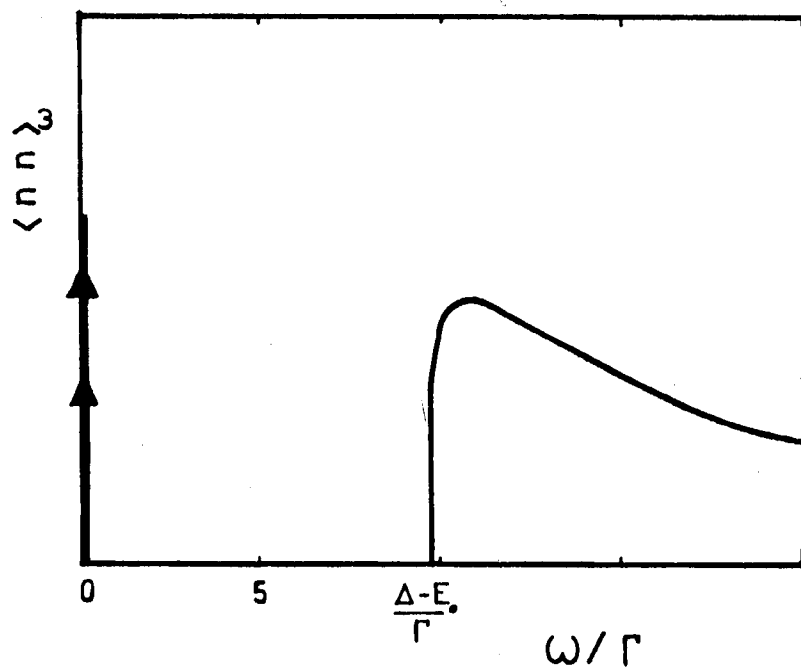


Fig. 7 : Susceptibilidad dinámica de carga a temperatura cero con $\Delta/\Gamma=6$. El eje de las ordenadas tiene escala arbitraria.

cero y para los mismos parámetros que la figura 6, los cálculos detallados se encuentran en el Apéndice E. Las figuras

8a. y 8b. muestran la susceptibilidad dinámica de spin y carga a temperatura cero obtenido del Hamiltoniano de Anderson, donde el parámetro Δ es la diferencia de energía entre la configuración de "spin cero" y la configuración de "spin 1/2". Los cálculos detallados se encuentran en el Apéndice F, y son similares a los que se hicieron a lo largo de este Capítulo.

La susceptibilidad de carga (ver figura 7) tiene las mismas características que la de spin (figura 6) un pico deltiforme en $\omega=0$ y un pico ancho centrado en $\Delta_{\text{renor}} + \Gamma$. Comparando con los resultados del Hamiltoniano de Anderson la susceptibilidad de spin está caracterizada por un pico angosto cuasielástico (figura 8(a)) y la susceptibilidad de carga tiene un pico deltiforme en $\omega=0$ y un pico ancho cuasielástico que se extiende hasta frecuencias del orden de la energía de excitación $\sim \Delta$. Los espectros obtenidos a partir del Hamiltoniano (16) no cambian para Δ positivo o negativo mientras que para el Hamiltoniano de Anderson esto no es cierto.

Recientemente fue sugerido¹⁸ que el espectro de fluctuaciones de carga puede ser directamente observado por la dispersión Raman, en tal caso en los compuestos de Tulio que presenten efectos de valencia intermedia, los espectros de neutrones y Raman deben tener características similares, contrariamente a lo esperado en compuestos de Ce ó Tb.

En el caso de los compuestos¹⁹ no estequiométricos Tm_xSe , discutidos en el Capítulo III, donde la valencia

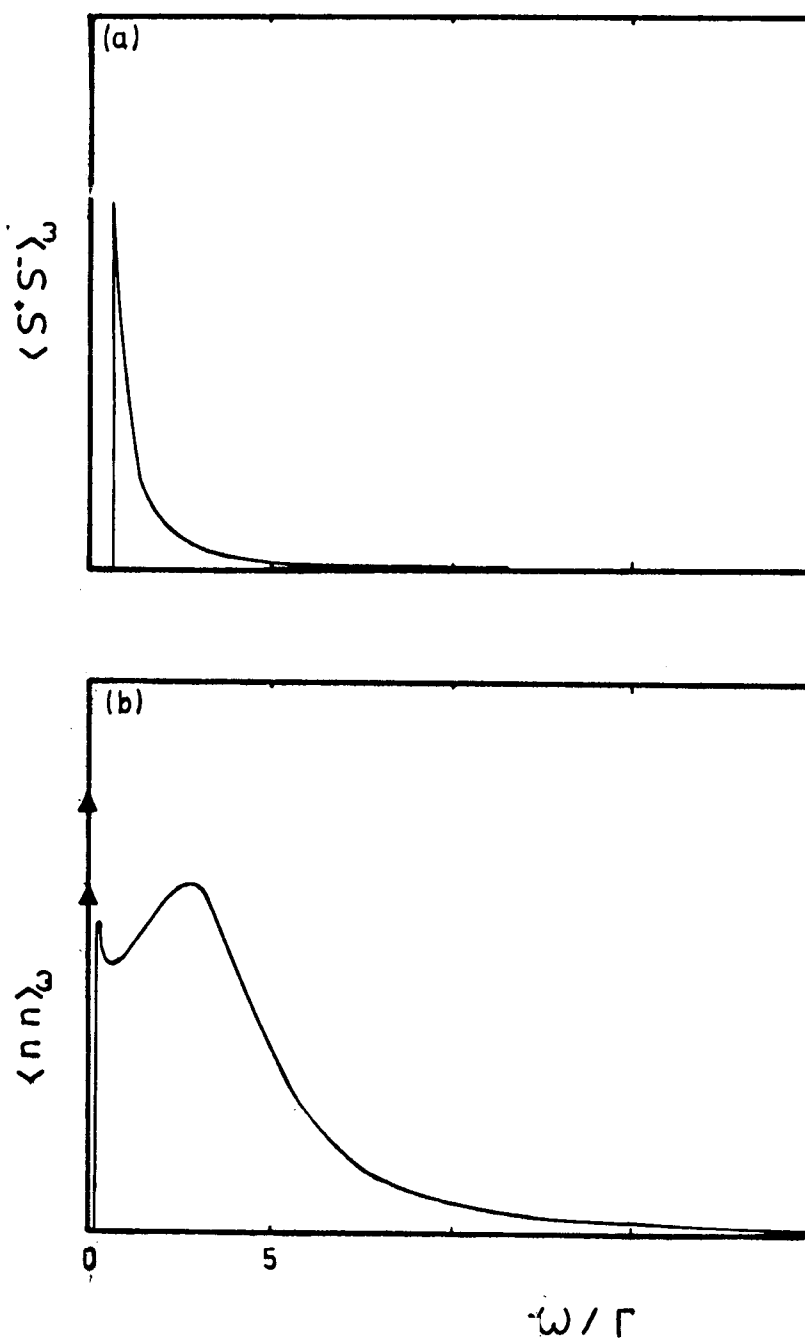


Fig. 8 Susceptibilidad dinámica de spin (a) y carga (b) a temperatura cero para el Hamiltoniano de Anderson. $\Delta/\Gamma=6$. El eje de las ordenadas tiene escala en unidades arbitrarias.

(obtenida del parámetro de red) va de 2.72^+ a 3^+ cuando x varía de 1.05 a 0.87, es de esperar de acuerdo al modelo propuesto que la intensidad del pico inelástico decrezca cuando x decrece (es decir a medida que desaparece el carácter de valencia intermedia).

La existencia de un estado fundamental degenerado provoca que la susceptibilidad magnética estática sea divergente a bajas temperaturas, llevando al orden magnético. El momento magnético efectivo no desaparece en el régimen de valencia intermedia si las fluctuaciones tienen lugar entre dos configuraciones magnéticas.

Al comienzo de esta sección se discutió que el spin localizado se acopla ferro o antiferromagnéticamente con los electrones de banda de conducción. Entonces para los compuestos de Tulio cuyo estado de valencia es próxima a 3^+ el acople es antiferromagnético y esto produce anomalías de Kondo en la resistividad, aunque la dinámica no puede ser descrita por un Hamiltoniano de Kondo de "spin $1/2$ ". En el caso opuesto de acoplamiento ferromagnético (estado de valencia próximo a 2^+) no es de esperar un comportamiento tipo Kondo.

De las ideas expuestas anteriormente se puede concluir:

- a) Un modelo que incluye mezcla entre dos configuraciones magnéticas permite comprender los aspectos fundamentales de las propiedades del selenuro de Tulio en la fase para-

magnética, así también cualquier otro sistema de V.I. que fluctúe entre dos configuraciones magnéticas.

- b) El acoplamiento entre el spin localizado con los electrones de conducción es ferromagnética si la configuración de spin menor está favorecida energéticamente ($\Delta > 0$), y el acoplamiento antiferromagnético en el caso opuesto. Las diferencias aparecen cuando se compara las propiedades de Tm_xSe y $TmTe$ con presión (Referencias 19 y 20).
- c) El estado fundamental es degenerado, provocando una susceptibilidad magnética estática tipo Curie y un pico elástico en la dispersión magnética de neutrones.
- d) En aquellos compuestos de V.I. que fluctúen entre dos configuraciones magnéticas las susceptibilidades de spin y carga serán semejantes, mientras que a un resultado distinto se llega si las fluctuaciones ocurren entre una configuración magnética y otra no magnética.

Las conclusiones expuestas son válidas aún en presencia de efectos de campo cristalino mientras éstos no remuevan completamente la degeneración del estado fundamental.

IV DINAMICA DE SPIN A TEMPERATURA FINITA

En esta sección se calculará el espectro de dispersión magnética de neutrones a temperatura finita usando la técnica de funciones Green²¹, en la cual se aproximará

la autoenergía a segundo orden en el parámetro V . Dicha aproximación, como ya se comentó en la introducción, hace que los resultados no sean correctos a bajas temperaturas¹², pero de alguna manera este cálculo complementa con las funciones de onda variacionales presentadas en la sección anterior.

El espectro de dispersión magnética de neutrones es proporcional a $\langle S_z S_z \rangle_\omega$ (también se puede hacer los cálculos con $\langle S^+ S^- \rangle_\omega$ obteniendo resultados idénticos).

$$S_z = S_{1/2}^z + S_1^z = \frac{1}{2} (|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) + (|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) =$$

$$= \frac{1}{2} (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) + n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \quad (54)$$

entonces en ausencia de campo magnético externo

$$\langle S_z S_z \rangle_\omega = (2\langle n_{\uparrow\uparrow} \rangle_\omega + \frac{1}{2}\langle n_{\uparrow\uparrow} \rangle_\omega + \langle n_{\uparrow\uparrow} \rangle_\omega + \langle n_{\uparrow\uparrow} \rangle_\omega)$$

$$(55)$$

Para obtener la dinámica de spin será necesario calcular las cuatro funciones de correlación que aparecen a la derecha en (55). Estas se deducirán a partir de las siguientes funciones de Green:

$$G_{++}(\omega) = \langle\langle |\uparrow\rangle\langle\uparrow|, |\uparrow\rangle\langle\uparrow| \rangle\rangle_\omega \quad (56.a)$$

$$G_{+ \uparrow}(\omega) = \langle\langle |\uparrow\rangle\langle\uparrow|, |\uparrow\rangle\langle\uparrow| \rangle\rangle_\omega \quad (56.b)$$

$$G_{\uparrow+}(\omega) = \langle\langle |\uparrow\rangle\langle\uparrow|, |\uparrow\rangle\langle\uparrow| \rangle\rangle_\omega \quad (56.c)$$

$$G_{\uparrow\uparrow}(\omega) = \langle\langle |\uparrow\rangle\langle\uparrow|, |\uparrow\rangle\langle\uparrow| \rangle\rangle \quad (56.d)$$

El procedimiento para encontrar las funciones $G_{\alpha\beta}(\omega)$ consiste en suponer que satisfacen la siguiente ecuación:

$$\bar{\omega} \bar{G} = \bar{I} + \bar{\Sigma} \bar{G} \quad (57)$$

donde

$$\bar{\omega} = \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega \end{pmatrix} \quad (58)$$

$$\bar{G} = \begin{pmatrix} G_{\uparrow\uparrow} & G_{\uparrow+} \\ G_{+\uparrow} & G_{++} \end{pmatrix} \quad (59)$$

$$\bar{I} = \begin{pmatrix} I_{\uparrow} & 0 \\ 0 & I_{+} \end{pmatrix} \quad (60)$$

$$\bar{\Sigma} = \begin{pmatrix} \Sigma_{\uparrow\uparrow} & \Sigma_{\uparrow+} \\ \Sigma_{+\uparrow} & \Sigma_{++} \end{pmatrix} \quad (61)$$

(57) es una ecuación matricial que resume la matemática. El significado de $\bar{I}$ es el valor medio del anticonmutador de $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ y $|\beta\rangle\langle\beta|$, por ejemplo $I_{\uparrow} = P_{\uparrow}/\pi$ donde $P_{\uparrow}$ es la probabilidad de tener la impureza con spin 1/2 y proyección $S_z = +1/2$. $\bar{\Sigma}$ es la autoenergía y más adelante se indica el procedimiento para evaluarla.

Despejando de (57) $\bar{G}$ se tiene

$$\bar{G} = (\bar{\omega} - \bar{\Sigma})^{-1} \bar{I} \quad (62)$$

si $D(\omega)$ es el determinante no nulo de $(\bar{\omega} - \bar{\Sigma})$ entonces su inversa es:

$$(\bar{\omega} - \bar{\Sigma})^{-1} = \frac{1}{D(\omega)} \begin{pmatrix} \omega - \Sigma_{++} & \Sigma_{\uparrow+} \\ \Sigma_{+\uparrow} & \omega - \Sigma_{\uparrow\uparrow} \end{pmatrix} \quad (63)$$

con lo cual para tener la función de Green $\bar{G}$ sólo resta calcular la autoenergía $\bar{\Sigma}$, que se hará a segundo orden en el parámetro V . Con tal motivo tomando (57) y despreciando las contribuciones de orden superior se tiene:

$$\omega \quad G_{\uparrow\uparrow}^{(2)} = I_{\uparrow}^{(2)} + \Sigma_{\uparrow\uparrow}^{(2)} G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} \quad (64.a)$$

$$\omega \quad G_{+\uparrow}^{(2)} = \Sigma_{+\uparrow}^{(2)} G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} \quad (64.b)$$

$$\omega \quad G_{\uparrow+}^{(2)} = \Sigma_{\uparrow+}^{(2)} G_{++}^{(0)} \quad (64.c)$$

$$\omega \quad G_{++}^{(2)} = I_{+}^{(2)} + \Sigma_{++}^{(2)} G_{++}^{(0)} \quad (64.d)$$

con

$$G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} = \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle}{\pi \omega} \quad (65)$$

$$G_{++}^{(0)} = \frac{\langle n_{+} \rangle}{\pi \omega} \quad (66)$$

El procedimiento para determinar $\bar{\Sigma}^{(2)}$ consiste en calcular la ecuación de movimiento de $G_{\alpha\beta}^{(2)}$ y luego identificar a $\Sigma_{\alpha\beta}^{(2)}$ como la parte proporcional a $G_{\alpha\beta}^{(0)}$ donde aquel término es cuadrático en V . En el Apéndice G se encuentra el cálculo en detalle. Una vez obtenido $\bar{\Sigma}^{(2)}$ se reemplaza ésta en (63) y (62) para obtener $\bar{G}$.

Hay que destacar el hecho de que si bien $\bar{\Sigma}^{(2)}$ se calcula estrictamente a segundo orden a través de la aproximación (64.a)-(64.d), la función de Green $\bar{G}$ tiene términos de orden superior en V al reemplazar (63) en (62).

Los resultados obtenidos son:

$$\begin{aligned} \sum_{++}^{(2)} = & \frac{2\omega}{\langle n_{\uparrow} \rangle} V^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle) + \langle n_{+} \rangle \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle}{(\omega - \Delta - \epsilon_{\mathbf{k}})(\omega + \Delta + \epsilon_{\mathbf{k}})} + \\ & + \frac{\omega}{\langle n_{\uparrow} \rangle} V^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle) + \langle n_{\mathbf{o}} \rangle \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle}{(\omega - \Delta - \epsilon_{\mathbf{k}})(\omega + \Delta + \epsilon_{\mathbf{k}})} \end{aligned} \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \sum_{++}^{(2)} = & \frac{1}{\langle n_{\uparrow} \rangle} V^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle) + \langle n_{+} \rangle \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle}{(\omega - \Delta - \epsilon_{\mathbf{k}})} + \\ & \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle) + \langle n_{+} \rangle \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle}{(\omega + \Delta + \epsilon_{\mathbf{k}})} \end{aligned} \quad (68)$$

$$\sum_{\uparrow+}^{(2)} = - \sum_{++}^{(2)} \quad (69)$$

$$\sum_{\uparrow+}^{(2)} = - \frac{\langle n_{+} \rangle}{\langle n_{\uparrow} \rangle} \sum_{++}^{(2)} \quad (70)$$

A continuación se denomina:

$$P_{\uparrow} = \langle n_{\uparrow} \rangle \quad P_{+} = \langle n_{+} \rangle$$

$$P_{\downarrow} = \langle n_{\downarrow} \rangle \quad P_{\mathbf{o}} = \langle n_{\mathbf{o}} \rangle$$

$$P_{-} = \langle n_{-} \rangle$$

P_j tiene el significado de probabilidad de que la impureza se encuentre en el estado $|j\rangle$, y además hay que considerar que $P_{\uparrow} + P_{\downarrow} + P_{+} + P_{\mathbf{o}} + P_{-} = 1$. En ausencia de campo magnético ex-

terno se tiene $P_{\uparrow} = P_{\downarrow}$ y $P_{+} = P_{0} = P_{-}$. Por otra parte si se toma una banda de conducción de electrones no correlacionada $f(\omega) = \langle n_{k\uparrow} \rangle_{\omega} = \langle n_{k\downarrow} \rangle_{\omega}$ (donde $f(\omega)$ es la función de Fermi).

Para evaluar las sumas que aparecen en (67) y (68) hay que hacer algunas consideraciones: se toma una banda de conducción tipo "cuadrada" y se define $\Gamma = \pi \rho V^2$; la parte imaginaria de $\chi_{\alpha\beta}$ se calcula usando $\frac{1}{\omega - \Delta + i0} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \Delta} - i\pi \delta(\omega - \Delta)$; y la parte real de $\chi_{\alpha\beta}$ queda proporcional de la siguiente integral:

$$J = \mathcal{P} \int_{-W}^W d\epsilon [P_{\uparrow}^{(0)} (1 - f(\epsilon)) + P_{+}^{(0)} f(\epsilon)] \left(\frac{1}{\omega - \Delta - \epsilon} + \frac{1}{\omega + \Delta + \epsilon} \right) \quad (71)$$

si se aproxima

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{Si } \epsilon \leq -2T \\ (1/2) \left(1 - \frac{\epsilon}{2T} \right) & \text{Si } -2T < \epsilon \leq 2T \\ 0 & \text{Si } \epsilon > 2T \end{cases}$$

entonces resulta

$$J = \frac{1}{2} (P_{\uparrow}^{(0)} - P_{+}^{(0)}) \left\{ \ln \left| \frac{(\omega - 2T - \Delta)(\omega + 2T - \Delta)}{(\omega + 2T + \Delta)(\omega - 2T + \Delta)} \right| + \right. \\ \left. + \frac{1}{2T} \left((\omega - \Delta) \ln \left| \frac{\omega + 2T - \Delta}{\omega - 2T - \Delta} \right| - (\omega + \Delta) \ln \left| \frac{\omega + 2T + \Delta}{\omega - 2T + \Delta} \right| \right) \right\} \quad (72)$$

Usando la notación que "una comilla" indica parte real y "dos comillas" parte imaginaria

$$\chi'_{++} = \frac{3\Gamma J}{2\pi P_+} \quad (73)$$

$$\chi''_{++} = -\frac{3\Gamma}{2P_+} [P_+^{(0)}(1-f(\omega-\Delta)+f(\omega+\Delta))+P_+^{(0)}(1+f(\omega-\Delta)-f(\omega+\Delta))] \quad (74)$$

$$\chi'_{++} = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{J}{P_+} \quad (75)$$

$$\chi''_{++} = -\frac{\Gamma}{P_+} [P_+^{(0)}(1-f(\omega-\Delta)+f(\omega+\Delta))+P_+^{(0)}(1+f(\omega-\Delta)-f(\omega+\Delta))] \quad (76)$$

Finalmente si $D(\omega) = D'(\omega) + iD''(\omega)$ y usando (9) y (12) se tiene que $\langle n_\alpha n_\beta \rangle = -2f(\omega) \text{Im } G_{\alpha\beta}(\omega + i0)$, entonces

$$\langle n_+ n_+ \rangle_\omega = \frac{-2 \text{Im } G_{++}(\omega + i0)}{1 + e^{-\beta\omega}} = \frac{P_+}{\pi} \frac{(\omega - \Sigma'_+) D'' + \Sigma''_+ D'}{D'^2 + D''^2} 2f(\omega) \quad (77)$$

$$\langle n_+ n_+ \rangle_\omega = \frac{-2 \text{Im } G_{++}(\omega + i0)}{1 + e^{-\beta\omega}} = -\frac{P_+}{\pi} \frac{\Sigma''_+ D' - \Sigma'_+ D''}{D'^2 + D''^2} 2f(\omega) \quad (78)$$

$$\langle n_+ n_+ \rangle_\omega = \frac{-2 \text{Im } G_{++}(\omega + i0)}{1 + e^{-\beta\omega}} = -\frac{P_+}{\pi} \frac{\Sigma''_+ D' - \Sigma'_+ D''}{D'^2 + D''^2} 2f(\omega) \quad (79)$$

$$\langle n_+ n_+ \rangle_\omega = \frac{-2 \text{Im } G_{++}(\omega + i0)}{1 + e^{-\beta\omega}} = \frac{P_+}{\pi} \frac{(\omega - \Sigma'_+) D'' + \Sigma''_+ D'}{D'^2 + D''^2} 2f(\omega) \quad (80)$$

La primera conclusión que se obtiene es que $\langle n_+ n_+ \rangle_\omega = \langle n_+ n_+ \rangle_\omega$, que es un resultado esperado dada la simetría del problema.

Las probabilidades P_+ y P_+ que aparecen multiplicando (77)-(80), pueden estimarse usando el ansatz de Sales y

Wohllleben²² propuesto para describir las propiedades físicas para los sistemas de valencia intermedia el cual consiste simplemente en reemplazar la temperatura real por una temperatura efectiva $T_{ef} = T + \Gamma$.

$$P_{+} = \frac{1}{2+3e^{-\Delta/(\Gamma+\Gamma)}} \quad (81)$$

$$P_{+} = \frac{e^{-\Delta/(T+\Gamma)}}{2+3e^{-\Delta/(T+\Gamma)}} \quad (82)$$

Reemplazando (81)-(82) en (77)-(80), y éstas en (55) se obtiene la función de correlación $\langle S_z S_z \rangle_{\omega}$. En la figura 9, se muestran las funciones de correlación $\langle n_{+} n_{+} \rangle_{\omega}$, $\langle n_{+} n_{-} \rangle_{\omega}$ y $\langle n_{-} n_{-} \rangle_{\omega}$, y se observa gran similitud con los resultados obtenidos anteriormente con funciones variacionales. Por ejemplo $\langle n_{+} n_{+} \rangle_{\omega}$ se hace negativa.

La sección eficaz, de dispersión, doble diferencial es proporcional según la ec. (7) a $(k'/k) \langle S_z S_z \rangle_{\omega}$. Donde es sencillo calcular que $k'/k = \sqrt{1 - \hbar\omega/E}$ siendo E la energía cinética del neutrón incidente. La figura 10 muestra la sección eficaz doble diferencial que predice el modelo, a distintas temperaturas. Este resultado explica cualitativamente el anómalo espectro del TmSe (Fig. 1) en la fase paramagnética. La función de correlación $\langle S_z S_z \rangle_{\omega}$ consiste de un

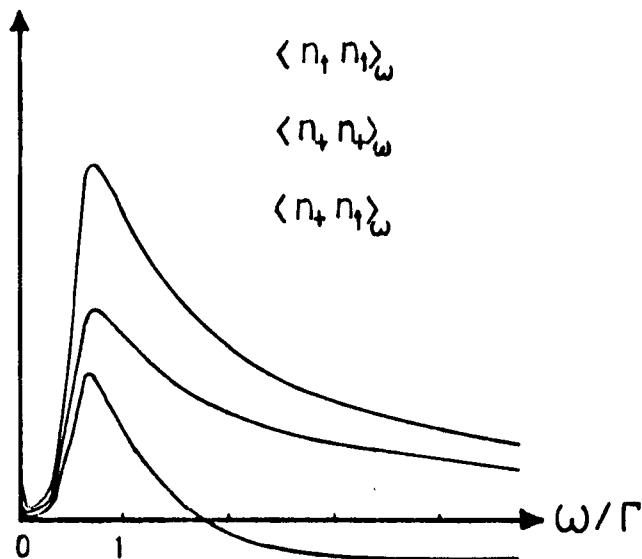


Fig. 9 $\langle n_i n_j \rangle_\omega$ para $\Delta/\Gamma=0.5$ y $T'/\Gamma=0.05$. El eje de las ordenadas tiene escala arbitraria.

pico elástico (cuasielástico) cuyo ancho crece con temperatura y un pico inelástico, ancho, el cual depende muy poco con temperatura. Al aumentar la temperatura se fusionan ambos picos.

La naturaleza del espectro obtenido para la dinámica del spin se debe a que el estado localizado tiene dos configuraciones magnéticas accesibles. Si se usase el mismo procedimiento para analizar el caso en que una de las configuraciones accesibles es no magnética, se llega a un espectro de fluctuaciones de spin⁷ conceptualmente distinto al de la figura 10.

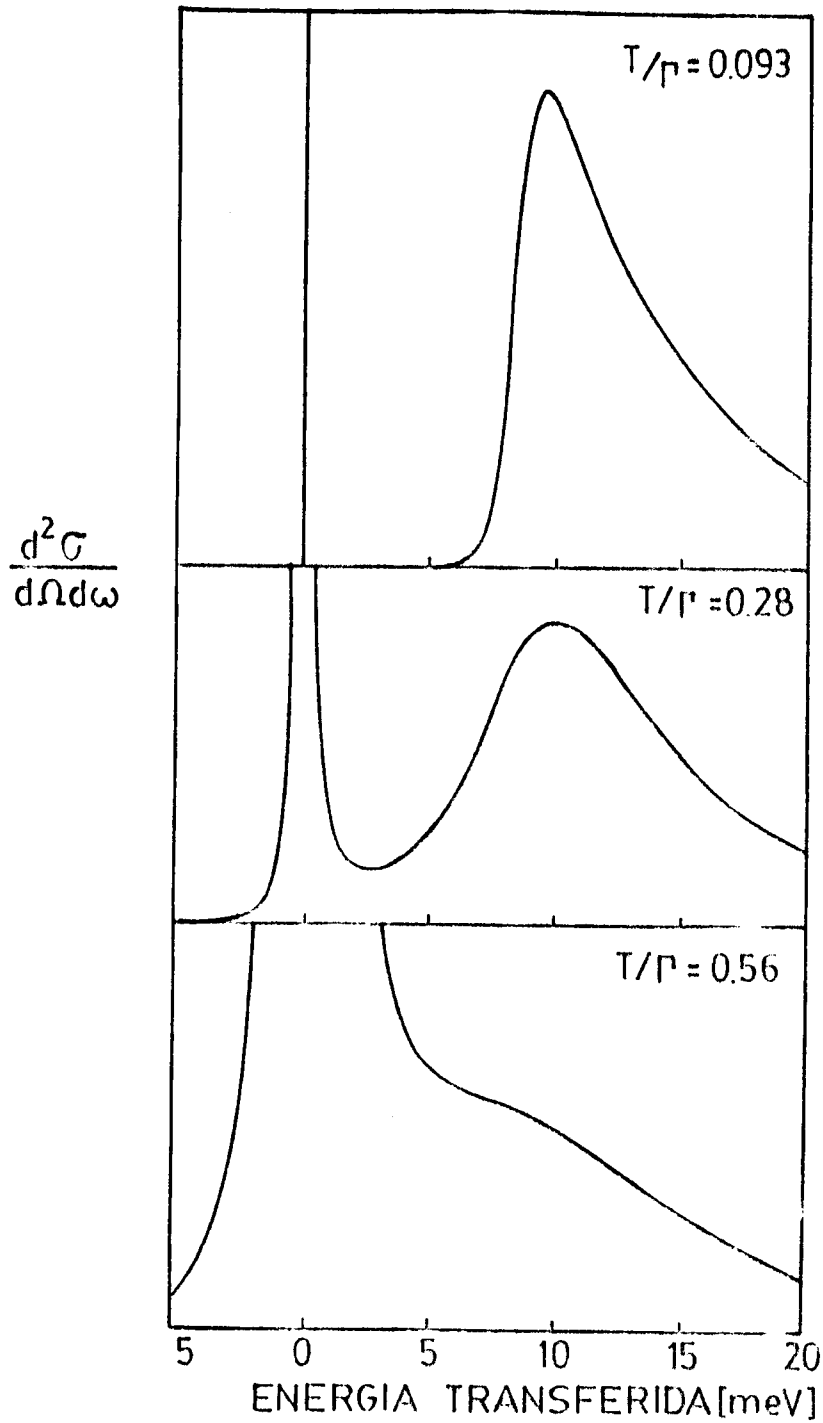


Fig. 10 Espectro teórico de dispersión de neutrones a distintas temperaturas para $\Delta=2\Gamma=100\text{K}$. El eje de las ordenadas tiene escala arbitraria. Se supuso que la energía de cada neutrón incidente es de 25 meV.

V. Resumen

Los experimentos de dispersión inelástica de neutrones en sistemas de valencia intermedia tienen una gran importancia pues revelan las características más importantes de la dinámica del spin localizado. La mayoría de los experimentos se hicieron en compuestos (de V.I.) de Ce ó Yb. En estos sistemas el ión de Tierra Rara fluctúa entre una configuración magnética y otra no magnética. En cambio en TmSe es un compuesto de V.I. que a presión normal fluctúan entre dos configuraciones magnéticas y su espectro de dispersión inelástico de neutrones en la fase paramagnética difiere cualitativamente de los otros compuestos de V.I.

Se calculó la susceptibilidad dinámica de spin y carga para un sistema de V.I. que fluctúa entre dos configuraciones magnéticas, y los resultados obtenidos explican las características más relevantes del espectro de dispersión de neutrones en TmSe. Las conclusiones a que se arribaron son las siguientes:

- a) El modelo es válido no sólo para TmSe sino para cualquier compuesto de V.I. que fluctúe entre dos configuraciones magnéticas. Los resultados son válidos mientras el campo cristalino no remueva completamente la degeneración de los estados de valencia.
- b) El estado fundamental es degenerado, y esto lleva a una susceptibilidad tipo Curie y a tener un pico elástico en la dispersión de neutrones.

- c) Las susceptibilidades dinámicas de spin y carga tienen un espectro semejante. Se encontró que la energía del pico inelástico hallado experimentalmente, está conectada con energía de las fluctuaciones de carga. A un resultado completamente distinto se llega cuando las fluctuaciones tienen lugar entre una configuración no magnética y otra configuración magnética.
- d) Se muestra teóricamente que a altas temperaturas ($T > T_c$) los espectros de dispersión inelástica de neutrones en compuestos de V.I. de Yb ó Ce y el espectro de TmSe son similares.
- e) El acoplamiento entre el spin localizado con los electrones de conducción es antiferromagnético si la configuración de más alto spin es favorecida; mientras que en el caso contrario el acoplamiento es ferromagnético. Estas diferencias pueden aparecer cuando se comparan las propiedades de Tm_xSe y TmTe con presión.

Referencias

- 1) E.Holland-Moritz, M.Loewenhaupt, W. Schmatz y D. K. Wohlleben, Phys. Rev.Lett.38, 983 (1977).
- 2) M. Loewenhaupt y E.Holland-Moritz, J. Appl.Phys. 50, 7456 (1979).
- 3) B.H.Grier y S.M.Shapiro, Proceeding of the Conference on "Valence Fluctuation in Solid". Editado por L.M. Falicov, W.Hanke y M.B.Maple (1981).
- 4) D.Debray, R.Kahn, D.L.Decker, A.Wener, M.Loewenhaupt, E.Holland-Moritz y D.K.Ray. Proceedings of the Conference on "Valence Fluctuation in Solids", Editado por L.M.Falicov, W.Hanke y M.B.Maple(1981).
- 5) N.Marshall y S.W.Lovesey-"Theory of Thermal Neutron Scattering", Oxford (1971).
- 6) C.E.T. Gonçalves da Silva, Phys.Rev.Lett.42, 1305 (1979)
- 7) C.A.Balseiro y A.López, Solid State.Comm,17, 1241 (1975)
- 8) M.E.Foglio, J.Phys. C11,4171(1978).
- 9) Y.Kuramoto, Z.Physik B37, 299 (1980).
- 10) H.Mori,Prog.Theor.Phys. 34, 399 (1965)
- 11) E.Müller-Hartmann, Talk presented at the Taniguchi Symposium on "Electron Correlations and Magnetism in Narrow Band Systems", 1980.
- 12) P.Schlottmann, "Static and dynamics susceptibility of a mixed-valence impurity", a ser publicado 1981.
- 13) K.Yosida, Phys.Rev.147, 223(1966).
- 14) C.M.Varma y Y. Yafet, Phys.Rev.B13, 2950 (1976).
- 15) H.Lustfeld, Physica 98B, 300(1980).
- 16) D.R.Hamann, Phys.Rev.B2, 1373 (1970).

- 17) C.Lacroix, a ser publicado.
- 18) C.E.T.Goncalves da Silva, a ser publicado en J. of Raman Spectroscopy, Vol.10 (1981).
- 19) B.Batlogg, H.R.Ott, E.Kaldis, W.Thüni y P.Wachter, Phys. Rev. B19, 247 (1979).
- 20) D.K.Wohlleben y R.B.Coles. 'Magnetism', Vol.V editado por H.Suhl, Academic Press, N.Y.1973.
- 21) D.N.Zubarev, Sov.Phys.Uspekhi 3, 320(1960).
- 22) B.C.Sales y D.K.Wohlleben, Phys.Rev.Lett.35, 1240 (1975).

CAPITULO V

Un modelo periódico resoluble exactamente

I. Introducción

Las propiedades magnéticas de los compuestos concentrados de Tm que presentan efectos de valencia intermedia son muy peculiares y distintas a las de la gran familia de los compuestos de Tierra-Rara con V.I. Por ejemplo compuestos de Yb, Ce, Eu y Sm tienen ocupación no-entera de la capa 4f y a bajas temperaturas no se ordenan^(1,2,3), TmSe con una ocupación media de la capa 4f próxima a 12,5 se ordena antiferromagnéticamente⁴ a $T_N \sim 3.2K$. El diagrama de fases (Fig. 1) obtenido inicialmente con la información de la susceptibilidad magnética, expansión térmica⁵, y luego confirmado con los resultados de dispersión de neutrones, los cuales además determinaron qué tipo de orden magnético y la magnitud de la magnetización de la subred. TmSe es un metamagnético mostrando su transición antiferro-ferromagnética a $H_c \approx 7K0e$ a temperatura cero y presión ambiente (Línea III de la Fig. 1). La línea I indica la temperatura a la cual pasa de paramagneto a antiferromagneto; la línea II se debe a una reducción de dominios de seis a dos; la línea IV no es precisamente una transición de fases, sino la extensión de un punto multicrítico (¿tricrítico?) en la fase ferromagnética. Esta línea es determinada con el máximo de la

Ha sido propuesto⁹ al doble intercambio como origen de las interacciones ferromagnéticas en TmSe. Esta idea aparece atractiva puesto que esta sustancia fluctúa entre dos configuraciones magnéticas a diferencia de otros compuestos de V.I., de Tierra-Rara que no se ordenan magnéticamente a bajas temperaturas. Además, la aparente similitud de la inversa de la susceptibilidad¹⁰ magnética de TmSe con la predicción del modelo de doble intercambio para ferromagnetos¹¹ hacen más válida la idea propuesta. No obstante se pueden hacer las siguientes críticas:

- i) P.W. Anderson¹¹ cuando propuso el modelo de doble-intercambio ferromagnético obtuvo que la susceptibilidad magnética tiene una constante de Curie-Weiss θ nula mientras que en el TmSe θ es aproximadamente 30K: un orden de magnitud mayor que T_N !
- ii) La extrapolación del mecanismo de doble intercambio entre dos iones a sólidos reales es muy dudosa, como lo señala en la referencia 11.

Recientemente fue investigado¹² la estabilidad de diferentes fases ordenadas magnéticamente para sistemas que fluctúan entre dos configuraciones magnéticas en término de la hibridización V y la diferencia de energía entre las dos configuraciones Δ . Esto permite concluir en acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo IV, y en acuerdo con la referencia 13:

- a) Los compuestos de V.I. con dos configuraciones accesibles magnéticas tienen los iones siempre magnéticos.
- b) La valencia intermedia induce el orden magnético llevando a que el estado fundamental es ferro o antiferromagnético.
- c) Las muestras estequiométricas se ordenan antiferromagnéticamente pero son bastante inestables con pequeños cambios en la estequiometría.

La validez de los cálculos de la ref. 12 está restringida al caso en que el ancho de banda W es pequeño comparado con $\sqrt{\Delta^2 + V^2}$. Tal limitación es difícil de justificar en TmSe pues Δ y V son del orden de la centésima parte del eV mientras W debe ser del orden del eV.

La resistividad eléctrica del TmSe en la fase antiferromagnética muestra que es un estado aislador y cuando se aumenta la temperatura a $T=T_N$ se tiene una transición aislador-metal. En la fase antiferromagnética al colocar un campo magnético ($H \sim H_c = 7 \text{ KOe}$) se tiene una drástica reducción de la resistividad eléctrica¹⁴.

El estudio de la interacción fuerte en la red de Kondo ha demostrado¹⁵ que cuando se tiene un electrón de conducción por sitio el sistema es aislador (y si se tiene diferente número de electrones de conducción que iones el sistema es metálico) a $T=0$. La dependencia con temperatura de la conductividad eléctrica del TmSe muestra un

comportamiento Kondo sugiriendo que la interacción podría ser la responsable del estado aislador en la fase A-F del TmSe. Sin embargo la coexistencia del orden magnético con la compensación de spines debido a la interacción Kondo no es posible reconciliar la suposición de tener un electrón de conducción por sitio (es decir Tm^{3+}Se) propuesto en ref. 15 con las evidencias experimentales de valencia intermedia en TmSe estequiométrico. Por otra parte si se asume que hay menos de un electrón de conducción por ión Tm el modelo de la Ref. 15 predice un estado metálico a $T=0$, que no es el caso de TmSe.

Recientemente Balseiro y Alascio¹⁶ presentaron un modelo resoluble exactamente para una impureza cuya valencia fluctúa entre dos configuraciones magnéticas (en la sección siguiente se muestran cuáles son las diferencias de este modelo con el que se presentó en el Capítulo IV, pudiendo explicar cualitativamente las propiedades más fundamentales del TmSe en la fase paramagnética.

En este capítulo se propone extender el modelo mencionado para considerar un arreglo periódico de sitios (iones Tm) los cuales están hibridizados con los electrones de conducción. El nuevo modelo (periódico) puede ser resuelto exactamente si se considera que los spines localizados están ordenados. Se analizó particularmente la estabilidad de la fase ferromagnética contra la antiferromagnética, las correspondientes densidades espectrales electrónicas para

los electrones localizados y de conducción. Se obtuvo que la fase antiferromagnética está favorecida cuando el compuesto es estequiométrico pero pequeñas desviaciones de estequiometría pueden llevar a la fase ferromagnética. La densidad de estados muestra un "gap" en el nivel de Fermi para los compuestos estequiométricos (antiferromagnético) mientras que fuera de estequiometría puede (o no) estar en la fase ferromagnética cuyo estado fundamental que se encontró es siempre metálica.

II. El Hamiltoniano (Periódico) modelo

El Hamiltoniano ya presentado en el capítulo III, describe una red de sitios localizados con dos configuraciones magnéticas accesibles e hibridizado con la banda de conducción:

$$H = H_{4f} + H_B + H_{hib} \quad (1)$$

$$H_{4f} = E_{1/2} [|i, +\rangle \langle i, +| + |i, +\rangle \langle i, +|] + E_1 [|i, +\rangle \langle i, +| + |i, 0\rangle \langle i, 0| + |i, -\rangle \langle i, -|] \quad (2)$$

$$H_B = \sum_{k, \sigma} \epsilon_{1,} C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} \quad (3)$$

$$H_{hib} = \sqrt{2} \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k, i} e^{ik \cdot R_i} [|i, +\rangle \langle i, +| C_{k+} - |i, +\rangle \langle i, -| C_{k+}] + h.c. +$$

$$+ \frac{V'}{\sqrt{N}} \sum_{\kappa, i} e^{ik \cdot R_i} [|i, +\rangle \langle i, 0| C_{k+} - |i, +\rangle \langle i, 0| C_{k-}] + h.c. \quad (4)$$

$$\Delta = E - E_{l-1/2} \quad (5)$$

En el caso que H tenga invariancia de rotación entonces en (4) se tiene $V'=V$. Pero en TmSe hay evidencias experimentales¹⁰, por ejemplo la magnetoestricción, que muestra considerables efectos de anisotropías y consecuentemente se modifican las propiedades magnéticas del compuesto. Esta situación en el Hamiltoniano (1) se presenta tomando V' distinto de V , y también ocurre que el estado $|0\rangle$ modifica su energía (respecto de $|+\rangle$ y $|-\rangle$). En particular es posible resolver exactamente el caso en que el estado $|0\rangle$ se proyecta afuera, entonces $V'=0$. Con el Hamiltoniano que resulta de esta suposición (aproximación extremadamente anisotrópico) es posible explicar ciertas propiedades de los compuestos de Tulio (en particular en la fase ordenada) que no han sido comprendidas hasta el presente. La motivación de la simplificación propuesta se base en la facilidad de resolver matemáticamente el problema y no en una consideración física. Sin embargo el modelo simplificado retiene la característica más importante de los compuestos de Tm de V.I. y por lo tanto da una buena descripción de las propiedades físicas. Podemos afirmar que los resultados que se presentan en esta sección son debidos exclusivamente a la física contenida en el Hamiltoniano.

El Hamiltoniano será

$$H = H_{L_f} + H_R + H_{h+h} \quad (6)$$

$$H_{4f} = E_{1/2} [|i, +\rangle \langle i, +| + |i, +\rangle \langle i, +|] + E_i [|i, +\rangle \langle i, +| + |i, -\rangle \langle i, -|] \quad (7)$$

$$H_{hib} = \sqrt{2} \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k,i} e^{ik \cdot R_i} [|i, +\rangle \langle i, +| C_{k+} - |i, +\rangle \langle i, -| C_{k+}] + h.c. \quad (8)$$

donde H_B está dado por (3) y el factor $\sqrt{2}$ que debería aparecer en (8) se absorbió en V . El Hamiltoniano (6): límite extremadamente anisotrópico, fue resuelto exactamente para el caso de una impureza localizada, por Balseiro y Alascio¹⁶, obteniendo los autoestados y energías-propias con los cuales se pueden calcular las propiedades termodinámicas. En este capítulo se estudia la versión periódica, la cual se puede resolver exactamente a temperatura cero si se propone un cierto orden magnético para los momentos magnéticos localizados. En particular se estudiará el orden ferromagnético y antiferromagnético que son los que ocurren en TmSe. En las secciones siguientes se obtienen resultados que explican sorprendentemente las propiedades del TmSe en la fase ordenada y también el hecho de que un "pequeño" campo magnético aplicado cambia substancialmente las propiedades del compuesto en cuestión, como se mostró en la Fig.1. Con lo cual la aproximación de proyectar afuera el estado $|0\rangle$ es consistente.

El Hamiltoniano modelo contiene sólo dos parámetros Δ y V , más adelante se mostrará que las interacciones que llevan al estado de valencia intermedia (la hibridización) son las mismas que producen las propiedades peculiares en TmSe. diagrama de fases ($\mathcal{H}_{ext}$, T), magnetoresistencia, etc.

Para explicar el orden magnético, como ya se discutió en la introducción, no es necesario postular la integral intercambio entre estados localizados, correspondientes a sitios vecinos ni tampoco el doble-intercambio. Sino que la hibridización entre estados localizados y estados de banda de conducción propicia una interacción efectiva entre estados localizados vía los electrones de conducción.

III. Orden ferromagnético

El orden ferromagnético (F), está caracterizado por una función de onda $|\psi_F\rangle$, tal que a temperatura cero

$$H|\psi_F\rangle = E_F|\psi_F\rangle \quad (9)$$

$$\sum_i [|i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| + |i, +\rangle\langle i, +|] |\psi_F\rangle = |\psi_F\rangle \quad (10)$$

$$\sum_i [|i, \uparrow\rangle\langle i, +| + |i, -\rangle\langle i, -|] |\psi_F\rangle = 0 \quad (11)$$

E_F , es la energía del estado F. a temperatura cero; (10) y (11) indican que se eligió la proyección "hacia arriba" de los estados localizados poblada y la proyección "hacia abajo" despoblada. Este sistema con todos los spines localizados ordenados "hacia arriba" satisface el siguiente Hamiltoniano que es equivalente en este caso a (6)

$$H = H_D + H_U \quad (12)$$

$$H_D = E_{1/2} | \uparrow \rangle \langle \uparrow | + E_1 | \uparrow \rangle \langle \uparrow | + \sum_k \epsilon_k C_{k\uparrow}^+ C_{k\uparrow} +$$

$$+ \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k,1} e^{ik \cdot R_1} | \uparrow \rangle \langle \uparrow | + | \downarrow \rangle \langle \downarrow | C_{k\uparrow} + \text{h.c.} \quad (13)$$

$$H_U = \sum_k \epsilon_k C_{k\uparrow}^+ C_{k\uparrow} \quad (14)$$

Se separó el Hamiltoniano en una parte que tiene los electrones de conducción con proyección S_z "hacia abajo" y otra parte "hacia arriba" (no correlacionados) de modo que

$$H_D | \psi_F \rangle = E_F | \psi_F \rangle \quad (15)$$

$$H_U | \psi_F \rangle = 0 \quad (16)$$

Si $\rho_0(\omega)$ es la densidad de estados para la banda de conducción electrónica sin hibridización, entonces la parte del Hamiltoniano H_U se resuelve trivialmente, encontrando que la densidad de estados para los electrones de conducción con proyección

$$S_z = + 1/2 \text{ es}$$

$$\rho_{\text{Banda}}^{\uparrow}(\omega) = \frac{1}{2} \rho_0(\omega) \quad (17)$$

En cambio $\rho_{\text{banda}}^{\downarrow}(\omega)$ se lo obtiene a partir de la función de Green $\langle\langle C_{1\uparrow}, C_{k\downarrow} \rangle\rangle_{\omega}$, en este caso la hibridización desempeña un rol fundamental. En el Apéndice H se encuentra el

cálculo de $\ll C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \gg_{\omega}$ obteniendo (resultado exacto)

$$\ll C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \gg_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} \frac{\omega + \Delta}{(\omega + \Delta)(\omega - \epsilon_k) - V^2} \quad (18)$$

donde los polos son

$$\omega_{\frac{1}{2}k} = \frac{-\Delta + \epsilon_k}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta + \epsilon_k}{2}\right)^2 + V^2} \quad (19)$$

La densidad de estado buscada es

$$\rho_{\text{banda}}^{\downarrow}(\omega) = (-2) \sum_k \text{Im} \ll C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \gg_{\omega + i0}$$

y calculando la parte imaginaria se tiene

$$\begin{aligned} \text{Im} \ll C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \gg_{\omega + i0} &= \frac{1}{2\pi} \frac{(\omega + \Delta)}{\omega_{1k} - \omega_{2k}} \text{Im} \left[\frac{1}{\omega - \omega_{1k} + i0} - \frac{1}{\omega - \omega_{2k} + i0} \right] = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\omega + \Delta}{\omega_{1k} - \omega_{2k}} \left[\delta(\omega - \omega_{1k}) - \delta(\omega - \omega_{2k}) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

entonces

$$\rho_{\text{Banda}}^{\downarrow}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-W}^W d\epsilon \rho_0(\epsilon) \left[-2 \text{Im} \ll C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \gg_{\omega + i0} \right] \quad (21)$$

y después de un poco de álgebra se obtiene

$$\rho_{\text{Banda}}^{\downarrow}(\omega) = \frac{1}{2} \rho_0\left(\omega - \frac{V^2}{\omega + \Delta}\right) \quad (22)$$

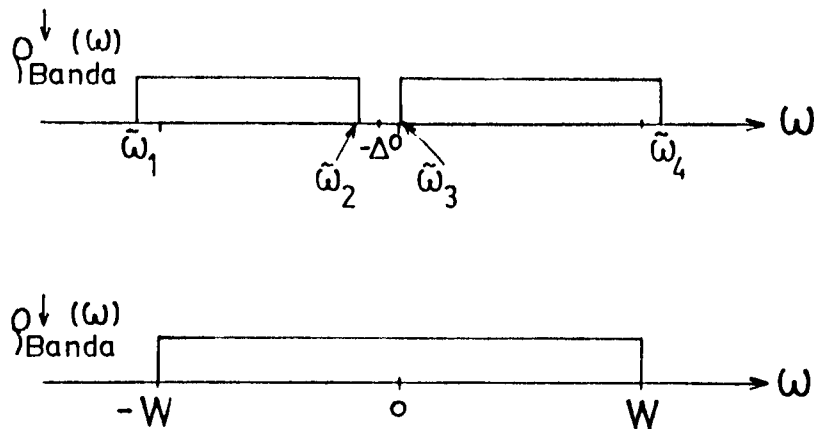


Fig. 2 Densidad de estados de la banda de conducción $\Delta/W = 0.1$ y $V/W = 0.3$.

La figura 2 muestra $\rho_{\text{Banda}}^{\uparrow}(\omega)$ y $\rho_{\text{Banda}}^{\downarrow}(\omega)$ si se supone una densidad de estados $\rho_0(\omega)$ para la banda de conducción tipo "cuadrada". En la figura se observa que los electrones de conducción con $S_z = +1/2$ no han modificado su densidad de estados debido a la hibridización. Contrariamente a lo que ocurre con los electrones de conducción con $S_z = -1/2$, separándose en dos partes alrededor de la energía Δ (se abre un "gap" entre las siguientes energías $\omega = -\frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2}$ y $\omega = -\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2}$). La sub-banda inferior (superior) tiene la siguiente relación de dispersión: $\omega_1(\epsilon) = -\frac{\Delta + \epsilon}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta + \epsilon}{2}\right)^2 + V^2}$ ($\omega_2(\epsilon) = \frac{-\Delta + \epsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta + \epsilon}{2}\right)^2 + V^2}$).

La densidad de estados localizados $\rho_L(\omega)$ también se modifica sustancialmente al poner hibridización. Para

calcularla primero se definen los siguientes operadores:

$$B_k^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow| \quad (23)$$

$$B_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow| \quad (24)$$

entonces

$$\rho_L(\omega) = (-2) \sum_k \text{Im} \ll B_k, B_k^+ \gg_{\omega+i0} \quad (25)$$

donde la función de Green que aparece a la derecha está calculada en el Apéndice H

$$\ll B_k, B_k^+ \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - \epsilon_k}{(\omega + \Delta)(\omega - \epsilon_k) - V^2} \quad (26)$$

calculando (25) y después de un poco de álgebra se tiene

$$\rho_L(\omega) = \frac{1}{2} \frac{V^2}{(\omega + \Delta)^2} \rho_0 \left(\omega - \frac{V^2}{\omega + \Delta} \right) \quad (27)$$

La figura 3 (b) muestra la densidad de estados total, en la que caben a lo sumo tres electrones además de los doce electrones del estado $|\uparrow\rangle$ (ó $|\downarrow\rangle$) que corresponden al estado Tm^{2+} . El particular selenuro de Tulio estequiométrico tiene 13 electrones por átomo de Tm entre la capa 4f y los de conducción.

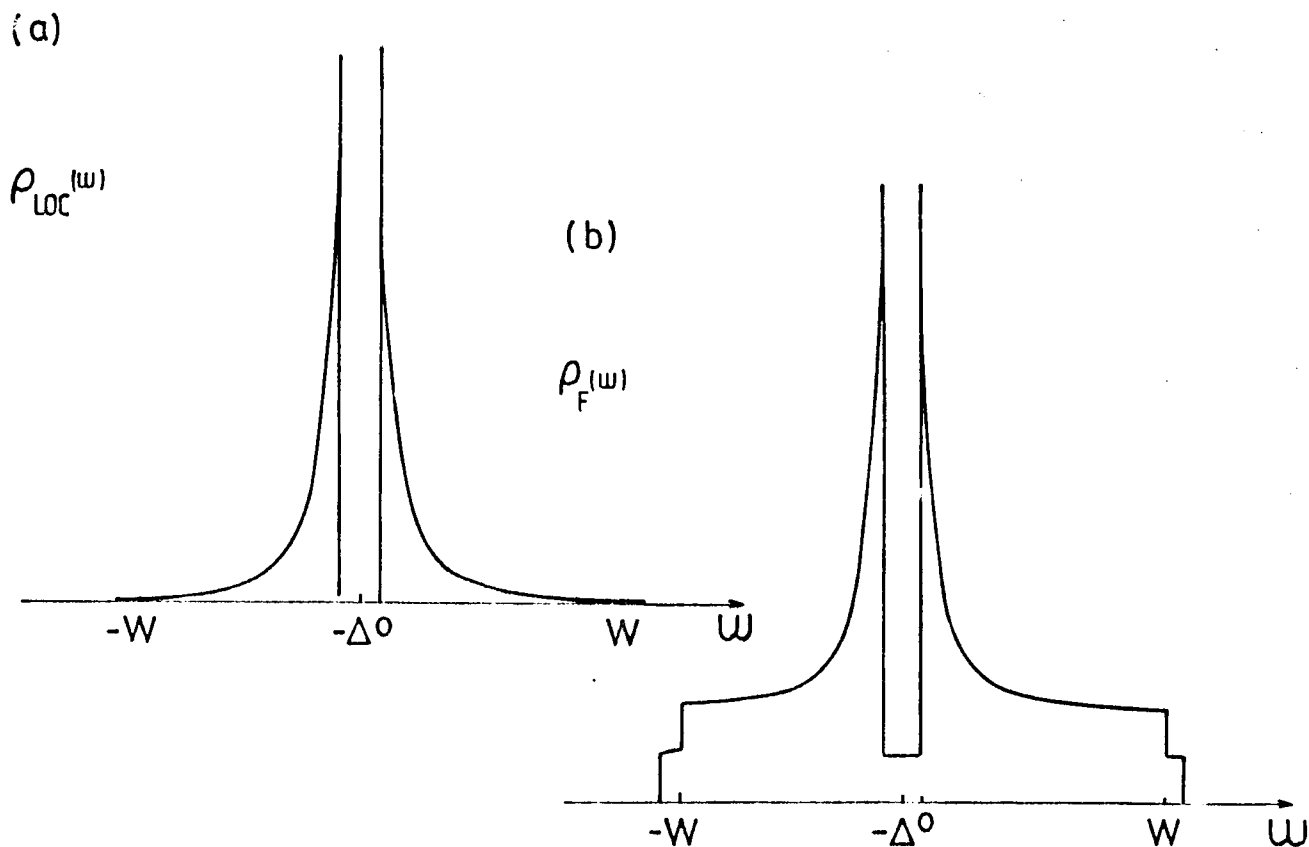


Fig. 3 Densidad de estados electrónicos para el estado ferromagnético. (a) estados localizados; (b) estados: Banda+localizados. $\Delta/W=0.1$ y $V/W=0.3$.

La primera conclusión que se obtiene inspeccionando la densidad de estados resultante es que el estado ferromagnético es siempre Metálico y además es posible explicar el efecto de que la resistividad es menor en el estado ferromagnético que en el paramagnético: todos electrones de conducción, debido a la hibridización tienen dispersión resonante en la fase paramagnética mientras que en la ferromagnética sólo los que tienen $S_z = -1/2$ (suponiendo que los momentos magnéticos localizados apuntan en la dirección $+z$), de modo que aquellos electrones de conducción que no tienen

dispersión resonante ($S_z = +1/2$) disminuyen la resistencia del material!

Sea N el número total de electrones promedio por átomo de Tulio, el potencial químico μ puede ser deducido analíticamente a partir de la siguiente ecuación.

$$N = 12 + \int_{-W}^{\mu} d\omega \rho_{\text{total}}(\omega) \quad (28)$$

y la energía del estado ferromagnético a temperatura cero será (calculada exactamente):

$$\begin{aligned} E_F &= \int_{-W}^{\mu} d\omega \omega \rho_{\text{total}}(\omega) = \\ &= \frac{1}{4W} [\mu^2 - W^2] \theta(\mu - W) + \frac{1}{4W} [(\mu^2 - \tilde{\omega}_1^2) \theta(\tilde{\omega}_2 - \mu) + \\ &(\tilde{\omega}_2^2 - \tilde{\omega}_1^2) \theta(\mu - \tilde{\omega}_2) \theta(\tilde{\omega}_3 - \mu) + (\tilde{\omega}_2^2 - \tilde{\omega}_1^2 - \tilde{\omega}_3^2 + \mu^2) \theta(\mu - \tilde{\omega}_3)] - \Delta N_L + \\ &+ \frac{V^2}{2W} \left[\ln \left| \frac{\mu + \Delta}{\tilde{\omega}_1 + \Delta} \right| \theta(\tilde{\omega}_2 - \mu) + \ln \left| \frac{\tilde{\omega}_2 + \Delta}{\tilde{\omega}_1 + \Delta} \right| \theta(\mu - \tilde{\omega}_2) \theta(\tilde{\omega}_3 - \mu) + \right. \\ &\left. + \ln \left| \frac{(\mu + \Delta)(\tilde{\omega}_2 + \Delta)}{(\tilde{\omega}_3 + \Delta)(\tilde{\omega}_1 + \Delta)} \right| \theta(\mu - \tilde{\omega}_3) \right] \quad (29) \end{aligned}$$

donde N_L es el número de electrones localizados y $\tilde{\omega}_1$ están esquematizados en la figura 2 y son $\tilde{\omega}_1$ y $\tilde{\omega}_4$ límites inferior y superior de ρ_{Total} ; $\tilde{\omega}_2$ y $\tilde{\omega}_3$ las energías entre las cuales se abre un "gap" en ρ_L (figura 3b.):

$$\tilde{\omega}_4 = \frac{-\Delta+W}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta+W}{2}\right)^2 + V^2} \quad (30)$$

$$\tilde{\omega}_3 = -\frac{\Delta+W}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta-W}{2}\right)^2 + V^2} \quad (31)$$

$$\tilde{\omega}_2 = \frac{-\Delta+W}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta+W}{2}\right)^2 + V^2} \quad (32)$$

$$\tilde{\omega}_1 = -\frac{\Delta+W}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta-W}{2}\right)^2 + V^2} \quad (33)$$

La energía E_F será utilizada para compararla con la del estado A.F. de modo de saber que tipo de orden magnético favorece la hibridización.

IV. Orden Antiferromagnético:

Si a temperatura cero los momentos magnéticos localizados están ordenados antiferromagnéticamente (A.F.) se puede descomponer la red en dos subredes que se denominarán (a) y (b). Cada subred tiene orden ferromagnético tal que la magnetización total de una subred es igual en magnitud y opuesta a la otra subred.

Suponiendo que la subred (a) tiene los spines localizados con proyección "hacia arriba" y la subred (b) tiene los spines localizados con proyección "hacia abajo" el siguiente Hamiltoniano es equivalente al dado por (6)

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i^{(a)} [E_{1/2} |i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| + E_1 |i, \uparrow\rangle\langle i, \downarrow|] + \\
 & + \sum_i^{(b)} [E_{1/2} |i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| + E_1 |i, \downarrow\rangle\langle i, \downarrow|] + \\
 & + \sum_{k, \sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + \\
 & + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_i^{(a)} \sum_k [e^{ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle\langle i, \downarrow| C_{k\uparrow} + e^{-ik \cdot R_i} C_{k\uparrow}^+ |i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow|] + \\
 & + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_i^{(b)} \sum_k [e^{ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle\langle i, \downarrow| C_{k\uparrow} + e^{-ik \cdot R_i} C_{k\uparrow}^+ |i, \downarrow\rangle\langle i, \downarrow|]
 \end{aligned}
 \tag{34}$$

Cuando un sistema se ordena antiferromagnéticamente la primera zona de Brillouin (1ra.Z.B) se reduce, entonces si Q es un vector de la red recíproca reducida y eligiendo el cero de energía en el centro de la banda de conducción se tiene

$$\epsilon_k = - \epsilon_{k+Q}
 \tag{35}$$

esta relación indica que hay "nesting" perfecto para $\epsilon_k=0$.

A continuación se definen los siguientes operadores de modo que todas las sumas sobre k se hagan únicamente sobre la 1ra. zona de Brouiloin reducida.

$$a_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{k,\sigma} + C_{k+Q,\sigma}) \quad (36)$$

$$b_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{k,\sigma} - C_{k+Q,\sigma}) \quad (37)$$

en término de los nuevos operadores (34) puede reescribirse

$$\begin{aligned} H = & \sum_i^{(a)} [E_{1/2} |i, +\rangle \langle i, +| + E_1 |i, +\rangle \langle i, +1|] + \\ & + \sum_i^{(b)} [E_{1/2} |i, +\rangle \langle i, +| + E_1 |i, -\rangle \langle i, -1|] + \\ & + \sum_{k,\sigma} \epsilon_k (a_{k\sigma}^\dagger b_{k\sigma} + b_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}) + \\ & + \frac{\sqrt{2}V}{\sqrt{N}} \sum_i^{(a)} \sum_k [e^{ik \cdot R_i} |i, +\rangle \langle i, +| a_{k+} + e^{-ik \cdot R_i} a_{k+}^\dagger |i, +\rangle \langle i, +1|] + \\ & + \frac{\sqrt{2}V}{\sqrt{N}} \sum_i^{(b)} \sum_k [e^{ik \cdot R_i} |i, +\rangle \langle i, -1| b_{k+} + e^{-ik \cdot R_i} b_{k+}^\dagger |i, -\rangle \langle i, +1|] + \end{aligned} \quad (38)$$

donde $\sum'$ indica que se suma sobre vectores de onda k pertenece a la 1ra. Z.B. reducida. La introducción de los operadores $a_{k\sigma}$ y $b_{k\sigma}$ permite separar al hamiltoniano (38) en dos partes

$$H = H^{(a)} + H^{(b)} \quad (39)$$

donde $H^{(a)}$ ($H^{(b)}$) sólo considera términos de la subred (a) (subred (b)) tal que

$$\begin{aligned} H^{(a)} = & \sum_i^{(a)} [E_{1/2} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow| + E_1 |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow| + \\ & + \sum_k' \epsilon_k (a_{k\uparrow}^+ b_{k\uparrow} + b_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow}) + \\ & + \frac{\sqrt{2V}}{\sqrt{N}} \sum_i^{(a)} \sum_k' [e^{ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow| a_{k\uparrow} + e^{-ik \cdot R_i} a_{k\uparrow}^+ |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|] + \end{aligned} \quad (40)$$

para $H^{(b)}$ se puede escribir una expresión análoga a (40). El problema se ha reducido a resolver el Hamiltoniano (40), y si $|\psi_{AF}^{(a)}\rangle$ es la función de onda del estado A.F. para la subred (a):

$$H^{(a)} |\psi_{A.F.}^{(a)}\rangle = \frac{1}{2} E_{A.F.} |\psi_{A.F.}^{(a)}\rangle \quad (41)$$

donde $E_{A.F.}$ es la energía del estado antiferromagnético y a fin de evaluarla se comienza por calcular la densidad de estados para los electrones de conducción:

$$n_{Banda}^{\downarrow}(\omega) = \sum_k (-2 \operatorname{Im} \langle\langle C_{k\downarrow}, C_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega+i0}) \quad (42)$$

donde

$$\begin{aligned} \langle\langle C_{k\downarrow}, C_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \frac{1}{2} (\langle\langle a_{k\downarrow}, a_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \langle\langle a_{k\downarrow}, b_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \\ &+ \langle\langle b_{k\downarrow}, a_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \langle\langle b_{k\downarrow}, b_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega}) \end{aligned} \quad (43)$$

las cuatro funciones de Green que aparecen a la derecha están calculadas en el Apéndice I y la suma de ellas vale

$$\langle\langle C_{k\downarrow}, C_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{2(\omega+\Delta)(\omega+\epsilon_k) - V^2}{(\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega+\Delta) - \omega V^2} \quad (44)$$

y

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \langle\langle C_{k\downarrow}, C_{k\downarrow}^+ \rangle\rangle_{\omega+i0} &= \frac{1}{4\pi} (2(\omega+\Delta)(\omega+\epsilon_k) - V^2) \operatorname{Im} [((\omega+i0)^2 - \\ &- \epsilon_k^2)(\omega+i0+\Delta) - (\omega+i0)V^2]^{-1} = \\ &= -\frac{1}{4} (2(\omega+\Delta)(\omega+\epsilon_k) - V^2) \delta((\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega+\Delta) - \\ &- \omega V^2) \operatorname{sgn}(3\omega^2 - \epsilon_k^2 - V^2 + 2\omega\Delta) \end{aligned} \quad (45)$$

donde

$$\delta((\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega + \Delta) - \omega V^2) = \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_0)}{2\epsilon_0 |\omega + \Delta|} + \frac{\delta(\epsilon + \epsilon_0)}{2\epsilon_0 |\omega + \Delta|} \quad (46)$$

la constante $\epsilon_0 = \sqrt{\omega^2 - \omega V^2 / (\omega + \Delta)}$. La función signo que aparece en (45) es sencillo demostrar a partir de que ϵ_0 es real y positivo entonces $\text{sgn}(3\omega^2 - \epsilon^2 - V^2 + 2\omega\Delta) = \text{sgn}(\omega)\text{sgn}(\omega + \Delta)$, calculando $\rho_{\text{Banda}}^+(\omega)$ usando (42), (45) y (46) se obtiene

$$\rho_{\text{Banda}}^+(\omega) = \frac{1}{4} \rho_0 \left(\sqrt{\omega^2 - \frac{\omega V^2}{\omega + \Delta}} \right) \left[\frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \frac{\omega V^2}{\omega + \Delta}}} + \frac{\sqrt{\omega^2 - \frac{\omega V^2}{\omega + \Delta}}}{|\omega|} \right] \quad (47)$$

evidentemente para $\rho_{\text{Banda}}^-(\omega)$ se obtiene el mismo resultado.

A continuación se calcula la densidad de estados localizados para la subred (a): $\rho_L^{(a)}(\omega)$. Para ello se definen los siguientes operadores:

$$D_k^+ = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_i^{(a)} e^{ik \cdot R_i} |i, +\rangle \langle i, +| \quad (48)$$

$$D_k^- = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_i^{(a)} e^{ik \cdot R_i} |i, -\rangle \langle i, -| \quad (49)$$

Tal que

$$\rho_L^{(a)}(\omega) = \sum_k' (-2 \operatorname{Im} \langle D_k, D_k^+ \rangle_{\omega+i0}) \quad (50)$$

en el Apéndice I se encuentra el cálculo de $\langle D_k, D_k^+ \rangle_{\omega+i0}$

$$\langle D_k, D_k^+ \rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} \frac{\omega^2 - \epsilon_k^2}{(\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega + \Delta) - \omega V^2} \quad (51)$$

Con el mismo procedimiento que se calculó ρ_{Banda}^+ se puede obtener $\rho_{Loc}^{(a)}(\omega)$

$$\rho_{Loc}^{(a)}(\omega) = \frac{1}{4} \rho_0 \left(\sqrt{\omega^2 - \frac{\omega V^2}{\omega + \Delta}} \right) \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \frac{\omega V^2}{\omega + \Delta}}} \frac{V^2}{(\omega + \Delta)^2} \quad (52)$$

Finalmente la densidad de estados electrónicos del estado A.F.

$$\begin{aligned} \rho_{A.F.}(\omega) &= \rho_{Banda}^+(\omega) + \rho_{Banda}^-(\omega) + \rho_{Loc}^{(a)}(\omega) + \rho_{Loc}^{(b)}(\omega) = \\ &= \frac{1}{2} \rho_0 \left(\sqrt{\omega^2 - \frac{\omega V^2}{\omega + \Delta}} \right) \left[\sqrt{1 - \frac{V^2}{\omega(\omega + \Delta)}} + \frac{1 + \left(\frac{V}{\omega + \Delta} \right)^2}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{\omega(\omega + \Delta)}}} \right] \quad (53) \end{aligned}$$

Utilizando esta densidad de estados se calcula el potencial químico (dependiendo del número medio de electrones por átomo) y con éste la energía $E_{A.F.}$: El procedimiento seguido es numérico.

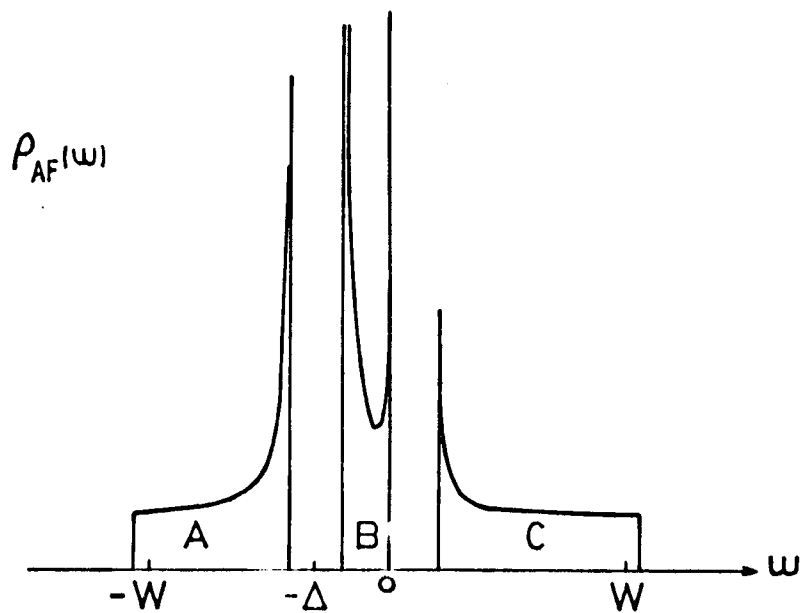


Fig. 4 :densidad de estados electrónicos en la fase anti-ferromagnética para $\Delta/W = 0.2$ y $V/W = 0.3$.

La figura 4 muestra $\rho_{A.F.}(\omega)$ cuando se considera una densidad de estados $\rho_0(\omega)$ tipo "cuadrada". Los resultados que se obtienen son independientes del detalle de la forma de ρ_0 .

El "gap" que se observa a la derecha en la Fig. 4 se debe al hecho de haber considerado "nesting" perfecto en el centro de la banda de conducción y debe desaparecer cuando se eleva la temperatura por encima de T_N (Transición metal-aislador de Slater). En un modelo más realista no se debería considerar "nesting" perfecto y en tal caso el "gap" y la Transición metal-aislador recién mencionado no aparecerían.

El "gap" que se observa a la izquierda se debe a que al hibridizar estados localizados con los de conducción se obtienen nuevos estados "mezcla" que tienen una relación de dispersión tal que alrededor de $-\Delta$ se abre un "gap". Este efecto ya fue mostrado en la densidad de estados con orden ferromagnético.

Una peculiaridad de $\rho_{A.F.}$ es que cabe exactamente un electrón en A, B ó C (ver Fig.4) de modo que se llega al siguiente resultado: cuando se tiene un compuesto estequiométrico (N:entero) la fase antiferromagnética es un aisla-
dor.

La densidad de estados en la fase paramagnética es más complicada de calcular pues los momentos magnéticos están desordenados (ésta fue calculada por C. Balseiro)¹⁸.

Un resultado importante es que para N entero no hay ningún "gap" alrededor del nivel de Fermi (estado metálico) cuando $|\Delta| < W$, ver Fig.5b. Disminuyendo la temperatura a $T=T_N$ se pasa a la fase antiferromagnética que es aislante de modo que ocurre una transición metal-aislador. Los cálculos y detalles de este concepto son objeto de estudio, actualmente, razón por la cual no se incluye en la presente Tesis (ver ref.18).

Otro aspecto interesante a discutir es que si se hace la transformada de Schrieffer-Wolff como se obtuvo en el Capítulo III, a segundo orden en V el Hamiltoniano modelo es equivalente a un Hamiltoniano Kondo si $\Delta < 0$, donde el spin localizado es un spin 1 acoplado antiferromagnéticamente con los electrones de conducción. De aquí que la resistividad del sistema será logarítmica con la temperatura pero el estado fundamental es doble-degenerado (magnético) y considerando la interacción RKKY el sistema puede ordenarse magnéticamente al disminuir suficientemente la temperatura. Experimentalmente el TmSe tiene una resistividad según la ley $\ln T$ entre 5 y 50 K.

El TmSe estequiométrico se ordena antiferromagnéticamente a $T \approx 3.5K$, teniendo una transición metal-aislador a dicha temperatura. El modelo propuesto explica estas propiedades considerando $N=13$.

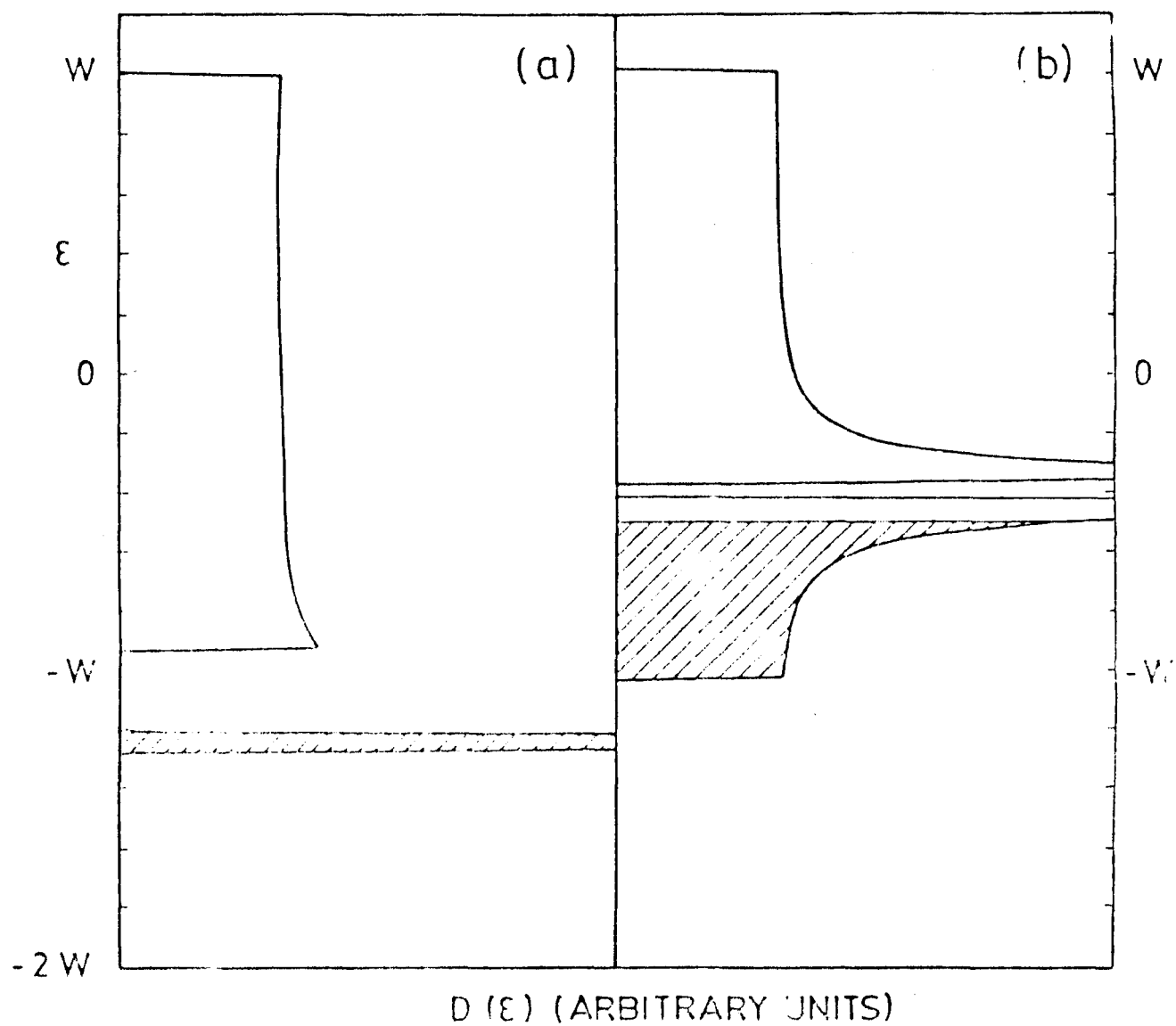


Fig.5: Densidad de estados en la fase paramagnética.
La zona rayada indica los estados ocupados cuando $N=13$. (a): $|\Delta| > W$; (b): $|\Delta| < W$. Obtenido de la ref.18.

V. Diagrama de fases F/AF y Discusión

En las dos últimas secciones se calculó la energía de los estados ferromagnético y antiferromagnético. A continuación se va a comparar E_F y $E_{A.F.}$ (a temperatura

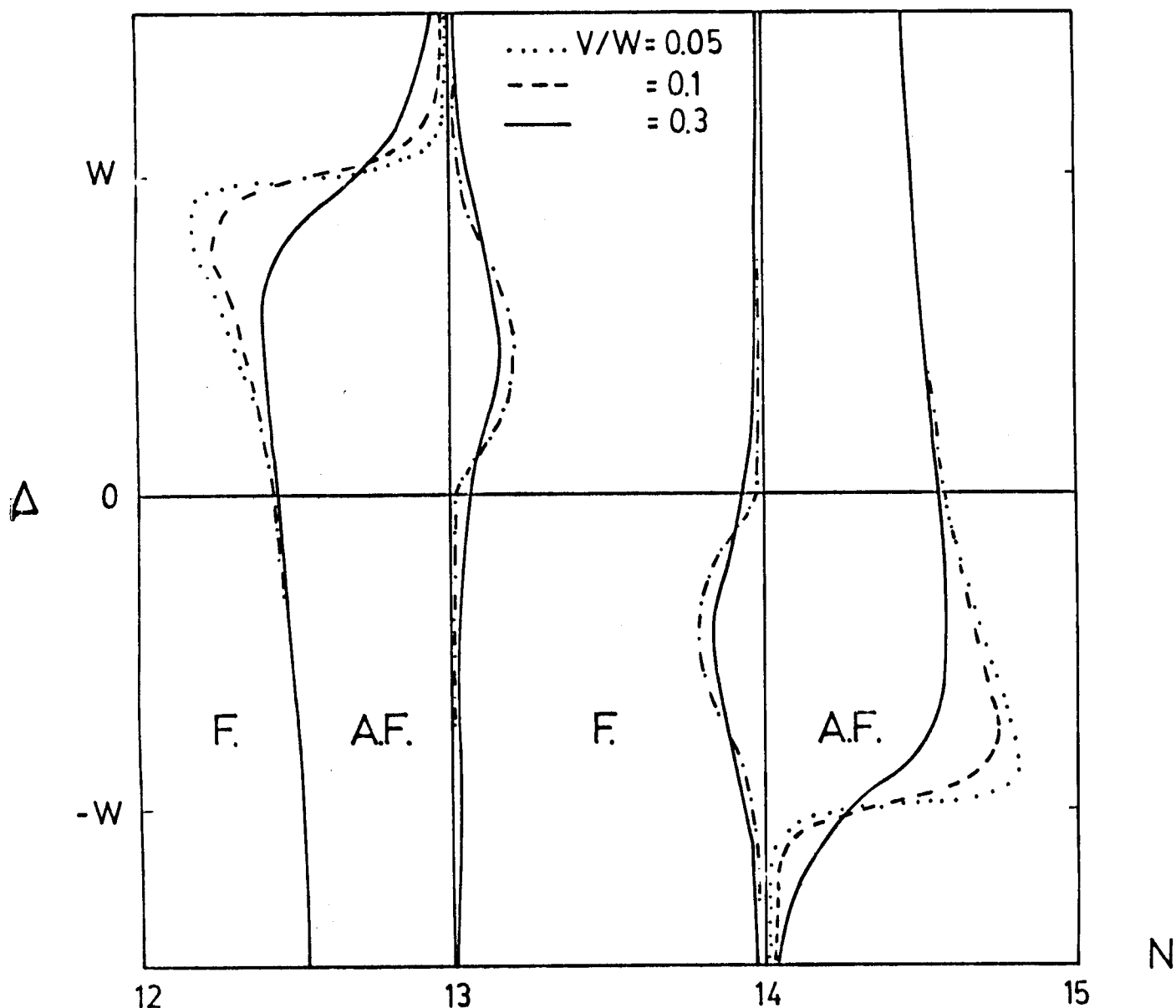


Fig.6: Diagrama de fases magnético F/A.F.

cero) para distintos valores de Δ y del n° medio de electrones por átomo: N . A través de este procedimiento se construye el siguiente diagrama de fases de orden magnético F ó A.F. (Fig.6).

La primer peculiaridad que muestra el diagrama de fases es que para compuestos estequiométricos ($N=13$ y 14) se ordena A.F. cualquiera sea el valor de Δ . El selenuro de Tulio se ordena a 3.5 K antiferromagnético.

Otra peculiaridad es que la diferencia de energía entre el estado F. y A.F., sobre las líneas $N=13$ y $N=14$ del diagrama de fases, es muy pequeña es decir mucho menor que las energías características del sistema: Δ, V . Entonces en compuestos estequiométricos se ordenan A.F. con inestabilidades F., y cualquier campo magnético pequeño (10KOe) puede estabilizar la fase ferromagnética (A. Aligia realizó este cálculo, ver ref.18). Esto explicaría el comportamiento de TmSe con campo magnético externo que a 7KOe pasa de la fase A.F. a una fase paramagnética polarizada (F), ver Fig.1. En la ref.18 se muestra como se modifica el diagrama de fases cuando se aplica un campo magnético de $0.5, 2$ y 20kOe

Los compuestos de Tulio estequiométrico en este modelo corresponden a considerar $N=13$, donde los estados localizados Tm^{2+} se representan por $|+>$ y $|->$ con energía $E_{1/2}$ y los estados de Tm^{3+} son $|+>$ y $|->$ con energía E_1 .

Por otra parte los calcogenuros de Tm no estequiométricos pueden ser ubicados en el diagrama de fases un poco a la derecha de $N=13$ si hay exceso de Tm y un poco a la izquierda si hay defecto de Tm. No obstante la serie de compuestos TmSe, según se demostró en el Capítulo III, es una mezcla inhomogénea de $Tm^{2.5+}$ y Tm^{3+} .

De acuerdo a la ref.8 Tm en $Se_{1-x}Te_x$ para $x > 0.2$ es (casi) divalente indicando que $\Delta > W$ (es decir $E_{1/2}$ está por debajo del fondo de la banda de conducción). Esto implica que el estado semiconductor, que para N exactamente 13 es A.F., pequeñas desviaciones estequiométricas favorecen un estado fundamental ferromagnético según muestra la figura 6. Para $x < 0.2$ es de esperar que $0 < \Delta < W$, entonces el estado fundamental es A.F. y el nivel de Fermi cae dentro del "gap" debido a la hibridización haciendo que el compuesto sea semiconductor en la fase ordenada. ($T=0$)

El compuesto TmS tiene (casi) todos los iones Tulio trivalentes, correspondiendo a $\Delta < 0$. Según el modelo se ordena A.F. para $N=13$, pero se tendría que el nivel de Fermi está dentro del "gap" debido al "nesting" perfecto. Esto no es una descripción realista de los monocalcogenuros de Tm y superando esta dificultad relajando la condición de "nesting" se tendría que TmS o TmSe bajo presión ($p > 32.5$ kbar) son sistemas metálicos. El Hamiltoniano de

Kondo que se obtiene de la transformada de Schrieffer-Wolff (ver Capítulo III) provee una descripción válida de estos compuestos. No así si se propone un Hamiltoniano Kondo obtenido de la transformación S-W de un modelo Anderson (como en la ref.(15)) pues este lleva a un estado fundamental no magnético y aislador que no representa en nada al Tm^{3+} .

El modelo predice que los compuestos de Tm de V.I. en la fase ferromagnética ($T=0$) o paramagnética son metálicos considerando N próximo a 13 y $|\Delta| < W$. Por otra parte $\Delta > W$ la configuración dominante es $4f^{13}$, todas fases magnéticas resultan aisladoras (semiconductoras): $TmTe$.

Conclusiones

- Las mismas interacciones que producen las fluctuaciones de Valencia llevan a que el sistema se ordena magnéticamente.
- En los compuestos estequiométricos se ordenan A.F. y tienen inestabilidades ferromagnéticas, acentuándose según el valor de Δ .
- En un compuesto estequiométrico, que como se mencionó anteriormente se ordena A.F., es un aislador. Al elevar la temperatura tiene una transición metal-aislador cuando $T=T_N$.
- El estado ferromagnético es siempre metálico para $|\Delta| < W$.
- Se explicó que la resistividad en la fase F es menor que en la fase paramagnética.
- La falta de estequiometría o de orden A.F. lleva a un estado metálico.

Tomando N=13 el modelo representa a los calcogenuros de Tulio explicando cualitativamente varias de las "extrañas" propiedades de estos compuestos:

- a) TmSe a presión normal: $|\Delta| \ll V$.
- b) TmS y tal vez TmSe con presión: $-W < \Delta < 0$.
- c) TmTe a presión normal y $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x > 0.2$): $\Delta > W$.
- d) TmTe con presión y $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x < 0.2$): $0 < \Delta < W$.

VI. Modelo exactamente resoluble a temperatura finita: una impureza

En esta sección se mostrarán algunas de las propiedades termodinámicas de los compuestos de Tm con V.I. que son posibles explicar con el Hamiltoniano (6) en el límite extremadamente anisotrópico para el caso de una impureza localizada con dos estados accesibles magnéticos e hibridizados con la banda de conducción. Los cálculos fueron hechos por Balseiro y Alascio¹⁶ y encuentran los autoestados y autoenergías del Hamiltoniano con lo cual pueden calcular, exactamente, todas las propiedades termodinámicas. A continuación se muestran algunas de ellas:

Susceptibilidad magnética estática: esta consiste de un término de Curie y un término Van-Vleck

$$\chi = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{T} + \chi_{\text{VV}} \quad (54)$$

donde μ_{eff} depende de los momentos magnéticos $\mu(\text{Tm}^{2+})$ y $\mu(\text{Tm}^{3+})$, de la temperatura, Δ y Γ . La figura 7a muestra las dos contribuciones de χ como función de la temperatura para $\Delta=80\text{K}$ y $\Gamma=27\text{K}$. Si se compara χ en función de Δ (Fig.(7b) para diversas temperaturas con las mediciones de TmTe con presión hechas por Wohlleben y Coles ¹⁷ se observa un buen acuerdo entre teoría y experimento, mostrando además que el TmTe con presión se lo puede describir teóricamente como un compuesto de valencia intermedia con dos configuraciones magnéticas accesibles.

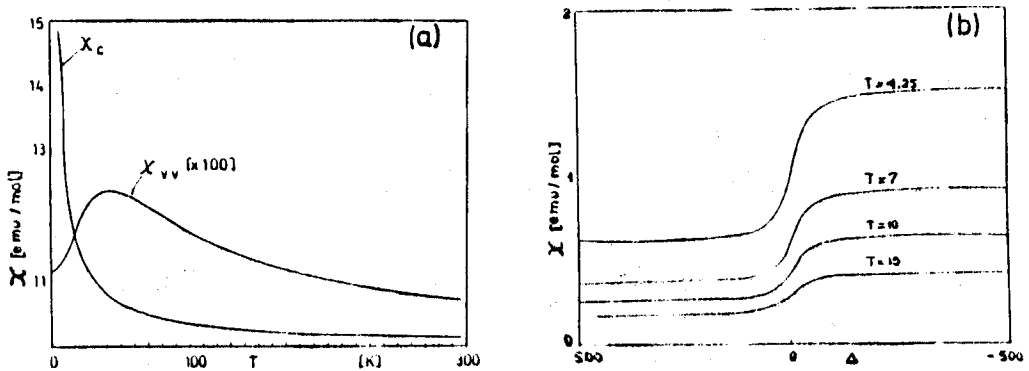


Fig.7: (a) Susceptibilidad magnética, contribuciones de Curie y Van-Vleck. $\Delta=80\text{ K}$ y $\Gamma=27\text{K}$. (b) susceptibilidad magnética en función de Δ para varias temperaturas $\Gamma=27\text{K}$.

Magneto-Resistencia: en la ref.16 se calculó la relajación de spines de conducción para las proyecciones hacia "arriba" y hacia "abajo" ($\tau_{\uparrow}$ y $\tau_{\downarrow}$) que son proporcionales a $(P_{\uparrow}+P_{+})^{-1}$ y $(P_{\downarrow}+P_{-})^{-1}$ respectivamente. Donde P son las poblaciones de los correspondientes estados localizados. Definiendo la polarización magnética $M = (P_{\uparrow}+P_{+})-(P_{\downarrow}+P_{-})$ y usando $P_{\uparrow}+P_{+}+P_{\downarrow}+P_{-} = 1$ la resistividad $\rho(B)$, siendo B el campo magnético externo, resulta:

$$\rho(B) = \rho(0) (1-M^2) \quad (55)$$

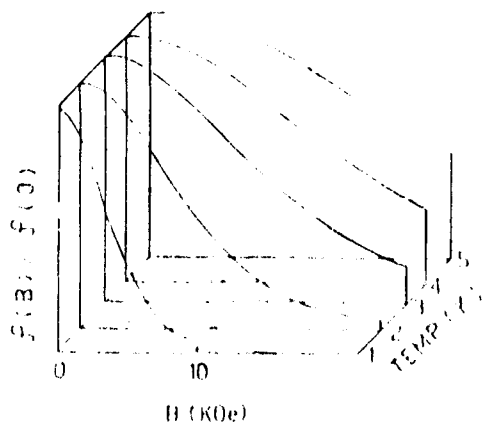


Fig.8: Magneto-Resistencia para diversas temperaturas
 $\Delta=80K$ y $T=27K$.

La figura 3 muestra $\rho(B)/\rho(0)$ como función del campo magnético para los mismos parámetros que la figura 7, y es aceptablemente semejante a las mediciones experimentales¹⁰.

Otras propiedades se calcularon con este modelo: susceptibilidad dinámica, calor específico y ocupación de la capa 4f, etc, que describen cualitativamente al TmSe. Este modelo si bien se han hecho drásticas simplificaciones en la descripción de la capa 4f del ión Tulio permite, sin embargo, comprender el origen de las diferencias entre las propiedades de sistemas como TmSe y SmS. La cuestión esencial es que las dos configuraciones iónicas accesibles del ión Tulio son magnéticas.

VII. Resumen

El TmSe se ordena antiferromagnéticamente a $T_N \approx 3.5K$ haciendo una transición metal-aislador. Si se aplica un campo magnético de 7KOe pasa a una fase ferrometálica. Estas son algunas de las peculiares propiedades del TmSe.

Para estudiar estos fenómenos se propone la versión periódica de un Hamiltoniano propuesto anteriormente para describir, en forma simplificada, compuestos de valencia intermedia con dos configuraciones iónicas accesibles

magnéticas. En esta versión periódica el Hamiltoniano puede resolverse exactamente si se supone en orden magnético determinado para los momentos magnéticos localizados. Usando la solución exacta se estudia la estabilidad del orden antiferromagnético respecto del ferromagnético, en función del número de electrones por átomo y la diferencia de energía entre las dos configuraciones accesibles del ión, y así se construye un diagrama de fases.

Se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- i) El orden magnético que se encuentra es el resultado de las mismas interacciones que conducen a las fluctuaciones de Valencia.
- ii) En compuestos apartados de estequiometría hay inestabilidades del tipo de orden magnético y se acentúan según el valor de Δ .
- iii) El estado ferromagnético es siempre metálico para $|\Delta| < W$
- iv) El estado antiferromagnético es siempre aislante para los compuestos estequiométricos.
- v) La falta de estequiometría o de orden A.F. lleva a un estado metálico.

- vi) Hay una transición metal-aislador a la temperatura que se ordena A.F.
- vii) Es posible explicar la magneto-resistencia.

Referencias

- 1) H. Jefferson y K.W.H. Stevens, J.Phys.C. 11, 3919(1978).
- 2) C.M. Varma, Rev.Mod.Phys.48, 219 (1976).
- 3) J.M. Lawrence, P.S. Riseborough y R.D. Parks, Rep.Prog. Phys. 44, 1 (1981).
- 4) F. Lapierre, M. Mignot, J. Flouquet, P. Haen, M.Ribault and F. Holtzberg en "Valence Fluctuations in Solids" Ed. L.M. Falicov, W. Hanke y M.B. Maple (North Holland, 1981) p.305.
- 5) H.R. Ott, K. Andres y E. Bucher, AIP Conference Proc. 24, 40 (1974) Ed. C.D. Graham Jr., G.H. Lander y J.J. Rhyne (American Institute of Physics, N.Y. 1975).
- 6) H.B. Møller, S.M. Shapiro y R.J. Birgeneau Phys.Rev.Lett. 69, 1021 (1977).
- 7) R.P. Guertin, S. Foner y F.P. Missell, Phys.Rev.Lett. 37, 529 (1976).
- 8) B. Batlogg, Phys.Rev. B23, 650 (1981).
- 9) C.M. Varma, Solid State Comm. 30, 537 (1979).
- 10) B. Batlogg, H.R. Ott, W. Thöni y P. Wachter. Phys.Rev. B19, 247 (1979).
- 11) P.W. Anderson y H. Hasegawa, Phys.Rev. 100, 675 (1955).
- 12) P. Schlottmann and L.M. Falicov, Phys.Rev. B23, 5916 (1981).
- 13) H. Lustfeld, Physica 98B, 300 (1980)
- 14) P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, T. Penney y R. Tournier: "Valence instabilities and Related Narrow Band Phenomena". Ed.R.D. Parks (Plenum Press, N.Y., 1976) p. 495.

- 15) R. Jullien, P. Pfeuty, J.N. Fields y S. Doniach, J. de Physique C5-295 (1979).
- 16) B. Alascio y C.A. Balseiro en "Valence Fluctuations in Solids" Ed. L.M. Falicov, W. Hanke y M.B. Maple (North Holland, 1981) p.381.
- 17) D.K. Wohlleben y B.R. Coles, "Magnetism", Vol.V, ed. por Harry Suhl (Academic Press, N.Y.) p.42.
- 18) A. Aligia, J. Mazzaferro, C. Balseiro y B. Alascio, enviado al Phys.Rev.Lett. (1981/1982).

CAPITULO VI

CONSIDERACIONES FINALES

A lo largo de los cuatro últimos capítulos se ha mostrado como el modelo propuesto para describir al $TmSe$ explica cualitativamente y en algunos casos cuantitativamente las propiedades de dicho compuesto, usando en unos casos los resultados de una impureza y en otros el modelo periódico.

Sin embargo el modelo propuesto tiene las siguientes limitaciones:

- i) Es un modelo sobresimplificado.
- ii) Las configuraciones iónicas propuestas $|+>, |0>, |->$; $|+>, |+>$ no corresponde exactamente a las configuraciones de Tm^{3+} y Tm^{2+} respectivamente.
- iii) No se incluyen efectos de campo cristalino.
- iv) El término de hibridización debería ser compatible con la simetría de los sitios Tm . (Para ello sería posible hibridizar con los estados $6s-5d$ de los Tm vecinos más próximos).

- v) Si se considerase una hibridización entre estados de distintos sitios en lugar de estados en el mismo sitio, se tendría que $V=V(k)$. Considerando la estructura fcc del TmSe, $V(k)$ se anula en los puntos X y Γ de la zona de Brillouin, entonces los "gap" de energía en la fase para y ferromagnética desaparecen. Sin embargo el "gap" debido a la hibridización en la fase A.F. no se cierra de modo que la conclusión referente a que el estado A.F. es aislador a $T=0$ para muestras estequiométricas sigue siendo válida cuando se extiende el modelo a considerar $V(k)$.
- vi) La repulsión entre electrones f y d y los cambios de energía elástica debido a que Tm^{2+} y Tm^{3+} tienen distinto volumen, en la aproximación más simple, renormaliza el valor de Δ y lo hace dependiente de la ocupación 4f. De aquí que Δ no puede ser considerado un parámetro independiente y para evitar este problema conviene al comparar las predicciones del modelo, usar el valor experimental de el número de electrones localizados (por ejemplo obtenido de la susceptibilidad magnética).

No obstante el modelo contiene la características más fundamentales del TmSe: un compuesto de valencia intermedia con dos configuraciones magnéticas accesibles a los

iones Tulios. A partir de estos conceptos el modelo tiene éxito en marcar las diferencias conceptuales que tiene el TmSe con compuestos como SmS, CePd₃, YbCu₂Si₂, etc.

Nada se ha dicho con referencia a compuestos en los cuales el ión Tulio (en un estado de V.I.) está diluido en matrices semejantes al selenuro de Tulio, por ejemplo Tm_{1-x}Y_xSe y Tm_{1-x}Eu_xSe (ver ref.(1)-(3)). Aquellas propiedades termodinámicas que se explicaron en el caso de "una impureza": susceptibilidad magnética, calor específico y dispersión de neutrones. El modelo predice que en dichas propiedades termodinámicas los EFECTOS derivados de que el ión Tulio es de V.I. con dos configuraciones magnéticas accesibles SERAN PROPORCIONALES A LA CONCENTRACION DE ION Tm:

- i) La contribución de los Tulios a la susceptibilidad magnética estática será como la que se calculó en el capítulo III, un término de Curie con una constante de Curie que depende de la temperatura y es una función de $\mu(\text{Tm}^{2+})$ y $\mu(\text{Tm}^{3+})$, más un término de Van Vleck.
- ii) La contribución de los Tulios al calor específico será con una anomalía Schottky más un término lineal con temperatura anormalmente grande.

- iii) La dispersión de neutrones tendrá una contribución de los iones Tulio: un pico elástico cuyo ancho crece con temperatura y otro pico inelástico ancho con una energía característica $\sim \Delta + \Gamma / \pi$ (la energía Δ está conectada con la anomalía Schottky del calor específico y Γ puede ser obtenido de otros experimentos). A temperatura mayor que la energía característica, ambos picos deben fusionarse.

Aquellas propiedades físicas que se obtuvieron usando el modelo periódico obviamente se modificarán drásticamente. El orden magnético dependerá de la matriz en que se encuentra diluido el Tulio, no obstante es de esperar interacciones R.K.K.Y entre los iones Tulio.

Referencias

- 1) A.Berger, P.Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, J.M. Mignot, T. Penney, O. Peña y R. Tournier, J.de Physique Coll. C5, Tome 40, C5-364 (1979)
- 2) B. Cornut, F. Holtzberg, T. Penney y S.Von Molnar, J.of Mag. and Mag.Mat. 15-18, 991(1980).
- 3) B. Batlogg, Phys.Rev. B23, 650 (1981).

APENDICE 1
(viene de Capítulo II)

Diagrama de fases

Para determinar el diagrama de fases es necesario comparar las energías de los multipletes fundamentales de los subespacios de una, dos, tres y cuatro partículas por sitio. La menor energía indicará cuál es el número de partículas por sitios. Esto es en general una función de los parámetros del sistema: ϵ/V , Δ/V , E/V y V'/V (recordar que $\Delta = E_2 - (E_1 + \epsilon)$ y $E = E_1 + E_2$). El siguiente esquema muestra las energías de los multipletes fundamentales.

*	$ 1\rangle$ $ 2\rangle$	$ 3\rangle, 8\rangle$	$ 5\rangle$	$ 11\rangle, 14\rangle$	$ 18\rangle, 19\rangle$ $ 20\rangle$
	1	2	2	3	4
***	E_1	$\frac{1}{2} \gamma_1^-(V) =$ $\frac{E+\epsilon}{4} -$ $-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2}$	$\frac{1}{2} \gamma_1^-(\sqrt{2}V) =$ $\frac{E+\epsilon}{4} -$ $-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + 2V'^2}$	$\frac{1}{3} \gamma_3^-(\sqrt{V^2 + V'^2}) =$ $\frac{E+3\epsilon}{6} -$ $-\frac{1}{3} \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2 + V'^2}$	$\frac{1}{4}(E_2 + 2\epsilon)$

*: Estados; **: Numero de partículas por sitio; ***: Energía por partícula.

Por ejemplo si E_1 es menor que las demás energías que aparecen en el esquema para un cierto conjunto de parámetros ϵ/V , Δ/V , E/V y V'/V entonces el doble fundamental será $|1\rangle$ y $|2\rangle$, correspondiente a una partícula por sitio. Físicamente se tendrá un electrón localizado y con las proyecciones posibles del "spin 1/2".

La frontera entre los subespacios de una y dos partículas estará dada por una función que se denomina L_2^1

(se supone por comodidad $V'=V/\sqrt{2}$). Dicho límite se halla igualando E_1 con $\frac{E+\epsilon}{4} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2}$. Entonces $L_2^1 = \frac{1}{3} \frac{E}{V} - \frac{2}{3} \frac{\Delta}{V} \sqrt{\left(\frac{\Delta}{V}\right)^2 + 4}$.

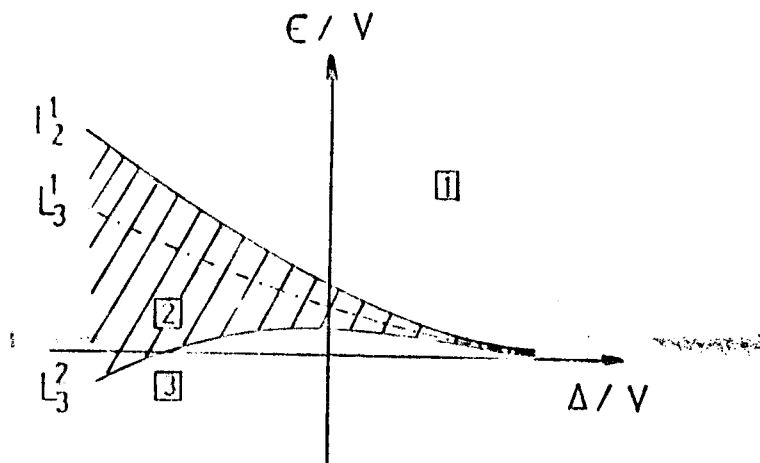
De modo que si $\epsilon/V > L_2^1$ corresponde a una partícula por sitio y si $\epsilon/V < L_2^1$ se tiene dos partículas por sitio

De manera análoga se halla L_3^2 y L_4^3 y conjuntamente con L_2^1 determinan el diagrama de fases. En el capítulo II, fig.(3) se muestra el caso $E/V=3$.

$$L_3^2 = \frac{1}{3} \frac{E}{V} + \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{\Delta}{V}\right)^2 + 6} - \sqrt{\left(\frac{\Delta}{V}\right)^2 + 4}$$

$$L_4^3 = \frac{1}{3} \frac{E}{V} - \frac{\Delta}{V} - \frac{4}{3} \sqrt{\left(\frac{\Delta}{V}\right)^2 + 6}$$

También se pueden calcular los límites L_3^1 , L_4^1 y L_4^2 , pero estas funciones no agregan nada nuevo al diagrama de fases y por lo tanto resultan irrelevantes. Por ejemplo el límite L_3^1 cae siempre dentro del subespacio de dos partículas por sitio tal que $L_2^1 > L_3^1$ y $L_3^1 > L_3^2$. Este resultado está esquematizado en la siguiente figura:



[1], [2], [3] : indican el número de partículas por sitio.

APENDICE 2

(viene del Capítulo II)

Cálculo de $G(\omega)$ a temperatura cero

En el capítulo II se definió $G(\omega)$ como la transformada de Fourier de la función de correlación de la ocupación del nivel localizado.

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} [\langle n_{\text{LOC}}(t) n_{\text{LOC}}(0) \rangle - \langle n_{\text{LOC}} \rangle^2]$$

Calculando la función de correlación a temperatura β^{-1} ($k_B=1$)

$$G(t) = \langle n_{\text{LOC}}(t) n_{\text{LOC}}(0) \rangle - \langle n_{\text{LOC}} \rangle^2 = \sum_{\nu, \gamma} \frac{e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}}{Z_G} \langle \nu | n_{\text{LOC}}(t) | \gamma \rangle \times \langle \gamma | n_{\text{LOC}}(0) | \nu \rangle - \left[\sum_{\nu, \gamma} \frac{e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}}{Z_G} \langle \nu | n_{\text{LOC}} | \gamma \rangle \right]^2$$

Donde $|\gamma\rangle$ son los autoestados; E_ν y N_ν la energía y el número total de partículas de $|\nu\rangle$; Z_G la función de partición en el gran canónico y μ el potencial químico. Además $n_{\text{LOC}}(t) = e^{i(H-\mu N)t} n_{\text{LOC}} e^{-i(H-\mu N)t}$

entonces

$$\langle \nu | n_{\text{LOC}} | \gamma \rangle = e^{i(E_\nu - \mu N_\nu)t} e^{-i(E_\gamma - \mu N_\gamma)t} \langle \gamma | n_{\text{LOC}} | \gamma \rangle$$

por otra parte el operador n_{LOC} por su definición (ver Capítulo II) es tal que tiene elementos de matriz no nulos entre

estados con igual número total de partículas, entonces $N_v = N_\gamma$ y se tiene

$$G(t) = \sum_{v, \gamma} \frac{e^{-\beta(E_v - \mu N_v)}}{Z_G} e^{i(E_v - E_\gamma)t} |\langle v | n_{LOC} | \gamma \rangle|^2 -$$

$$- \left[\sum_v \frac{e^{-\beta(E_v - \mu N_v)}}{Z_G} \langle v | n_{LOC} | v \rangle \right]^2$$

a temperatura cero sólo queda la suma v sobre el estado fundamental y después de un poco de álgebra se obtiene para tres partículas por sitio:

$$G(t) = \frac{1}{2} \sum_{v:11 \text{ y } 14} \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq v)}} e^{i(E_v - E_\gamma)t} |\langle v | n_{LOC} | \gamma \rangle|^2$$

finalmente la transformada de Fourier de $G(t)$ es

$$G(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{v:11 \text{ y } 14} \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq v)}} |\langle v | n_{LOC} | \gamma \rangle|^2 \delta(\omega - E_\gamma + E_v)$$

Con esta fórmula rápidamente se llega a la expresión final sabiendo que los únicos elementos de matriz no nulos son

$$\langle 11 | n_{LOC} | 12 \rangle = -\langle 14 | n_{LOC} | 15 \rangle = -\sin \eta \cos \eta$$

$$\text{con } E_{12} - E_{11} = E_{15} - E_{14} = 2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2 + V'^2}$$

A temperatura cero el espectro de fluctuaciones de carga $G(\omega)$ es

$$G(\omega) = \sin^2 \eta \cos^2 \eta \delta(\omega - 2\sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2 + V'^2})$$

APENDICE 3

(viene de Capítulo II)

Cálculo de $F(\omega)$ a temperatura cero

En el Capítulo II se definió $F(\omega)$ como la transformada de Fourier de la función de correlación de spin. Hay dos casos que corresponden a la correlación transversal y longitudinal

$$F_T(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S^+(0) S^-(t) + S^-(0) S^+(t) \rangle$$

$$F_L(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S_z(0) S_z(t) \rangle$$

donde

$$O(t) = e^{i(H-\mu N)t} O e^{-i(H-\mu N)t}$$

$$S^+ = S^+_{1/2} + S^+_I = |+\rangle\langle +| + \sqrt{2}(|+\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle -|)$$

$$S^- = S^-_{1/2} + S^-_I = |+\rangle\langle +| + \sqrt{2}(|0\rangle\langle +| + |- \rangle\langle 0|)$$

H es el Hamiltoniano en el límite de banda infinitamente angosta y N es el operador de ocupación. Se comienza por calcular $F_T(\omega)$:

$$F_T(t) = \langle S^+(0) S^-(t) + S^-(0) S^+(t) \rangle = \sum_{\nu, \gamma} \frac{e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}}{Z_G} e^{i(E_\gamma - E_\nu)t} \times$$

$$\times e^{-i\mu(E_\gamma - E_\nu)t} [|\langle \nu | S^+ | \gamma \rangle|^2 + |\langle \nu | S^- | \gamma \rangle|^2]$$

E_ν y N_ν son la energía y el número total de partículas del autoestado $|\nu\rangle$. Los operadores S^+ y S^- son tales que sólo

tienen elementos de matriz no nulos entre autoestados con igual número total de partículas. De aquí que $N_v = N_\gamma$.

La transformada de Fourier de $F_T(t)$ a temperatura cero en el subespacio de 3 partículas por sitio es

$$F_T(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{v:11 \text{ y } 12} \sum_{\gamma} [| \langle v | S^+ | \gamma \rangle |^2 + | \langle v | S^- | \gamma \rangle |^2] \delta(\omega - E_v + E_\gamma)$$

Los elementos de matriz con $v: 11$ y 12 , y después de un poco de álgebra se obtiene

$$\begin{aligned} F_T(\omega) = & [\cos^2 \eta + 2\sqrt{2} \left(\frac{V}{V^2 + V'^2} \frac{V'}{V'^2} \right) \sin^2 \eta]^2 \delta(\omega) + \\ & + 2 \left[\frac{V'^2}{V^2 + V'^2} + \left(\frac{V^2 - V'^2}{V^2 + V'^2} \right)^2 \right] \sin^2 \eta \delta(\omega - \omega_1) + \\ & + \left[1 - 2\sqrt{2} \frac{V}{V^2 + V'^2} \frac{V'}{V'^2} \right]^2 \sin^2 \eta \cos^2 \eta \delta(\omega - \omega_2) \end{aligned}$$

donde

$$\text{Tg} \eta = \left[-\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2 + V'^2} \right] / \sqrt{V^2 + V'^2}$$

$$\omega_1 = \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2 + V'^2}$$

$$\omega_2 = 2\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + V^2 + V'^2}$$

El espectro de fluctuación de spin calculado exactamente para el Hamiltoniano en el límite de banda infinitamente angosta consta de tres picos: un pico elástico en $\omega=0$ y dos picos inelásticos contrados en ω_1 y ω_2 . Un resultado sorprendente es que $\omega_2 = \omega_{f.c.}$! (además para $\Delta=0$, $\omega_1 \approx \omega_{f.c.}$).

Se obtiene un resultado completamente distinto al que se llegó con el Hamiltoniano de Anderson. Cuando las dos

configuraciones son magnéticas los espectros de fluctuación de spin y carga son similares !

Usando el mismo procedimiento para calcular $F_L(\omega)$ fácilmente se obtiene

$$F_L(\omega) = \left[\frac{1}{2} \cos^2 \eta + \frac{V^2}{V^2 + V'^2} \sin^2 \eta \right]^2 \delta(\omega) + \\ + \left[\frac{V}{V^2 + V'^2} \right]^2 \sin^2 \eta \delta(\omega - \omega_1) + \left[\frac{1}{2} - \frac{V^2}{V^2 + V'^2} \right]^2 \sin^2 \eta \cos^2 \eta \delta(\omega - \omega_2)$$

En la introducción del Capítulo IV se demuestra que la sección eficaz de dispersión magnética de neutrones para un sistema anisotrópico es proporcional a $F(\omega)$ donde

$$F(\omega) = |(1 - \cos^2 \theta) F_L(\omega) + \frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta) F_T(\omega)|$$

El ángulo θ está representado en la figura 3 de dicho capítulo.

En cambio para el caso isotrópico $F_L(\omega) = \frac{1}{4} F_L(\omega)$ entonces

$$F(\omega) = \left[\cos^2 \eta + \frac{4}{3} \sin^2 \eta \right]^2 \delta(\omega) + \frac{8}{9} \sin^2 \eta \delta(\omega - \omega_1) +$$

$$+ \frac{1}{9} \sin^2 \eta \cos^2 \eta \delta(\omega - \omega_2).$$

APENDICE A
(viene del Capítulo III)

I. Cálculo de la anegía libre por sitio en perturbaciones a segundo orden en V.

Para el sitio i-simo el Hamiltoniano es $H_i = H_0 + V$ donde

$$H_0 = \sum_{k, \sigma} \epsilon_{k\sigma} C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + E_+ |+\rangle\langle +| + E_- |+\rangle\langle -| + \\ + E_+ |+\rangle\langle +| + E_0 |0\rangle\langle 0| + E_- |-\rangle\langle -|$$

$$V = \frac{\sqrt{2}V}{\sqrt{N}} \sum_k [|+\rangle\langle +| C_{k+}^\dagger + C_{k+}^\dagger |+\rangle\langle +| - |+\rangle\langle -| C_{k+}^\dagger - C_{k+}^\dagger |-\rangle\langle +|] + \\ + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_k [|+\rangle\langle 0| C_{k+}^\dagger + C_{k+}^\dagger |0\rangle\langle +| - |+\rangle\langle 0| C_{k+}^\dagger - C_{k+}^\dagger |0\rangle\langle +|]$$

Los operadores que aparecen han sido definidos en el Capítulo III y si se supone un campo magnético externo entonces

$$E_+ = E_1 - \mu_1$$

$$E_- = E_1 + \mu_1$$

$$E_+ = E_2 - \mu_2$$

$$E_0 = E_2$$

$$E_- = E_2 + \mu_2$$

$$\epsilon_{k+} = \epsilon_k - \mu_0$$

$$\epsilon_{k+} = \epsilon_k + \mu_0$$

Se quiere calcular

$$F(2) = -\frac{1}{B} \int_0^B d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 < W(\lambda_1), W(\lambda_2) >$$

donde

$$W(\lambda) = e^{\lambda H_0} W e^{-\lambda H_0}$$

entonces

$$\begin{aligned} e^{\lambda H_0} |t\rangle \langle +| e^{-\lambda H_0} &= e^{\lambda E_+} |t\rangle \langle +| e^{-\lambda E_+} |t\rangle \langle +| = \\ &= e^{\lambda E_+} |t\rangle \langle +| |t\rangle \langle +| (1 - \lambda E_+ |t\rangle \langle +| + \frac{\lambda^2 E_+^2}{2} |t\rangle \langle +| - \dots) \\ &= e^{\lambda E_+} |t\rangle \langle +| e^{-\lambda E_+} \end{aligned}$$

$$C_{k\sigma}(\lambda) = e^{\lambda H_0} C_{k\sigma} e^{-\lambda H_0} = e^{\lambda \epsilon_{k\sigma} C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}} C_{k\sigma} e^{-\lambda \epsilon_{k\sigma} C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}}$$

donde

$$\begin{aligned} e^{\lambda \epsilon_{k\sigma} C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}} &= 1 + \lambda \epsilon_{k\sigma} (C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}) + \frac{\lambda^2 \epsilon_{k\sigma}^2}{2!} (C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}) + \dots \\ &= 1 + (C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}) (e^{\lambda \epsilon_{k\sigma}} - 1) \end{aligned}$$

entonces

$$C_{k\sigma}(\lambda) = e^{-\lambda \epsilon_{k\sigma}} C_{k\sigma}$$

y también se tiene

$$C_{k\sigma}^{\dagger}(\lambda) = e^{\lambda \epsilon_{k\sigma}} C_{k\sigma}^{\dagger}$$

con las fórmulas obtenidas es posible escribir $V(\lambda)$

$$\begin{aligned} V(\lambda) = & \sqrt{2} \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_k \left[e^{\lambda(E_{\uparrow} - E_{+} - \epsilon_{k\uparrow})} |+\rangle\langle+| C_{k\uparrow} + e^{-\lambda(E_{\uparrow} - E_{+} - \epsilon_{k\uparrow})} C_{k\uparrow}^{\dagger} |+\rangle\langle+| - \right. \\ & \left. - e^{\lambda(E_{\downarrow} - E_{-} - \epsilon_{k\downarrow})} |+\rangle\langle-| C_{k\downarrow} - e^{-\lambda(E_{\downarrow} - E_{-} - \epsilon_{k\downarrow})} C_{k\downarrow}^{\dagger} |-\rangle\langle+| \right] + \\ & + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_k \left[e^{\lambda(E_{\downarrow} - E_0 - \epsilon_{k\downarrow})} |+\rangle\langle 0| C_{k\downarrow} + e^{-\lambda(E_{\downarrow} - E_0 - \epsilon_{k\downarrow})} C_{k\downarrow}^{\dagger} |0\rangle\langle+| - \right. \\ & \left. - e^{\lambda(E_{\uparrow} - E_0 - \epsilon_{k\uparrow})} |+\rangle\langle 0| C_{k\uparrow} - e^{-\lambda(E_{\uparrow} - E_0 - \epsilon_{k\uparrow})} C_{k\uparrow}^{\dagger} |0\rangle\langle+| \right] \end{aligned}$$

entonces si llamo

$$\delta_1 = E_{\uparrow} - E_{+} - \epsilon_{k\uparrow}$$

$$\delta_2 = E_{\downarrow} - E_{-} - \epsilon_{k\downarrow}$$

$$\delta_3 = E_{\downarrow} - E_0 - \epsilon_{k\downarrow}$$

$$\delta_4 = E_{\uparrow} - E_0 - \epsilon_{k\uparrow}$$

$$\begin{aligned} \langle W(\lambda_1) W(\lambda_2) \rangle = & \frac{2V^2}{N} \sum_k \left[e^{(\lambda_1 - \lambda_2)\delta_1} P_{\uparrow} (1 - n_{k\uparrow}) + e^{(\lambda_2 - \lambda_1)\delta_1} n_{k\uparrow} + \right. \\ & \left. + e^{(\lambda_1 - \lambda_2)\delta_2} P_{\downarrow} (1 - n_{k\downarrow}) + e^{(\lambda_2 - \lambda_1)\delta_2} P_{\downarrow} n_{k\downarrow} \right] + \\ & + \frac{V^2}{N} \sum_k \left[e^{(\lambda_1 - \lambda_2)\delta_3} P_{\downarrow} (1 - n_{k\downarrow}) + e^{(\lambda_2 - \lambda_1)\delta_3} P_0 n_{k\downarrow} + \right. \end{aligned}$$

$$+ e^{(\lambda_1 - \lambda_2) \delta_4} P_{\uparrow} (1 - n_{k\uparrow}) + e^{(\lambda_2 - \lambda_1) \delta_4} P_O n_{k\uparrow} \Big]$$

donde

$P_{\uparrow} = \langle |\uparrow\rangle \langle \uparrow| \rangle$; $P_{\downarrow} = \langle |\downarrow\rangle \langle \downarrow| \rangle$; $P_{+} = \langle |\uparrow\rangle \langle \downarrow| \rangle$; etc. y
 $n_{k\sigma} = \langle C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} \rangle$. Que calculado a orden cero en V valen:

$$P_{\uparrow} = \frac{e^{-\beta E_{\uparrow}}}{Z_{LOC}^{(0)}} ; P_{\downarrow} = \frac{e^{-\beta E_{\downarrow}}}{Z_{LOC}^{(0)}} ; P_{+} = \frac{e^{-\beta E_{+}}}{Z_{LOC}^{(0)}} ; \text{etc.}$$

$$\text{con } Z_{LOC}^{(0)} = e^{-\beta E_{\uparrow}} + e^{-\beta E_{\downarrow}} + e^{-\beta E_{+}} + e^{-\beta E_O} + e^{-\beta E_{-}}$$

Entonces integrando $\langle W(\lambda_1) W(\lambda_2) \rangle$ con respecto a λ_1 y λ_2 se obtiene la corrección a la energía libre por sitio a segundo orden en V y con un campo magnético externo $\mathcal{H}$.

$$F^{(2)} = \sum_k \left[\frac{2V^2/N}{E_{\uparrow} - E_{+} - \epsilon_{k\uparrow}} [P_{\uparrow} (1 - n_{k\uparrow}) - P_{+} n_{k\uparrow}] + \right. \\
+ \frac{2V^2/N}{E_{\downarrow} - E_{-} - \epsilon_{k\downarrow}} [P_{\downarrow} (1 - n_{k\downarrow}) - P_{-} n_{k\downarrow}] + \\
+ \frac{V^2/N}{E_{\downarrow} - E_O - \epsilon_{k\downarrow}} [P_{\downarrow} (1 - n_{k\downarrow}) - P_O n_{k\downarrow}] + \\
\left. + \frac{V^2/N}{E_{\uparrow} - E_O - \epsilon_{k\uparrow}} [P_{\uparrow} (1 - n_{k\uparrow}) - P_O n_{k\uparrow}] \right]$$

En el caso de campo magnético externo nulo queda

$$F^{(2)} = - \frac{V^2}{N} \sum_k \frac{1}{\Delta - \mu + \epsilon_k} [3P_{1/2} (1 - n_k) - 2P_1 n_k]$$

definiendo $P_{1/2}$ y P_1 como la probabilidad de que esté ocupado el estado de spin 1/2 y spin 1 (a orden cero en V):

$$P_{1/2} = \frac{2}{2+3e^{-\beta\Delta}} \quad \text{y} \quad P_1 = \frac{3e^{-\beta\Delta}}{2+3e^{-\beta\Delta}}$$

$$\text{Además } n_k = n_{k\uparrow} = n_{k\downarrow} = 1/[e^{\beta\epsilon_k} + 1]$$

II. Cálculo de la susceptibilidad magnética segundo orden en V.

La susceptibilidad magnética a segundo orden en V

$$\chi^{(2)} = - \left. \frac{\partial^2 F^{(2)}}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \quad \text{donde } \mathcal{H} \text{ es el campo magnético externo}$$

aplicado en la dirección z. Para ello primero se reescriben los factores

$$\delta_1 = -\Delta + \mu - \epsilon_k - \mu_A$$

$$\delta_2 = -\Delta + \mu - \epsilon_k + \mu_A$$

$$\delta_3 = -\Delta + \mu - \epsilon_k + \mu_C$$

$$\delta_4 = -\Delta + \mu - \epsilon_k - \mu_C$$

$$\text{con } \mu_A = \mu_1 - \mu_2 \text{ y } \mu_C = \mu_1 - \mu_0.$$

Además para calcular la susceptibilidad el momento magnético del electrón en la banda μ_0 contribuirá con una susceptibilidad de Pauli que es despreciable frente a la del ion por simplicidad es posible tomar $\mu_0 = 0$. Matemáticamente se demuestra la validez de tal suposición: se toma $F^{(2)}$ igual a

$$V^2 \sum_k \frac{P_+ (1 - \mu_{k+})}{E_+ - E_+ - \epsilon_{k+}} = \frac{\Gamma}{\pi} \int_{-W}^W \frac{d\epsilon \, n(-\epsilon_+)}{E_+ - E_+ - \epsilon_+}, \text{ en realidad hay siete}$$

términos más pero alcanza con tomar cualquiera de ellos para tal fin. Si se quiere aislar el efecto del momento magnético de la banda sobre $F^{(2)}$ conviene tomar $E_+ = E_1$ y $E_+ = E_2$ (recordar que $\epsilon_+ = \epsilon + \mu_0 \mathcal{H}$) entonces $F^{(2)}$ se puede escribir (únicamente para un metal)

$$F^{(2)} = \frac{\Gamma}{\pi} \int_{-W+\mu_0 \mathcal{H}}^{W+\mu_0 \mathcal{H}} \frac{d\epsilon \, n(-\epsilon)}{-\Delta + \mu - \epsilon}$$

al derivar con respecto a $\mathcal{H}$, para obtener $\chi^{(2)}$, siempre se tiene $\mu_0 \mathcal{H}$ más el semiancho de banda W con lo cual es posible asumir $\mu_0 = 0$. Para μ_1 y μ_2 no ocurrirá lo mismo puesto que no se puede hacer un cambio de variables tal que toda la dependencia en $\mathcal{H}$ quede en los límites de la integral. Si el compuesto fuese semiconductor no se puede tomar $\mu_0 = 0$.

Volviendo al cálculo de $\chi^{(2)}$, la energía libre $F^{(2)}$ puede escribirse

$$\begin{aligned} F^{(2)} = & - \frac{V^2}{N} \sum_k \left\{ (1 - n_k) \left[P_+ \left(\frac{2}{\Delta - \mu + \epsilon_k + \mu_1 \mathcal{H}} + \frac{1}{\Delta - \mu + \epsilon_k + \mu_1 \mathcal{H}} \right) + \right. \right. \\ & + P_+ \left(\frac{2}{\Delta - \mu + \epsilon_k - \mu_1 \mathcal{H}} + \frac{1}{\Delta - \mu + \epsilon_k - \mu_1 \mathcal{H}} \right) \left. \right] - \\ & - n_k \left[\frac{2P_+}{\Delta - \mu + \epsilon_k + \mu_1 \mathcal{H}} + \frac{2P_-}{\Delta - \mu + \epsilon_k - \mu_1 \mathcal{H}} + \right. \\ & + P_0 \left(\frac{1}{\Delta - \mu + \epsilon_k + \mu_1 \mathcal{H}} + \frac{1}{\Delta - \mu + \epsilon_k - \mu_1 \mathcal{H}} \right) \left. \right] \} \end{aligned}$$

entonces derivando dos veces respecto a $\mathcal{H}$ se obtiene

$$\begin{aligned}
 \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial^2 F^{(2)}}{\partial \mathcal{H}^2} &= -V^2 \sum_{\mathbf{k}} \{ (1-n_{\mathbf{k}}) \left[\left(\frac{\partial^2 P_{\uparrow}}{\partial \mathcal{H}^2} \right) \Big|_0 + \frac{\partial^2 P_{\downarrow}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 \right] \frac{3}{(\Delta - \mu + \epsilon_{\mathbf{k}})} - \\
 &- 2 \left(\frac{\partial P_{\uparrow}}{\partial \mathcal{H}} \Big|_0 - \frac{\partial P_{\downarrow}}{\partial \mathcal{H}} \Big|_0 \right) \frac{(2\mu_{\Lambda} + \mu_1)}{(\Delta - \mu + \epsilon_{\mathbf{k}})^2} + 2(P_{\uparrow} + P_{\downarrow})_0 \frac{(2\mu_{\Lambda}^2 + \mu_1^2)}{(\Delta - \mu + \epsilon_{\mathbf{k}})^3} \Big] - \\
 &- n_{\mathbf{k}} \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 + \frac{\partial^2 P_{\text{O}}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 + \frac{\partial^2 P}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 \right) \frac{2}{(\Delta - \mu + \epsilon_{\mathbf{k}})} - \\
 &- \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 - \frac{\partial^2 P_{\text{O}}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 \right) \frac{4\mu_{\Lambda}}{(\Delta - \mu + \epsilon_{\mathbf{k}})^2} + \\
 &+ (P_{\uparrow} - P_{\downarrow} + \left(\frac{\mu_1}{\mu_{\Lambda}} \right)^2 P_{\text{O}}) \frac{4\mu_{\Lambda}^2}{(\Delta - \mu + \epsilon_{\mathbf{k}})^3} \Big] \}
 \end{aligned}$$

donde

$$\frac{\partial P_{\uparrow}}{\partial \mathcal{H}} \Big|_0 = \frac{1}{T} \mu_1 P_{\uparrow}$$

$$\frac{\partial P_{\downarrow}}{\partial \mathcal{H}} \Big|_0 = - \frac{1}{T} \mu_1 P_{\downarrow}$$

$$\frac{\partial^2 P_{\uparrow}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 = \frac{1}{T^2} \mu_1^2 P_{\uparrow} - \frac{P_{\uparrow}}{Z_{\text{LOC}}^{(0)}} \frac{\partial^2 Z_{\text{LOC}}^{(0)}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0$$

$$\frac{\partial^2 P_{\downarrow}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 = \frac{1}{T^2} \mu_1^2 P_{\downarrow} - \frac{P_{\downarrow}}{Z_{\text{LOC}}^{(0)}} \frac{\partial^2 Z_{\text{LOC}}^{(0)}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0$$

$$\frac{\partial P_{\text{O}}}{\partial \mathcal{H}} \Big|_0 = \frac{\mu_2}{T} P_{\text{O}}$$

$$\frac{\partial^2 P_{\text{O}}}{\partial \mathcal{H}^2} \Big|_0 = 0$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \mathcal{H}} \right|_0 = - \frac{\mu_2}{T} P_-$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_0 = \left(\frac{\mu_2}{T} \right)^2 P_+ - \frac{P_+}{Z_{\text{LOC}}^{(0)}} \left. \frac{\partial^2 Z_{\text{LOC}}^{(0)}}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_0$$

$$\left. \frac{\partial^2 P_0}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_0 = \frac{P_0}{Z_{\text{LOC}}^{(0)}} - \left. \frac{\partial^2 Z_{\text{LOC}}^{(0)}}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_0$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_0 = \frac{\mu_2}{T} P_- - \frac{P_-}{Z_{\text{LOC}}^{(0)}} \left. \frac{\partial^2 Z_{\text{LOC}}^{(0)}}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_0$$

con

$$\frac{1}{Z_{\text{LOC}}^{(0)}} \left. \frac{\partial^2 Z_{\text{LOC}}^{(0)}}{\partial \mathcal{H}^2} \right|_0 = \frac{\chi_{\text{ion}}^{(0)}}{T} = \frac{1}{2+3e^{-\beta\Delta}} \times 2 \left[\left(\frac{\mu_1}{T} \right)^2 + \left(\frac{\mu_2}{T} \right)^2 e^{-\beta\Delta} \right]$$

$$P_+ = P_{\downarrow} = P_{1/2}/2; \quad P_+ = P_- = P_0 = P_1/3$$

entonces reemplazando se tiene la corrección a segundo orden en V de la susceptibilidad

$$\begin{aligned} \chi^{(2)} = V^2 \sum_{\mathbf{k}} \{ & P_{1/2} \left[3 \left(\left(\frac{\mu_1}{T} \right)^2 - \frac{\chi_{\text{ion}}^{(0)}}{T} \right) \frac{(1-n_{\mathbf{k}})}{(\Delta-\mu+\epsilon_{\mathbf{k}})} - \right. \\ & - 2 (3\mu_1 - 2\mu_2) \frac{\mu_1}{T} \frac{(1-n_{\mathbf{k}})}{(\Delta-\mu+\epsilon_{\mathbf{k}})^2} + 2 (3\mu_1^2 + 2\mu_2^2 - 4\mu_1\mu_2) \frac{(1-n_{\mathbf{k}})}{(\Delta-\mu+\epsilon_{\mathbf{k}})^2} \Big] - \\ & - P_1 \left[2 \left(\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_2}{T} \right)^2 - \frac{\chi_{\text{ion}}^{(0)}}{T} \right) \frac{n_{\mathbf{k}}}{(\Delta-\mu+\epsilon_{\mathbf{k}})} - \frac{8}{3} (\mu_1 - \mu_2) \frac{\mu_2}{T} \frac{n_{\mathbf{k}}}{(\Delta-\mu+\epsilon_{\mathbf{k}})^2} + \right. \end{aligned}$$

$$+ \left(4\mu_1^2 + \frac{8}{3} \mu_2^2 - \frac{16}{3} \mu_1 \mu_2 \right) \frac{n_k}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^3} \Bigg\}$$

Faltaría evaluar las sumas sobre k que aparecen en $\chi^{(2)}$ para completar el cálculo. Se supone una densidad de estados constante ρ entre los límites de la banda $-W$ y W , además se define la constante $\Gamma = \pi \rho V^2$.

$$I_1 = \sum_k \frac{(1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)} = \frac{\Gamma}{\pi} \int_{-W}^W d\epsilon \frac{n(-\epsilon)}{(\Delta - \mu + \epsilon)} \approx \frac{\Gamma}{\pi} \int_{\mu}^W \frac{d\epsilon}{\Delta - \mu + \epsilon} =$$

$$\approx \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left(\frac{W - \mu}{\Delta} \right).$$

Es posible aproximar la función de Fermi $n(\epsilon)$ por un escalón puesto que si se calcula I_1 numericamente se obtiene que la corrección debido a la temperatura es un orden de magnitud menor para el rango de temperaturas menores que 300K. Además I_1 va multiplicado por la inversa del cuadrado de la temperatura con lo cual esta contribución a la susceptibilidad rápidamente decrece.

$$I_2 = \sum_k \frac{(1-n_k)}{(\Delta - \mu + \epsilon_k)^2} = \frac{\Gamma}{\pi} \int_{-W}^W \frac{d\epsilon n(-\epsilon)}{(\Delta - \mu + \epsilon)^2} \approx \frac{\Gamma}{\pi} \int_{\mu}^W \frac{d\epsilon}{(\Delta - \mu + \epsilon)^2} = \frac{\Gamma}{\pi} \left[\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta - \mu + W} \right]$$

y como $W - \mu \gg \Delta$ se puede aproximar $I_2 \approx \left(\frac{\Gamma}{\pi \Delta} \right)$.

También se aproximó $n(\epsilon)$ por una función escalón y si no se hiciese esta aproximación se tendría una divergencia no integrable en $\epsilon = \mu - \Delta$, ésta es una limitación debido a resolver el Hamiltoniano en perturbaciones a segundo orden. Si se hubiese calculado la susceptibilidad con funciones de Green (habría que hacer un desacoplamiento) y aparecería la integral.

$$\frac{1}{\pi} \int_{-W}^W d\epsilon n(-\epsilon) \frac{\Gamma}{(\Delta - \mu + \epsilon)^2 + \Gamma^2}$$

la cual no tiene la divergencia no integral y además si se calcula numericamene se obtiene que la dependencia con temperatura para $T < 300K$ es un orden de magnitud menor que el valor de la integral a temperatura cero con lo cual es posible aproximar $n(\epsilon)$ por un escalón.

$$I_3 = \sum_k \frac{(1-n_k)}{(\Delta-\mu+\epsilon_k)^3} = \frac{\Gamma}{\pi} \int_{-W}^W \frac{d\epsilon}{(\Delta-\mu+\epsilon)^3} n(-\epsilon) \approx \int_{\mu}^W \frac{d\epsilon}{(\Delta-\mu+\epsilon)^3} = \frac{\Gamma}{2\pi} \left[\frac{1}{\Delta^2} - \frac{1}{(\Delta-\mu+W)^2} \right]$$

y como $W-\mu \gg \Delta$ se puede aproximar $I_3 = \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta} \right)$.

de la misma forma se calcula

$$\sum_k \frac{n_k}{\Delta-\mu+\epsilon_k} \approx - \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left(\frac{W-\mu}{\Delta} \right)$$

$$\sum_k \frac{n_k}{(\Delta-\mu+\epsilon_k)^2} \approx - \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta} \right)$$

$$\sum_k \frac{n_k}{(\Delta-\mu+\epsilon_k)^3} \approx - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{\Gamma}{\pi\Delta} \right)$$

APENDICE B

Demostración de la invariancia rotacional del Hamiltoniano modelo

El Hamiltoniano que describe una impureza con dos estados accesibles localizados, hibridizados con una banda de conducción, según se mostró en el capítulo IV es

$$\begin{aligned}
 H_0 = & \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + E_1 (|+\rangle\langle+| + |+\rangle\langle-|) + \\
 & E_2 (|+\rangle\langle+| + |0\rangle\langle 0| + |-\rangle\langle-|) \\
 H_{hib} = & \sum_k [\sqrt{2}V(|+\rangle\langle+| C_{k+} - |+\rangle\langle-| C_{k+}) + \text{h.c.}] + \\
 & - \sum_k [V(|+\rangle\langle 0| C_{k+} - |+\rangle\langle 0| C_{k+}) + \text{h.c.}]
 \end{aligned}$$

en donde el significado de los operadores y constantes ya se mostró en los Capítulos III y IV.

El Hamiltoniano H_0 está construido invariante rotacional, y como se verá en este Apéndice la elección de los coeficientes y signos en H_{hib} asegura la simetría de rotación. Reagrupando términos en H_{hib} se tiene

$$\begin{aligned}
 H_{hib} = & \sum_k \sqrt{3}V \left[|+\rangle \frac{\sqrt{2} \langle+| C_{k+} - \langle 0| C_{k+}}{\sqrt{3}} + \text{h.c.} + \right. \\
 & \left. + |+\rangle \frac{-\sqrt{2} \langle-| C_{k+} + \langle 0| C_{k+}}{\sqrt{3}} + \text{h.c.} \right]
 \end{aligned}$$

y se define los siguientes operadores

$$\langle k, 1/2 | = \frac{\sqrt{2} \langle + | c_{k\downarrow} - \langle 0 | c_{k\uparrow}}{\sqrt{3}}$$

$$\langle k, -1/2 | = \frac{-\sqrt{2} \langle - | c_{k\uparrow} + \langle 0 | c_{k\downarrow}}{\sqrt{3}}$$

Los factores numéricos que aparecen en los operadores $\langle k, 1/2 |$ y $\langle k, -1/2 |$ corresponden a los coeficientes de Clebsh-Gordan cuando se acopla un "spin 1" antiferromagnéticamente con un "spin 1/2". Entonces reemplazando en H_{hib} , queda

$$H_{hib} = \sum_k \sqrt{3} V [| \uparrow \rangle \langle k, 1/2 | + | \uparrow \rangle \langle k, -1/2 | + h.c.]$$

Para demostrar que H_{hib} es invariante ante rotaciones se proponen los coeficientes $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tales que representen una rotación (éstos dependen de los ángulos de rotación). Indicando con una prima al sistema rotado:

$$| \uparrow \rangle' = \alpha | \uparrow \rangle + \beta | \downarrow \rangle$$

$$| \downarrow \rangle' = \gamma | \uparrow \rangle + \delta | \downarrow \rangle$$

en general estos coeficientes son complejos y además $\alpha\delta - \beta\gamma = 1$.

Por otra parte los "bra" $\langle + |$ y $\langle - |$ transforman como las componentes covariantes de los "ket" $\langle + |$ y $\langle - |$ (ver Mecánica Cuántica, Landau y Lifshitz, pág. 225, ed. Reverté, Barcelona), entonces

$$\langle + |' = \delta \langle + | - \gamma \langle - |$$

$$\langle - |' = -\beta \langle + | + \alpha \langle - |$$

Calculando H'_{hib} en el sistema rotado:

$$\begin{aligned}
 |\uparrow\rangle \langle k, 1/2| + |\uparrow\rangle \langle k, -1/2| &= \\
 &= (\alpha\delta - \beta\gamma)(|\uparrow\rangle \langle k, 1/2| + |\uparrow\rangle \langle k, -1/2|)
 \end{aligned}$$

(análogamente se calcula la parte h.c.) y como $\alpha\delta - \beta\gamma = 1$ se concluye que

$$H'_{hib} = H_{hib}$$

El Hamiltoniano propuesto es invariante ante rotaciones!

APENDICE C
(viene del Capítulo IV)

Cálculo de los coeficientes a^μ y a_k^μ

Las funciones de onda propuestas en (35) son:

$$|\psi_\downarrow^\mu\rangle = a^\mu |\emptyset, \downarrow\rangle + \sum_k a_k^\mu \left(\sqrt{\frac{2}{3}} c_{k\downarrow}^\dagger |\emptyset, \downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} c_{k\downarrow}^\dagger |\emptyset, 0\rangle \right)$$

$$|\psi_\uparrow^\mu\rangle = a^\mu |\emptyset, \uparrow\rangle + \sum_k a_k^\mu \left(\sqrt{\frac{2}{3}} c_{k\uparrow}^\dagger |\emptyset, \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} c_{k\uparrow}^\dagger |\emptyset, 0\rangle \right)$$

el significado de los operadores está especificado en el Capítulo IV.

Aplicando la ecuación variacional $H|\psi_\pm^\mu\rangle = E_\mu |\psi_\pm^\mu\rangle$

se obtienen las ecuaciones que relacionan los coeficientes con la energía E_μ :

$$E_\mu a^\mu = \sqrt{3} V \sum_{k > k_f} a_k^\mu$$

$$E_\mu a_k^\mu = (\Delta + \epsilon_k) a_k^\mu + \sqrt{3} V a^\mu$$

Donde $\mu=0$ indica el estado fundamental. Además se adoptó la banda de conducción cuadrada de ancho $2W$ y la elección del $E_{1/2} = W/2$ como se utiliza en el capítulo IV. Otros parámetros ya definidos son $\Delta = E_1 - E_{1/2}$ y $\Gamma = \pi \rho V^2$.

Despejando E_μ se tiene

$$E_\mu = 3V^2 \sum_{k > k_f} \frac{1}{E_\mu - \Delta - \epsilon_k}$$

gráficamente esta ecuación es:

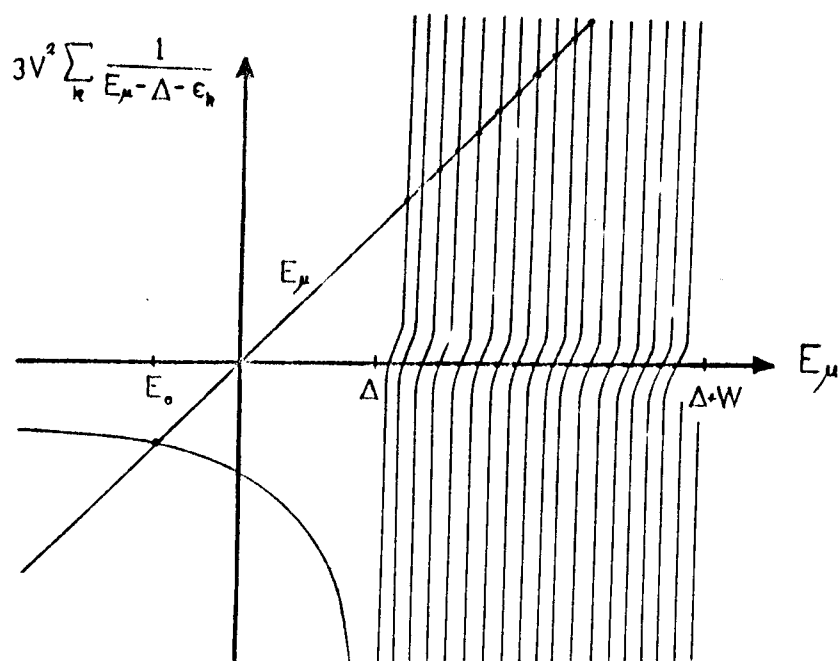


Fig. 1 Representación esquemática de las soluciones de la ecuación $E_\mu = 3V^2 \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} \frac{1}{E_\mu - \Delta - \epsilon_k}$.

La figura 1 indica que hay una solución E_0 para el estado fundamental y con continuo de soluciones de E_μ desde Δ hasta $\Delta + W$, es decir por cada ϵ_k hay una solución.

A fin de calcular los coeficientes a^μ y a_k^μ (con $\mu \neq 0$) se define la función $\eta(E_\mu)$ tal que $\eta(E_\mu)/\pi\rho$ es la energía que separa la energía $(E_\mu - \Delta)$ de un cierto ϵ_{k_0} .

$$E_{\mu} - \Delta - \epsilon_{k_0} = \frac{\eta(E_{\mu})}{\pi \rho}$$

entonces E_{μ} puede escribirse como suma de dos términos

$$E_{\mu} = 3V^2 \sum_{\substack{k \\ k > k_{\tilde{f}}}} \frac{1}{E_{\mu} - \Delta - \epsilon_k} = -3V^2 \sum_{\ell=-L}^L \frac{1}{\ell/\rho + \eta(E_{\mu})/\pi \rho} -$$

$$- \frac{3\Gamma}{\pi} \mathcal{V}_p \int_0^W \frac{d\epsilon}{\epsilon + \Delta - E_{\mu}}$$

el primer término de la derecha computa la suma sobre k tales que $\epsilon_k \sim \epsilon_{k_0}$ (ϵ_{k_0} es el valor para el cual el denominador es mínimo), L es un entero grande pero mucho menor que el número de estados k . En el segundo término aparece el valor principal de la integral y computa los valores de k tales que ϵ_k no esté en un entorno de ϵ_{k_0} .

Usando la fórmula (ver Handbook of Mathematical Function, edited by M. Abramowitz and I. Stegun, Dover, N.Y. 1965; pág. 75)

$$\sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi \ell + \eta} = \cotg(\eta)$$

entonces reemplazando esta fórmula se puede despejar $\eta(E_{\mu})$.

$$\eta(E_{\mu}) = \text{arcTg} \frac{3\Gamma/\pi}{-E_{\mu} - \frac{3\Gamma}{\pi} \mathcal{V}_p \int_0^W \frac{d\epsilon}{\epsilon + \Delta - E_{\mu}}}$$

Por otro lado la condición de renormalización de la función de onda propuesta determina que:

$$|a^\mu|^2 + \sum_k |a_k^\mu|^2 = 1$$

y como $a_k^\mu = \frac{\sqrt{3} V}{E_\mu - \Delta - \epsilon_k} a^\mu$, de aquí se obtiene

$$|a^\mu|^2 = \left[1 + 3V^2 \sum_k \frac{1}{(\epsilon_\mu - \Delta - \epsilon_k)^2} \right]^{-1}$$

La suma que aparece en esta fórmula es singular en $E_\mu - \Delta - \epsilon_{k_0}$ tal que contribuye fundamentalmente en la vecindad de dicho valor.

Reemplazando $E_\mu - \Delta - \epsilon_{k_0}$, se tiene

$$3V^2 \sum_{\ell=-L}^L \frac{1}{(\ell/\rho + \eta(E_\mu)/\pi\rho)^2}$$

$$\text{y como } \sum_{\ell=-L}^L \frac{1}{(\ell\pi + \eta)^2} = \text{csec}^2(\eta)$$

$$|a^\mu|^2 = [1 + 3V^2 \rho^2 \pi^2 \text{csec}^2(\eta(E_\mu))]^{-1} \approx \frac{\sin^2(\eta(E_\mu))}{3\Gamma\rho\pi}$$

y además $\sin(\arctg(\alpha)) = \sin(\arcsin(\frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}})) = \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}}$ y reemplazando se obtiene finalmente los coeficientes $|a^\mu|^2$ y $|a_k^\mu|^2$.

$$|a^\mu|^2 = \frac{1}{\pi\rho} \frac{3\Gamma}{\left[E_\mu + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{w+\Delta-E_\mu}{\Delta-E_\mu} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2}$$

$$|a^\mu|^2 = \frac{1}{(\pi\rho)^2} \frac{3\Gamma}{\left[E_\mu + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{w+\Delta-E_\mu}{\Delta-E_\mu} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \frac{3\Gamma}{(E_\mu - \Delta - \epsilon_k)^2}$$

La figura 2 muestra $|a^\mu|^2$, tiene una "delta" en E_0 con intensidad $|a^0|^2$, luego es nulo hasta $E_\mu = \Delta$ y a partir de este valor se tiene una distribución cuyo máximo está en $E_\mu = \Delta + 3\Gamma/\pi$, terminando en $E_\mu = \Delta + W$. Es interesante notar que si no hubiese hibridización el estado fundamental está en cero y el excitado en Δ , entonces al poner $V \neq 0$, el estado fundamental disminuye su energía a E_0 (como muestra la figura 2) siendo $\Delta - E_0$ la energía mínima que separa el estado fundamental de los excitados, de aquí que el hecho de introducir la hibridización renormaliza el "gap" tal que $\Delta_{\text{renor}} = \Delta - E_0$.

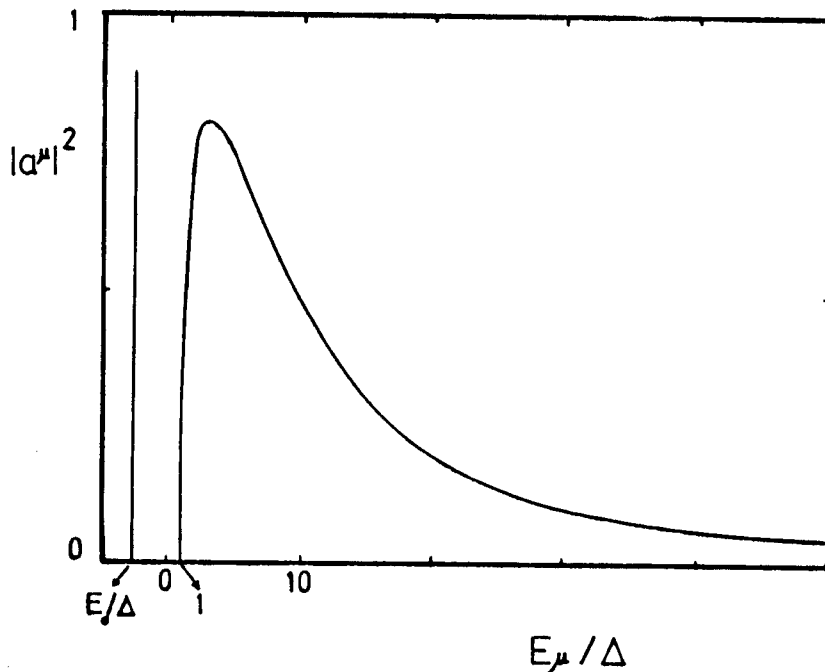


Fig. 2 $|a^\mu|^2$ vs E_μ/Δ para $\Gamma/\Delta = 2$ y $W/\Delta = 50$.

A partir de $\sum_{\mu=0}^{N/2} |a^\mu|^2 = 1$ se obtiene un resultado interesante. Reescribiendo esta expresión se tiene $|a^0|^2 + \sum_{\mu \neq 0} |a^\mu|^2 = 1$. La última suma se puede calcular:

$$\sum_{\mu \neq 0} |a^\mu|^2 = \frac{1}{\pi} \int_{\Delta}^{\Delta+W} dE_\mu \frac{3\Gamma}{\left[E_\mu + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{W+\Delta-E_\mu}{\Delta-E_\mu} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2}$$

de modo que se acaba de mostrar una regla de suma, tal que en la figura 2 el residuo de la "delta" en L_0 más el área de la curva es una unidad.

Por último es necesario calcular $|a^0|^2$. Usando la normalización de la función de onda

$$|a^0|^2 + \sum_k |a_k^0|^2 = 1$$

y la relación que se mostró anteriormente

$$a_k^0 = \frac{\sqrt{3} V a^0}{E_0 - \Delta - \epsilon_k}$$

entonces

$$\begin{aligned} |a^0|^2 &= \frac{1}{1 + \sum_{\substack{k \\ k > k_F}} \frac{3V^2}{(E_0 - \Delta - \epsilon_k)^2}} = \frac{1}{1 + \frac{3\Gamma}{\pi} \int_0^W d\epsilon \frac{1}{(\epsilon + \Delta - E_0)^2}} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{3\Gamma}{\pi} \left(\frac{1}{\Delta - E_0} - \frac{1}{\Delta - E_0 + W} \right)} \end{aligned}$$

Cálculo de los coeficientes b_k^μ y $b_{k,k'}^\mu$

La función de onda propuesta en (36) es

$$|\psi_k^\mu\rangle = b_k^\mu C_{k\downarrow}^\dagger |\emptyset, -\rangle + \sum_{k'} b_{kk'}^\mu C_{k'\uparrow} C_{k\downarrow}^\dagger |\emptyset, +\rangle$$

Siguiendo un procedimiento idéntico al caso anterior, se aplica la ecuación variacional:

$$H|\psi_k^\mu\rangle = E_k^\mu |\psi_k^\mu\rangle$$

y a partir de aquí se obtienen las ecuaciones que relacionan los coeficientes con la energía

$$E_k^\mu b_k^\mu = (\epsilon_k + \Delta) b_k^\mu - \sum_{\substack{k' \\ k' < k_f}} \sqrt{2} V b_{kk'}^\mu$$

$$E_k^\mu b_{kk'}^\mu = (\epsilon_k - \epsilon_{k'}) b_{kk'}^\mu - \sqrt{2} V b_k^\mu$$

Tal que de aquí se deduce

$$b_{kk'}^\mu = \frac{-\sqrt{2} V b_k^\mu}{E_k^\mu - \epsilon_k + \epsilon_{k'}} \quad k' < k_f$$

$$E_k^\mu = \epsilon_k + \Delta + 2 V^2 \sum_{\substack{k' \\ k' < k_f}} \frac{1}{E_k^\mu - \epsilon_k + \epsilon_{k'}}$$

Para una banda de conducción "cuadrada" se obtiene el estado fundamental a partir de la siguiente ecuación:

$$E_k^0 = \Delta + \epsilon_k + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_k^0 - \epsilon_k}{E_k^0 - \epsilon_k - W} \right|$$

Al igual que el caso anterior E_k^μ tiene una solución en E_k^0 y luego un continuo de soluciones para $\mu \neq 0$ desde $E_k^\mu = \epsilon_k$ hasta $\epsilon_k + W$, en donde $E_k^\mu > E_k^0$.

A fin de calcular los coeficientes b_k^μ y $b_{kk'}^\mu$ se define una función $\eta(E_k^\mu - \epsilon_k)$ tal que $\eta(E_k^\mu - \epsilon_k)/\pi\rho$ es la energía que separa $-E_k^\mu + \epsilon_k$ de $\epsilon_{k'}$ (k'_0 es tal que $E_k^\mu - \epsilon_k + \epsilon_{k'_0} = 0$).

es mínimo). Esta función calculada en forma análoga al caso anterior, es sencillo obtener:

$$\eta(E_\mu - \epsilon_k) = \arctg \frac{2\Gamma}{\Delta - E_k^\mu - \epsilon_k + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_k^\mu - \epsilon_k}{E_k^\mu - \epsilon_k - W} \right|}$$

y los coeficientes (con $\mu \neq 0$)

$$|b_k^\mu|^2 = \frac{1}{\pi \rho} \frac{2\Gamma}{\left[E_k^\mu - \left(\Delta + \epsilon_k + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_k^\mu - \epsilon_k}{E_k^\mu - \epsilon_k - W} \right| \right) \right]^2 + 4\Gamma^2}$$

$$|b_{kk'}^\mu|^2 = \frac{2V^2}{(E_k^\mu - \epsilon_k + \epsilon_{k'})^2} |b_k^\mu|^2$$

$|b_k^0|^2$ se obtiene a partir de la condición de normalización de la función de onda: $|b_k^0|^2 + \sum_{\substack{k' \\ k' < k_f}} |b_{kk'}^0|^2 = 1$, entonces

$$|b_k^0|^2 = \frac{1}{1 - \frac{2\Gamma}{\pi} \left[\frac{1}{E_k^0 - \epsilon_k} - \frac{1}{E_k^0 - \epsilon_k - W} \right]}$$

Por último se muestra la siguiente regla de suma $1 = \sum_\mu |b_k^\mu|^2 = |b_k^0|^2 + \sum_{\mu \neq 0} |b_k^\mu|^2$ donde

$$\sum_{\mu \neq 0} |b_k^\mu|^2 = \frac{1}{\pi \rho} \int_{\epsilon_k}^{\epsilon_k + W} dE_k^\mu \frac{2\Gamma}{\left[E_k^\mu - \left(\Delta + \epsilon_k + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_k^\mu - \epsilon_k}{E_k^\mu - \epsilon_k - W} \right| \right) \right]^2 + 4\Gamma^2}$$

APENDICE D
(viene del Capítulo IV)

Cálculo de $Q_1(\omega)$, $Q_2(\omega)$, $Q_3(\omega)$ y $Q_4(\omega)$

$$Q_1(\omega) = \frac{8}{9} \left| \sum_k |a_k^0|^2 \right|^2 \delta(\omega)$$

en el Apéndice C se mostró que a partir de la normalización de la función de onda que

$$1 - |a^0|^2 = \sum_k |a_k^0|^2$$

entonces

$$Q_1 = \frac{8}{9} (1 - |a^0|^2)^2 \delta(\omega)$$

la siguiente función a calcular es

$$Q_2(\omega) = \frac{8}{9} \sum_{\mu \neq 0} \left| \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} a_k^{\mu *} a_k^0 \right|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0)$$

donde por condición de ortogonalidad de $|\psi_\uparrow^\mu\rangle$ y $|\psi_\uparrow^0\rangle$

$$a_k^{\mu *} a^0 + \sum_k a_k^{\mu *} a_k^0 = 0 ; k > k_f$$

entonces

$$Q_2(\omega) = \frac{8}{9} |a^0|^2 \sum_{\mu \neq 0} |a^\mu|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0)$$

y pasando de la suma a la integral y reemplazando $|a^\mu|^2$ (ver Apéndice C)

$$Q_2(\omega) = \frac{8}{9} \frac{|a^0|^2}{\pi} \int_{\Delta}^{\Delta+W} dE_{\mu} \frac{3\Gamma}{\left[E_{\mu} + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\Delta - E_{\mu} + W}{\Delta - E_{\mu}} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \delta(\omega - E_{\mu} + E_0)$$

finalmente

$$Q_2(\omega) = \frac{8}{9} \frac{|a^0|^2}{\pi} \frac{3\Gamma}{\left[\omega + E_0 + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \Delta - W}{\omega + E_0 - \Delta} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \theta(\omega - \Delta + E_0) \theta(W + \Delta - E_0 - \omega)$$

La siguiente función a calcular es

$$Q_3(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} |a_k^0|^2 |b_k^0|^2 \delta(\omega - E_k^0 + E_0)$$

recordando el siguiente resultado del Apéndice C

$$|b_k^0|^2 = \frac{1}{1 - \frac{2\Gamma}{\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_k - E_k^0} - \frac{1}{\epsilon_k - E_k^0 + W} \right)}$$

Además la ecuación para determinar E_k^0

$$E_k^0 - \epsilon_k = \Delta + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_k^0 - \epsilon_k}{E_k^0 - \epsilon_k - W} \right|$$

Tal que $E_k^0 - \epsilon_k$ es negativo para cualquier $k < k_f$. Entonces si se denomina $\gamma = -(E_k^0 - \epsilon_k)$, con γ siempre positivo, γ se lo determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\gamma = -\Delta + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\gamma + W}{\gamma} \right|$$

El significado de γ es una energía constante (suponiendo Δ y W fijos) tal que para cualquier $k > k_f$, hay una solución E_k^0 igual a $\epsilon_k - \gamma$, entonces

$$Q_3(\omega) = |a^0|^2 V^2 \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} \frac{1}{(E_0 - \Delta - \epsilon_k)^2} \frac{\delta(\omega - E_k^0 + E_0)}{1 + \frac{2\Gamma}{\pi} \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma + W} \right)}$$

pasando de la suma a la integral, con $\Gamma = \pi \rho V^2$ y $\delta(\omega - E_k^0 + E_0) = \delta(\omega - \epsilon_k + \gamma + E_0)$

$$Q_3(\omega) = |a^0|^2 \frac{\Gamma}{(\omega + \gamma + \Delta)^2} \frac{\theta(\omega + E_0 + \gamma) \theta(W - \omega - E_0 - \gamma)}{\pi + 2\Gamma \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma + W} \right)}$$

La última función a calcular

$$Q_4(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\mu \neq 0} \sum_{\substack{k \\ k > k_f}} |b_k^\mu|^2 |a_k^0|^2 \delta(\omega - E_k^\mu + E_0)$$

recordando el siguiente resultado del Apéndice C

$$|b_k^\mu|^2 = \frac{1}{\pi \rho} \frac{2\Gamma}{\left[E_k^\mu - \Delta - \epsilon_k - \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_k^\mu - \epsilon_k}{E_k^\mu - \epsilon_k - W} \right| \right]^2 + 4\Gamma^2} ; \mu \neq 0$$

donde $\epsilon_k < E_k^\mu < \epsilon_k + W$

Entonces pasando de la suma $\sum_{\substack{k \\ k > k_f}}$ a la integral $\rho \int_0^W d\epsilon$ y la

$$\text{suma } \sum_{\mu \neq 0} a_{\mu} \rho \int_{\epsilon_k}^{\epsilon_k + W} dE_k^{\mu} \text{ se tiene}$$

$$Q_4(\omega) = \frac{2}{\pi^2} |a^0|^2 \int_0^W \frac{d\epsilon}{(\epsilon + \Delta - E_0)^2} \int_{\epsilon}^{\epsilon + W} dE^{\mu}$$

$$\frac{\delta(\omega - E^{\mu} + E_0)}{\left[E^{\mu} - \left(\Delta + \epsilon + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E^{\mu} - \epsilon}{E^{\mu} - \epsilon - W} \right| \right)^2 + 4\Gamma^2 \right]} \\ = \frac{2}{\pi^2} |a^0|^2 \Gamma^2 \int_0^W \frac{d\epsilon}{(\epsilon + \Delta - E_0)^2} \frac{\theta(\omega + E_0 - \epsilon) \theta(\epsilon + W - \omega - E_0)}{\left[-\omega - E_0 + \Delta + \epsilon + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \epsilon}{\omega + E_0 - \epsilon - W} \right| \right]^2 + 4\Gamma^2}$$

la primer función escalón que aparece en la integral hace que para la variable de integración ϵ mayor que $\omega + E_0$ el integrando es nulo, siempre que $\omega + E_0$ sea positivo. La segundo función escalón para ω del orden de varias veces Δ , es siempre la unidad. Finalmente

$$Q_4(\omega) =$$

$$= \frac{2}{\pi^2} |a^0|^2 \Gamma^2 \int_0^{\omega + E_0} \frac{d\epsilon}{(\epsilon + \Delta - E_0)^2} \frac{\theta(\omega + E_0)}{\left[-\omega - E_0 + \Delta + \epsilon + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \epsilon}{\omega + E_0 - \epsilon - W} \right| \right]^2 + 4\Gamma^2}$$

APENDICE E
(viene del Capítulo IV)

Susceptibilidad dinámica de carga

En el Capítulo II se definió la susceptibilidad dinámica de carga, pudiéndose ver que a temperatura cero

$$G(\omega) = \langle n n \rangle_{\omega} - \langle n n \rangle_0$$

siendo n el operador de ocupación de la impureza, tal que para el Hamiltoniano propuesto en la fórmula 16 del Capítulo IV se puede considerar

$$n = 1 + n_{1/2}$$

$$n_{1/2} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$$

Entonces la susceptibilidad de carga es igual a

$$G(\omega) = \langle n_{1/2} n_{1/2} \rangle_{\omega}$$

$$G(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 0} |\langle \mu | n_{1/2} | \Psi_{\uparrow}^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_{\mu} + E_0) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 0} |\langle \mu | n_{1/2} | \Psi_{\downarrow}^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_{\mu} + E_0)$$

En el Apéndice C están calculados los estados excitados $|\Psi_{\uparrow}^{\mu}\rangle$ y $|\Psi_{\downarrow}^{\mu}\rangle$

$$G(\omega) = \sum_{\mu \neq 0} |\langle \Psi_{\uparrow}^{\mu} | n_{1/2} | \Psi_{\uparrow}^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_{\mu} + E_0)$$

y el elemento matriz vale

$$\langle \psi_{\uparrow}^{\mu} | n_{1/2} | \psi_{\uparrow}^0 \rangle = a^{\mu *} a^0$$

entonces

$$\begin{aligned} G(\omega) &= |a^0|^2 \sum_{\mu \neq 0} |a^{\mu}|^2 \delta(\omega - E_{\mu} + E_0) = \\ &= |a^0|^2 \frac{1}{\pi} \int_{\Delta}^{\Delta+W} dE_{\mu} \frac{3\Gamma}{\left[E_{\mu} + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + \Delta - E_{\mu}}{\Delta - E_{\mu}} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2} \delta(\omega - E_{\mu} + E_0) \end{aligned}$$

Finalmente

$$G(\omega) = \frac{3}{\pi} |a^0|^2 \Gamma \frac{\theta(\omega + E_0 - \Delta) \theta(\Delta + W - \omega - E_0)}{\left[\omega + E_0 + \frac{3\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \Delta - W}{\omega + E_0 - \Delta} \right| \right]^2 + 9\Gamma^2}$$

donde $|a^0|^2$ está dado por la fórmula 41 en el Capítulo IV.

APENDICE F
(viene del Capítulo IV)

Susceptibilidad dinámica de carga y spin para el modelo de Anderson

El siguiente Hamiltoniano representa el Modelo de Anderson para una impureza localizada, escrito según la notación de proyectores.

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} C_{\mathbf{k}\sigma} - \Delta (|+\rangle\langle+| + |+\rangle\langle+|) + \\ + V \sum_{\mathbf{k}} (C_{\mathbf{k}\uparrow} |\emptyset, +\rangle\langle\emptyset, 0| + C_{\mathbf{k}\downarrow} |\emptyset, +\rangle\langle\emptyset, 0|) + \text{h.c.}$$

donde $|\emptyset, +\rangle$ representa la banda de conducción llena hasta el nivel de Fermi, y el estado localizado con "spin 1/2" y $S_z = +1/2$; $|\emptyset, 0\rangle$ aquí el estado localizado tiene un electrón menos y su impulso angular es cero.

Varma y Yafet (Phys. Rev. B13, 2950(1976)) propusieron la siguiente función de onda como aproximación del estado fundamental

$$|\Psi^0\rangle = a^0 |\emptyset, 0\rangle + \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_{\mathbf{k}}^0}{\sqrt{2}} [C_{\mathbf{k}\uparrow} |\emptyset, +\rangle + C_{\mathbf{k}\downarrow} |\emptyset, +\rangle]$$

Usando el mismo procedimiento que en el Apéndice C se puede calcular los coeficientes a^0 y $a_{\mathbf{k}}^0$ y la energía del estado fundamental E_0 . Eligiendo $E_{\phi}=0$, donde E_{ϕ} es la energía del estado $|\emptyset, 0\rangle$, las ecuaciones de Hamann resultan

$$E_0 a^0 = \sqrt{2} V \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ \mathbf{k} < \mathbf{k}_f}} a_{\mathbf{k}}^0$$

$$E_0 a_k^0 = (-\Delta - \epsilon_k) a_k^0 + \sqrt{2} V a^0$$

de aquí que

$$E_0 = 2 V^2 \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} \frac{1}{E_0 + \Delta + \epsilon_k}$$

y para una banda "cuadrada" de ancho $2W$, con $\Gamma = \pi \rho V^2$.

$$E_0 = \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_0 + \Delta}{E_0 + \Delta - W} \right|$$

Como la intención es calcular la susceptibilidad de carga se necesitan los siguientes estados excitados.

$$|\Psi^\mu\rangle = a^\mu |\emptyset, 0\rangle + \sum_k \frac{a_k^\mu}{\sqrt{2}} [C_{k\uparrow} |\emptyset, \uparrow\rangle + C_{k\downarrow} |\emptyset, \downarrow\rangle]$$

donde la energía del estado $|\Psi^\mu\rangle$ se deduce a partir de las ecuaciones de Hamann correspondiente

$$E_\mu = 2V^2 \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} \frac{1}{E_\mu + \Delta + \epsilon_k}$$

entonces E_μ tiene una solución E_0 (negativa) y un "continuo" de soluciones desde $E_\mu = -\Delta$ hasta $-\Delta + W$. Además se tiene la relación

$$a_k^\mu = \frac{\sqrt{2} V a^\mu}{E_\mu + \epsilon_k + \Delta} \quad \text{con} \quad |a^\mu| = \frac{1}{\pi \rho} \frac{2\Gamma}{\left[E_\mu + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{E_\mu + \Delta - W}{E_\mu + \Delta} \right| \right]^2 + 4\Gamma^2}$$

Sea $n = |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|$ el operador ocupación del estado localizado, entonces la susceptibilidad de carga a temperatura cero es

$$G(\omega) = |\langle \psi^0 | n | \psi^0 \rangle|^2 \delta(\omega) + \sum_{\mu \neq 0} |\langle \psi^\mu | n | \psi^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0)$$

El elemento de matriz $\langle \psi^0 | \mu | \psi^0 \rangle$ es igual $\langle \psi^0 | n | \psi^0 \rangle = \sum_k |a_k^0|^2$.

y como $|a^0|^2 + \sum_k |a_k^0|^2 = 1$, se obtiene la contribución al pico elástico igual a $(1 - |a^0|^2)^2$.

El elemento de matriz $\langle \psi^\mu | n | \psi^0 \rangle$ es igual $\langle \psi^\mu | n | \psi^0 \rangle = \sum_k a_k^{\mu*} a_k^0$.

y por ortogonalidad entre $|\psi^0\rangle$ y $|\psi^\mu\rangle$ se tiene $a^{\mu*} a^0 + \sum_k a_k^{\mu*} a_k^0 = 0$.

entonces

$$\langle \psi^\mu | n | \psi^0 \rangle = - a^{\mu*} a^0$$

entonces el término inelástico de $G(\omega)$ es igual

$$2 \frac{\Gamma}{\pi} |a^0|^2 \int_{-\Delta}^{\Delta+W} dE_\mu \frac{1}{\left[E_\mu + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{-\Delta - E_\mu + W}{-\Delta - E_\mu} \right| \right]^2 + 4\Gamma^2} \delta(\omega - E_\mu + E_0)$$

Finalmente la susceptibilidad dinámica de carga es

$$G(\omega) = (1 - |a^0|^2)^2 \delta(\omega) + 2 |a^0|^2 \frac{\Gamma}{\pi} \frac{\Theta(\omega + E_0 + \Delta) \Theta(-\Delta + V' - \omega - E_0)}{\left[\omega + E_0 + \frac{2\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{-\Delta - E_0 - \omega + W}{-\Delta - E_0 - \omega} \right| \right]^2 + 4\Gamma^2}$$

donde $|a^0|^2 = [1 - 2\Gamma/\pi(\Delta + E_0)]^{-1}$

Susceptibilidad dinámica de spin (a temperatura cero).

$$\begin{aligned} \langle S^+ S^- \rangle_\omega &= |\langle \psi^0 | S^- | \psi^0 \rangle|^2 \delta(\omega) + \\ &+ \sum_\mu |\langle \mu | S^- | \psi^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_\mu + E_0) \end{aligned}$$

Primeramente hay que destacar que el elemento de matriz $\langle \psi^0 | S^- | \psi^0 \rangle$ es NULO, de modo que el espectro de spin para el modelo de Anderson no tiene pico elástico!

Lo estados excitados que intervienen en este proceso deben contener $C_{k\uparrow} |\emptyset, + \rangle$ (pues si aplica $S^- | \psi^0 \rangle$ es igual $\sum_k \frac{a}{\sqrt{2}} C_{k\uparrow} |\emptyset, + \rangle$). Se propone las siguientes funciones onda para los estados excitados

$$|\psi_k^\mu\rangle = b_k^\mu C_{k\uparrow} |\emptyset, + \rangle + \sum_{k'} b_{kk'}^\mu C_{k'\uparrow}^\dagger C_{k\uparrow} |\emptyset, 0 \rangle$$

después de un poco de álgebra y usando el mismo procedimiento que en el Apéndice C se obtienen los coeficientes b_k^μ y $b_{kk'}^\mu$, y la energía de $|\psi_k^\mu\rangle$ que es E_k^μ . Esta energía tiene un estado de menor energía E_k^0 tal que $E_k^0 + \epsilon_k = -\gamma$ una constante positiva determinada a partir de

$$\gamma = \Delta + \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{W + \gamma}{\gamma} \right|$$

y E_k^μ va desde $-\epsilon_k$ hasta $-\epsilon_k + W$ con $\epsilon_k < 0$.

Los coeficientes mencionados son (para una banda cuadrada)

$$b_{kk'}^\mu = \frac{V b_k^\mu}{E_k^\mu + \epsilon_k - \epsilon_{k'}}$$

$$|b_k^\mu|^2 = \frac{1}{\pi \rho} \cdot \frac{\Gamma}{\left[\left| \frac{\gamma_k^\mu + \epsilon_k + \Delta + \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{W - E_k^\mu - \epsilon_k}{E_k^\mu + \epsilon_k} \right| \right|^2 + \Gamma^2 \right]} ; \mu \neq 0$$

$$|b_k^0|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{\pi} \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma + W} \right)}$$

Entonces la susceptibilidad dinámica de spin a temperatura cero será:

$$\begin{aligned} \langle S^+ S^- \rangle_\omega &= \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} |\langle \psi_k^0 | S^- | \psi^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_k^0 + E_0) + \\ &+ \sum_{\mu \neq 0} \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} |\langle \psi_k^\mu | S^- | \psi^0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_k^\mu + E_0) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} |a_k^0|^2 |b_k^0|^2 \delta(\omega - E_k^0 + E_0) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} |a_k^0|^2 |b_k^\mu|^2 \delta(\omega - E_k^\mu + E_0) + \end{aligned}$$

calculando el primer término de la derecha

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} |a_k^0|^2 |b_k^0|^2 &= \frac{1}{2} |a^0|^2 \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{\pi \gamma}} \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} 2V^2 \frac{\delta(\omega + \epsilon_k + \gamma + E_0)}{(E_0 + \epsilon_k + \Delta)^2} \\ &= \frac{\Gamma |a^0|^2}{\pi + \Gamma/\gamma} \frac{1}{(\omega + \gamma - \Delta)^2} \Theta(\omega + E_0 + \gamma) \Theta(W - \omega - E_0 - \gamma) \end{aligned}$$

calculando el segundo término de la derecha

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 0} \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} |a_k^0|^2 |b_k^\mu|^2 \delta(\omega - E_k^\mu + E_0) = \\
 & = \frac{1}{2} |a^0|^2 \sum_{\mu \neq 0} \sum_{\substack{k \\ k < k_f}} 2V^2 \frac{1}{(E_0 + \epsilon_k + \Delta)^2} \frac{\Gamma}{\pi \rho} \frac{\delta(\omega - E_k^\mu + E_0)}{\left[E_k^\mu + \Delta + \epsilon_k + \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{W - E_k^\mu - \epsilon_k}{E_k^\mu + \epsilon_k} \right| \right]^2 + \Gamma^2} \\
 & = |a^0|^2 \left(\frac{\Gamma}{\pi} \right)^2 \int_{-W}^0 d\epsilon \frac{1}{(E_0 + \epsilon_k + \Delta)^2} \frac{-\epsilon + W}{- \epsilon} \frac{\delta(\omega - E^\mu + E_0)}{\left[E^\mu + \Delta + \epsilon + \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{W - E_k^\mu - \epsilon}{E^\mu + \epsilon} \right| \right]^2 + \Gamma^2} \\
 & = |a^0|^2 \left(\frac{\Gamma}{\pi} \right)^2 \int_{-W}^0 d\epsilon \frac{1}{(E_0 + \epsilon_k + \Delta)^2} \frac{\theta(\omega + E_0 + \epsilon) \theta(-\epsilon + W - \omega - E_0)}{\left[\omega + E_0 + \Delta + \epsilon + \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{W - \omega - E_0 - \epsilon}{\omega + E_0 + \epsilon} \right| \right]^2 + \Gamma^2}
 \end{aligned}$$

la primer función escalón que aparece en la integral provoca que se integre entre los siguientes límites: $-(\omega + E_0)$ y cero. Finalmente cambiando la variable de integración ϵ por $-\epsilon$, queda la susceptibilidad dinámica a temperatura cero:

$$\begin{aligned}
 \langle S^+ S^- \rangle_\omega &= |a^0|^2 \frac{\Gamma}{\pi + \Gamma/\gamma} \frac{1}{(\omega + \gamma - \Delta)^2} \theta(\omega + E_0 + \gamma) \theta(W - \omega - E_0 - \gamma) + \\
 &+ |a^0|^2 \left(\frac{\Gamma}{\pi} \right)^2 \int_0^{\omega + E_0} \frac{d\epsilon}{(\epsilon - \Delta - E_0)^2} \frac{\theta(\omega + E_0)}{\left[-\omega - E_0 - \Delta - \epsilon + \frac{\Gamma}{\pi} \ln \left| \frac{\omega + E_0 - \epsilon}{\omega + E_0 - \epsilon - W} \right| \right]^2 + \Gamma^2}
 \end{aligned}$$

APENDICE G
(viene del Capítulo IV)

Calculo de la autoenergía a segundo orden

Se determinan $\chi_{++}^{(2)}$, $\chi_{++}^{(2)}$, $\chi_{++}^{(2)}$ y $\chi_{++}^{(2)}$ usando el procedimiento descrito en el Capítulo IV. Se comienza por calcular las ecuaciones de movimiento de $\bar{G}$:

$$\begin{aligned} \omega G_{++} &= \frac{\langle n_+ \rangle}{\pi} + \sqrt{2} V \sum_k [\langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, |+\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega} - \\ &- \langle \langle C_{k+}^+ |+\rangle \langle +|, |+\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega}] + V \sum_k [\langle \langle |+\rangle \langle 0| C_{k+}, |+\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega} - \\ &- \langle \langle C_{k+}^+ |0\rangle \langle +|, |+\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega}] \end{aligned} \quad (g1)$$

las cuatro funciones de Green que aparecen a la derecha se calculan "conmutando atrás":

$$\begin{aligned} \omega \langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, |+\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega} &= \frac{\langle |+\rangle \langle +| C_{k+} \rangle}{2\pi} + \\ &+ \sqrt{2} V \sum_{k'} [\langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, C_{k'++} |+\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, |+\rangle \langle +| C_{k'++} \rangle \rangle_{\omega}] + \\ &+ V \sum_{k'} [\langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, C_{k'++} |0\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, |+\rangle \langle 0| C_{k'++} \rangle \rangle_{\omega}] \end{aligned} \quad (g2)$$

$$+ V \sum_{k'} [\langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, C_{k'++} |0\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle |+\rangle \langle +| C_{k+}, |+\rangle \langle 0| C_{k'++} \rangle \rangle_{\omega}]$$

$$\omega \langle \langle C_{k+}^+ |+\rangle \langle +|, |+\rangle \langle +| \rangle \rangle_{\omega} = \frac{\langle C_{k+}^+ |+\rangle \langle +| \rangle}{2\pi} +$$

$$+ \sqrt{2} V \sum_{\mathbf{k}'} [\langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + |, C_{\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + |, | + \rangle \langle + | C_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle \rangle_{\omega}] +$$

$$+ V \sum_{\mathbf{k}'} [\langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + |, C_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + |, | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \rangle_{\omega}] \quad (g3)$$

$$\omega \langle \langle | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}\uparrow}, | + \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} = \frac{\langle | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle}{2\pi} +$$

$$+ \sqrt{2} V \sum_{\mathbf{k}'} [\langle \langle | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}\uparrow}, C_{\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}\uparrow}, | + \rangle \langle + | C_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle \rangle_{\omega}] +$$

$$(g4)$$

$$+ V \sum_{\mathbf{k}'} [\langle \langle | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}\uparrow}, C_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}\uparrow}, | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \rangle_{\omega}]$$

$$\omega \langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + |, | + \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} = \frac{\langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + | \rangle}{2\pi} +$$

$$+ \sqrt{2} V \sum_{\mathbf{k}'} [\langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + |, C_{\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + |, | + \rangle \langle + | C_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle \rangle_{\omega}] +$$

$$(g5)$$

$$+ V \sum_{\mathbf{k}'} [\langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + |, C_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | 0 \rangle \langle + |, | + \rangle \langle 0 | C_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \rangle_{\omega}]$$

Reemplazando (L2), (g3), (g4) y (g5) en (g1) y
reteniendo sólo los términos a segundo orden

$$\omega G_{\uparrow\uparrow}^{(2)}(\omega) = \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle}{\pi} +$$

$$+ \frac{2V^2}{\omega} \sum_{\mathbf{k}} [\langle \langle | + \rangle \langle + | C_{\mathbf{k}\uparrow}, C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + | \rangle \rangle_{\omega}^{(0)} + \langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | + \rangle \langle + |, | + \rangle \langle + | C_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle_{\omega}^{(0)}] +$$

(g6)

$$+\frac{V^2}{\omega} \sum_k [\langle \langle | \uparrow \rangle \langle 0 | C_{k\uparrow}, C_{k\uparrow}^\dagger | 0 \rangle \langle \uparrow | \rangle \rangle_\omega^{(0)} + \langle \langle C_{k\uparrow}^\dagger | 0 \rangle \langle \uparrow |, | \uparrow \rangle \langle + | 0_{k\uparrow} \rangle \rangle_\omega^{(0)}]$$

y además, las funciones de Green a orden cero que aparecen en (g6), fácilmente se pueden calcular:

$$\langle \langle | \uparrow \rangle \langle + | C_{k\uparrow}, C_{k\uparrow}^\dagger | + \rangle \langle \uparrow | \rangle \rangle_\omega^{(0)} = \frac{\langle n_\uparrow \rangle (1 - \langle n_{k\uparrow} \rangle) + \langle n_\uparrow \rangle \langle n_{k\uparrow} \rangle}{2\pi (\omega - \Delta - \epsilon_k)} \quad (g7)$$

$$\langle \langle C_{k\uparrow}^\dagger | + \rangle \langle \uparrow |, | \uparrow \rangle \langle + | C_{k\uparrow} \rangle \rangle_\omega^{(0)} = \frac{\langle n_\uparrow \rangle (1 - \langle n_{k\uparrow} \rangle) + \langle n_\uparrow \rangle \langle n_{k\uparrow} \rangle}{2\pi (\omega + \Delta + \epsilon_k)} \quad (g8)$$

$$\langle \langle | \uparrow \rangle \langle 0 | C_{k\uparrow}, C_{k\uparrow}^\dagger | 0 \rangle \langle \uparrow | \rangle \rangle_\omega^{(0)} = \frac{\langle n_\uparrow \rangle (1 - \langle n_{k\uparrow} \rangle) + \langle n_0 \rangle \langle n_{k\uparrow} \rangle}{2\pi (\omega - \Delta - \epsilon_k)} \quad (g9)$$

$$\langle \langle C_{k\uparrow}^\dagger | 0 \rangle \langle \uparrow |, | \uparrow \rangle \langle 0 | C_{k\uparrow} \rangle \rangle_\omega^{(0)} = \frac{\langle n_\uparrow \rangle (1 - \langle n_{k\uparrow} \rangle) + \langle n_0 \rangle \langle n_{k\uparrow} \rangle}{2\pi (\omega + \Delta + \epsilon_k)} \quad (g10)$$

y además

$$G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} = \frac{\langle n_\uparrow \rangle}{\pi \omega} \quad (g11)$$

$$G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} = \frac{\langle n_\uparrow \rangle}{\pi \omega} \quad (g12)$$

$$G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} = G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} = 0 \quad (g13)$$

En el Capítulo IV se mostró que para obtener la autoenergía $\Sigma_{\uparrow\uparrow}^{(2)}$, obedece la fórmula (64a):

$$\omega G_{\uparrow\uparrow}^{(2)} = I_{\uparrow}^{(2)} + \Sigma_{\uparrow\uparrow}^{(2)} G_{\uparrow\uparrow}^{(0)} \quad (g14)$$

De la comparación de (g14) con (g6) se identifica a $\chi_{++}^{(2)}$, a saber:

$$\chi_{++}^{(2)} = \frac{V^2}{\langle n_+ \rangle} \sum_k [\langle n_+ \rangle^{(0)} (1 - \langle n_{k+} \rangle) + \langle n_+ \rangle^{(0)} \langle n_{k+} \rangle] \left(\frac{1}{\omega - \Delta - \epsilon_k} + \frac{1}{\omega + \Delta + \epsilon_k} \right) +$$

(g15)

$$+ \frac{1}{2} \frac{V^2}{\langle n_+ \rangle} \sum_k [\langle n_+ \rangle^{(0)} (1 - \langle n_{k+} \rangle) + \langle n_0 \rangle^{(0)} \langle n_{k+} \rangle] \left(\frac{1}{\omega - \Delta - \epsilon_k} + \frac{1}{\omega + \Delta + \epsilon_k} \right)$$

Para calcular $\chi_{++}^{(2)}$ se comienza con la ecuación de movimiento de G_{++} :

$$\omega G_{++} = \frac{\langle n_+ \rangle}{\pi} + \sqrt{2} \sum_k [\langle C_{k+}^+ | + \rangle \langle + |, | + \rangle \langle + | \rangle_\omega - \langle \langle + \rangle \langle + | C_{k+}^+ | + \rangle \rangle_\omega]$$

(g.16)

las dos funciones de Green que aparecen a la derecha se calcula "conmutando atrás":

$$\omega \langle \langle C_{k+}^+ | + \rangle \langle + |, | + \rangle \langle + | \rangle_\omega = \frac{\langle C_{k+}^+ | + \rangle \langle + | \rangle}{2\pi} +$$

(g17)

$$+ \sqrt{2} V \sum_{k'} [\langle \langle C_{k+}^+ | + \rangle \langle + |, | + \rangle \langle + | C_{k'+}^+ \rangle_\omega - \langle \langle C_{k+}^+ | + \rangle \langle + |, \langle C_{k'+}^+ | + \rangle \langle + | \rangle_\omega]$$

$$\omega \langle \langle + \rangle \langle + | C_{k+}^+ | + \rangle \rangle_\omega = \frac{\langle + \rangle \langle + | C_{k+}^+ \rangle}{2\pi} +$$

(g18)

$$-\sqrt{2} V \sum_{\mathbf{k}} [\langle \langle | \uparrow \rangle \langle \uparrow | C_{\mathbf{k}\uparrow}, | \uparrow \rangle \langle \uparrow | C_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle | \uparrow \rangle \langle \uparrow | C_{\mathbf{k}\uparrow}, C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | \uparrow \rangle \langle \uparrow | \rangle \rangle_{\omega}]$$

reemplazando (g17) y (g18) en (g16) y reteniendo solo términos de segundo orden en V se tiene

$$\omega G_{++}^{(2)} = \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle}{\pi} + \frac{2V^2}{\omega} \sum_{\mathbf{k}} [\langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | \uparrow \rangle \langle \uparrow |, | \uparrow \rangle \langle \uparrow | C_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle^{(0)} + \langle \langle | \uparrow \rangle \langle \uparrow | C_{\mathbf{k}\uparrow}, C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | \uparrow \rangle \langle \uparrow | \rangle \rangle_{\omega}^{(0)}] \quad (g19)$$

y la fórmula (64d) del Capítulo IV, propuesta para obtener $\chi_{++}^{(2)}$.

$$\omega G_{++}^{(2)} = I_{\uparrow}^{(2)} + \Sigma_{++}^{(2)} G_{++}^{(0)} \quad (g20)$$

Reemplazando (g7) y (g8) en (g19) y comparando con (g20) se identifica $\chi_{++}^{(2)}$:

$$\chi_{++}^{(2)} = \frac{V^2}{\langle n_{\uparrow} \rangle} \sum_{\mathbf{k}} [\langle n_{\uparrow} \rangle^{(0)} (1 - \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle) + \langle n_{\uparrow} \rangle^{(0)} \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle] \left(\frac{1}{\omega + \Delta + \epsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{\omega - \Delta - \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \quad (g21)$$

Para calcular $\chi_{++}^{(2)}$ se comienza con la ecuación de movimiento de G_{++} :

$$\omega G_{++} = \sqrt{2} V \sum_{\mathbf{k}} [\langle \langle C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} | \uparrow \rangle \langle \uparrow |, | \uparrow \rangle \langle \uparrow | \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle | \uparrow \rangle \langle \uparrow | C_{\mathbf{k}\uparrow}, | \uparrow \rangle \langle \uparrow | \rangle \rangle_{\omega}] \quad (g22)$$

y las funciones de Green que aparecen a la derecha se calculan "conmutando atrás".

$$\begin{aligned} \omega \ll C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +|, |+\rangle \langle +| \gg_\omega &= \frac{\langle C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +| \rangle}{2\pi} + \\ + \sqrt{2} V \sum_{k'} [\ll C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +|, C_{k'\downarrow}^+ |+\rangle \langle +| \gg_\omega - \ll C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +|, |+\rangle \langle +| C_{k'\downarrow} \gg_\omega] + \\ + V \sum_{k'} [\ll C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +|, C_{k'\downarrow}^+ |0\rangle \langle +| \gg - \ll C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +|, |+\rangle \langle 0| C_{k'\downarrow} \gg_\omega] \end{aligned} \quad (g23)$$

$$\begin{aligned} \omega \ll |+\rangle \langle +| C_{k\downarrow}, |+\rangle \langle +| \gg_\omega &= \frac{\langle |+\rangle \langle +|, C_{k\downarrow} \rangle}{2\pi} + \\ + \sqrt{2} V \sum_{k'} [\ll |+\rangle \langle +| C_{k\downarrow}, C_{k'\downarrow}^+ |+\rangle \langle +| \gg_\omega - \ll |+\rangle \langle +| C_{k\downarrow}, |+\rangle \langle +| C_{k'\downarrow} \gg_\omega] + \\ + V \sum_{k'} [\ll |+\rangle \langle +| C_{k\downarrow}, C_{k'\downarrow}^+ |0\rangle \langle +| \gg_\omega - \ll |+\rangle \langle +| C_{k\downarrow}, |+\rangle \langle 0| C_{k'\downarrow} \gg_\omega] \end{aligned} \quad (g24)$$

reemplazando (g23) y (g24) en (g22) y reteniendo solo los términos en segundo orden en V:

$$\begin{aligned} \omega G_{\uparrow\uparrow}^{(2)} &= - \frac{2 V^2}{\omega} \sum_{k'} [\ll C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +|, |+\rangle \langle +| C_{k\downarrow} \gg_\omega^{(0)} + \\ &+ \ll |+\rangle \langle +| C_{k\downarrow}, C_{k\downarrow}^+ |+\rangle \langle +| \gg_\omega^{(0)}] \end{aligned} \quad (g25)$$

y recordando la ecuación (64b) del Capítulo IV

$$\omega G_{\uparrow\uparrow}^{(2)} = \sum_{\uparrow\uparrow}^{(2)} G_{\uparrow\uparrow}^{(0)}$$

entonces reemplazando (g7) y (g8) en (g25) y comparando con (g26) se identifica $\sum_{\uparrow\uparrow}^{(2)}$

$$\chi_{++}^{(2)} =$$

$$= \frac{V^2}{\langle n_+ \rangle} \sum_k [\langle n_+ \rangle^{(0)} (1 - \langle n_{k+} \rangle) + \langle n_+ \rangle^{(0)} \langle n_{k+} \rangle] \left(\frac{1}{\omega + \Delta + \epsilon_k} + \frac{1}{\omega - \Delta - \epsilon_k} \right) \quad (g27)$$

Por último el cálculo de $\chi_{++}^{(2)}$ es totalmente análogo a los tres casos anteriores, y se obtiene:

$$\chi_{++}^{(2)} = - \frac{V^2}{\langle n_+ \rangle} \sum_k [\langle n_+ \rangle^{(0)} (1 - \langle n_{k+} \rangle) + \langle n_+ \rangle^{(0)} \langle n_{k+} \rangle] \left(\frac{1}{\omega + \Delta + \epsilon_k} + \frac{1}{\omega - \Delta - \epsilon_k} \right) \quad (g28)$$

APENDICE H
(viene del Capítulo V)

Cálculo de $\langle\langle C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega$ y $\langle\langle B_k, B_{k'}^+ \rangle\rangle_\omega$

El Hamiltoniano para el estado ferromagnético puede ser escrito:

$$H_U = \sum_k \epsilon_k C_{k\uparrow}^+ C_{k\uparrow}$$

$$H_D = H_D^0 + H_D' = E_{1/2} |+\rangle\langle+| + E_1 |+\rangle\langle+| + \sum_k \epsilon_k C_{k\uparrow}^+ C_{k\uparrow} + \\ + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k,i} e^{ik \cdot R_i} |i,+\rangle\langle i,+| C_{k\uparrow} + \text{h.c.}$$

donde H_D' corresponde a los términos de hibridización. Calculando $\langle\langle C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega$

$$(\omega - \epsilon_k) \langle\langle C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + \langle\langle [C_{k\uparrow}, H_D'], C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega = \\ = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-ik \cdot R_i} \langle\langle |i,+\rangle\langle i,+|, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega$$

$$(\omega + \Delta) \langle\langle |i,+\rangle\langle i,+|, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega =$$

$$= \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k''} e^{ik'' \cdot R_i} \langle\langle (|i,+\rangle\langle i,+| + |i,+\rangle\langle i,+|) C_{k''\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle$$

donde el operador unidad en el subespacio de H_D se puede expresar $|i,+\rangle\langle i,+| + |i,+\rangle\langle i,+|$. Esto simplifica la última función de Green calculada. Reemplazando se obtiene:

$$\langle\langle C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} \frac{\omega + \Delta}{(\omega + \Delta)(\omega - \epsilon_k) - V^2}$$

Para la función de Green $\langle\langle B_k, B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ se definieron los operadores B_k, B_k^+ como

$$B_k^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|$$

$$B_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|$$

entonces

$$\begin{aligned} (\omega - \Delta) \langle\langle B_k, B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + \langle\langle [B_k, H_D^+], B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \\ &= \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + V \langle\langle C_{k\uparrow}, B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k) \langle\langle C_{k\uparrow}, B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-ik \cdot R_i} \langle\langle |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|, B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \\ &= V \langle\langle B_k, B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} \end{aligned}$$

entonces

$$\langle\langle B_k, B_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} \frac{(\omega - \epsilon_k)}{(\omega + \Delta)(\omega - \epsilon_k) - V^2}$$

APENDICE I
(viene del Capítulo V)

Cálculo de $\langle\langle C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega$ y $\langle\langle D_k, D_{k'}^+ \rangle\rangle_\omega$

En el capítulo V se obtuvo el siguiente Hamiltoniano para describir subred (a):

$$H(a) = \sum_i^{(a)} [E_{1/2} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow| + E_1 |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|] + \\ + \sum_k \epsilon_k (a_{k\uparrow}^+ b_{k\uparrow} + b_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow}) + \\ + \frac{\sqrt{2}V}{\sqrt{N}} \sum_i^{(a)} \sum_k [e^{ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow| a_{k\uparrow} + e^{-ik \cdot R_i} a_{k\uparrow}^+ |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|]$$

y se definieron los siguientes operadores

$$a_{k\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{k\uparrow} + C_{k+Q\uparrow})$$

$$b_{k\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{k\uparrow} - C_{k+Q\uparrow})$$

$$D_k = \frac{2}{N} \sum_i^{(a)} e^{-ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|$$

$$D_k^+ = \frac{2}{N} \sum_i^{(a)} e^{ik \cdot R_i} |i, \uparrow\rangle \langle i, \uparrow|$$

entonces

$$\langle\langle C_{k\uparrow}, C_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2} (\langle\langle a_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega + \langle\langle a_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega + \\ + \langle\langle b_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega + \langle\langle b_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_\omega)$$

Se calculan las cuatro funciones de Green que aparecen a la derecha:

$$\omega \langle\langle a_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + \epsilon_k \langle\langle b_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} + V \langle\langle D_k, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

$$\omega \langle\langle b_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \epsilon_k \langle\langle a_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

$$(\omega + \Delta) \langle\langle |i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow|, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\sqrt{2}V}{\sqrt{N}} \sum_{k''} e^{ik'' \cdot R_i} \langle\langle a_{k''\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

donde el operador $|i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow| + |i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow|$ vale uno en el subespacio de estados localizados de la subred (a).

$$\omega \langle\langle b_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + \epsilon_k \langle\langle a_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

$$\omega \langle\langle a_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \epsilon_k \langle\langle b_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} + V \langle\langle D_k, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

$$(\omega + \Delta) \langle\langle |i, \uparrow\rangle\langle i, \uparrow|, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\sqrt{2}V}{\sqrt{N}} \sum_{k''} e^{ik'' \cdot R_i} \langle\langle a_{k''\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

de las seis ecuaciones de movimiento calculadas se despeja

$$\langle\langle a_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{k,k'}}{2\pi} \frac{\omega(\omega + \Delta)}{(\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega + \Delta) - \omega V^2}$$

$$\langle\langle b_{k\uparrow}, a_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{k,k'}}{2\pi} \frac{\epsilon_k(\omega + \Delta)}{(\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega + \Delta) - \omega V^2}$$

$$\langle\langle a_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{k,k'}}{2\pi} \frac{\epsilon_k(\omega + \Delta)}{(\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega + \Delta) - \omega V^2}$$

$$\langle\langle b_{k\uparrow}, b_{k'\uparrow}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{k,k'}}{2\pi} \frac{\omega(\omega + \Delta) - V^2}{(\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega + \Delta) - \omega V^2}$$

entonces

$$\langle\langle C_{k+}, C_{k'+}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{k,k'}}{4\pi} \frac{2(\omega+\Delta)(\omega+\epsilon_k)-V^2}{(\omega^2-\epsilon_k^2)(\omega+\Delta)-\omega V^2}$$

a continuación se calcula $\langle\langle D_k, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$

$$(\omega+\Delta) \langle\langle D_k, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + V \langle\langle a_{k+}, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

$$\omega \langle\langle a_{k+}, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \epsilon_k \langle\langle b_{k+}, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} + V \langle\langle D_k, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

$$\omega \langle\langle b_{k+}, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \epsilon_k \langle\langle a_{k+}, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

Despejando la función de Green buscada de las tres ecuaciones de movimiento calculada se tiene

$$\langle\langle D_k, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} \frac{\omega^2 - \epsilon_k^2}{(\omega^2 - \epsilon_k^2)(\omega+\Delta) - \omega V^2}$$

tanto $\langle\langle C_{k+}, C_{k'+}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ como $\langle\langle D_k, D_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ fueron calculados exactamente.

