

*OSCAR LEONEL NÓBREGA TELLES DE MENEZES*

FLUTUAÇÃO DE VALÊNCIA EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DE EURÓPIO

DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, Brasil

- 1978 -

Ao Professor Affonso A. Gomes, que tornou possível a realização deste trabalho, tanto por sua dedicada orientação científica quanto pela forma com que me familiarizou com os métodos teóricos, estimulando e valorizando sempre minha anterior formação experimental, meus agradecimentos.

Ao Professor Amós Troper, meus agradecimentos por sua solidariedade e inestimável colaboração em todas as fases deste trabalho.

Ao Professor Pascal Lederer, meu reconhecimento por sua colaboração científica na formulação do modelo apresentado no capítulo 2 e meus agradecimentos pelas discussões em geral.

Ao Professor Bruno Elschner, da T.H. Darmstadt, que despertou meu interesse pelos problemas relacionados à flutuação de valência em compostos de Terras Raras, meu reconhecimento.

Ao Núcleo de Processamento de Dados do CBPF, meu agradecimento pelo apoio durante a realização deste trabalho.

À Helena de Souza Ciccarino, pelo eficiente trabalho datilográfico, meu agradecimento.

À Maria Virginia, meus especiais agradecimentos, não só pela ajuda na realização dos desenhos mas, e principalmente, por seu constante incentivo.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a formulação de um modelo para descrição do fenômeno de flutuação de valência observado em algumas Terras Raras, particularmente em compostos intermetálicos e sistemas intermetálicos pseudobinários de Európio.

A importância da blindagem de carga é ressaltada para explicar a estabilização de um dos estados de valência, ou mesmo de um estado de flutuação de valência do átomo de Európio, quer em uma formulação fenomenológica, quer em uma formulação microscópica. Nesta última o mecanismo físico que possibilita, ou não, a realização total ou parcial da blindagem de carga é mostrado como diretamente dependente da interação dos elétrons de condução  $d$  com os fonons.

A variação da ocupação do nível  $4f$  da Terra Rara e consequentemente a variação do estado de valência; o grande alargamento do nível  $4f$  quando num regime de flutuação de valência; as variações da energia de excitação entre os dois estados de valência e efeitos da temperatura são discutidos neste trabalho e comparados com resultados experimentais disponíveis.

Com o objetivo de generalização dos resultados aqui obtidos e de testar estas formulações, propostas teóricas e experimentais são discutidas..

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
Agradecimentos .....	ii
Resumo .....	iii
Lista de Figuras .....	v
Lista de Tabelas .....	vi
1. FLUTUAÇÃO DE VALÊNCIA: RESUMO DA SITUAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA .....	1
2. FORMULAÇÃO DE UM MODELO FENOMENOLÓGICO .....	10
2.1 - Introdução .....	10
2.2 - Modelo Fenomenológico .....	11
2.3 - Resultados Numéricos .....	19
2.4 - Conclusões .....	26
3. EFEITOS DA TEMPERATURA NA FORMULAÇÃO FENOMENOLÓGICA .....	30
3.1 - Introdução .....	30
3.2 - Efeito da Temperatura na Estrutura de Banda .....	31
3.3 - Resultados Numéricos .....	32
3.4 - Estatística para a Flutuação de Valência .....	34
3.5 - Efeitos da Temperatura na Valência e Resultados Numéricos .....	36
3.6 - Conclusões .....	42
4. FORMULAÇÃO DE UM MODELO MICROSCÓPICO .....	45
4.1 - Introdução .....	45
4.2 - Modelo Microscópico e Aproximações .....	48
4.3 - Formalismo .....	55
4.4 - Resultados Numéricos e Discussões .....	61
4.5 - Conclusões .....	71
5. OBSERVAÇÕES FINAIS .....	74
APÊNDICE A: INTERAÇÃO ELÉTRON-FONON .....	78
Bibliografia .....	84

## LISTA DE FIGURAS

Fig.	Pág.
1.1 - Suscetibilidade Magnética a $H=7,83$ kG <i>versus</i> temperatura para o $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$ <sup>(7)</sup> . Estão também indicados os comportamentos do $\text{Eu}^{+2}$ e do $\text{Eu}^{+3}$ .....	5
1.2 - Calor específico à pressão atmosférica e a 15 kbar do $\text{SmS}$ <sup>(8)</sup> .....	5
1.3 - Resistividade do $\text{CePd}_3$ com a temperatura <sup>(9)</sup> .....	6
1.4 - Célula unitária do $\text{EuRh}_{2-x}\text{Pt}_x$ e do $\text{EuIr}_{2-x}\text{Pt}_x$ à temperatura ambiente. As linhas interrompidas representam os valores esperados para compostos com $\text{Eu}^{+2}$ e $\text{Eu}^{+3}$ <sup>(10)</sup> .....	6
2.2.1 - Representação esquemática dos níveis de energia correspondentes às três possíveis configurações de valência do Eu. As barras indicam as larguras associadas aos níveis f....	18
2.3.1 - Gráfico de $\delta n_d(0)$ a $T = 0^{\circ}\text{K}$ <i>versus</i> enchimento da banda normalizada .....	25
2.3.2 - Comportamento da valência a $T = 0^{\circ}\text{K}$ em função da concentração $x$ de átomos B. Estão também indicados os valores da valência no $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ obtidos de medidas do parâmetro de rede <sup>(10)</sup> .....	25
3.3.1 - $\delta n_d(0)$ em função do enchimento da banda normalizada para diferentes valores da temperatura .....	33
3.5.1 - Valência do Eu no $\text{EuRh}_2$ em função da temperatura. Os pontos experimentais foram obtidos a partir de medidas do deslocamento isomérico <sup>(20)</sup> .....	38
3.5.2 - Comportamento de valência em função da temperatura e da concentração $x$ no sistema intermetálico $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$ . Os pontos experimentais relacionam-se ao sistema $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ <sup>(10)</sup> .....	40
4.4.1 - Comportamento previsto da valência na formulação microscópica. A linha cheia refere-se à solução paramagnética, enquanto que a linha pontilhada à solução magnética. Os pontos experimentais indicados são os obtidos no sistema $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ a partir de medidas do parâmetro de rede <sup>(10)</sup> .....	66

## LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>		<u>Pág.</u>
1.1	- Terras Raras com seus respectivos estados de valência e suas correspondentes configurações eletrônicas .....	3
2.2.1	- Resultados experimentais existentes na literatura para a valência do Európio em compostos intermetálicos.....	12
2.3.1	- Valores de $\delta n_d^x(0)$ , $2E_{ex}/\bar{\Delta}_6$ e $\bar{v}$ para cada concentração $x$ nos sistemas intermetálicos pseudobinários $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$ .....	26

## 1. FLUTUAÇÃO DE VALÊNCIA: RESUMO DA SITUAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA.

O fenômeno de valência mista, que alguns elementos da série de Terras Raras exibem em condições especiais, foi tema de trabalhos de revisão que procuram reunir os principais resultados experimentais e teóricos de mais de uma centena de publicações. O primeiro destes trabalhos de revisão, foi feito por Wohleben e Coles<sup>(1)</sup> em 1973 e o segundo por Varma<sup>(2)</sup> em 1976.

Neste capítulo procura-se apresentar, de uma forma resumida, os principais aspectos tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, relacionados com o problema da valência mista. Maior ênfase é dada entretanto aos aspectos que serão utilizados no desenvolvimento dos próximos capítulos.

O fenômeno da valência mista pode ser classificado em dois tipos, que correspondem a situações físicas completamente distintas. O primeiro tipo, chamado inomogêneo ou espacial, caracteriza-se pela ocupação por átomos de cada um dos dois estados de valência, de sítios não equivalentes da estrutura cristalina. O  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>(3)</sup> (magnetita) à baixa temperatura é um exemplo bem conhecido desta mistura de valências, onde  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  estabilizam-se em sítios com diferentes simetrias, existindo, portanto, fisicamente independentes. O estado de valência do átomo é então determinado em função da simetria local onde este se encontra. Como exemplo, para compostos de Terras Raras, pode-se citar:  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ <sup>(2)</sup> e o  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ <sup>(4)</sup> a baixas tempe-

raturas. O presente trabalho, entretanto, não pretende tratar do problema da valência mista espacial. A segunda classificação caracteriza a valência mista homogênea ou temporal, fenômeno também chamado de flutuação de valência. Neste caso nenhuma distinção pode ser feita em termos das simetrias locais e o fenômeno tem sido qualitativamente entendido como devido à mudança, com uma certa frequência, do estado de valência do íon, o que acarreta uma modificação nas propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas e de transporte destes sistemas (1,2).

A flutuação de valência tem sido observada em íons de Terras Raras, particularmente Ce, Sm, Eu, Tm e Yb. A Tabela 1.1 mostra as configurações eletrônicas dos elementos desta série assim como seus respectivos estados de valência.

Historicamente, Vainshtein *et al.* (5) observaram, pela primeira vez, utilizando espectroscopia de absorção de raio X, a coexistência de duas espécies de átomos de Sm no  $\text{SmB}_6$ . Esta observação foi, entretanto, interpretada com base numa visão não dinâmica, ou seja, com um modelo de distribuição espacial de valência. Cohen *et al.* (6) argumentaram que este quadro estático não poderia explicar o deslocamento isomérico intermediário do  $\text{Sm}^{149}$  medido entre os deslocamentos esperados para o  $\text{Sm}^{+2}$  e o  $\text{Sm}^{+3}$ . Estes autores (6) ressaltaram, pela primeira vez, o aspecto dinâmico do fenômeno pois a mudança entre os dois estados de valência, correspondente à mudança temporal entre duas configurações,  $4f^6$  e  $4f^5d^1$ , realizar-se-ia numa escala de tempo inferior ao tempo de vida do estado nuclear excitado ( $\sim 10^{-11}$  s). A partir de então, uma grande quantidade de



Tabela 1.1 - Terras Raras com seus respectivos estados de valência e suas correspondentes configurações eletrônicas.

Elementos	Estados de Valência	Configuração Eletrônica		
		+2	+3	+4
La	3		$4f^0$	
Ce	3-4		$4f^1$	$4f^0$
Pr	3-4		$4f^2$	$4f^1$
Nd	3		$4f^3$	
Pm	3		$4f^4$	
Sm	2-3	$4f^6$	$4f^5$	
Eu	2-3	$4f^7$	$4f^6$	
Gd	3		$4f^7$	
Tb	3-4		$4f^8$	$4f^7$
Dy	3		$4f^9$	
Ho	3		$4f^{10}$	
Er	3		$4f^{11}$	
Tm	2-3	$4f^{13}$	$4f^{12}$	
Yb	2-3	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lu	3		$4f^{14}$	

resultados experimentais têm sido obtidos utilizando-se compostos de Terras Raras e ligas concentradas. Uma variedade de anomalias têm sido observadas na resistividade elétrica, na suscetibilidade magnética, no calor específico, nas medidas do parâmetro de rede, nas espectroscopias de fotoemissão, raio X, ótica, nas medidas de seção de choque para espalhamento de neutrons, etc. As Figs. 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4 mostram, a título de ilustração, algumas destas anomalias em sistemas que apresentam flutuação de valência. A Fig. 1.1 exhibe os valores experimentais obtidos para a suscetibilidade magnética no  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  em função da temperatura<sup>(7)</sup>. Estes valores são intermediários entre os esperados para os estados de valência  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Eu}^{+3}$ . A Fig. 1.2 exhibe as medidas do calor específico em um gráfico de  $c/T$  versus  $T^2$ , do SmS à pressão atmosférica e a 15kbar<sup>(8)</sup>. A 15kbar o SmS encontra-se num estado de flutuação de valência. A Fig. 1.3 mostra o comportamento da resistividade do  $\text{CePd}_3$  em função da temperatura<sup>(9)</sup>. O máximo da resistividade a uma temperatura característica do sistema seguido da acentuada diminuição de  $\rho$  com a temperatura é considerada uma das anomalias que estes sistemas exibem. Finalmente, medidas do parâmetro de rede dos sistemas pseudobinários  $\text{EuRh}_{2-x}\text{Pt}_x$  e  $\text{EuIr}_{2-x}\text{Pt}_x$ <sup>(10)</sup> são mostradas na Fig. 1.4. É clara a passagem do estado de valência +3 para o estado de valência +2 em medidas feitas à temperatura ambiente. Estas anomalias têm sido fenomenologicamente interpretadas como causadas pela deslocalização de um elétron 4f para a banda de condução, dentro de um quadro dinâmico que possui numa frequência típica. Desta maneira as duas configurações coexistem num mesmo sítio da rede e um valor interme-

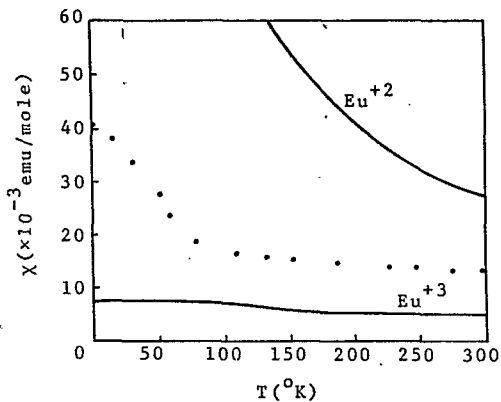


Fig. 1.1 - Suscetibilidade Magnética a  $H = 7,83$  kG versus temperatura para o  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$ <sup>(7)</sup>. Estão também indicados os comportamentos do  $\text{Eu}^{+2}$  e do  $\text{Eu}^{+3}$ .

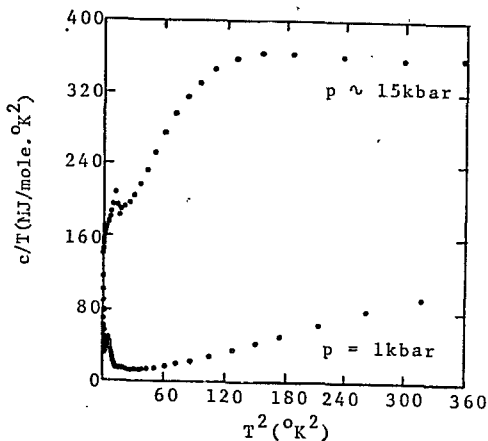


Fig. 1.2 - Calor específico à pressão atmosférica e a 15 kbar do  $\text{SmS}$ <sup>(8)</sup>.

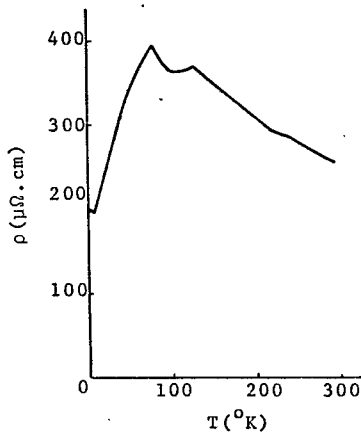


Fig. 1.3 - Resistividade do  $\text{CePd}_3$  com a temperatura <sup>(9)</sup>.

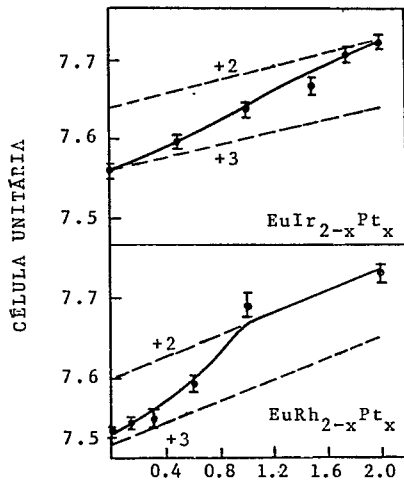


Fig. 1.4 - Célula unitária do  $\text{EuRh}_{2-x}\text{Pt}_x$  e do  $\text{EuIr}_{2-x}\text{Pt}_x$  à temperatura ambiente. As linhas interrompidas representam os valores esperados para compostos com  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Eu}^{+3}$  <sup>(10)</sup>.

diário da valência da Terra Rara pode ser obtido numa medida que envolva uma técnica de observação "lenta" quando comparada com o tempo de flutuação entre configurações. Por outro lado, uma técnica de observação "rápida" pode fornecer um quadro "instantâneo" da flutuação exibindo as duas configurações  $4f^n$  e  $4f^{n-1}$ .

No caso dos compostos intermetálicos de Európio foram feitas observações dos seus estados de valência, utilizando-se diferentes técnicas experimentais. Embora exista um grande número de medidas de deslocamento isomérico e parâmetro de rede nestes compostos, poucos são os resultados disponíveis em sistemas pseudobinários, nos quais se espera que em certas concentrações exibam flutuação de valência. Tal carência de resultados experimentais pode ser parcialmente entendida pelas dificuldades na preparação das amostras devido ao baixo ponto de ebulição do Európio. Este fato exige a utilização de técnicas de preparação mais elaboradas. Apesar disto, o número de trabalhos nestes sistemas tem aumentado nos últimos anos.

Por outro lado esforços teóricos têm sido desenvolvidos para a formulação de um modelo capaz de explicar os resultados experimentais em sistemas de valência flutuante. Três trabalhos principais sob o aspecto histórico serão brevemente resumidos neste capítulo, os modelos a estes associados descrevem as principais linhas teóricas desenvolvidas para tratar do problema de flutuação de valência.

Ramirez e Falicov<sup>(11)</sup> descreveram o diagrama de fase do Cério metálico incluindo a interação a dois corpos entre os elétrons  $4f$  da Terra Rara e os elétrons de condução. A intera-

ção coulombiana entre os elétrons  $f$  foi tomada como sendo infinitamente grande. Embora o modelo pudesse prever a existência de um ponto crítico, separando duas fases do diagrama com diferentes estados de valência, devido ao grande valor de  $U_{ff}$ , ambas as fases são magnéticas contrariamente aos resultados experimentais que mostram uma transição magnética - não magnética. Alascio *et al* <sup>(12,13)</sup> incluíram mais tarde no modelo Ramirez e Falicov <sup>(11)</sup>, efeitos de hibridização tendo obtido, então, uma suscetibilidade magnética aproximadamente constante com a temperatura.

Hirst <sup>(14)</sup> partindo da grande interação coulombiana intrainiônica em estados pertencentes à configurações iônicas de finidas, explicou a transição de fase do SmS, qualitativamente, na passagem de configurações entre os estados  $4f^6$  e  $4f^5$ , quando ambos competem em estabilidade. Hirst <sup>(14)</sup> definiu  $E_n$  e  $E_{n-1}$  como as energias destes estados e  $E_n - E_{n-1}$  seria então a energia necessária para remover um elétron de uma configuração para outra. Assim, um sistema que exhibe flutuação de valência apresentaria uma "flutuação entre configurações", mas a suscetibilidade magnética prevista mostra um comportamento Curie - Weiss em desacordo com a experiência. Este fato está associado à ausência de mecanismos que possam aumentar a largura de hibridização. Entretanto, a maior crítica ao trabalho de Hirst é baseada no caráter altamente qualitativo da teoria.

Coqblin e Blandin <sup>(15)</sup> desenvolveram um modelo baseado no estado ligado virtual para descrever a transição sob pressão do Ce metálico. O nível localizado  $4f$  sofre, por mistura com os estados de condução, um alargamento lorentziano da or -

dem de 0,01 eV. Quando a pressão é aplicada o nível 4f se desloca para as proximidades do nível de Fermi. A sequência de fases  $\gamma$ - $\alpha$ - $\alpha'$  do Cério puderam ser descritas pelo deslocamento do nível 4f em relação ao nível de Fermi. Este modelo foi descrito dentro da aproximação Hartree-Fock e é capaz de explicar a suscetibilidade magnética do Cério  $\alpha$ .

Mais recentemente dois importantes trabalhos foram desenvolvidos por Haldane<sup>(16,17)</sup> e Risenborough<sup>(18)</sup>. Estando estas formulações próximas do que será desenvolvido no presente trabalho, uma discussão detalhada será feita nos próximos capítulos a título de comparação.

Embora o fenômeno da flutuação de valência tenha sido tentativamente descrito dentro de diversos modelos, até hoje nenhuma teoria formulada pôde explicar todas as anomalias observadas experimentalmente. Tanto sob o aspecto experimental quanto teórico o estudo da flutuação de valência parece ainda estar nos seus primórdios<sup>(2,19)</sup>.

## 2. FORMULAÇÃO DE UM MODELO FENOMENOLÓGICO.

### 2.1 INTRODUÇÃO

O presente capítulo tem dois objetivos principais. Primeiro deseja-se sugerir que a blindagem de carga pode oferecer um mecanismo físico permitindo estabelecer uma conexão entre as estruturas de banda de intermetálicos de Európio e a estabilidade de das configurações correspondentes ao  $\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$  ou mesmo de um regime de flutuação de valência. Partindo-se de um modelo simples pode-se explicar a variação da energia de excitação entre as duas configurações de valência, energia de excitação esta que pode ser obtida experimentalmente<sup>(20)</sup>.

A importância da blindagem de carga foi independentemente ressaltada por Haldane<sup>(16,17)</sup> em sistemas de flutuação de valência à base de Cério. Uma discussão apresentando qualitativamente a analogia entre este capítulo e o trabalho de Haldane<sup>(16,17)</sup> será apresentada na seção 2.4.

O segundo objetivo do capítulo é mostrar de que forma a blindagem de carga se modifica e induz uma passagem de um estado de valência para outro em sistema intermetálicos pseudo-binários como  $\text{Eu}(\underline{A}_{1-x}\underline{B}_x)_2$  com a variação da concentração  $x$ , sendo que  $\underline{A}$  e  $\underline{B}$  são elementos da série de Transição.

Na seção 2.2 será discutido o critério de estabilidade para os diferentes regimes de valência dentro de um modelo de impureza. As aplicações numéricas do modelo estarão apresentadas na seção 2.3. Finalmente, a seção 2.4 é dedicada



a uma discussão geral das limitações do modelo fenomenológico e a conexão com o trabalho também a um centro de Haldane<sup>(16,17)</sup>.

O modelo desenvolvido neste capítulo, numa formulação simplificada foi objeto de uma publicação<sup>(21)</sup>. As aplicações numéricas junto ao modelo completo foram também publicadas<sup>(22)</sup>.

## 2.2 MODELO FENOMENOLÓGICO

A Tabela 2.2.1 apresenta os estados de valência de vários compostos intermetálicos de Európio encontrados na literatura. No que diz respeito à estrutura de banda destes compostos a Tabela 2.2.1 poderia ser qualitativamente dividida em dois grupos principais: compostos intermetálicos com um forte caráter *d* no nível de Fermi e intermetálicos com uma estrutura de banda de caráter puramente *s*. Desta maneira espera-se que o lado esquerdo da Tabela 2.2.1 corresponda a densidades de estados no nível de Fermi do tipo metal de Transição (ex.  $\text{EuPd}_5$ ), enquanto os compostos intermetálicos do lado direito da Tabela (ex.  $\text{EuAg}_2$ ) apresentam um forte caráter *s* dos elétrons de condução no nível de Fermi.

Da observação da Tabela 2.2.1 propõe-se, diretamente, que a estabilidade de uma configuração de Európio,  $4f^7$  por exemplo, dependa fortemente do caráter e naturalmente, também, dos valores da densidade de estados no nível de Fermi destes compostos intermetálicos.

Uma outra informação que pode ser extraída da Tabela

		EuAl <sub>4</sub> (+2)	24
		EuAl <sub>2</sub> (+2)	24
		EuNi <sub>5</sub> (+3)	25
		EuCu <sub>5</sub> (+2)	29
		EuCu <sub>2</sub> (+2)	29
		EuCu (+2)	29
		EuZn <sub>5</sub> (+2)	24
		EuZn <sub>2</sub> (+2, +3)	24
		EuZn (+2)	24
		EuCd <sub>5</sub> (+2)	24
		EuPd <sub>5</sub> (+3)	25
		EuPd <sub>3</sub> (+3)	25
	(+3)   23	EuPd <sub>2</sub> (+2)	23
	EuRh <sub>2</sub> (+3, +2)	EuPd (+2)	23
		EuPt <sub>5</sub> (+3)	25
		EuAu <sub>5</sub> (+2)	29
	(+3, +2)   26	EuHg <sub>5</sub> (+2)	24
		EuHg <sub>3</sub> (+2)	24
	EuIr <sub>2</sub> (+3)	EuAu <sub>2</sub> (+2)	29
		EuHg <sub>2</sub> (+2)	24
		EuHg (+2)	24
		EuPt <sub>2</sub> (+2)	27
			28

Tabela 2.2.2.1 - Resultados experimentais existentes na literatura para a valência do Európio em compostos intermetálicos.

2.2.1 provêm de compostos como  $\text{EuPd}$ ,  $\text{EuPd}_2$ ,  $\text{EuPd}_3$  e  $\text{EuPd}_5$  que mostram uma mudança de estado de valência de  $\text{Eu}^{+2}$  para o  $\text{Eu}^{+3}$  com o aumento da concentração de Paládio. Enquanto que, contrariamente a tal comportamento, compostos intermetálicos forma - dos de Au e Ag mantêm o mesmo estado de valência independentemente da variação da concentração de metal nobre.

Para a formulação fenomenológica será adotado um modelo de impureza. O que significa considerar somente um átomo de Európio dissolvido em um metal cuja estrutura de banda é do tipo s ou d. Mesmo desprezando-se as interações entre os áto - mos de Európio, nesta aproximação simples, obtêm-se uma expli - cação qualitativa das principais informações contidas na Tabe - la 2.2.1. Desta maneira acredita-se que o modelo a um centro possa fornecer algumas informações sobre a física da flutuação de valência.

De forma a compreender qualitativamente a sistemáti - ca mostrada na Tabela 2.2.1, deseja-se estabelecer um crité - rio de estabilidade das três possíveis configurações dos áto - mos de Európio, isto é, todos os Eu no estado de valência +2 , todos no estado de valência +3 ou uma mistura temporal entre estes estados.

Seja a estrutura eletrônica de um composto intermetá - lico, como a obtida por um cálculo de banda supondo-se que os átomos de Eu têm uma configuração  $4f^7$ . Analise-se então a esta - bilidade da configuração  $4f^7$  do Európio quando um elétron é transferido para a banda de condução produzindo assim uma con - figuração  $4f^6$  mais um elétron de condução extra. No presente modelo esta situação corresponde a um problema de impureza on -

de uma carga +1, associada à transferência de um elétron 4f, deve ser blindada pelo gás de elétrons. Esta blindagem preservará então a completa neutralidade de carga. Para garantir esta neutralidade utiliza-se a Regra de Soma de Friedel; para o caso de uma banda descrita em ligações fortes tem-se <sup>(30)</sup>:

$$\Delta Z_{\lambda} = 1 = \frac{\alpha_{\lambda}}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi V \rho_{\lambda}(E_F)}{1 - V F_{\lambda}(E_F)}, \quad \lambda = s \text{ ou } d, \quad (2.2.1)$$

onde  $\rho_{\lambda}(E_F)$ ,  $F_{\lambda}(E_F)$  e  $\alpha_{\lambda}$  são respectivamente, a densidade de estados  $\lambda$  normalizada a um, sua transformada de Hilbert e  $\alpha_{\lambda}$  a degenerescência de banda  $\lambda$ . Desta maneira, o potencial de blindagem  $V$  pode ser autoconsistentemente obtido da eq. (2.2.1).

Por outro lado, uma medida da localização da blindagem pode ser dada pela ocupação no sítio da impureza por <sup>(31)</sup>:

$$\delta n_{\lambda}(0) = \alpha_{\lambda} \int_{E_b}^{E_F} \left\{ \frac{1}{\left[ \left[ 1 - V F_{\lambda}(\omega) \right]^2 + \pi^2 V^2 \rho_{\lambda}^2(\omega) \right]^{1/2}} - 1 \right\} \rho_{\lambda}(\omega) d\omega, \quad (2.2.2)$$

onde a integração cobre os valores da energia  $\omega$  do baixo da banda  $\lambda$ ,  $E_b$ , ao nível de Fermi,  $E_F$ .

O critério de estabilidade da configuração correspondendo ao  $\text{Eu}^{+2}$  pode ser então estabelecido. Suponha-se que  $\epsilon_7$  é a energia da configuração  $4f^7$  e chame-se de  $\epsilon_6$  a energia da configuração puramente iônica  $4f^6$ . De uma simples relação, como por exemplo a usada por Hirst <sup>(14)</sup> para a energia de ordem zero de uma configuração iônica contendo  $n$  elétrons tem-se:

$$\epsilon_n = U_0 n + \frac{1}{2} F_0 n(n-1) \quad (2.2.3)$$

sendo  $\epsilon_6$  maior que  $\epsilon_7$ . Na eq. (2.2.3)  $U_0$  é um potencial atrativo do tipo iônico e  $F_0$  é uma integral radial de Slater.

A configuração do Európio envolvendo sete elétrons, sendo seis elétrons 4f mais um elétron transferido para a banda de condução tem uma energia  $\bar{\epsilon}_6$  que difere da energia puramente iônica da configuração  $4f^6$ ,  $\epsilon_6$ . Estas energias estão relacionadas da seguinte forma <sup>(32)</sup>:

$$\bar{\epsilon}_6 = \epsilon_6 - \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \delta n_{\lambda}(0) \quad , \quad (2.2.4)$$

onde  $\gamma_{\lambda} > 0$  é a variação de energia introduzida pela presença de  $\delta n_{\lambda}(0)$  elétrons  $\lambda$  ( $\lambda = s$  ou  $d$ ) na célula de Wigner-Seitz do Európio. Uma definição mais precisa de  $\gamma_{\lambda}$  poderia ser dada por:

$$\gamma_{\lambda} = \frac{\partial \epsilon_{4f^6 5d^1}}{\partial \delta n_{\lambda}(0)} \quad (2.2.5)$$

sendo a energia  $\epsilon_{4f^6 5d^1}$  definida como a energia da configuração  $4f^6$  mais uma fração  $\delta n_{\lambda}(0)$  de elétrons no orbital atômico 5d.

Das eqs. (2.2.1) e (2.2.2), especificadas devidamente para elétrons  $d$  e  $s$ , assegura-se simultaneamente a blindagem da carga extra e determina-se a amplitude dos elétrons  $\lambda$  na célula de impureza. Na eq. (2.2.4) observa-se que o aumento de elétrons  $\lambda$  no sítio do Európio tende a diminuir a energia  $\bar{\epsilon}_6$ , sendo a diminuição máxima dependente de quantidades eletrô

nicas como  $\delta n_\lambda(0)$  e  $\gamma_\lambda$ . Isto sugere que para grandes empilhamentos da carga blindada no centro da impureza, obtém-se um valor de  $\bar{\epsilon}_6$  comparável a  $\epsilon_7$  ou mesmo menor. Uma grosseira estimativa de  $\gamma_\lambda$  retirada de íons isolados é dada, no caso  $\lambda = d$ , por  $\gamma_d = \epsilon_6 - \epsilon_7$  supondo-se que somente estados d estão envolvidos.

No caso de um intermetálico de densidade de estados do tipo s e d, a blindagem deve ser feita, em princípio, por ambos estados, s e d. Entretanto, em geral, devido à característica dos estados d, largura de banda estreita e forte densidade de estados, espera-se que a blindagem se deva quase completamente aos estados d, quando o nível de Fermi está numa região de caráter essencialmente d. Por outro lado, se se considera uma estrutura de banda na qual o nível de Fermi está numa região predominantemente de estados s, espera-se que a blindagem local de carga se faça parcialmente; isto porque a densidade de estados de uma banda s, que é larga, estabelece um limite muito pequeno para um possível deslocamento de carga. Argumentos simples do tipo Thomas-Fermi sugerem que a blindagem de uma carga por elétrons s (de fraca densidade) se faça em distâncias bem maiores que no caso de elétrons d. Consequentemente o empilhamento no sítio de impureza é bem menor para os elétrons s do que para os d; isto implica numa diferença  $\bar{\epsilon}_6 - \epsilon_6$  bastante pequena se comparada com os metais tipo d<sup>(31)</sup>. Esta situação corresponde, em nosso modelo, à estabilização da configuração associada ao  $\text{Eu}^{+2}$ . Além disso é possível compreender qualitativamente porque Cu, Ag, Au, em várias concentrações, formam compostos de Európio mantendo sempre uma configuração

$\text{Eu}^{+2}$ . Como uma exceção do modelo, observe-se que o composto  $\text{EuZn}_2$ , embora situado do lado direito da Tabela 2.2.1 mostra um comportamento singular apresentando possivelmente um regime de flutuação de valência. Esta discrepância deve ser associada com as propriedades da densidade de estados que apresenta estados  $d$  no nível de Fermi. Observe-se que um comportamento semelhante, exibindo um forte caráter  $d$ , é responsável pelas propriedades magnéticas peculiares do composto  $\text{ZrZn}_2$  (33).

A Fig. 2.2.1(a) mostra a configuração estável  $4f^7$ , sendo a valência de todos os átomos de Európio +2. Admite-se que os níveis  $\bar{\epsilon}_6$  e  $\epsilon_7$  possuem uma largura natural  $\bar{\Delta}_6$  e  $\Delta_7$  respectivamente. Desta maneira uma configuração estável  $4f^7$  é obtida quando o nível  $\epsilon_7$  tem uma energia mais baixa que  $\bar{\epsilon}_6$  e nenhuma superposição ocorre entre os dois níveis.

Por outro lado, um regime de flutuação de valências está esquematicamente representado na Fig. 2.2.1(b). Este regime é caracterizado pela superposição dos níveis alargados com energias  $\bar{\epsilon}_6$  e  $\epsilon_7$ . Caso exista uma concentração  $y$  de átomos na configuração  $\text{Eu}^{+2}$  e conseqüentemente uma concentração  $1-y$  de átomos na configuração  $\text{Eu}^{+3}$ , do ponto de vista do presente modelo, uma carga +1 foi autoconsistentemente blindada, de tal maneira que o termo  $\sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \delta n_{\lambda}(0)$  da eq. (2.2.4) uma diferença  $\bar{\epsilon}_6 - \epsilon_7$  que caracteriza um definido estado de valência mista.

Finalmente, a Fig. 2.2.1(c) mostra uma configuração estável  $4f^6$  onde todos os átomos de Európio possuem valência +3. Neste caso  $\bar{\epsilon}_6$  é menor que  $\epsilon_7$  e não há superposição entre eles.

Do ponto de vista experimental, o estado de valência

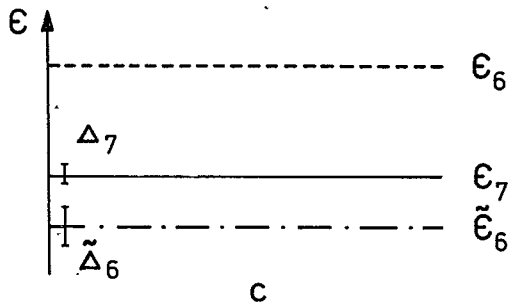
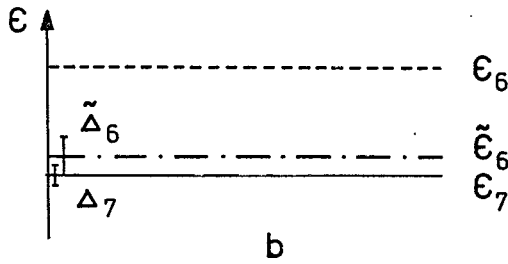
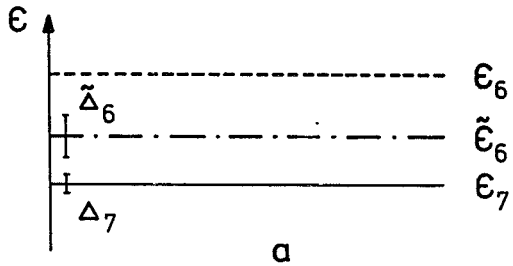


Fig. 2.2.1 - Representação esquemática dos níveis de energia correspondentes às três possíveis configurações de valência do Eu. As barras indicam as larguras associadas aos níveis f.



$\text{Eu}^{+3}$  passa a ser observado quando, por exemplo, a quantidade de Paládio é aumentada em  $\text{EuPd}_x$ ;  $\text{EuPd}$ ,  $\text{EuPd}_2$ ,  $\text{EuPd}_3$  e  $\text{EuPd}_5$ . Dentro do presente modelo isto corresponde a um aumento da densidade de estados  $d$  no nível de Fermi, e conseqüentemente maior empilhamento de carga blindada dentro da célula de impureza.

Outra situação semelhante existe em sistemas como  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ . Novamente espera-se que a densidade de estados  $d$  no nível de Fermi de tais compostos diminua com o aumento da concentração  $x$ . Assim, a valência do Európio deve mudar de  $+3$  na direção de  $+2$ , o que é na verdade observado experimentalmente <sup>(10)</sup>. Por outro lado, pode-se observar na Tab. 2.2.1 que compostos do tipo  $\text{EuT}_n$ , onde  $T$  é um elemento de transição, quando se passa dos elementos de transição  $3d$  para os  $5d$  tendo a estabilizar a configuração  $\text{Eu}^{+3}$  (ex.: Ir) em concordância com cálculos de banda anteriores <sup>(34)</sup> que mostram o crescimento da densidade de estados  $d$  partindo-se do Co ao Rh e finalmente ao Ir.

### 2.3 RESULTADOS NUMÉRICOS

Na seção anterior foi apresentado um modelo a uma impureza e explicou-se de uma forma qualitativa os estados de valência dos íons de Európio para um número considerável de compostos intermetálicos relacionados na Tabela 2.2.1.

A seguir explora-se numericamente algumas características do modelo. Desde que cálculos detalhados das estruturas de banda dos compostos intermetálicos de Európio não são conhe

cidos e como não é objetivo deste trabalho fornecer uma comparação quantitativa precisa com os resultados experimentais, partindo-se de um cálculo de densidade de estados de primeiros princípios, as estimativas numéricas que serão apresentadas, baseiam-se num modelo de densidade de estados bastante simplificado, o qual se mostrará suficiente para descrever as principais tendências observadas experimentalmente.

Considere-se uma simples densidade de estados descrevendo compostos intermetálicos de Európio, especificamente uma densidade de estados parabólica do tipo Moriya<sup>(35)</sup>. Espera-se que em um sistema intermetálico do tipo  $\text{Eu}(\underline{A}_{1-x}\underline{B}_x)_2$ , onde  $\underline{A}$  e  $\underline{B}$  são vizinhos na Tabela Periódica uma aproximação de cristal virtual não seja tão drástica.

Seja  $\text{Eu}(\underline{A}_{1-x}\underline{B}_x)_2$  um sistema intermetálico pseudobinário, onde  $\underline{A}$  e  $\underline{B}$  podem ser elementos de Transição nd ( $n = 3, 4, 5$ ) e a concentração  $x$  de átomos  $\underline{B}$  varia de 0 a 1. Suponha-se que o composto  $\text{Eu}\underline{A}_2$  tem uma configuração de valência estável e igual a +3, enquanto que no  $\text{Eu}\underline{B}_2$  o Európio apresenta valência +2. Para valores de  $x$  intermediários entre 0 e 1 obtém-se o regime de flutuação de valência.

Para simplificar a aplicação numérica do modelo serão introduzidas as seguintes hipóteses:

- i) A largura  $\Delta_7$  associada ao nível  $\epsilon_7$  é infinitamente estreita. Isto corresponde a considerar-se a largura  $\bar{\Delta}_6$  como uma largura efetiva.
- ii) A separação entre as energias dos dois níveis  $\bar{\epsilon}_6$  e  $\epsilon_7$  (energia de excitação) é escolhida, nos extremos de concentra -

ção, como sendo a metade da largura efetiva,  $\bar{\Delta}_6$ , associada ao nível  $\bar{\epsilon}_6$ . Esta hipótese acarreta que a substituição de uma pequena concentração  $x$  de átomos B pela mesma quantidade de átomos A deve modificar, já de início, o estado de valência do composto  $\text{EuA}_2$ .

Na verdade, sistemas reais podem exibir este comportamento. Por exemplo, partindo-se do composto  $\text{EuPt}_2$ , se uma pequena quantidade de Pt é trocada por Ir, medidas de deslocamento isomérico em  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  <sup>(10)</sup> indicam uma pequena variação da valência do átomo de Európio. Esta variação de valência pode ocorrer numa menor faixa de variação da concentração  $x$ , como realmente acontece no sistema  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  <sup>(10)</sup>, onde há uma passagem quase completa do estado de valência +2 para o estado de valência +3 (veja Fig. 1.4). Neste caso a energia de excitação para  $x = 0$  é considerada como maior que  $\bar{\Delta}_6/2$ .

Como visto na seção anterior existem três possíveis regimes como mostrados na Tabela 2.2.1 ou sejam:

- a) a estabilização do estado  $\text{Eu}^{+2}$ , correspondendo ao composto  $\text{EuB}_2$ .
- b) uma "configuração intermediária" na qual a valência passa de +3 para +2, correspondendo a compostos como  $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$  para diferentes valores de  $x$ .
- c) a estabilização do estado  $\text{Eu}^{+3}$ , correspondendo ao composto  $\text{EuA}_2$ .

Considere-se as duas situações estáveis (a) e (c), onde o regime de flutuação de valência ainda não está presente.

Da eq. (2.2.4) tem-se:

$$E_{\text{ex } \bar{6} \rightarrow 7} = \varepsilon_7 - \bar{\varepsilon}_6 = \varepsilon_7 - \varepsilon_6 + \gamma_d \delta n_d^{+3}(0) \quad (2.3.1a)$$

$$E_{\text{ex } 7 \rightarrow \bar{6}} = \bar{\varepsilon}_6 - \varepsilon_7 = \varepsilon_6 - \varepsilon_7 - \gamma_d \delta n_d^{+2}(0) \quad (2.3.1b)$$

$E_{\text{ex}}$  é a energia de excitação a  $T = 0^{\circ}\text{K}$  enquanto que  $\delta n_d^{+3}(0)$  e  $\delta n_d^{+2}(0)$  simbolizam a variação da ocupação no sítio da impureza associada com os estados de valência +3 e +2 do Európio, respectivamente. Nas eqs. (2.3.1a) e (2.3.1b) a contribuição do tipo  $\gamma_s \delta n_s(0)$  foi desprezada de acordo com os argumentos anteriormente apresentados. Desta forma as eqs. (2.3.1a-b) representam a energia mínima necessária para promover um elétron 4f de uma configuração para outra.

Usando as eqs. (2.3.1a) e (2.3.1b) obtém-se:

$$\gamma_d = \frac{E_{\text{ex } \bar{6} \rightarrow 7} + E_{\text{ex } 7 \rightarrow \bar{6}}}{\delta n_d^{+3}(0) - \delta n_d^{+2}(0)} = \frac{\bar{\Delta}_6}{\delta n_d^{+3}(0) - \delta n_d^{+2}(0)}, \quad (2.3.2)$$

onde, além da utilização das hipóteses (i) e (ii), foi obviamente suposto que

$$E_{\text{ex } \bar{6} \rightarrow 7} = - E_{\text{ex } 7 \rightarrow \bar{6}} = \bar{\Delta}_6/2 \quad (2.3.3)$$

Para um regime de flutuação de valência a diferença de energia entre os níveis  $\bar{\varepsilon}_6$  e  $\varepsilon_7$  é dada em valor absoluto por

$$|E_{\text{ex}}(x)| = |\bar{\varepsilon}_6(x) - \varepsilon_7| = |\varepsilon_6 - \varepsilon_7 - \gamma_d \delta n_d^x(0)| \quad (2.3.4)$$

Das eqs. (2.3.2) e (2.3.4) tem-se:

$$|E_{\text{ex}}(x)| = \frac{\bar{\Delta}_6}{2} \left| 1 - \frac{2\delta n_d^x(0)}{\delta n_d^{+3}(0) - \delta n_d^{+2}(0)} \right|. \quad (2.3.5)$$

Para simplificação das estimativas numéricas uma nova suposição de caráter puramente computacional deve ser ainda considerada. Como mencionamos anteriormente,  $\text{EuA}_2$  e  $\text{EuB}_2$  têm uma densidade de estados do tipo Moriya<sup>(35)</sup>:

$$\rho(\omega) = \frac{3}{4\Delta} \left( 1 - \frac{\omega^2}{\Delta^2} \right), \quad (2.3.6)$$

sendo  $\Delta$  a largura da banda  $d$  e o fator  $3/4\Delta$  é a constante de normalização que garante:

$$\int_{E_b}^{E_a} \rho(\omega) d\omega = 1 \quad (2.3.7)$$

$E_a$  é o alto da banda  $d$ .

Usando-se o modelo de densidade de estados anteriormente definido determina-se o nível de Fermi do composto  $\text{EuA}_2$  correspondente a um enchimento da banda  $d$  (normalizada a 1) de  $N_e = 0,9$  elétron. Analogamente para  $\text{EuB}_2$ ,  $N_e = 1,0$  elétron, o nível de Fermi associado estará localizado no alto da banda  $d$ . Sendo, neste último caso,  $\delta n_d^{+2}$  é nulo na eq. (2.3.5). Assim, no que diz respeito aos números de ocupação, a energia de excitação,  $E_{\text{ex}}(x)$ , dependerá somente das ocupações  $\delta n_d^{+3}(0)$  e  $\delta n_d^x(0)$ . O valor absoluto da energia de excitação,  $E_{\text{ex}}$ , decresce monoto-

nicamente até que o nível  $\epsilon_7$  alcance o centro do nível efetivo  $\tilde{\epsilon}_6$ . A partir de então, o valor de  $|E_{ex}|$  cresce novamente até  $\bar{\Delta}_6/2$ , correspondendo, então, ao composto  $\text{EuB}_2$ .

O número médio de elétrons como função da concentração  $x$  de átomos  $\text{B}$  é:

$$N_e = 0,9 (1-x) + 1,0 \quad , \quad (2.3.8)$$

enquanto que uma estimativa da valência pode ser obtida da seguinte maneira: supondo-se  $0 < x < 1$ , de acordo com a eq. (2.3.8) e usando-se a aproximação de cristal virtual, obtém-se o nível de Fermi correspondente a  $N_e$ ; conseqüentemente  $\delta n_d^x(0)$  (veja Fig. 2.3.1) e  $E_{ex}(x)$  são obtidos pelas eqs. (2.2.2) e (2.3.5) respectivamente.

Considere-se a situação correspondente à superposição de nível infinitamente estreito  $\epsilon_7$  com o nível  $\tilde{\epsilon}_6$ . Como dispõem-se de um elétron para "completar" as duas configurações de Európio, dada uma fração  $y$  do elétron "ocupando" o nível  $\tilde{\epsilon}_6$ , tendo um estado de valência +3, a fração restante  $1-y$  tem valência +2.

A valência média (Fig. 2.3.2 e Tab. 2.3.1) é dada por:

$$\bar{v} = 3y + 2(1-y) \quad . \quad (2.3.9)$$

Bauminger *et al.* <sup>(10)</sup> mediram o parâmetro de rede à temperatura ambiente do  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  como uma função de  $x$  (Fig. 1.4). Admitindo-se que o valor da valência média do Európio varie linearmente com o parâmetro de rede, pode-se calcu-

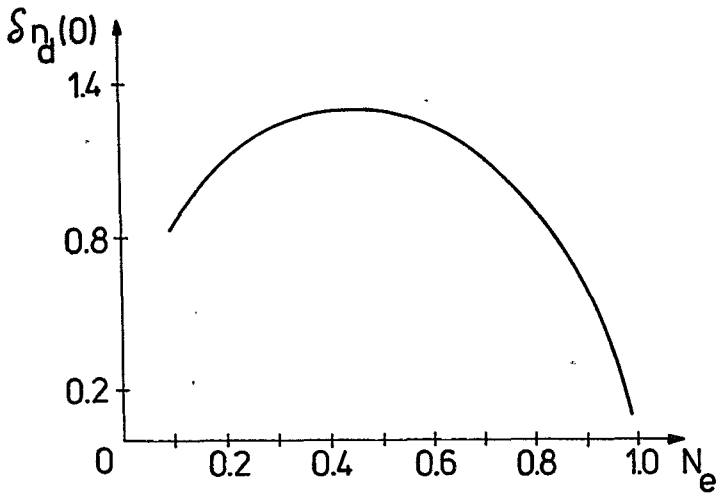


Fig. 2.3.1 - Gráfico de  $\delta n_d(0)$  a  $T = 0^\circ\text{K}$  versus enchimento da banda normalizada.

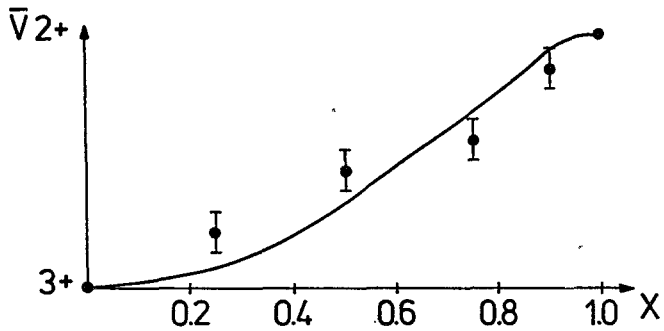


Fig. 2.3.2 - Comportamento da valência a  $T = 0^\circ\text{K}$  em função da concentração  $x$  de átomos B. Estão também indicados os valores da valência no  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  obtidos de medidas do parâmetro de rede <sup>(10)</sup>.

Tabela 2.3.1 - Valores de  $\delta n_d^x(0)$ ,  $2E_{ex}/\bar{\Delta}_6$  e  $\bar{v}$  para cada concentração  $x$  nos sistemas intermetálicos pseudo binários  $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$ .

$x$	$\delta n_d^x(0)$	$2E_{ex}/\bar{\Delta}_6$	$\bar{v}$
.0	.62	1.00	3.00
.2	.53	.71	2.94
.4	.44	.42	2.80
.6	.33	.06	2.54
.8	.19	-.39	2.22
1.0	.00	-1.00	2.00

lar o valor da valência como função da concentração  $x$ . Estes valores, assim obtidos, estão também indicados na Fig. 2.3.2 de forma a fornecer uma comparação do modelo proposto para um sistema  $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$  aplicado a um sistema real.

#### 2.4 CONCLUSÕES

A seguir serão discutidas algumas das limitações do modelo descrito neste capítulo. Poder-se-ia argumentar que compostos intermetálicos como  $\text{EuA}_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$  etc) ou compostos intermetálicos pseudobinários como  $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$  poderiam invalidar o modelo de uma impureza pela alta concentração de Eu-



róprio. Acredita-se, no entanto, que a idéia física principal está contida na descrição acima. Além disso, a blindagem de carga expressa pela Regra de Soma de Friedel<sup>(30)</sup> no modelo a um centro pode ser generalizada, usando-se o conceito de transferência de carga<sup>(32)</sup>, para sistemas concentrados. Este último tende a determinar autoconsistentemente a melhor aproximação para a neutralidade de carga atômica. Embora o modelo desenvolvido neste capítulo possua todas as limitações de um modelo a um centro, ressalta-se o aspecto físico associado à flutuação de valência como relacionado à blindagem de carga.

Neste capítulo não foi considerado explicitamente a dependência temporal de grandezas físicas tal como, por exemplo, o tempo de decaimento de um dos estados de valência, o que poderia aparecer num cálculo de função de correlação carga-carga. A blindagem de carga foi evocada para discutir a posição relativa dos níveis  $\bar{\epsilon}_6$  e  $\epsilon_7$ . As dependências temporais mencionadas foram, de uma maneira fenomenológica, associadas às larguras dos níveis 4f, não tendo sido discutido um possível tratamento teórico microscópico que apresente um mecanismo físico para o aparecimento destas larguras.

Os resultados apresentados na seção 2.2 mostram como o presente modelo pode levar em conta, pelo menos de uma maneira qualitativa, as principais informações obtidas da Tabela 2.2.1.

É importante enfatizar-se a vantagem conceitual do presente modelo que fornece uma visão intermediária entre duas abordagens distintas do problema da flutuação de valência: um modelo essencialmente iônico<sup>(14)</sup> ou um modelo ressaltando o pa

pel da banda de condução na flutuação de valência<sup>(36)</sup>.

Recentemente, Miedema<sup>(25)</sup> observou que a configuração do  $\text{Eu}^{+2}$  é instável em ligas e compostos que possuem calor de formação maior que 23 kcal/g.atom. Isto indica que a estabilidade do  $\text{Eu}^{+3}$  aparece quando o nível de Fermi está numa região correspondendo a uma energia de coesão maior que ( por um fator 2 ou 3) para metais nobres, isto é, com um número significativo de estados d antiligantes vazios. Este fato concorda qualitativamente com a existência de uma forte densidade de estados, para que a blindagem possa ser alcançada, de forma a estabilizar uma configuração de valência  $\text{Eu}^{+3}$ .

A inclusão do conceito de blindagem de carga em problemas de flutuação de valência foi independentemente desenvolvido por Haldane<sup>(16,17)</sup> tratando com compostos de Cério, baseado na visão de um problema de impureza do modelo Anderson<sup>(37)</sup>. O modelo Anderson clássico não degenerado foi estendido pela inclusão de um termo de interação acoplando os estados localizados f com os estados de condução d, sendo este último tomado como degenerado. Usando-se argumentos de simetria, o modelo Anderson estendido reduz-se a dois subespaços separados: um responsável pela blindagem de carga e outro associado à ressonância do modelo Anderson na qual a neutralidade de carga está garantida. O trabalho de Haldane<sup>(16,17)</sup> pode ser comparado ao modelo desenvolvido no presente capítulo da seguinte maneira : o subespaço de soluções do modelo Anderson é substituído neste trabalho pela eq. (2.2.4), que apresenta uma correção do modelo iônico na inclusão da interação  $\gamma_d$  entre a amplitude dos estados d no sítio do Európio e os restantes elétrons f. No presente modelo, de forma semelhante a Haldane<sup>(16,17)</sup>, a blin-

dagem de carga é feita por um canal separado, mas dentro de uma versão de ligações fortes do problema de espalhamento (problema Slater-Koster<sup>(38,39)</sup>). A blindagem de carga reflete-se em um problema de flutuação de valência pela determinação do potencial autoconsistente local que define o "número de ocupação na impureza"  $\delta n_{\lambda}(0)$ , eq. (2.2.2), e afetando as energias de excitações (eq. (2.3.5)).

Finalmente pode-se comentar uma natural extensão do presente trabalho neste capítulo. De forma a considerar a grande concentração de átomos de Európio nos sistemas intermetálicos as eqs. (2.2.1) e (2.2.2) poderiam ser reformuladas em termos do conceito de transferência de carga<sup>(32)</sup> numa aproximação do potencial coerente (CPA). Novamente a neutralidade de carga estaria assegurada em um cálculo autoconsistente<sup>(40)</sup>.

### 3. EFEITOS DA TEMPERATURA NA FORMULAÇÃO FENOMENOLÓGICA

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O modelo apresentado no capítulo anterior foi desenvolvido para  $T = 0^{\circ}\text{K}$ . No entanto a sua extensão considerando-se a dependência com a temperatura é essencial para compreensão do comportamento de medidas em sistemas que exibem flutuação de valência (por exemplo, suscetibilidade magnética, deslocamento isomérico, etc.)

No presente capítulo pretende-se analisar o papel da temperatura no cálculo de quantidades eletrônicas como  $\delta n_d(0)$  e conseqüentemente na energia de excitação,  $E_{ex}$ , (cf. equações (2.2.2) e (2.3.5)) para um dado composto. Em seguida o modelo deverá ser estendido de maneira a se discutir os efeitos da temperatura na valência do Európio em compostos como  $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$ . Esta discussão estará, entretanto, restrita a situações nas quais, para uma dada concentração, a contribuição eletrônica para  $E_{ex}$  é praticamente independente da temperatura. Desta maneira, os efeitos da temperatura aparecerão como dependentes essencialmente das ocupações térmicas dos níveis  $\bar{\epsilon}_6$  e  $\epsilon_7$ . Naturalmente estas populações devem ser descritas por uma estatística apropriada.

Ainda como no capítulo anterior, mesmo o modelo estendido levando em conta a dependência com a temperatura, não incluirá efeitos dinâmicos, sendo as larguras dos níveis associados às configurações  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Eu}^{+3}$  tratadas fenomenologicamente.

O estudo dos efeitos da temperatura na estrutura de banda foi parte de uma publicação<sup>(22)</sup>, assim como o estudo dos efeitos da temperatura nas populações dos níveis, discussões sobre a estatística adequada, resultados numéricos e consequências experimentais foram também objetos de publicação<sup>(41)</sup>.

### 3.2 EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA DE BANDA

Como assinalado na Introdução, a influência da temperatura na variação do estado de valência do Európio em um composto intermetálico  $\text{EuA}_2$  pode ser descrito dentro do presente modelo.

A inclusão da temperatura pode ser diretamente feita na variação da ocupação no sítio da impureza, da seguinte maneira:

$$\delta n_d(0,T) = \alpha_d \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\left[1 - V F_d(\omega)\right]^2 + \pi^2 V^2 \rho_d^2(\omega)} - 1 \right\} f(\omega) \rho_d(\omega) d\omega \quad , \quad (3.2.1)$$

sendo  $f(\omega)$  a função de Fermi-Dirac.

Espera-se que a ocupação tenda a diminuir com o crescimento da temperatura. Impondo-se uma blindagem de carga igual a +1, a densidade de estados sendo modificada pela temperatura através da função de Fermi,  $f(\omega)$ , o potencial autoconsistente da blindagem  $V$ , cresce com a temperatura. Para obter-se resultados fisicamente razoáveis supõe-se que para uma dada tempera

tura  $T$ , o potencial  $\bar{\epsilon}$  é localizado <sup>(42)</sup> e tem o mesmo valor que o obtido autoconsistentemente para  $T = 0^\circ\text{K}$ , a blindagem de carga "adicional" devendo ser então feita pelos próximos vizinhos. Abandonando-se por simplicidade, as contribuições dos próximos vizinhos no cálculo de  $\delta n_d(0, T)$  no sítio da impureza. Naturalmente, quando a contribuição dos próximos vizinhos tornar-se relevante chega-se ao limite de validade do modelo a um centro.

### 3.3 RESULTADOS NUMÉRICOS

Cálculos numéricos usando-se o modelo de banda definido pela Eq. (2.3.6), para valores razoáveis da temperatura, mostram que as mudanças de  $\delta n_d(0)$  são desprezíveis. Desta maneira, somente a título de ilustração, a Fig. 3.3.1 exhibe o comportamento de  $\delta n_d(0)$  para valores não realísticos da temperatura.

De acordo com os resultados acima, algumas observações experimentais são necessárias. O efeito de temperatura na energia de excitação é considerado muito pequeno no  $\text{EuRh}_2$  <sup>(43)</sup>, o que concorda qualitativamente com o modelo de banda e hipóteses propostas neste trabalho. Por outro lado,  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  <sup>(7)</sup>, mostra uma forte dependência com a temperatura da energia de excitação entre as duas configurações do Európio. Acredita-se que neste caso a densidade de estados  $d$  deva ser bastante alta em torno do nível de Fermi numa região comparada a  $k_B T$  (pico da largura  $\approx k_B T$ ).

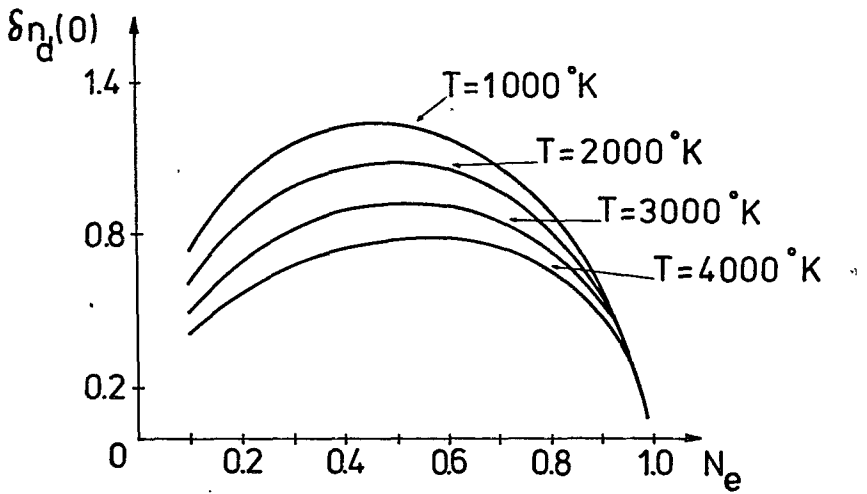


Fig. 3.3.1 -  $\delta n_d(0)$  em função do enchimento da banda normalizada para diferentes valores da temperatura.

### 3.4 ESTATÍSTICA PARA A FLUTUAÇÃO DE VALÊNCIA

Considere-se um composto intermetálico  $\text{EuA}_2$  com uma alta densidade de estados  $d$  no nível de Fermi. A variação local  $\delta n_d(0)$  depende da condição de blindagem para a configuração do  $\text{Eu}^{+3}$ . Como foi visto anteriormente, para uma forma de banda simples (parabólica) a dependência de  $\delta n_d(0)$  com a temperatura é praticamente desprezível. Antes de iniciar-se a discussão dos efeitos da temperatura sobre a valência, algumas observações sobre a estatística apropriada para tal problema, fazem-se necessárias.

Hirst<sup>(44)</sup> ressaltou, que sob o seu ponto de vista, a estados de condução devem obedecer uma estatística de Fermi-Dirac, enquanto os estados iônicos da Terra Rara devem obedecer à estatística de Boltzmann. Esta descrição foi utilizada em diferentes trabalhos experimentais<sup>(7,10,20)</sup> para obtenção de valores da energia de excitação,  $E_{\text{ex}}$  e da largura efetiva do nível  $4f^7$ . Contrariamente, trabalhos teóricos partindo do Hamiltoniano Anderson incorporam, desde o início, a estatística de Fermi-Dirac<sup>(16,17,36)</sup>.

O uso da estatística de Boltzmann para os níveis  $4f$  cria dificuldades para a descrição da flutuação de valência a temperaturas muito baixas, pois um só nível será ocupado. Para contornar este problema Sales e Wohlleben<sup>(45)</sup> admitiram uma função de partição "quasi-Boltzmann", adicionando fenomenologicamente uma temperatura de flutuação  $T_{\text{sf}}$ , temperatura esta que foi associada por Sales e Viswanathan<sup>(7)</sup> à largura do nível  $4f$

Klaasse *et al.*<sup>(46)</sup> observaram que esta formulação es-



tã em conflito com a lei de Nersnt. De forma a contornar esta dificuldade, Sales<sup>(47)</sup>, mais recentemente, supôs que a dependência na temperatura da ocupação de uma configuração 4f alargada deve ser descrita com uma estatística de Fermi-Dirac. Resultados experimentais foram ajustados partindo desta hipótese.

Alguns comentários sobre a estatística apropriada para descrever a flutuação de valência devem ainda ser apresentados. Os modelos microscópicos usuais<sup>(16,17,36,48)</sup> descrevem a flutuação de valência em termos de excitações de fermions. No trabalho de Alascio<sup>(48)</sup>, o qual é mais adequado à presente formulação fenomenológica, as flutuações de valência são descritas por excitação envolvendo a banda de condução e as duas configurações iônicas (partindo-se de excitações entre estados a muitos elétrons  $|n, J\rangle$  para  $|n-1, J'\rangle$  definidas por operadores de fermion). A hibridização entre estados de condução e estados localizados é introduzida e um tratamento aproximado utilizando funções de Green é desenvolvido<sup>(48)</sup>.

Embora o modelo apresentado no capítulo anterior não incluía a hibridização explicitamente e, conseqüentemente, não descreva microscopicamente as larguras dos níveis, o caráter de fermion das excitações é ainda mantido.

A ocupação normalizada das duas configurações do Európio, com  $n-1$  e  $n$  elétrons, a uma dada temperatura  $T$ , é dada por:

$$P_{(n-1)} + P_{(n)} = 1 \quad (3.4.1)$$

sendo:

$$P_{(n-1)} = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \frac{\bar{\Delta}_6}{\bar{\Delta}_6^2 + (\omega - \bar{\epsilon}_6)^2} d\omega \quad (3.4.2a)$$

e

$$P_{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \frac{\Delta_7}{\Delta_7^2 + (\omega - \epsilon_7)^2} d\omega \quad , \quad (3.4.2b)$$

onde foi suposta uma forma lorentziana para o nível 4f alargado  $P_{(n-1)}$  e  $P_{(n)}$  são definidos já levando em conta implicitamente as degenerescências. Desde que não se calcula suscetibilidades, o campo magnético externo é tomado como nulo. No subespaço  $\{M\}$  dos estados associados ao momento angular  $J$ , a probabilidade de ocupação é a mesma para cada estado. Para obter-se a probabilidade por nível degenerado  $M$  poder-se-ia dividir  $P_{(n-1)}$  e  $P_{(n)}$  por  $2J+1$  e  $2J'+1$  respectivamente. A probabilidade total de ocupação para cada configuração é dada pela soma sobre o subespaço  $\{M\}$ , obtendo-se então a eq. (3.4.1).

### 3.5 EFEITOS DA TEMPERATURA NA VALÊNCIA E RESULTADOS NUMÉRICOS

A valência média, que pode ser extraída de medidas de deslocamento isomérico e de parâmetro de rede, depende da ocupação de cada configuração e é dada por

$$\bar{v} = 3P_{(n-1)} + 2P_{(n)} \quad (3.5.1)$$

Admite-se, adicionalmente que  $\bar{\Delta}_6 = \Delta_7 \sim \Delta$ , o que

é esperado ser verdadeiro para um composto que exiba flutuação rápida entre as duas configurações de Európio. Esta última hipótese parece não ser necessariamente válida para valores de  $x$  próximos a 0 ou 1, onde somente uma configuração seria quase completamente estável <sup>(47)</sup>.

Uma simples relação entre  $E_{ex}$  e  $\Delta$  a partir das eqs. (3.4.2a) e (3.4.2b) a  $T = 0^{\circ}\text{K}$ , pode ser obtida:

$$\bar{v} = 2,5 + \frac{1}{\pi} \arctg \frac{E_{ex}}{\Delta} \quad (3.5.2)$$

Os valores experimentais para  $\bar{v}$  a  $T = 0^{\circ}\text{K}$  e a uma outra temperatura, ambiente por exemplo, permitem a determinação de  $E_{ex}$  e  $\Delta$ . A fig. 3.5.1 mostra uma aplicação das considerações desenvolvidas acima. Medidas do deslocamento isomérico do  $\text{EuRh}_2$  como função da temperatura estão publicadas em <sup>(10)</sup>. De forma a testar o modelo adota-se o seguinte procedimento: usando-se os valores do deslocamento isomérico nos limites extremos de temperatura (a extrapolação para  $T = 0^{\circ}\text{K}$  e a temperatura de  $500^{\circ}\text{K}$ ) da eq. (3.5.2) obtém-se  $E_{ex}$ , suposto independente da temperatura, e a largura  $\Delta$ . Estes resultados colocados em (3.4.1) e (3.5.1) geram os valores para as temperaturas intermediárias que estão em concordância com os resultados experimentais. Esta análise forneceu os seguintes valores:  $E_{ex} \sim 1250^{\circ}\text{K}$  e  $\Delta \sim 270^{\circ}\text{K}$ , que devem ser comparados com os resultados de Bauminger *et al.* <sup>(20)</sup> que são respectivamente  $1550^{\circ}\text{K}$  e  $625^{\circ}\text{K}$ . A diferença presente na largura do nível pode ser associada às diferentes hipóteses de partida, entre os dois modelos.

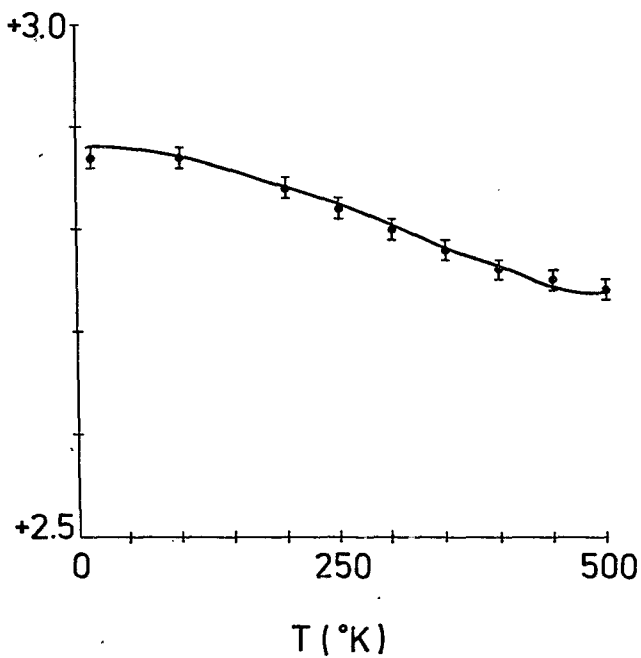
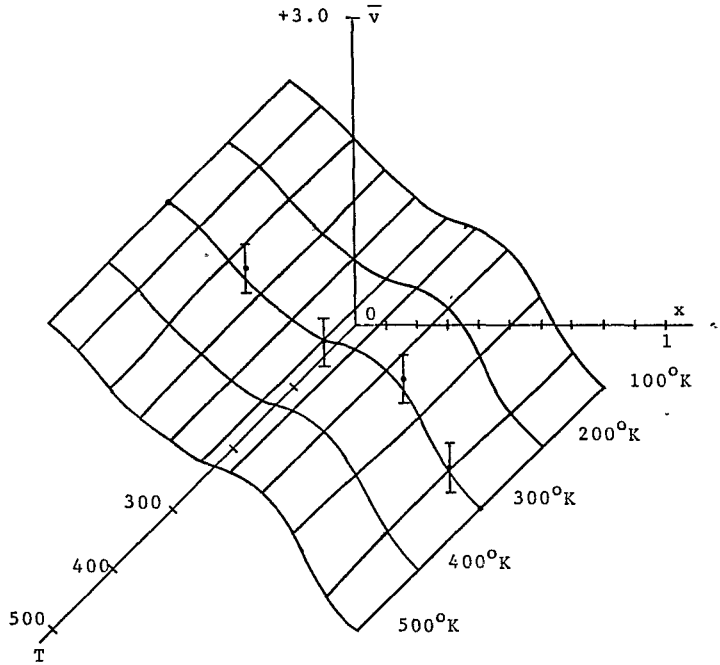


Fig. 3.5.1 - Valência do Eu no  $\text{EuRh}_2$  em função da temperatura. Os pontos experimentais foram obtidos a partir de medidas do deslocamento isomérico <sup>(20)</sup>.

Analísou-se neste parágrafo, até então, compostos intermetálicos puros. Passemos então, para compostos intermetálicos pseudobinários como  $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$ . As discussões desenvolvidas acima fornecem um mecanismo para estudar a dependência com a temperatura de valência do Európio em um composto a uma dada concentração.

A existência de duas variáveis físicas, concentração e temperatura, sugere a construção de uma superfície contida por gráfico da valência como função de  $x$  e de  $T$ . Esta superfície pode ser construída usando-se o modelo desenvolvido no capítulo anterior. A possibilidade de utilização destas superfícies a partir de dados experimentais independentemente das hipóteses do modelo, será mencionada mais adiante.

A construção da Fig. 3.5.2 baseia-se no seguinte : a energia de excitação,  $E_{ex}$ , modifica-se com a variação de  $\delta n_d(0,T)$  com a concentração. Calculou-se tais mudanças dentro da aproximação do cristal virtual. As larguras dos níveis  $4f$ , para cada concentração, são tomadas como sendo as mesmas para as duas configurações do Európio. Desde que o presente modelo não apresenta a dinâmica do processo de flutuação de valência, associou-se um tempo de flutuação de  $10^{-11}$ s às concentrações extremas ( $x = 0$  e  $x = 1$ ) <sup>(47)</sup>. Para a concentração intermediária,  $x = 0,5$ , adotou-se uma largura de nível  $4f$  compatível com flutuações rápidas, especificamente, um tempo de flutuação da ordem de  $10^{-15}$ s <sup>(47)</sup>. Nas situações correspondentes, as concentrações intermediárias, tomou-se os valores fornecidos a partir de uma interpolação linear entre os limites discutidos acima. Estes resultados estão representados na Fig. 3.5.2, onde



**Fig. 3.5.2** - Comportamento de valência em função da temperatura e da concentração  $x$  no sistema intermetálico  $\text{Eu}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2$ . Os pontos experimentais relacionam-se ao sistema  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  <sup>(10)</sup>.

também estão indicados os valores da valência dos átomos de Eu em  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  obtidos a partir de medidas do parâmetro de rede  $(10)$  com a concentração  $x$ . Isto permite uma comparação entre os resultados obtidos do modelo e os valores experimentais. Observe-se que a Fig. 3.5.2 foi construída a partir de um modelo teórico simples. Caso existissem dados experimentais de deslocamento isomérico, estes resultados poderiam ser comparados com a superfície. O método mostrado na construção da Figura 3.5.2 poderia, por outro lado, livrar-nos das suposições fenomenológicas para a largura de linha.

As informações que poderiam ser obtidas de uma superfície construída diretamente dos valores experimentais podem ser resumidas da seguinte forma: para uma dada concentração  $x$ , usando-se dados de baixas temperaturas e seguindo o método desenvolvido para a construção da Fig. 3.5.1, obtêm-se valores para  $E_{\text{ex}}(x)$  e  $\Delta(x)$ . Repetindo-se este processo para diversos valores de  $x$  pode-se construir um gráfico de  $E_{\text{ex}}(x)$  contra  $x$ . Este gráfico contém as informações necessárias sobre a contribuição eletrônica ao problema. Realmente, a partir da eq. (3.2.1), obtêm-se a correção eletrônica  $\gamma_d \delta n_d(0)$ . Nesta quantidade estão incorporadas as condições de blindagem de carga, efeitos de liga formada ( $A_{1-x}B_x$ ) e particularmente as correções de vizinhança enfocadas por Bauminger *et al.*  $(20)$ . Um cálculo  $\delta n_d(0)$  envolveria um tratamento CPA estendido de desordem na banda  $d$  do composto  $\text{Eu}(A_{1-x}B_x)_2$  incluindo correções de vizinhanças  $(49)$ , junto com a blindagem local discutida no capítulo anterior. A vantagem deste método em relação à fórmula empírica de Bauminger *et al.*  $(10)$  seria de separar claramente os efeitos estatísticos dos efeitos eletrônicos podendo fornecer uma estimativa

dos efeitos de vizinhança.

### 3.6 CONCLUSÕES

Na última seção deste capítulo pretende-se discutir brevemente as principais vantagens que exibe o modelo fenomenológico, desenvolvido no segundo capítulo deste trabalho, assim como da generalização do modelo incluindo efeitos de temperatura. Uma discussão das limitações do modelo será também apresentada de forma a fundamentar a necessidade de uma formulação microscópica, o que será feito no próximo capítulo.

Ao longo da descrição e das consequências da formulação fenomenológica uma grande ênfase foi atribuída ao papel da blindagem de carga para estabilizar um estado de valência da Terra Rara, bem como um regime de flutuação de valência.

A tendência sistemática da valência do Európio nos intermetálicos, incluindo estados de valência mista, observada na Tabela 2.2.1 pode ser qualitativamente descrita utilizando-se argumentos de factibilidade, parcial ou total, ou não da blindagem de carga dentro da célula da impureza. Esta descrição, fornecida pelo modelo fenomenológico, mostrou-se também compatível com o estudo do calor de formação para sistemas intermetálicos de Európio desenvolvido por Miedema<sup>(25)</sup>.

Para a inclusão da temperatura foi necessária uma discussão para incorporar uma estatística apropriada ao problema da flutuação de valência. A possibilidade de obtenção de valores para  $E_{ex}(x)$  e  $\Delta(x)$  a partir de observações experimentais foi também analisada e uma comparação com os valores obtidos



em um sistema particular foi feita. Pode-se sugerir, dentro da formulação fenomenológica, a construção de uma superfície formada pelos diferentes valores da valência do Európio em sistemas intermetálicos pseudobinários, quando se varia a concentração  $x$  e a temperatura.

Foi também discutida de que forma um trabalho sistemático, para a construção experimental desta superfície, poderia fornecer informações sobre a validade da formulação fenomenológica, assim como, da real contribuição eletrônica para a energia de excitação sem se considerar a contribuição dos efeitos de vizinhança nestes sistemas intermetálicos.

Discutiu-se também, a possível generalização do modelo a um centro via CPA que poderia ser feito pela introdução do conceito de transferência de carga, o qual representa uma extensão da simples condição de blindagem expressa pela Regra de Soma para um sistema concentrado. Naturalmente, uma CPA poderia ser utilizada para tratar a desordem na banda  $d$ , no sistema pseudobinário, numa melhor aproximação para o estudo dos efeitos de concentração.

Apesar de todas as vantagens de formulação fenomenológica, várias críticas podem ser feitas ao caráter rudimentar do modelo. A ausência de um mecanismo físico, responsável pelo alargamento considerável do nível  $4f$  no regime de flutuação, e mais genericamente na explicação do porquê da grande variação da largura  $\Delta$  com a concentração, não permite qualquer análise dos tempos de flutuação obtidos experimentalmente. A forma pela qual os níveis iônicos  $4f$  e os elétrons da banda de condução foram acoplados não pode detalhar as correlações existen-

tes entre estes sistemas. Finalmente, um ponto essencial, está associado à origem do potencial atrativo responsável pela blindagem. Embora a Regra de Soma exija este potencial para garantir uma neutralidade de carga, nenhuma conexão entre este e as interações típicas num sistema de flutuação de valência, foi proposta.

Em resumo, o modelo desenvolvido até então neste trabalho, trata a hibridização, responsável pelo alargamento dos níveis 4f, as interações das densidades de carga d e f, responsáveis pelo deslocamento efetivo do nível  $\epsilon_6$  e o potencial de blindagem de uma maneira fenomenológica, não explicitando as interações físicas. Em consequência disto, nenhuma discussão sobre o caráter magnético ou não magnético de flutuação de valência é possível.

Estas limitações da formulação fenomenológica, acima descritas, puderam ser contornadas, numa tentativa de exibir a natureza microscópica da flutuação de valência. Este será o objetivo do próximo capítulo.

## 4. FORMULAÇÃO DE UM MODELO MICROSCÓPICO

### 4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo pretende-se estender o modelo fenomenológico em vários aspectos de forma a contornar algumas das limitações discutidas na seção 3.6. Inicialmente, ainda conservando o caráter a um centro do modelo, introduz-se uma hibridização a um elétron entre estados localizados e estados de condução. Adota-se então um hamiltoniano Anderson<sup>(37)</sup> para descrever o sistema hibridizado de elétrons 4f com a banda de condução. O modelo Anderson usual incorporando interações coulombianas entre elétrons em orbitais 4f, será estendido introduzindo-se:

- (i) - interação local coulombiana entre os elétrons localizados 4f e a banda d;
- (ii) - interação elétron-fonon entre estados da banda d e vibrações de rede.

Desta maneira, pretende-se propor um mecanismo que possa levar em conta as principais características observadas em compostos intermetálicos de Európio, que exibem flutuação de valência. A motivação desta extensão pode ser resumida. A hibridização introduz de forma natural uma fonte de largura para o nível 4f. Interações coulombianas entre elétrons 4f são tradicionalmente introduzidas para descrever a formação de um momento localizado e a ordem magnética. O acoplamento entre

elétrons  $f$  e  $d$  introduz correlações entre a ocupação do nível  $4f$  e a ocupação da banda  $d$  no sítio da impureza. Finalmente, e possivelmente com maior relevância, a interação elétron-fonon é esperada estar presente em sistemas de flutuação de valência, como pode ser sugerido por deformações da rede, que são observadas experimentalmente em tais sistemas<sup>(10)</sup>. Entretanto, deve ser enfatizado que será incorporado o acoplamento entre elétrons  $d$  e a rede e não entre a ocupação dos elétrons  $4f$  e a rede<sup>(16,17,18)</sup>. O fundamento desta escolha está associado ao importante papel representado pelos elétrons  $d$  na energia de coesão destes sistemas. Assim, se um elétron  $4f$  salta para a banda, a variação na densidade eletrônica  $d$  altera as forças de coesão e desta maneira aparecem distorções na rede.

Na literatura diversas extensões do modelo Anderson têm sido discutidas em relação a sistemas de flutuação de valência. A interação coulombiana entre elétrons  $d$  e elétrons  $f$  foi recentemente introduzida no modelo Anderson por Khomskii e Kocharjan<sup>(50)</sup>, usando um tratamento Hartree-Fock, para discutir as transições  $\gamma-\alpha-\alpha'$  no Cério e a transição metal-isolante no SmS. Em consequência da aproximação Hartree-Fock generalizada, estes autores<sup>(50)</sup> admitem um estado fundamental de natureza excitônica e encontram um alargamento extra do nível  $4f$  como devida à formação do par excitônico. Esta largura é suplementar àquela tradicionalmente associada à hibridização.

A interação coulombiana  $d-f$  foi também estudada por Haldane<sup>(16,17)</sup> juntamente com uma descrição a dois canais de espalhamento acoplados dentro do modelo Anderson estendido. Um destes canais, suposto como de relaxação rápida, associado aos elétrons  $d$ , foi utilizado para garantir a completa neutralida-

de de carga durante a flutuação, suposta como lenta, do número de ocupação 4f. Desta maneira Haldane<sup>(16,17)</sup> usando a aproximação de Tomonaga, mostrou que este problema é equivalente a um problema de fermions (hamiltoniano Anderson) acoplado a um campo de bosons (campo de blindagem).

Um tratamento formalmente idêntico foi desenvolvido por Riseborough<sup>(18)</sup>, no qual o número de ocupação de fermions  $n_f$  é acoplado, através de uma interação elétron-fonon, aos fônons da rede, obtendo-se então, um formalismo semelhante ao campo de blindagem sugerido por Haldane<sup>(16,17)</sup>.

Em ambos pontos de vista, devido à semelhança formal pode-se dizer, seguindo Haldane<sup>(16,17)</sup>, que a flutuação de valência é um fenômeno de natureza puramente eletrônica. A inclusão do acoplamento dos estados d com fonons permite uma ligação entre argumentos associados às deformações da rede e à flutuação de valência. Além disso, como será discutido nas aproximações do modelo, a interação elétron-fonon desempenhará um papel relevante na blindagem de carga, possibilitando assim uma visão microscópica do potencial fenomenológico de blindagem proposto no capítulo 2, e relacionando também a natureza eletrônica da flutuação de valência às distorções da rede.

Este capítulo está dividido em quatro partes. A seção 4.2 é dedicada ao modelo e às aproximações usadas para tratar um problema a muitos-corpos. A seção 4.3 apresenta os resultados numéricos e as generalizações pertinentes a tais resultados. Finalmente, a seção 4.4 é voltada para as conclusões do capítulo.

#### 4.2 MODELO MICROSCÓPICO E APROXIMAÇÕES

Os estados de condução são supostos de caráter  $d$  e utilizando-se da aproximação de ligações fortes, em segunda quantização, o hamiltoniano para os estados de condução é escrito como:

$$H^{(d)} = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \quad , \quad (4.2.1)$$

onde  $T_{ij}^{(d)}$  é a integral de tunelamento levando a uma relação de dispersão  $\epsilon_k^{(d)}$  enquanto que,  $d_{i\sigma}^\dagger$  ( $d_{i\sigma}$ ) são operadores de criação (destruição) para um elétron  $d$  com spin  $\sigma$  no sítio  $i$ . Para simplificar o problema, despreza-se a interação coulombiana  $U_{dd}$  entre os estados  $d$  e, assim, a eq. (4.2.1) contém todas as informações relevantes sobre a banda  $d$  não perturbada.

Para os estados  $f$  adota-se ainda um modelo de um centro, como uma aproximação de ordem zero para sistemas de flutuação de valência. O hamiltoniano a um centro para elétrons  $f$  é escrito como:

$$H^{(f)} = \sum_{\sigma} \epsilon_f f_{0\sigma}^\dagger f_{0\sigma} + U_{ff} n_{0\uparrow}^f n_{0\downarrow}^f \quad , \quad \text{onde } n_{0\sigma}^f = f_{0\sigma}^\dagger f_{0\sigma} \quad , \quad (4.2.2)$$

onde  $f_{0\sigma}^\dagger$  ( $f_{0\sigma}$ ) cria (destrói) um elétron de spin  $\sigma$  e energia  $\epsilon_f$  na origem. Inicialmente trata-se um nível não degenerado e uma aproximação para a descrição da natureza de muitos elétrons dos átomos de Európio será formulada mais adiante.

As interações entre estados de condução  $d$  e esta -

dos localizados  $f$  são de duas espécies:

(i) um termo de hibridização a um corpo entre estados localizados  $f$  e estados de condução  $d$  :

$$H^{(mix)} = V_{df} \sum_{\sigma} d_{\sigma\sigma}^{\dagger} f_{\sigma\sigma} + V_{fd} \sum_{\sigma} f_{\sigma\sigma}^{\dagger} d_{\sigma\sigma} . \quad (4.2.3)$$

Este termo de mistura contém os aspectos fenomenológicos usuais, isto é, atua somente na origem, e o elemento de matriz  $V_{df}$  é tomado como um parâmetro da teoria. Formulações alternativas poderiam envolver <sup>(51)</sup> a diferente paridade dos elétrons  $f$  e  $d$  e uma superposição nos vizinhos. Isto implicaria numa dependência em  $k$  dos elementos de matriz  $V_{df}$ , mas adota-se, por simplicidade, um parâmetro fenomenológico  $|V_{df}|^2$  no modelo.

(ii) a interação coulombiana entre elétrons  $f$  e elétrons da banda de condução  $d$ . O termo completo é escrito como:

$$H^{(df)} = \sum_{\sigma, \sigma'} U_{df} n_{\sigma\sigma}^d n_{\sigma\sigma'}^f . \quad (4.2.4)$$

As eqs. (4.2.1)–(4.2.4) compõem o hamiltoniano Anderson estendido pela inclusão da interação coulombiana entre elétrons  $d$  e  $f$ . Deve-se ainda incluir um outro termo para descrever um efeito típico, que estes sistemas de flutuação de valência apresentam, tal como a deformação da rede que é induzida pela mudança de valência (veja Fig. 1.4), observada por medidas de parâmetro de rede <sup>(10)</sup>. Como foi discutido na Introdu -

ção deste capítulo, as deformações da rede podem ser compreendidas desde que a transferência de um elétron 4f para a banda de condução deve alterar as forças elásticas entre íons vizinhos. Se a energia de coesão destes metais é devida a elétrons d itinerantes, parece fisicamente razoável esperar-se que a interação elétron-fonon, entre os elétrons d e as vibrações da rede possa desempenhar um papel essencial na formulação do problema da flutuação de valência.

Tendo-se em vista estas observações, acrescenta-se o seguinte termo ao hamiltoniano

$$H^{(\text{red})} = \sum_{\vec{q}} \omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{q}} + \sum_{i, \vec{q}, \sigma} C_{\vec{q}} (a_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} + a_{\vec{q}}^{\dagger} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}) n_{i\sigma}^d, \quad (4.2.5)$$

onde  $a_{\vec{q}}^{\dagger}$  ( $a_{\vec{q}}$ ) é o operador de criação (destruição) de um fonon com vetor de onda  $\vec{q}$  e com energia  $\omega_{\vec{q}}$ .  $C_{\vec{q}}$  é a constante de acoplamento elétron-fonon (cf. Apêndice). Em lugar de somar-se a eq. (4.2.5) ao hamiltoniano, segue-se Bari<sup>(52)</sup> e substitui-se a eq. (4.2.5) por uma interação efetiva elétron-elétron, entre os elétrons d, mediada pela excitação dos fonons. Desta forma, o hamiltoniano efetivo descrevendo tal interação pode ser escrito como:

$$H_{\text{el-f}}^{(\text{dd})} = - \sum_i C_{ii} \left( \sum_{\sigma} n_{i\sigma}^d \right)^2. \quad (4.2.6)$$

No trabalho de Bari<sup>(52)</sup> este termo aparece pela aplicação de uma transformação canônica eliminando-se variáveis de fonons do hamiltoniano (veja Apêndice). Ainda na eq. (4.2.6), fez-se



ção deste capítulo, as deformações da rede podem ser compreendidas desde que a transferência de um elétron 4f para a banda de condução deve alterar as forças elásticas entre íons vizinhos. Se a energia de coesão destes metais é devida a elétrons d itinerantes, parece fisicamente razoável esperar-se que a interação elétron-fonon, entre os elétrons d e as vibrações da rede possa desempenhar um papel essencial na formulação do problema da flutuação de valência.

Tendo-se em vista estas observações, acrescenta-se o seguinte termo ao hamiltoniano

$$H^{(\text{red})} = \sum_{\vec{q}} \omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{q}} + \sum_{i, \vec{q}, \sigma} C_{\vec{q}} (a_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} + a_{\vec{q}}^{\dagger} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}) n_{i\sigma}^d, \quad (4.2.5)$$

onde  $a_{\vec{q}}^{\dagger}$  ( $a_{\vec{q}}$ ) é o operador de criação (destruição) de um fonon com vetor de onda  $\vec{q}$  e com energia  $\omega_{\vec{q}}$ .  $C_{\vec{q}}$  é a constante de acoplamento elétron-fonon (cf. Apêndice). Em lugar de somar-se a eq. (4.2.5) ao hamiltoniano, segue-se Bari (52) e substitui-se a eq. (4.2.5) por uma interação efetiva elétron-elétron, entre os elétrons d, mediada pela excitação dos fonons. Desta forma, o hamiltoniano efetivo descrevendo tal interação pode ser escrito como:

$$H_{\text{el-f}}^{(\text{dd})} = - \sum_i C_{ii} \left( \sum_{\sigma} n_{i\sigma}^d \right)^2. \quad (4.2.6)$$

No trabalho de Bari (52) este termo aparece pela aplicação de uma transformação canônica eliminando-se variáveis de fonons do hamiltoniano (veja Apêndice). Ainda na eq. (4.2.6), fez-se

uma aproximação mantendo-se somente termos intrasítios e  $C_{ii}$  caracteriza a intensidade da interação elétron-fonon entre os estados  $d$  e as vibrações da rede. É importante ressaltar que a interação descrita pela eq. (4.2.6) é de grande importância neste capítulo.

O hamiltoniano total para descrever, dentro de um modelo a um centro, a flutuação de valência é obtido somando -se os termos que descrevem as interações acima discutidas:

$$H = H^{(d)} + H^{(f)} + H^{(mix)} + H^{(df)} + H_{el-f}^{(dd)} . \quad (4.2.7)$$

Devida à natureza de muitos corpos do hamiltoniano total, precisa-se de um método aproximativo para tratar as correlações. Versões estendidas do modelo Anderson têm sido tratadas usando-se diversos métodos. Em particular para  $C_{ii} = 0$ , Haldane <sup>(16,17)</sup> reduziu o problema, usando a aproximação de Tomonaga, a um sistema de boson e fermions acoplados, tendo então utilizado uma aproximação de campo médio. A técnica da integral funcional, junto com o método do "ponto de sela", foi usado por Riseborough <sup>(18)</sup> para tratar o modelo Anderson acoplado com fonons através da ocupação de elétrons  $4f$ . Dada a complexidade do hamiltoniano, eq. (4.2.7), opta-se pela utilização da aproximação mais simples, ou seja, a aproximação Hartree-Fock, como foi feito em outros trabalhos <sup>(16,17,50,53)</sup> que estudaram o fenômeno da flutuação de valência.

A primeira etapa é a linearização dos termos de interação elétron-elétron. O termo coulombiano intra-orbital  $f$  é

linearizado da maneira usual, mas o termo de interação d-f precisa de discussões adicionais. Como mencionado em (50), uma questão importante aparece quando conserva-se uma completa linearização Hartree-Fock na eq. (4.2.4). Esta linearização mais geral pode ser escrita como:

$$H(df) = \sum_{\sigma, \sigma'} U_{df} (\langle f_{0\sigma}^\dagger f_{0\sigma} \rangle d_{0\sigma}^\dagger, d_{0\sigma'} + \langle d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \rangle f_{0\sigma}^\dagger, f_{0\sigma'}) + \sum_{\sigma, \sigma'} U_{df} (\langle f_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \rangle d_{0\sigma}^\dagger, f_{0\sigma'} + \langle d_{0\sigma}^\dagger f_{0\sigma} \rangle f_{0\sigma}^\dagger, d_{0\sigma'}), \quad (4.2.8)$$

Os dois últimos termos da eq. (4.2.8) são exatamente os mesmos utilizados (50) para descrever um alargamento extra do nível 4f devido à formação excitônica, termos estes que persistem mesmo na ausência de hibridização d-f. A presença de excitons admite a existência de um estado fundamental de natureza diferente que o normalmente suposto para o modelo Anderson. Aceita-se, neste trabalho entretanto, que o comportamento da largura do nível f, contrariamente a (50), possa ser explicada sem esta suposição adicional e guardando-se somente os primeiros dois termos da eq. (4.2.8). Além disso, acredita-se que a largura do nível 4f deva ir a zero na ausência da hibridização a um elétron (53), uma vez que se desprezam outros mecanismos capazes de introduzir um alargamento do nível 4f.

Baseando-se nos argumentos acima, abandona-se o segundo termo da eq. (4.2.8) e pela linearização usual dos outros termos do hamiltoniano total, eq. (4.2.7), obtêm-se um hamiltoniano efetivo:

$$\bar{H} = \bar{H}^{(d)} + \bar{H}^{(f)} + \bar{H}^{(mix)}, \quad (4.2.9)$$

onde

$$\bar{H}^{(d)} = \sum_{i,j,\sigma} (T_{ij}^{(d)} + U_{df} \sum_{\sigma'} \langle n_{\sigma\sigma'}^f \rangle \delta_{ij} \delta_{i\sigma} - C_{ii} \sum_{\sigma'} \langle n_{i\sigma'}^d \rangle \delta_{ij}) d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} \quad (4.2.10)$$

e

$$\bar{H}^{(f)} = \sum_{\sigma} (\epsilon_f + U_{ff} \langle n_{\sigma-\sigma}^f \rangle + U_{df} \sum_{\sigma'} \langle n_{\sigma\sigma'}^d \rangle) n_{\sigma\sigma}^f, \quad (4.2.11)$$

permanecendo o termo de hibridização, eq. (4.2.3), inalterado.

Os estados  $f$  não hibridizados, eq. (4.2.11), ap $\bar{e}$ s $\bar{e}$ ntam dentro da aproximação Hartree-Fock, al $\bar{e}$ m do deslocamento coulombiano usual,  $U_{ff} \langle n_{\sigma-\sigma}^f \rangle$ , um deslocamento adicional devido  $\bar{a}$  energia repulsiva entre os el $\bar{e}$ trons  $d$  e  $f$ . O acoplamento  $U_{df}$ , na eq. (4.2.10), introduz uma perturbação localizada de magnitude proporcional ao n $\bar{u}$ mero de ocupaç $\bar{a}$ o  $f$ , termo este que pode perturbar fortemente a densidade de estados  $d$ .

Como consequ $\bar{e}$ ncia da aproximação Hartree-Fock observa-se que o termo de interaç $\bar{a}$ o el $\bar{e}$ tron-fonon atua de duas maneiras e pode-se reescrev $\bar{e}$ -lo como :

$$- \sum_{i,\sigma} C_{ii} (\sum_{\sigma'} \langle n_{i\sigma'}^d \rangle) n_{i\sigma}^d = - \sum_{i,\sigma} C_{ii} (\sum_{\sigma'} n_{i\sigma'}^d) n_{i\sigma}^d - \sum_{i,\sigma} C_{ii} (\sum_{\sigma'} \delta n_{i\sigma'}^d) n_{i\sigma}^d, \quad (4.2.12)$$

aparecendo duas contribuiç $\bar{a}$ es. A primeira, envolvendo grandes invari $\bar{a}$ ntes por translaç $\bar{a}$ o, desloca o centro da banda sen $\bar{d}$ o assim de pouca import $\bar{a}$ ncia. O segundo termo, introduz uma

nova fonte de espalhamento para os elétrons d. Este último termo é de natureza não local (devida às oscilações de Friedel<sup>(30)</sup>) e nestas condições, a solução do problema de espalhamento apresenta grande dificuldade de natureza matemática e numérica<sup>(42)</sup>. Naturalmente, pode-se supor uma perturbação localizada no sítio central e nos vizinhos mais próximos, tratando-se assim a perturbação associada a este último (vizinhos) dentro da aproximação de Born. A restrição do potencial ao sítio central, faz com que este termo, devido à interação elétron-fonon junto com o termo  $U_{df}$ , defina um problema simples do tipo Slater-Koster<sup>(38,39)</sup>, o qual pode ser tratado facilmente. Uma discussão mais detalhada será desenvolvida na seção 4.4 deste capítulo. Nesta seção restringe-se a eq. (4.2.10) ao sítio central podendo-se escrever:

$$\bar{H}(d) \approx \sum_{i,j,\sigma} \bar{T}_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + V n_{i\sigma}^d, \quad (4.2.13)$$

onde o potencial local de espalhamento é definido por:

$$V = U_{df} \sum_{\sigma'} \langle n_{0\sigma'}^f \rangle - C \delta n_0^d. \quad (4.2.14)$$

As eqs. (4.2.13) e (4.2.14) definem o problema Slater-Koster acima referido. Levando-se em conta a hibridização, (eq. (4.2.3)) e a eq. (4.2.11) junto com as eqs. (4.2.13) e (4.2.14), definem um problema Anderson-Moriya<sup>(37,35)</sup> ligado a um problema de banda perturbada. Problemas Anderson-Moriya com uma banda de condução perturbada por um problema Slater-Kos-

ter foram utilizados em diferentes contextos. Primeiro no estudo da formação do momento localizado de impurezas de Actinídeos em metais de Transição <sup>(54)</sup> e, mais recentemente, na descrição de impurezas de Terras Raras diluídas em metais s-p <sup>(55)</sup>.

Uma solução matemática para o problema geral e a Regra de Soma impondo a conservação do número de elétrons serão desenvolvidos na seção 4.3.

#### 4.3 FORMALISMO

O hamiltoniano efetivo Hartree-Fock, eqs. (4.2.3), (4.2.11) e (4.2.13), pode ser tratado em duas etapas. Usando-se o formalismo das funções de Green <sup>(56)</sup>, define-se uma função de Green intermediária  $\tilde{g}$  para descrever o espalhamento nos estados estendidos. Desta maneira, resolve-se o problema Slater-Koster <sup>(38,39)</sup> definido em (4.2.13) pela equação de Dyson:

$$\tilde{g}_\sigma = g + g V \tilde{g}_\sigma, \quad (4.3.1)$$

onde  $g$  tem o seguinte elemento de matriz:

$$g_{ij}^{dd}(\omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{\omega - \epsilon_{\vec{k}}^d}, \quad (4.3.2)$$

sendo  $\epsilon_{\vec{k}}^d$  a relação de dispersão da banda  $d$ .

A eq. (4.3.1) fornece para o elemento de matriz diagonal:

$$\tilde{g}_{00}^{dd}(\omega) = \frac{g_{00}^{dd}(\omega)}{1 - V \frac{g_{00}^{dd}(\omega)}{g_{00}^{dd}(\omega)}} = \frac{F_d(\omega)}{1 - V F_d(\omega)} = \tilde{F}_{d,0}(\omega) \quad , \quad (4.3.4)$$

onde  $F_d(\omega)$  possui parte real e imaginária:

$$F_d(\omega + i\epsilon) = F_d^R(\omega) - i\pi \rho_d(\omega) \quad \epsilon \rightarrow 0^+ \quad . \quad (4.3.5)$$

$F_d^R(\omega)$  é a transformada de Hilbert definida como :

$$F_d^R(\omega) = P \int_{E_b}^{E_t} \frac{\rho_d(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \quad (4.3.6)$$

sendo  $E_b$  e  $E_t$ , o baixo e o alto da banda d, respectivamente. Analogamente,  $\tilde{F}_{d,0}(\omega)$  é a transformada de Hilbert associada à densidade de estados d perturbada:

$$\tilde{\rho}_{d,0}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \tilde{g}_{00}^{dd}(\omega) \quad . \quad (4.3.7)$$

A segunda etapa, para solução do problema, consiste em resolver o problema Anderson-Moriya generalizado. O propagador ff Hartree-Fock puro pode ser escrito como (cf.eq.(4.2.11):

$$g_{ij\sigma}^{ff}(\omega) = \frac{\delta_{ij} \delta_{i0}}{\omega - \epsilon_f} \quad (4.3.8)$$

onde

$$\epsilon_f^\sigma = \epsilon_f + U_{ff} \langle n_{o-\sigma}^f \rangle + U_{df} \sum_{\sigma'} \langle n_{o\sigma'}^d \rangle \quad (4.3.9)$$

O problema Anderson-Moriya estendido, em termos da equação de Dyson, pode ser definido por :

$$G = \bar{g} + \bar{g} V' G \quad , \quad (4.3.10)$$

onde o elemento de matriz  $\bar{g}$  , entre estados d e f, são representados por  $\bar{g}^{dd}$  e  $\bar{g}^{ff}$  e  $V'$  é o potencial de hibridização. O propagador  $ff$  é obtido resolvendo as equações acopladas abaixo:

$$G_{ii\sigma}^{ff}(\omega) = \bar{g}_{ii\sigma}^{ff}(\omega) + \bar{g}_{io\sigma}^{ff}(\omega) V_{fd} G_{oi\sigma}^{df}(\omega) \quad (4.3.11)$$

$$G_{oi\sigma}^{df}(\omega) = \bar{g}_{oo}^{dd}(\omega) V_{df} G_{oi\sigma}^{ff}(\omega) \quad (4.3.12)$$

obtendo-se :

$$G_{oo\sigma}^{ff}(\omega) = \frac{1}{\left[ \bar{g}_{oo\sigma}^{ff}(\omega) \right]^{-1} - |V_{df}|^2 \bar{g}_{oo}^{dd}(\omega)} \quad . \quad (4.3.13)$$

O operador  $G_{ii\sigma}^{dd}(\omega)$  é obtido por:

$$G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) = \bar{g}_{ii\sigma}^{dd}(\omega) + \bar{g}_{io\sigma}^{dd}(\omega) V_{df} G_{oi\sigma}^{fd}(\omega) \quad (4.3.14)$$

$$G_{oi\sigma}^{fd}(\omega) = \bar{g}_{oo\sigma}^{ff}(\omega) V_{fd} G_{oi\sigma}^{dd}(\omega) \quad (4.3.15)$$



Sendo que de (4.3.3), (4.3.4), (4.3.14) e (4.3.15), obtêm-se:

$$G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) = g_{ii}^{dd}(\omega) + g_{io}^{dd}(\omega) \frac{v}{1-vg_{oo}^{dd}(\omega)} g_{oi}^{dd}(\omega) + \frac{g_{io}^{dd}(\omega)}{1-vg_{oo}^{dd}(\omega)} \times$$

$$\times \frac{|V_{df}|^2}{\left[ g_{oo\sigma}^{ff}(\omega) \right]^{-1} - |V_{df}|^2 g_{oo}^{dd}(\omega)} \times \frac{g_{oi}^{dd}(\omega)}{1-vg_{oo}^{dd}(\omega)} \quad (4.3.16)$$

O número de ocupação  $4f$  é obtido de:

$$\sum_{\sigma} \langle n_{o\sigma}^f \rangle = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} G_{oo\sigma}^{ff}(\omega) d\omega = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{d\omega}{\omega - \epsilon_f^{\sigma} - |V_{df}|^2 \bar{F}_{d,o}(\omega)} \quad (4.3.17)$$

É conveniente levar-se em conta a possibilidade de existência de estados  $f$  ligados abaixo da banda  $d$  dividindo-se a integral da eq. (4.3.17) em duas partes:

$$(i) \quad \sum_{\sigma} \langle n_{o\sigma}^f \rangle_{\text{ext}} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\sigma} \int_{E_b}^{E_F} \frac{d\omega}{\omega - \epsilon_f^{\sigma} - |V_{df}|^2 \bar{F}_{d,o}(\omega)} \quad (4.3.18)$$

incluindo, então, a contribuição proveniente dos estados estendidos.

(ii) no caso de estados ligados, estes contribuem com:

$$\sum_{\sigma} \langle n_{0\sigma}^f \rangle_{\text{lig}} = \sum_{\sigma} \frac{1}{1 - |V_{df}|^2 \frac{\bar{F}_{d,\sigma}^R(\omega)}{\partial\omega}} \Bigg|_{E_{p_{\sigma}}} , \quad (4.3.19)$$

onde  $E_{p_{\sigma}}$  é o polo simples correspondendo ao zero do denominador do propagador. Como esperado, o número de ocupação total tende a 1 quando  $\epsilon_f^{\sigma} \rightarrow -\infty$  e a contribuição dos estados estendidos eq. (4.3.18) tende a zero. Desta maneira o número de ocupação do estado  $4f$  é dado pela eq. (4.3.18), ou eq. (4.3.18) somada à eq. (4.3.19).

A variação total do número de ocupação  $d$  é:

$$\delta n^d = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} \sum_i \left( G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) - g_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \right) d\omega . \quad (4.3.20)$$

Usando a eq. (4.3.16) obtêm-se :

$$\delta n^d = \frac{10}{\pi} \arctg \frac{\pi V \rho_d(E_F)}{1 - V F_d^R(E_F)} - \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{-|V_{df}|^2 \frac{\partial \bar{F}_{d,\sigma}(\omega)}{\partial \omega}}{\omega - \epsilon_f^{\sigma} - |V_{df}|^2 \bar{F}_{d,\sigma}(\omega)} d\omega , \quad (4.3.21)$$

onde o fator 10 está associado à degenerescência da banda  $d$ . A integral da eq. (4.3.21) pode ser tratada da mesma forma que a eq. (4.3.17) se estados ligados estão presentes tem-se:

$$\delta n^d = \frac{10}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi V \rho_d(E_F)}{1 - V F_d^R(E_F)} - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\sigma} \left\{ \int_{E_b}^{E_F} \frac{-|V_{df}|^2 \frac{\partial \bar{F}_{d,o}^R(\omega)}{\partial \omega}}{\omega - \epsilon_f^{\sigma} - |V_{df}|^2 \bar{F}_{d,o}^R(\omega)} d\omega - \right. \\ \left. - \sum_{\sigma} \frac{|V_{df}|^2 \frac{\partial \bar{F}_{d,o}^R(\omega)}{\partial \omega}}{1 - |V_{df}|^2 \frac{\partial \bar{F}_{d,o}^R(\omega)}{\partial \omega}} \right\} \Big|_{E_{p\sigma}} \quad (4.3.22)$$

Se estados localizados  $f$  estão ausentes o último termo da equação é nulo.

Somando-se as eqs. (4.3.18), (4.3.19) e (4.3.22) tem-se

$$\sum_{\sigma} \langle n_{\sigma\sigma}^f \rangle + \delta n^d = \frac{10}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi V \rho_d(E_F)}{1 - V F_d^R(E_F)} + \\ + \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \operatorname{arctg} \frac{\pi |V_{df}|^2 \bar{\rho}_{d,o}(E_F)}{E_F - \epsilon_f^{\sigma} - |V_{df}|^2 \bar{F}_{d,o}^R(\omega)} + (1 - \alpha) \quad , \quad (4.3.23)$$

onde  $\alpha = 0,1$  se se tem um polo ou não respectivamente.

Impondo-se

$$\sum_{\sigma} \langle n_{\sigma\sigma}^f \rangle + \delta n^d = 1 \quad , \quad (4.3.24)$$

obtem-se a Regra de Soma que governa o procedimento autoconsis

tente e contém a exigência física essencial à neutralidade da carga. Dois casos limites podem ser apontados: se  $\sum_{\sigma'} \langle n_{0\sigma'}^f \rangle = 1$ , tem-se a configuração correspondente ao  $\text{Eu}^{+2}$ , sendo a banda d não perturbada pois  $\delta n^d = 0$ ; por outro lado se  $\sum_{\sigma'} \langle n_{0\sigma'}^f \rangle = 0$ , tem-se a configuração correspondente ao  $\text{Eu}^{+3}$  que implica em  $\delta n^d = 1$ . Ou seja, o elétron f foi transferido para a banda d e a blindagem é feita pelos estados d. Observe-se que no caso do capítulo 2 as duas configurações iônicas estavam presentes e o elétron transferido para a banda d era blindado pelo potencial localizado. Nesta formulação (microscópica) a existência de dois níveis 4f é substituída pela ocupação média  $\sum_{\sigma'} \langle n_{0\sigma'}^f \rangle$ , mas a condição de blindagem associada à banda d ainda está presente.

#### 4.4 RESULTADOS NUMÉRICOS E DISCUSSÕES

Para a discussão dos sistemas intermetálicos pseudo-binários adotaremos inicialmente, nesta seção, um modelo não degenerado. Admitamos que para  $x = 1$  a valência do Európio é +2, correspondendo então a uma completa ocupação do nível 4f, ou seja, igual a 1. No outro limite da faixa de concentração,  $x = 0$ , a configuração estável corresponde ao  $\text{Eu}^{+3}$ . Neste caso a ocupação total f é nula. No estudo da passagem, com a concentração, de um estado de valência para o outro seriam, em princípio, necessárias informações detalhadas sobre a densidade de estados dos compostos  $\text{EuA}_2$  e  $\text{EuB}_2$  de forma a justificar um cálculo CPA para incluir a desordem na banda d. Uma vez que tais

informações não são conhecidas, opta-se por um tratamento mais simples, ou seja, a aproximação de cristal virtual. Da mesma forma que nos dois capítulos anteriores, a densidade de estados é do tipo parabólica e definida na eq. (2.3.5). Toma-se igualmente uma semi-largura unitária para a banda  $d$  nos cálculos numéricos. Supõe-se também que no composto  $\text{EuB}_2$  o nível de Fermi encontra-se no alto da banda de condução, enquanto que no composto  $\text{EuA}_2$ , o átomo  $A$  tem um elétron a menos que o átomo  $B$ . Assim, o nível de Fermi no composto intermetálico  $\text{EuA}_2$  é fixado de forma que a banda de condução  $d$  tenha uma ocupação de 9 elétrons.

Para uma dada concentração  $x$ , com a posição do nível de Fermi correspondente a esta concentração, a determinação autoconsistente da ocupação  $4f$  definida pelo problema Slater-Koster<sup>(38,39)</sup> ligado ao problema Anderson-Moriya<sup>(37,35)</sup>, apresenta algumas características próprias. O potencial Slater-Koster depende do número de ocupação como mostrado na eq. (4.2.14) e as condições de contorno do problema devem ser de forma a garantir uma configuração de valência  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Eu}^{+3}$  para concentrações  $x$  iguais a 1 e 0, respectivamente. Desta maneira os parâmetros do modelo podem ser obtidos de forma a atender às condições do contorno do problema nos dois extremos de concentração.

Para  $x = 0$ , tem-se a configuração do  $\text{Eu}^{+3}$  o que corresponde, dentro do modelo, a  $\langle n_{0\uparrow}^f \rangle + \langle n_{0\downarrow}^f \rangle = 0$ . A condição de contorno é que os níveis  $f$  correspondentes a tal configuração estejam bem acima do alto da banda  $d$ . A razão disto é uma consequência de uma aproximação do modelo:  $|V_{df}|^2 = \text{constante}$ .

Realmente, existe uma distância crítica entre o nível  $4f$ , localizado fora da banda, e o alto (ou baixo) da banda, distância esta determinada pela precisão definida no procedimento numérico, a partir da qual o número de ocupação dos estados  $f$  e estendidos pode ser desprezado. Adotando-se esta condição de contorno, a Regra de Soma, definida pela eq. (4.3.24) com  $\alpha = 1$  impõe que o potencial Slater-Koster satisfaça à condição:

$$\frac{10}{\pi} \arctg \frac{\pi V(x=0) \rho_d(E_F)}{1 - V(x=0) F_d^R(E_F)} = 1, \quad (4.4.1)$$

onde  $V(x=0)$  é o valor do potencial Slater-Koster autoconsistente determinado para o número de ocupação correspondente a  $x = 0$ , ou seja, usando-se a eq. (4.2.14)

$$V(x = 0) = - C \delta n_0^d$$

Observe-se que  $\delta n_0^d$  é a variação do número de ocupação  $d$  na origem. Caso aproxime-se  $\delta n^d$  por  $\delta n_0^d$ , definido na eq. (4.3.24), dentro da hipótese de uma blindagem perfeitamente local, o uso da Regra de Soma permite reescrever o potencial para uma dada concentração  $x$  como:

$$V = (U_{df} + C) \sum_{\sigma} \langle n_{\sigma\sigma}^f \rangle - C. \quad (4.4.2)$$

Neste caso,  $V(x=0)$  é igual a  $-C$  e para o modelo de densidade de estados do intermetálico determina-se:  $C = 0,3351$ . Esta condição de contorno evita as dificuldades na estimativa da inte-

ração elétron-fonon e no próprio espectro de fonons.

No limite de  $x = 1$ , observe-se que  $\rho_d(E_F) = 0$ , pois  $E_F$  encontra-se no alto da banda d. Esta condição implica que a defasagem Slater-Koster anula-se para  $x = 1$ . Consequentemente, na Regra de Soma, eq. (4.3.24), permanecerá somente as contribuições Anderson-Moriya. Algumas implicações na natureza das soluções autoconsistentes para esta concentração podem ser discutidas. Suponha-se que uma solução autoconsistente pudesse ser obtida para dois níveis  $\epsilon_f$  situados dentro da banda d. Como  $\bar{\rho}_d(E_F)$  é nulo, a defasagem por spin seria igual a  $\pi$ . Nestas condições a ocupação total do nível f não seria igual a 1 mas sim 2, não sendo então a condição de contorno satisfeita. A outra possibilidade envolvendo um nível 4f com ocupação inteira para  $|V_{df}|^2$  constante, como foi ressaltado anteriormente, implica em um nível situado bastante abaixo do baixo da banda d enquanto o outro situa-se com uma energia bem acima do alto de banda. Assim, para  $\langle n_{o\uparrow}^f \rangle = 1$  e  $\langle n_{o\downarrow}^f \rangle = 0$ , o deslocamento coulombiano em  $\epsilon_f^\sigma$  deve corresponder a um grande valor de  $U_{ff}$  ( $\sim 20 \Delta_d$ ). Este grande valor de  $U_{ff}$  poderia questionar a condição de validade da aproximação Hartree-Fock, todavia, argumenta-se que isto é uma consequência do valor constante usado para  $|V_{df}|^2$ , podendo-se, entretanto, tomar valores muito menores de  $U_{ff}$  ( $\sim 2 \Delta_d$ ) se  $|V_{df}|^2$  for tratado corretamente (51).

Em princípio, o problema completo autoconsistente para concentrações intermediárias poderia ser numericamente resolvido usando-se o potencial da equação (4.4.2) e as equações apresentadas na seção 4.3. Prefere-se, entretanto, restringir

o espaço de parâmetros do problema introduzindo-se uma outra simplificação sobre o potencial  $V$ . Suponha-se que o potencial  $V$  é tomado constante (independente do número de ocupação). Para um potencial atrativo, associado à configuração do  $\text{Eu}^{+3}$ , a defasagem parte de um valor nulo no baixo da banda  $d$ , cresce até um máximo e decresce a zero no topo da banda. Fixe-se o potencial de tal maneira que para  $x = 0$  a carga deslocada seja igual a 1. O que dá o mesmo valor anterior de  $V = -0,3315$ . Para concentrações intermediárias o termo repulsivo  $U_{df}$  não destrói a tendência geral da defasagem observada para um potencial constante e igual a  $-C$ , pelo contrário; a existência de  $U_{df}$  implica um reforço na diminuição da defasagem, pois para um dado  $E_F$  o potencial incluindo  $U_{df}$ , (eq. (4.4.2)), é menos atrativo. Desta forma, a Regra de Soma, eq. (4.3.24), que contém a física mais básica do problema, é satisfeita sempre da mesma maneira. A diferença de carga  $1 - \sum_{\sigma} \langle n_{\sigma\sigma}^f \rangle$  é sempre blindada pela banda  $d$ . Em vista destas considerações, decidiu-se resolver o problema autoconsistente usando-se um potencial constante.

Na Fig. 4.4.1 estão representadas as soluções para magnéticas (linha cheia) e as soluções magnéticas (linhas pontilhadas) para a ocupação total nos níveis  $4f$ . Da mesma maneira que nos capítulos anteriores, estão representados os valores da valência obtidos de medidas do parâmetro de rede no sistema  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  (10).

Outro resultado importante que o modelo pode fornecer é o comportamento da largura do nível  $f$ , que devido a distorções da forma lorentziana foram calculados pelo segundo mo-



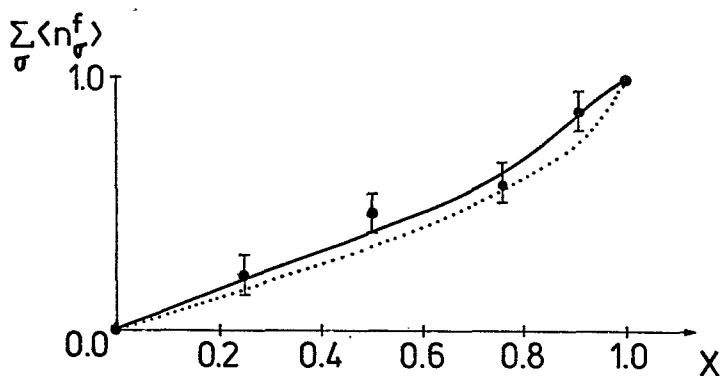


Fig. 4.4.1 - Comportamento previsto da valência na formulação microscópica. A linha cheia refere-se à solução paramagnética, enquanto que a linha pontilhada à solução magnética. Os pontos experimentais indicados são obtidos no sistema  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$  a partir de medidas do parâmetro de rede <sup>(10)</sup>.

mento da densidade de estados  $f$  obtida da solução autoconsistente. O comportamento da largura do nível  $f$  em função da concentração, mostra um rápido crescimento, a partir de  $x = 0$ , para alcançar um valor constante  $\sim 600^\circ\text{K}$  decrescendo a zero, também rapidamente, na vizinhança do outro limite da concentração ( $x=1$ ). Isto sugere que as flutuações rápidas permanecem ao longo de toda faixa de concentrações exceto nas proximidades dos limites ( $x = 0$  e  $1$ ). O comportamento da largura do nível  $f$  para a solução magnética é essencialmente o mesmo que para a solução paramagnética.

É experimentalmente sabido que uma configuração  $4f^7$  exibe um momento de  $7\mu_B$  de acordo com as Regras de Hund. Em alguns casos, como o  $\text{EuPt}_2$ , este momento magnético acopla-se com os momentos vizinhos e produz uma ordem à longa distância. A ordem magnética, neste caso, tem sido associada à interação do tipo RKKY<sup>(57)</sup> que é mediada pelos elétrons  $s$  de alta mobilidade do composto. Uma questão interessante de natureza experimental consiste no comportamento da ordem magnética para concentrações crescentes de Ir no sistema pseudobinário  $\text{Eu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ . Acredita-se que em presença de flutuações rápidas, o caráter magnético desaparece e assim, o comportamento Curie-Weiss não seria esperado, mesmo no caso de solução magnética. Por outro lado, se uma pequena quantidade de Ir é substituída no  $\text{EuPt}_2$  não destruindo a ordem a longo alcance, isto estaria de acordo com as previsões do comportamento da largura do nível  $4f$ , largura esta que cresce de zero até um valor constante. A região de crescimento de larguras daria uma informação da faixa de concentração em regime magneticamente ordena -

do. No caso das soluções paramagnéticas a um elétron, além do efeito de flutuações entre configurações, poder-se-ia associar também um regime de flutuação de spin.

Uma dificuldade aparece na determinação do tipo de solução compatível ao problema da flutuação de valência dos sistemas de Európio. A distinção experimental entre soluções magnéticas ou não magnéticas não parece ser clara num sistema que exiba flutuação de valência. A possível superposição entre flutuações de carga e eventuais flutuações de spin, no caso paramagnético, não poderia ser facilmente detectado por medidas de suscetibilidade magnética. Embora a presença de flutuações de spins possa ser diagnosticada em sistemas sem flutuações de carga, a existência de ambas as flutuações pode mesmo levar a interpretações erradas de resultados experimentais. Obviamente os tempos de flutuações associados a carga e spin podem diferir bastante. Neste caso o processo mais rápido poderia ser o dominante. Este sério problema intrincado que está diretamente ligado ao conhecimento do estado fundamental não pode ser respondido neste trabalho, e mesmo a ausência de dados experimentais nas regiões em que a flutuação de valência tem início dificultam ainda mais uma eventual proposição.

Até agora o nível  $4f$  foi suposto não degenerado. Uma questão que aparece naturalmente é saber-se dentro de quais hipóteses os resultados acima apresentados teriam significado para ions com muitos elétrons  $f$  como o Európio. Procura-se então, desenvolver-se um modelo para responder a esta questão. A energia de ligação de um átomo de Európio é tal que durante o processo de flutuação, seis elétrons permanecem fortemente li

do tipo atômico escolhidas, com as apropriadas simetrias dos estados  $Eu^{+2} (J, M_J)$  e  $Eu^{+3} (J', M_{J'})$  são obtidas por uma escolha adequada dos coeficientes A.  $|\bar{0}\rangle$  é definido como o vácuo generalizado que envolve estados do caroço e estados de bandas cheias. Os dois estados, definidos pelas eqs. (4.4.3) e (4.4.4) são supostos como autoestados de um hamiltoniano contendo os estados 4f e a banda, mas não acoplados um com o outro. A hibridização d-f ou qualquer outra interação entre elétrons d e f irá misturar estes estados. Entretanto, espera-se que as eqs. (4.4.3) e (4.4.4) sejam uma boa aproximação de ordem zero, no sentido de aplicação de teoria de perturbações, para um sistema acoplado.

Propõe-se, nesta seção, um modelo não degenerado e diferentemente do exposto no trabalho de Jefferson e Stevens (59), sugere-se modificações a serem feitas nas eqs. (4.4.3) e (4.4.4) de maneira a incluir qualitativamente os efeitos de acoplamento sem entretanto a utilização de uma teoria de perturbações. Desenvolveu-se, neste capítulo, uma teoria a um elétron obtendo-se, desta forma, os números de ocupação, os quais incluem efeitos de hibridização, interações d-d mediada por fonons e interações coulombianas. Propõe-se em tao, utilizando-se estas informações, a construção de estados de muitos elétrons como as definidas acima, mas mantendo-se a idéia de uma camada fixa de seis elétrons durante o processo de flutuação. Desta maneira, conserva-se seis funções do tipo f puramente atômicas, representadas por  $|f_{m_i \sigma_i}\rangle$  e soma-se as funções modificadas às eqs. (4.4.3) e (4.4.4) da forma:

$$|f_{m_7\sigma_7}\rangle \implies \left(\sum_{\sigma} \langle n_{0\sigma}^f \rangle\right) |f_{m_7\sigma_7}\rangle \quad (4.4.5)$$

$$|d_{\sigma_7}\rangle \implies \left(1 - \sum_{\sigma} \langle n_{0\sigma}^f \rangle\right) |d_{\sigma_7}\rangle \quad (4.4.6)$$

Partindo-se destas novas funções constrói-se, usando-se o esquema mencionado acima, as funções de muitos elétrons os quais incorporam as exigências de simetrias pelas quantidades  $A(M_J, J)$ . O resultado final é equivalente ao obtido multiplicando-se as eqs. (4.4.3) e (4.4.4) pelos pesos  $\sum_{\sigma} \langle n_{0\sigma}^f \rangle$  e  $1 - \sum_{\sigma} \langle n_{0\sigma}^f \rangle$  respectivamente. Naturalmente tal visão simplificada despreza todos os processos de relaxação intrainônicos que ocorrem quando um elétron  $f$  salta para a banda  $d$ .

Dentro deste raciocínio, o deslocamento isomérico de um íon de Eu flutuante pode ser descrito pela curva de variação da ocupação  $4f$  da Fig. 4.4.1. Além do mais, nas determinações experimentais<sup>(10,20)</sup> da valência, usando-se técnicas Mössbauer, estas hipóteses estão implicitamente incluídas. De fato, ajusta-se o deslocamento isomérico observado a partir dos deslocamentos associados às configurações do  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Eu}^{+3}$  usando-se pesos como os introduzidos acima. Desta maneira, o presente modelo vincula estes dados com parâmetros eletrônicos.

#### 4.5 CONCLUSÕES

Desenvolveu-se, neste capítulo, um hamiltoniano Anderson estendido que inclui, entre outras interações, o acoplamento

mento da banda d com as vibrações de rede. Uma formulação geral dentro da aproximação Hartree-Fock foi feita, e os resultados numéricos foram obtidos admitindo-se algumas simplificações do modelo. As conclusões gerais deste capítulo suportam a visão fenomenológica desenvolvida nos capítulos 2 e 3 da relevância da blindagem de carga transferida para a banda d durante o processo de flutuação. Esta blindagem foi conectada à interação entre os elétrons d mediada por fonons. Os resultados numéricos puderam ser qualitativamente comparados com alguns valores de ocupação 4f obtidos a partir de dados experimentais e a concordância é razoável. A largura do nível 4f, calculada a partir das soluções autoconsistentes, exibe um "plateau" em quase toda faixa de concentração e um rápido decrescimento a zero nas proximidades das concentrações limites, estando este "plateau" de acordo com um regime de flutuações rápidas. Estes dois fatos mostram a consistência de visão desenvolvida para sistemas flutuantes, em particular com relação ao papel da blindagem através de uma Regra de Soma geral. Desenvolveu-se também, um quadro qualitativo para relacionar os resultados obtidos de um modelo a um elétron f para íons como Eu e foram feitas conexões de informações experimentais obtidas de medidas Mössbauer aos parâmetros microscópicos do modelo. Finalmente, apontou-se as limitações desta formulação para discernir entre as soluções magnéticas e paramagnéticas.

De forma a completar as conexões entre os modelos fenomenológicos e microscópicos, algumas considerações ainda são necessárias sobre a energia de excitação,  $E_{ex}$ , definida anteriormente e sua versão no presente capítulo. A eq. (3.5.2)

pode ser utilizada para a obtenção de  $E_{ex}$ , ou seja:

$$E_{ex} = \Delta_1 \text{tg } \pi(\bar{\nu} - 2,5) \quad (4.4.7)$$

Esta expressão permite definir a energia de excitação dentro do modelo microscópico em termo dos parâmetros deste modelo . Com isto permanecem ainda válidas todas as observações feitas nos capítulos 2 e 3 sobre  $E_{ex}$ , especificamente de sua determinação direta a partir de dados experimentais para comparação com a fórmula empírica adotada por Bauminger *et al.* (10).

## 5. OBSERVAÇÕES FINAIS

Embora o presente trabalho não tenha a pretensão de resolver o problema da flutuação de valência em seus mais diferentes aspectos, espera-se que, tanto o modelo fenomenológico como a formulação microscópica, desenvolvida até este capítulo final, possam contribuir para uma melhor compreensão do fenômeno.

No capítulo 2 foi apresentado um modelo puramente fenomenológico, enfatizando-se o papel da blindagem de carga. Tal modelo mostrou-se capaz de explicar o estado de valência do Európio, pelo menos qualitativamente, em uma série de compostos formados com metais de Transição. Uma aplicação deste modelo a sistemas intermetálicos pseudobinários pôde prever a variação do estado de valência da Terra Rara em questão, em concordância com as observações experimentais.

No capítulo 3 estudou-se os efeitos da temperatura, quer na estrutura de banda do intermetálico, quer nas alterações das populações associadas às configurações do  $\text{Eu}^{+2}$  e do  $\text{Eu}^{+3}$ . Tais efeitos foram tratados, dentro da formulação fenomenológica, diferentemente de outros autores, numa mesma estatística, tanto para os estados de condução como para as configurações de valência. Uma aplicação numérica baseada nos resultados teóricos obtidos nas duas primeiras fases do trabalho pode sugerir um procedimento experimental sistemático, de forma a testar o modelo de flutuação de valência, baseado na blindagem de carga nos problemas, através da construção de uma superfície descrita pelos valores da valência da Terra Rara quando a



concentração do metal de Transição e a temperatura variam.

No capítulo 4 desenvolveu-se um modelo microscópico, partindo-se de interações bem estabelecidas na teoria dos metais, no sentido de melhor fundamentar o modelo fenomenológico no que se refere ao papel da blindagem de carga, ficando desta maneira, evidenciado o mecanismo físico responsável pela blindagem, ou seja, a interação com os fonons e dos elétrons de condução d, diferentemente de outros trabalhos. Este modelo microscópico tratado dentro da aproximação mais simples, ou seja, a aproximação Hartree-Fock, pode ser comparado com os diferentes trabalhos teóricos que procuram descrever a flutuação de valência. Por outro lado, o comportamento extraído da largura do nível f mostrou-se da ordem dos valores obtidos experimentalmente em sistemas de Európio, assim como a variação da ocupação 4f da Terra Rara quando submetida à "pressão química" num sistema pseudobinário.

O presente trabalho não só estimula o desenvolvimento de outros modelos teóricos mais gerais, como também sugere a obtenção de novos resultados experimentais, como pode ser depreendido da simples observação da Tabela 2.2.1. Sob o ponto de vista teórico, os modelos desenvolvidos nas diferentes seções são formulações a um centro, modelos de impureza. Existe uma vantagem óbvia na formulação do problema de flutuação de valência como um problema de impureza, ou seja, a simplificação do tratamento teórico. Entretanto, o fenômeno de flutuação de valência tem sido, até então, somente observado em sistemas que apresentam altas concentrações de Európio. Argumentos que tendem a validar a aproximação a um centro, podem ser encontra

dos <sup>(58)</sup> utilizando-se um método perturbativo. Bringer e Lustfeld <sup>(58)</sup> mostraram que a contribuição dos termos de impureza incorpora uma parte considerável do fenômeno da flutuação de valência, enquanto que as interações entre diferentes átomos de Terras Raras tornam-se importantes somente na descrição de fenômenos envolvendo ordem à longa distância.

No caso da formulação de um modelo a muitos centros, procurando descrever um sistema invariante por translação, poderia ser utilizado, como aproximação para tratar as correlações, a analogia de liga da mesma maneira como para o SmS <sup>(49)</sup>. Esta aproximação consiste em descrever um sistema concentrado que exiba flutuação de valência como uma liga  $A_{1-n}B_n$ , onde  $n$  representa a probabilidade do átomo de Terra Rara possuir este estado de valência +3, e conseqüentemente,  $1-n$  a probabilidade associada ao estado de valência +2. A CPA, normalmente utilizada na teoria de ligas, é aplicada para a determinação das configurações de elétrons  $d$  e  $f$ . Pode ser verificado que, neste tratamento, a transição metal-isolante do SmS encontra na interação elétron- fonon, como proposta no capítulo 4, um mecanismo essencial para a descrição da variação da ocupação  $4f$  do Samário <sup>(60)</sup>.

O cálculo da resistividade, procurando-se uma justificativa das anomalias encontradas experimentalmente em tais sistemas (veja Fig. 1.3), pode ser desenvolvido dentro da aproximação a um centro <sup>(9)</sup> ou mesmo na extensão natural para sistemas concentrados, partindo-se de trabalhos anteriores, que calculam a resistividade em sistemas desordenados <sup>(61)</sup>, incorporando-se as informações essenciais do modelo microscópico desen-

volvido neste trabalho.

O calor específico em sistemas de flutuação de valência, discutido dentro do modelo do capítulo 4, poderia ser calculado a partir da experiência anterior em sistemas de flutuação de spin<sup>(62)</sup> que sugerem o cálculo da variação da energia livre associada aos efeitos das correlações, extraindo-se daí a contribuição ao calor específico.

APÊNDICE A : *INTERAÇÃO ELÉTRON-FONON*

O tratamento desenvolvido por Bari <sup>(52)</sup> será adotado neste Apêndice. Suponha-se um hamiltoniano a um elétron no campo dos íons. A interação elétron-fonon será definida partindo-se de:

$$H = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + \sum_i V(\vec{r}-\vec{R}_i) \right] \psi_{\sigma}(\vec{r}) \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde  $\psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \{ \psi_{\sigma}(\vec{r}) \}$  é o operador de criação (destruição) de um elétron de spin  $\sigma$  em  $\vec{r}$  e  $V(\vec{r}-\vec{R}_i)$  representa a interação entre um elétron com um íon no sítio  $i$ . Chamando-se de  $\vec{R}_i^0$  a posição de equilíbrio do íon no sítio  $i$  e desenvolvendo-se o potencial até primeira ordem no deslocamento, obtêm-se:

$$V(\vec{r}-\vec{R}_i) \approx V(\vec{r}-\vec{R}_i^0) + \delta\vec{R}_i \cdot \nabla V(\vec{r}-\vec{R}_i^0) \quad (\text{A.2})$$

onde  $\delta\vec{R}_i$  representa o deslocamento do íon no sítio  $i$  de sua posição de equilíbrio. Na aproximação harmônica  $\delta\vec{R}_i$  pode ser escrito como:

$$\delta\vec{R}_i = \sum_{\vec{q}} \frac{\vec{E}}{q} (a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^{\dagger}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \quad (\text{A.3})$$

onde  $a_{\vec{q}}^{\dagger}$  ( $a_{\vec{q}}$ ) cria (destroi) um fonon com energia  $\omega_{\vec{q}}$  e vetor de onda  $\vec{q}$ .

A eq. (A.3) pode ser reescrita como :

$$\delta\vec{R}_i = \sum_{\vec{q}} \frac{\vec{f}_{\vec{q}}}{q} (a_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i} + a_{\vec{q}}^{\dagger} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_i}) \quad , \quad (\text{A.4})$$

pois (63) ,

$$f_{\vec{q}} \propto \left(\frac{q^2}{\omega_{\vec{q}}}\right)^{1/2} \quad (\text{A.5})$$

Tratando-se  $\psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r})$  na representação de Wannier tem-se:

$$\psi_{\sigma}^{\dagger} = \sum_i \omega(\vec{r}-\vec{R}_i^0) c_{i\sigma}^{\dagger} \quad , \quad (\text{A.6})$$

onde  $c_{i\sigma}^{\dagger}$  é o operador de criação de um elétron de spin  $\sigma$  no sítio  $\vec{R}_i^0$  e  $\omega(\vec{r}-\vec{R}_i^0)$  é a função de Wannier no mesmo sítio. Observe-se que  $\psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r})$  é definida numa base construída com funções de Wannier centradas na posição de equilíbrio.

A interação elétron-fonon pode ser escrita substituindo-se as eqs. (A.4) em (A.2) e a equação reescrita para o potencial  $V(\vec{r}-\vec{R}_i)$  juntamente com a eq. (A.6) em (A.1), então, tem-se:

$$H = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \left[ \sum_i \omega(\vec{r}-\vec{R}_i^0) c_{i\sigma}^{\dagger} \right] \times \left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + \sum_l V(\vec{r}-\vec{R}_l^0) \right] \times \left[ \sum_j \omega(\vec{r}-\vec{R}_j^0) c_{j\sigma} \right] + \\ + \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \left[ \sum_i \omega(\vec{r}-\vec{R}_i^0) c_{i\sigma}^{\dagger} \right] \times \left[ \sum_l \delta\vec{R}_l \cdot \nabla V(\vec{r}-\vec{R}_l^0) \right] \times \left[ \sum_j \omega(\vec{r}-\vec{R}_j^0) c_{j\sigma} \right] \quad (\text{A.7})$$

Definindo-se:

$$T_{ij} = \int d\vec{r} \omega(\vec{r}-\vec{R}_i^0) \left[ -\frac{v^2}{2m} + \sum_{\ell} V(\vec{r}-\vec{R}_{\ell}^0) \right] \omega(\vec{r}-\vec{R}_j^0) \quad (\text{A.8})$$

e

$$\vec{e}_{ij}^{\ell} = \int d\vec{r} \omega(\vec{r}-\vec{R}_i^0) \nabla V(\vec{r}-\vec{R}_{\ell}^0) \omega(\vec{r}-\vec{R}_j^0) \quad (\text{A.9})$$

pode-se reescrever a eq. (A.7):

$$H = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} \bar{c}_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} \sum_{\ell} \delta\vec{R}_{\ell} \cdot \vec{e}_{ij}^{\ell} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \quad (\text{A.10})$$

A energia de vibração da rede é descrita na aproximação harmônica pelo hamiltoniano:

$$H' = \sum_{\vec{q}} \omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{q}} \quad (\text{A.11})$$

O hamiltoniano total é dado pela soma das eqs. (A.10) e (A.11).

Note-se que a eq. (A.8) dependente das posições de equilíbrio é o ponto de partida para a aproximação de ligações fortes frequentemente utilizada. Desprezando-se as superposições entre  $i$  e  $j$  e restringindo-se ao limite atômico  $T_{ij} = 0$ , tem-se para o hamiltoniano elétron-fonon (eq. (A.10)):

$$H = \sum_{i,\ell,\sigma} \delta\vec{R}_i \cdot \vec{e}_{ii}^{\ell} n_{i\sigma} \quad (\text{A.12})$$

Substituindo-se a eq. (A.3) em (A.12) e definindo-se o elemento de matriz elétron-fonon

$$\vec{f}_{\vec{q}} \cdot \vec{e}_{ii}^{\dagger} = V_{\vec{q}} \quad (\text{A.13})$$

e a ocupação total

$$n_i = \sum_{\sigma} n_{i\sigma} , \quad (\text{A.14})$$

tem-se:

$$H = \sum_{i, \vec{q}} V_{\vec{q}} (a_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} + a_{\vec{q}}^{\dagger} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}) n_i \quad (\text{A.15})$$

O novo hamiltoniano total é dado pela soma da eq. (A.11) e (A.15). Elétrons e fonons podem ser desacoplados pela transformação canônica

$$b^{\dagger} = e^S a_{\vec{q}}^{\dagger} e^{-S} \quad (\text{A.13})$$

$$\bar{n}_i = e^S n_i e^{-S} \quad (\text{A.14})$$

onde

$$S = \sum_{\vec{q}, i} \frac{V_{\vec{q}}}{\omega_{\vec{q}}} (a_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} + a_{\vec{q}}^{\dagger} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}) n_i \quad (\text{A.16})$$

Substituindo-se a eq. (A.16) em (A.13) e (A.14), guardando-se

observa-se que o termo puramente de fonons comuta com o hamiltoniano total. Note-se que este tipo de interação pode ser desenvolvido fora do limite atômico<sup>(63)</sup>. Partindo-se da interação elétron-fonon deduzida fora do limite atômico, e supondo-se uma pequena troca de energia entre  $\vec{k}$  e  $\vec{k}+\vec{q}$ , obtém-se um resultado formalmente idêntico à eq. (A.21).



## REFERÊNCIAS

1. Wohllleben D.K. and Coles B.R., Formation of Local Magnetic Moments in Metals: Experimental Results and Phenomenology, Magnetic Properties of Metallic Alloys, editor Harry Suhl, Academic Press (1973) p. 3.
2. Varma C.M., Mixed-Valence Compounds, Rev. Mod. Phys. 48 (1976) 219.
3. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley (1966) 472.
4. Eibschütz M., Cohen R.L., Bühler E. and Wernick J.H., Mössbauer Isomer Shifts in  $\text{Sm}^{149}$  Compounds, Phys. Rev. B 6 (1972) 18.
5. Vainshtein E.E., Bloklin S.M. and Paderno Yu B., X-Ray Spectral Investigation of Samarium Hexaboride, Sov. Phys. Sol. State 6 (1965) 2318.
6. Cohen R.L., Eibschütz M. and West K.W., Electronic and Magnetic Structure of  $\text{SmB}_6$ , Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 382.
7. Sales B.C. and Viswanathan R., Demagnetization Due to Interconfiguration Fluctuation in the  $\text{RE-Cu}_2\text{Si}_2$ , J. Low Temp. Phys. 23 (1976) 449.
8. Bader S.D., Phillips N.E. and McWhan D.B., Heat Capacity and Resistivity of Metallic  $\text{SmS}$  at High Pressure, Phys. Rev. 87 (1973) 4686.
9. Cornut B., Effet Kondo dans Quelques Composés et Alliages contenant du Cerium ou de L'Ytterbium; Influence du Champ Cristallin, Thèse, Université Scientifique et Médicale et Institute National Polytechnique de Grenoble (1976).
10. Bauminger E.R., Felner I., Levron D., Nowik I. and Ofer S., Dependence of Interconfiguration Excitation Energies on Local Environment, Composition and Temperature in  $\text{EuA}_{2-x}\text{B}_x$  Compounds, Solid Stat. Comm. 18 (1976) 1073.
11. Ramirez R. and Falicov L.M., Theory of the  $\alpha$ - $\gamma$  Phase Trans

- ition in Metallic Cerium, Phys. Rev. B 3 (1971) 2425.
12. Alascio B., Lopez A. and Olmedo C.F.E., Effect of Finite Level Linewidth on the Theory of the  $\alpha$ - $\gamma$  Transition in Ce, J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973) 1324.
  13. Olmedo C.F.E., Lopes A. and Alascio B., Valence, Electronic Specific Heat and Magnetic Susceptibility of Alfa-Cerium, Solid State Commun. 12 (1973) 1239.
  14. Hirst L.L., Theory of Magnetic Impurities in Metals, Phys. Kondens. Materie 11 (1970) 255.
  15. Coqblin B. and Blandin A., Stabilité des Moments Magnétiques Localisés dans les Métaux, Adv. in Phys. 17 (1968) 281.
  16. Haldane F.D.M., Hartree-Fock Study of the Anderson Model Coupled to a Boson Field; Mixed Valence States, Phys.Rev. B 15 (1977) 281.
  17. Haldane F.D.M., New Model for the Mixed Valence Phenomenon in Rare Earth Materials, Phys. Rev. B15 (1977) 2477.
  18. Risenborough P.S., Polaronic Effects on the Magnetic Susceptibility of Nonmagnetic Intermediate Valence Materials, Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, editor R.D. Parks, Plenum Press (1977) 399.
  19. Anderson P.W., Epilogue, Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, editor R.D. Parks, Plenum Press (1977) 389.
  20. Bauminger E.R., Felner I., Froidlich D., Levron D., Nowik I., Ofer S. and Yanovsky R., Mössbauer Effect Studies of Interconfiguration Fluctuation in Metallic Rare Earth Compounds, J. Physique C6 (1974) 61.
  21. Menezes O.L.T. de, Troper A., Gomes A.A. and Lederer P., Valence Fluctuation in Eu Transition Metals Compounds, International Conference - Physics of Transition Metals - (1977) (no prélo).
  22. Menezes O.L.T. de, Troper A., Lederer P. and Gomes A.A., Valence Fluctuation in Eu Compounds: Role of Charge Scree

- ning, Phys. Rev. B 17 (1978) 1997.
23. Wickman H.H., Wernick J.H., Sherwood R.D. and Wagner C.F., Mössbauer and Magnetic Properties of Several Europium Intermetallic Compounds, J. Phys. Chem. Solids 29(1968)181.
  24. Wallace W.E., Rare Earth Intermetallic, Academic Press(1973).
  25. Miedema A.R., On the Valence State of Europium in Alloys, J. Less. Common Met. 46 (1976) 167.
  26. Campagna M., Wertheim G.K. and Bucher E., Spectroscopy of Homogeneous Mixed Valence Rare Earth Compounds, Structure and Bonding 30 (1976) 99.
  27. Menezes O.L.T. de and Guimarães A.P., EPR Measurements in  $\text{EuRh}_{2-x}\text{Pt}_x$  System (a ser submetido).
  28. Moser J., Klein U.F., Wortmann G. and Kalvius G.M., High Pressure Mössbauer Spectroscopy on Europium Intermetallic Compounds with Intermediate Valencies, Physica 86-88B , (1977) 243.
  29. Van Steenwijk F.J. and Buschow K.H.J., Isomer Shifts in Divalent Europium Intermetallic Compounds, Physica 85B (1977) 327.
  30. Friedel J., The Physics of Metals, I. Electrons, editor J.M. Ziman, Cambridge University Press (1969) 340.
  31. Friedel J., Gautier F., Gomes A.A. and Lenglard P.L., Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State, Academic Press (1966) 455.
  32. Gellat Jr. C.D. and Ehrenreich E.H., Charge Transfer in Alloys: AgAu, Phys. Rev. B 10 (1974) 398.
  33. Davidov D., Doublon G. and Shaltiel D., Electron Paramagnetic Resonance of Coupled Spin Systems:  $\text{Gd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Zn}_2$  , Phys. Rev. B 3 (1971) 3651.
  34. Carvalho de J.A.B., Estrutura de Banda do  $\text{GdCo}_2$ ,  $\text{GdRh}_2$  e  $\text{GdIr}_2$  pelo Método APW, Tese PUC-Rio de Janeiro (1974).
  35. Moriya T., Spin Polarization in Dilute Magnetic Alloys . Prog. Theor. Phys. 34 (1965) 329.

36. Coqblin B., Bhaltarcharjee A.K., Cornut B., Gonzalez-Jime nez F., Iglesias-Sicardi J.R. and Jullien R., Crystal Fi eld and Valence Change Effects in Anomalous Rare-Earth Com pounds, J.of Magn.Magn.Materials 3 (1976) 67.<sup>1</sup>
37. Anderson P.W., Localized Magnetic States in Metals, Phys. Rev. 124 (1961) 41.
38. Koster G.F. and Slater J.C., Wave Function of Impurity Levels, Phys. Rev. 95 (1954) 1167.
39. Koster G.F., Theory of Scattering in Solids, Phys.Rev. 95 (1954) 1436.
40. Brouers, F. Ducastelle F., Treglia G., Brauwers M. and Giner J., Comments on the Alloy Analogy Approximations of the Hubbard Model, J. Physique C4 (1976) 207.
41. Menezes O.L.T. de, Troper A., and Gomes A., Temperature Effects in the Valence Fluctuation of Europium Intermetal lic Compounds, Phys. Rev. B 15 May (1978).
42. Démangeat C. et Gautier F., Effet de Période dans les Al liages à Base de Métaux de Transition, J. Physique 10 , (1970) 903.
43. Nowik I., Campagna M. and Wertheim G.K., X-Ray Photoelec tron Spectroscopy of the Intermediate-Valence State in EuRh<sub>2-x</sub>Pt<sub>x</sub> System, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 43.
44. Hirst L.L., The Configuration - Bases Approach to Mag - netic Impurities in Metals, Magnetism and Magnetic Materi als, editor C.D. Graham Jr., G.H. Lander and J.J. Rhyne , AIP Conference Proc. 24 (1974) 11.
45. Sales B.C. and Wohlleben D.K., Susceptibility of Intercon figuration Fluctuation Compounds, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1240.
46. Klaase J.C.P., Mattens W.C.M., De Boer F.R., and De Châtel P.F. Magnetic Properties of Ytterbium Intermetallic Compounds with Intermediate Valency, Physica 86-88B (1977) 234.
47. Sales, B.C., A Model for the Thermodynamic Properties of Metallic Rare Earth Systems with an Unstable Valence, J. Low Temp. Phys. 28 (1977) 107.

48. Alascio B., Linear Response of Intermediate Valence Compounds: MÜssbauer Effect and Photoelectron Emission, Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, editor R.D. Parks, Plenum Press (1977) 247.
49. Ghatak S.K., Avignon M. and Bennemann K.H., Alloy-Analogy Treatment of Valence Transition in Rare-Earth Systems, J. Phys. F: Metal Phys. 6 (1976) 1441.
50. Khomskii D.I. and Kocharjan A.N., Virtual Levels, Mixed Valence Phase and Electronic Phase Transition in Rare-Earth Compounds, Solid State Commun. 18 (1976) 985.
51. Jullien R. and Coqblin B., Study of the d-f Hybridization in Actinide Metals and Alloys, Phys. Rev. B 8 (1973) 5263.
52. Bari A.R., Effects of Short-Range Interactions on Electron-Charge Ordering and Lattice Distortions in Localized State, Phys. Rev. B 3 (1971) 2662.
53. Hewson A.C. and Risenborough P.S., An Exact Limit of a Local Mixed Valence Model, Solid State Commun. 22 (1977) 379.
54. Iglesias-Sicardi J.R., Gomes A.A., Jullien R. and Coqblin B., A Simple Model for Studying the Magnetism of an Actinide Impurity in a Disordered Transition Host, J. Low Temp. Phys. 27 (1977) 59.
55. Troper A., Menezes O.L.T. de, Lederer P. and Gomes A.A., Self Polarization Fields of Rare Earth Impurities in s-p Host: A Theoretical Study (submitted).
56. Ramos J.G. and Gomes A.A., Remarks on the Retarded, Advanced and Thermodynamic Green's Function, Il Nuovo Cimento 3 (1971) 441.
57. Troper A., Silva X.A. da, Guimarães A.P. and Gomes A.A., Magnetic Response of s-d Hybridized Systems, Microscopic and Phenomenological Approaches, J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975) 160.
58. Bringer A. and Lustfeld H., Susceptibility of Rare Earth Compounds in the Intermediate Valence States, Zeits. Phys. B 28 (1977) 213.

59. Jefferson J.H. and Stevens K.W.H., Statistical Mechanics of Intermediate Valence Rare Earth Compounds, J. Phys. C: Solid State 9 (1976) 2151.
60. Brouers F., Bennemann K.H., Menezes O.L.T. de, Troper A. and Gomes A.A., On the Valence Fluctuation Phenomena in SmS Compound (a ser publicado).
61. Brauwers M. and Brouers F., Temperatura and Strain Effect on Electrical Resistivity of Transition Metal Alloys: Application to Strain Gauges, J. Phys. F: Metal Phys. 6 (1976) 1331.
62. Iglesias-Sicardi J.R., Gomes A.A., Jullien R. and Coqblin B., Low Temperature Specific Heat and Eletrical Resistivity of Nearly Ferromagnetic Actinide Systems within a Coupled d and f Band Model. J. Low Temp. Phys. 25(1976)47.
63. Taylor P.L., A Quantum Approach to the Solid State, Prentice-Hall (1970) 186.