

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Igor César de Almeida

**Excitações de baixas energias em sistemas eletrônicos
correlacionados frustrados e desordenados**

São Carlos

2023

Igor César de Almeida

Excitações de baixas energias em sistemas eletrônicos correlacionados frustrados e desordenados

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Eric de Castro e Andrade

Versão corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Almeida, Igor César de
Excitações de baixas energias em sistemas eletrônicos correlacionados frustrados e desordenados / Igor César de Almeida; orientador Eric de Castro e Andrade - versão corrigida -- São Carlos, 2023.
114 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Transição metal-isolante. 2. Frustração. 3. Desordem. 4. Blindagem Kondo. 5. Semicondutores dopados. I. Andrade, Eric de Castro e, orient. II. Título.

À Jesus Cristo, à minha família e à minha pátria (no sentido mais provinciano que se possa imaginar)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao Bom Deus, que, com sua Graça, me tornou capaz de concluir esse trabalho e de amadurecer muito neste processo. Isso se deu não em virtude de algum mérito meu: concluí essa tese **apesar** de meus grandes defeitos, pois, quando sou fraco, aí é que sou forte (2Cor 2, 10).

Agradeço também a Santíssima Virgem Maria, *advocata nostra*, que não cansa de interceder a Deus por nós. Graças a sua intercessão, fui curado de um problema de saúde que já se alongava por 5 anos e que muito me prejudicava em todos os aspectos da minha vida (inclusive, é claro, pesquisar).

Agradeço à minha amada esposa Daniela, que é uma pessoa muito melhor do que mereço e que sempre confiou no meu potencial (muito mais do que eu confio, arrisco dizer). Sem ela e sem nossas três crianças, Marie Therese, Mariana Aparecida e Lourenço José (ainda no forninho), como é/porque eu teria conseguido seguir em frente com a pesquisa nos momentos difíceis?

Agradeço à minha mãe, Maria de Lourdes, um grande exemplo de virtude e de constância. Agradeço também ao meu irmão Márcio José, que me bancou na época da graduação e que foi minha referência masculina, às minhas queridas irmãs Andrea Margarete e Kátia Silene e aos meus sobrinhos Vitor Hugo e Vinicius Mari, que são como que irmãos mais novos pra mim. Por fim, agradeço também meus sogros, Edineusa e Francivaldo Amorim, por sua sempre presente solicitude.

Agradeço, é claro, meu orientador Eric de Castro e Andrade, que me orientou, me ensinou a ser organizado e me introduziu nessa complexa vereda que é a física da matéria condensada. Obrigado pelo grande esforço e pela grande paciência!

Agradeço aos professores da pós: Luiz Agostinho, Teresa e Carlos Egues, com quem fiz disciplinas, e ao professor Diogo Soares, do qual fui monitor PAE durante a pandemia. Obrigado pelo aprendizado! Também cito aqui os professores que tive na UFSCar e com quem muito aprendi: Paulo Daniel Emmel, Leonardo Castelano, Vivaldo Leiria, Marcio Martins e Celso Villas-Boas, assim como ao meu orientador de TCC e mestrado, Emanuel Fernandes de Lima, que me ensinou muita coisa e me deu uma excelente carta de recomendação que possibilitou minha entrada na USP. Agradeço também ao professor Vanderlei Bagnato, por valiosa ajuda no começo de 2023.

Agradeço aos pesquisadores que tiveram participação ativa nos projetos aqui executados e com quem muito aprendi nas discussões: José Hoyos, Eduardo Miranda, Vladimir Dobrosavljevic, Michel Miranda e Vitor Dantas, e aos que cooperaram com discussões ou conselhos: Vivaldo Leiria, Ronaldo Araújo e Pedro Cõnsoli.

Agradeço ao Pe. Carlos Herrera, FSSPX, que me deu um conselho que mudou minha forma de ver a vida e o mundo e, com isso, me fez amadurecer enquanto profissional - isso, no frígir dos ovos, fez com que o trabalho deslanchasse um pouco mais do meio de 2022 pra frente.

Agradeço aos meus amigos (alguns deles compadres): Alexandre Vieira e Maria Izabel Vieira, André Marino e Caroline Marino, Eduardo Moreira e Mariana Prado, Thales Freire e Caroline Pardi, Osmar Nascimento, Luiz Otávio, Raphael Machado, Matheus Salvalágio e muitos outros, por terem me mostrado na prática o que significa a verdadeira amizade. Um abismo de diferença daquele efêmero coleguismo do ensino médio! Agradeço também a alguns amigos que só conheço via internet, alguns muito doutos (destaco o professor Joathas Bello), com quem muito aprendo.

Agradeço à CAPES (nº do processo 88887.338529/2019-00, código de financiamento 001), que me financiou de 03/2019 até 10/2019, e à FAPESP, que me financiou de 11/2019 até 02/2023, permitindo que eu pudesse apresentar este trabalho em dois congressos (um deles fora do país, o que me proporcionou minha primeira experiência internacional). Cito esse financiamento de acordo com modelo constante no bv.fapesp: nº do processo 2019/17645-0, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP),

Agradeço à USP, em especial ao IFSC, pelo ambiente organizado e pela excelente infraestrutura.

Agradeço também à Fraternidade Sacerdotal São Pio X, instrumento da Providência Divina na manutenção da Missa Tradicional e da fé católica.

Por fim, agradeço a todos os que não foram citados aqui mas mereciam ter sido citados. Peço perdão pela injustiça - esta será reparada no Juízo Final!

“A recompensa dum obra é concluí-la; a recompensa do esforço é ter crescido.”

Pe. A. D. Sertillanges

RESUMO

ALMEIDA, I. C. **"Excitações de baixas energias em sistemas eletrônicos correlacionados frustrados e desordenados.** 2023. 114p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Materiais correlacionados apresentam uma enormidade de fases da matéria, estabilizadas por uma competição não trivial entre interações e flutuações. Um ingrediente importante para ser levado em conta em materiais reais é o desvio da periodicidade da rede, ou desordem. Neste trabalho, investigaremos propriedades e fases emergentes na presença da quebra da invariância translacional de cristais. Em particular, buscamos compreender os efeitos da desordem em sistemas frustrados e fortemente correlacionados. Na primeira parte desse trabalho, analisamos o efeito causado pela diluição de ligações e de sítios em um isolante de Mott com interações antiferromagnéticas frustradas, especialmente no que concerne à sobrevivência da ordem de longo alcance. Modelamos esse sistema por meio de um modelo de Heisenberg antiferromagnético semiclássico, e constatamos que qualquer diluição finita nas ligações e/ou nos sítios destrói, em virtude da textura de spins não-trivial induzida, qualquer ordem de longo alcance em $T = 0$. Esse é um resultado importante para o entendimento das propriedades de baixas temperaturas de magnetos quase bidimensionais, como no caso dos materiais de van der Waals, e ilustra que a presença de desordem e frustração leva a modelos efetivos não triviais. Na segunda parte, construímos um modelo mínimo, o chamado modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios, para o semicondutor dopado Si:P (silício dopado com fósforo), no qual, nas vizinhanças da transição metal-isolante, impurezas magnéticas localizadas coexistem com elétrons de condução. A desordem, aqui, entra na posição aleatória das impurezas, que constituem a rede efetiva na qual os elétrons irão saltar com um hopping exponencialmente suprimido com a distância. Buscamos então analisar a competição entre o acoplamento Kondo, que induz a uma blindagem das impurezas, abaixo de uma temperatura T_K , pelo banho eletrônico, e a interação antiferromagnética entre os momentos localizados, que tendem, por meio dessa interação, a formar singletos. Nossos resultados demonstram o aparecimento de uma distribuição de temperaturas Kondo, $P(T_K)$, que é singular, $P(T_K) \propto T_K^{-\alpha}$, com o expoente $\alpha < 1$. Esse expoente é pouco dependente da transição metal isolante, mas depende do acoplamento Kondo, bem como do acoplamento antiferromagnético entre as impurezas. Mostramos que $P(T_K)$ torna-se menos singular na presença da interação antiferromagnética, corrigindo uma patologia de teorias de sítio único. Contudo, nosso modelo simples ainda não é capaz de reproduzir todos os resultados experimentais para Si:P e, por isso, apontamos direções futuras que serão implementadas para avançarmos neste importante problema.

Palavras-chave: Transição metal-isolante. Frustração. Desordem. Blindagem Kondo. Semicondutores dopados.

ABSTRACT

ALMEIDA, I. C. **Low energy excitations on frustrated disordered correlated systems.** 2023. 114p. Thesis (Doctor in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Correlated materials present an enormity of phases of matter, stabilized by a non-trivial competition between interactions and fluctuations. An important ingredient to take into account in real materials is the deviation of the lattice periodicity, or disorder. In this work, we will investigate properties and emergent phases in the absence of the translational invariance of crystals. In particular, we seek to understand the effects of disorder on frustrated and strongly correlated systems. In the first part of this work, we analyze the effects caused by the dilution of bonds and sites in a Mott insulator with frustrated antiferromagnetic interactions, specially regarding the survival of long-range order. We modeled this system using a semiclassical antiferromagnetic Heisenberg model, and found that any finite dilution in the bonds and/or sites destroys, due to a induced non-trivial spin texture, any long-range order at $T = 0$. This is an important result for understanding the low temperature properties of quasi-two-dimensional magnets, as in the case of van der Waals materials, and illustrates that the combined presence of disorder and frustration leads to non-trivial effective models. In the second part, we build a minimal model, the so-called two-site Kondo-Heisenberg model, for the Si:P doped semiconductor (phosphorus-doped silicon), in which, in the vicinity of the metal-insulator transition, localized magnetic impurities coexist with conduction electrons. The disorder here is due to the random position of the impurities, which constitute the effective lattice in which the electrons will hop with a hopping constant that is exponentially suppressed with distance. We then sought to analyze the competition between the Kondo coupling, which induces a screening of the impurities, below a temperature T_K , by the electronic bath, and the antiferromagnetic interaction between the localized moments, which tend, through this interaction, to form singlets. Our results demonstrate the appearance of a Kondo temperature distribution, $P(T_K)$, which is singular, $P(T_K) \propto T_K^{-\alpha}$, with exponent $\alpha < 1$. This exponent depends very little on the metal-insulator transition, but depends on the Kondo coupling, as well as on the antiferromagnetic coupling between impurities. We show that $P(T_K)$ becomes less singular in the presence of antiferromagnetic interaction, correcting a pathology of single-site theories. However, our simple model is still not able to reproduce all the experimental results for Si:P and, therefore, we point out future directions that will be implemented to advance in this important problem.

Keywords: Metal-insulator transition. Disorder. Frustration. Kondo screening. Doped

semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo <i>Tight-Binding</i> na rede quadrada e a sua dispersão	20
Figura 2 – Diferença entre metais e isolantes dentro do paradigma de teoria de bandas e densidade de estados na rede quadrada	21
Figura 3 – Modelo de Hubbard e a variação da densidade de estados com U	25
Figura 4 – Representação pictórica do mecanismo de troca direta e a ordem de Néel	26
Figura 5 – Diagrama de fases para o modelo de Anderson de uma impureza no limite atômico e com o tratamento via campo médio do termo de hibridização.	30
Figura 6 – Diagrama esquemático ilustrando a escala de <i>crossover</i> do regime Kondo e o regime em que os momentos locais estão assintoticamente livres.	32
Figura 7 – Logarítmo da temperatura Kondo em função de J_K para uma densidade de estados quadrada.	37
Figura 8 – Diagrama de Doniach para a rede Kondo homogênea	39
Figura 9 – Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ antiferromagnético clássico na rede quadrada.	43
Figura 10 – Células unitárias mínimas para as ordens de longo alcance importantes neste sistema	44
Figura 11 – Ilustração do mecanismo de Imry-Ma para sistemas como simetria discreta e contínua	48
Figura 12 – Campo transversal multipolar como resultado da presença de defeitos em uma ordem quiral	52
Figura 13 – Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2 - K$	53
Figura 14 – Seleção energética do estado de listras via diluição nas ligações	55
Figura 15 – Indução da ordem de vórtices por um par de ligações perpendiculares	55
Figura 16 – Padrão espacial nas vizinhanças da diluição de uma ligação, um sítio e dois sítios, respectivamente.	56
Figura 17 – Decaimentos das distorções angulares como função da distância dos defeitos nos sítios e nas ligações.	56
Figura 18 – Parâmetros de ordem como função do tamanho da rede, da desordem e do termo biquadrático K	58
Figura 19 – $M_{\text{Néel}}$ e M_{listras} para diluição de 15% das ligações verticais e diagrama de fases para diluição nas ligações verticais.	61
Figura 20 – Histograma do parâmetro de ordem de listras e <i>heat map</i> da rede para vários valores de temperatura e tamanho de rede.	63
Figura 21 – Representação pictórica do Si:P e ilustração de sua transição metal-isolante, capturada pela condutividade σ	66

Figura 22 – Troca direta, formação de singletos aleatórios e fase de Griffiths eletrônica	67
Figura 23 – Representação esquemática da substituição de um átomo de silício por um átomo de fósforo, num esquema de dopagem.	68
Figura 24 – Densidade de estados para diferentes valores de n	73
Figura 25 – Esquema expressando os dois mecanismos por trás do modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios	75
Figura 26 – Comparação entre a distribuição $P(J_{ab})$ e $Q(J_{ab})$ e susceptibilidade magnética $\chi(T)$, como função da temperatura, no limite $J_K = 0$	78
Figura 27 – Distribuição da temperatura Kondo $P(T_K)$ e susceptibilidade magnética $\chi(T)$, no problema de sítio único, para vários valores de n	81
Figura 28 – Fração de momentos livres como função do acoplamento Kondo e variação da largura de bandas com a concentração n	82
Figura 29 – Valores da temperatura Kondo, no problema de dois sítios, como função do acoplamento J_{ab} .	83
Figura 30 – Diagrama de fases na modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios	84
Figura 31 – Distribuição $P(T_K)$ das temperatura Kondo e susceptibilidade local $\chi(T)$ no problema de dois sítios	85
Figura 32 – Expoente α da lei de potências como função da concentração n de impurezas, para dois valores diferentes do acoplamento Kondo J_K .	86
Figura 33 – δF como função do ângulo entre primeiros vizinhos.	110
Figura 34 – Representação gráfica do $\log(T_K/t)$ como função de t/J_K , para diversos valores de $\Delta = J/2$.	112
Figura 35 – Diagrama de fases no modelo Kondo-Heisenberg na rede quadrada, como função da energia de Fermi, além da variação de J_c^K com a distância entre os momentos que formam um dímero neste mesmo modelo.	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	A FÍSICA DAS CORRELAÇÕES E DA DESORDEM	19
2.1	Desordem	19
2.1.1	Modelo <i>Tight-Binding</i> homogêneo - teoria de bandas	19
2.1.2	Localização de Anderson	22
2.2	Correlações: modelo de Hubbard	23
2.2.1	Transição de Mott	23
2.2.2	Limite de $U \gg t$: antiferromagnetismo	25
2.3	Correlações: o modelo de uma impureza de Anderson e o modelo Kondo	27
2.3.1	Limite atômico e a física dos momentos localizados	28
2.3.2	Teoria de campo médio - o efeito da hibridização na formação de momentos locais	28
2.3.3	Baixas energias: transformação de Schriffier-Wolff e modelo Kondo	30
2.3.4	Blindagem Kondo	31
2.3.5	Rede Kondo - Diagrama de Doniach	37
3	ISOLANTES DE MOTT - FRUSTRAÇÃO E DESORDEM	41
3.1	Teoria	41
3.1.1	Limite de $S \rightarrow \infty$ - modelo clássico	41
3.1.2	Vetor de ordenamento magnético	42
3.1.3	Estados fundamentais clássicos e parâmetros de ordem	42
3.1.4	Desordem em sistemas de spin	45
3.1.5	Textura e rigidez de spin	48
3.1.5.1	Destruição de uma ordem quiral na presença de uma distorção dipolar	51
3.1.6	Minimização numérica	52
3.2	Resultados	54
3.2.1	Desordem pontual	54
3.2.2	Simulações extensivas: desordem homogênea ($T = 0$)	57
3.2.3	Diluição nas ligações verticais - diagrama de fases	59
3.2.4	Comentário: resultados a $T > 0$	61
3.3	Produção bibliográfica resultante	64
4	BLINDAGEM KONDO E CORRELAÇÕES MAGNETICAS EM SEMICONDUCTORES DOPADOS	65

4.1	Silício dopado com fósforo (Si:P) - propriedades físicas e descrições teóricas	65
4.1.1	Digressão: semicondutores dopados e impurezas rasas	67
4.1.2	Abordagens prévias	69
4.1.2.1	Fase de Griffiths eletrônica - Slave Bosons + StatDMFT	69
4.1.2.2	Bhatt-Lee e os singletos aleatórios	70
4.2	Modelo mínimo - Hamiltoniano de Kondo-Heisenberg de dois sítios	72
4.2.1	Solução em Large- \mathcal{N} : bósons escravos, campo médio e limite Kondo	73
4.3	Resultados	75
4.3.1	Casos limite	76
4.3.1.1	$J_K = 0$	76
4.3.1.2	$J_{ab} = 0$	78
4.3.2	Modelo completo	82
4.4	Discussão	87
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	89
5.1	Modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$ clássico e desordenado	89
5.1.1	A equivalência entre desordem nos sítios e desordem nas ligações	89
5.1.2	Efeitos quânticos	89
5.2	Modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios em uma matriz desordenada	90
5.2.1	Conclusões parciais	91
5.2.2	Perspectivas de continuação	91
	REFERÊNCIAS	95
	APÊNDICES	105
	APÊNDICE A – O MECANISMO DE ORDEM POR DESORDEM (CASO TÉRMICO)	109
	APÊNDICE B – MODELO DE KONDO-HEISENBERG EM UMA REDE QUADRADA	111
	APÊNDICE C – CALCULO DA FUNÇÃO DE GREEN DO MODELO DE ANDERSON COM $U = 0$ VIA EQUAÇÕES DE MOVIMENTO	113

1 INTRODUÇÃO

A física da matéria condensada é a disciplina que trata as propriedades térmicas, elásticas, elétricas, magnéticas e óticas de sólidos e líquidos. É uma área que evoluiu muito rápido ao longo da segunda metade do século XX, o que trouxe um grande número de descobertas científicas e desenvolvimentos tecnológicos - dentre eles, a invenção do transistor, que é o bloco fundamental de todos os dispositivos eletrônicos modernos (1). No campo teórico poderíamos dizer que o objetivo da física da matéria condensada é explicar o comportamento macroscópico dos materiais fundamentando-se em suas características microscópicas. Para tal, é preciso olhar para os elétrons com especial atenção, pois o comportamento coletivo dessas partículas define grande parte das propriedades dos materiais. Os elétrons são partículas eletricamente carregadas, com carga negativa, e que, portanto, interagem entre si fortemente por meio da interação de Coulomb. Dado este fato, se torna bastante surpreendente que grande parte dos materiais possa ser bem explicada por meio de uma teoria de elétrons não-interagentes. Esse feliz paradoxo foi desnovelado de modo mais rigoroso por Lévy Landau, com sua teoria dos líquidos de Fermi (2,3), que demonstra que existe uma correspondência de um para um entre os estados de um sistema de elétrons não-interagentes e os estados de um sistema de elétrons interagentes - o que ocorre é que as propriedades do elétron são renormalizadas pelas interações, o que dá origem, para todos os efeitos, a uma **quasipartícula** fermiônica de massa diferente da original e meia-vida muito grande. Dentro do contexto dessas teorias que possuem bijeção com uma teoria não-interagente, a diferenciação ($T = 0$) entre metais e isolantes depende apenas da quantidade de elétrons que temos dentro de cada célula unitária: se esse número for par, o material é isolante. Se for ímpar, se trata de um metal (4).

Embora o sucesso dessas teorias tenha sido estrondoso, existem materiais que apresentam comportamentos que não são típicos de um líquido de Fermi. Alguns materiais possuem, por exemplo, orbitais tipo ff ou dd na banda de valência. Esses orbitais são estreitos, de modo que, em geral, a interação de Coulomb entre os elétrons que lá estão é muito grande, mesmo levando efeitos de blindagem em conta. De modo geral, a teoria de líquidos de Fermi deixa de valer quando a escala energética da interação de Coulomb é maior do que a escala da energia cinética - esses são os materiais que chamamos de “fortemente correlacionados”. Desse modo, materiais que seriam metálicos segundo o paradigma de elétrons não-interagentes se demonstram, na verdade, isolantes: cada elétron se mantém localizado em um único orbital, temendo o grande custo energético que seria inevitável diante do enfiar-se em um apertado orbital em companhia de outro elétron. Esses são os chamados **isolantes de Mott** (5), que, em geral, possuem características magnéticas não-triviais - isso se dá porque eles tem um número ímpar de elétrons por célula unitária.

Além disso, existem materiais que não possuem periodicidade perfeita, o que faz com que os elétrons sofram com interferência destrutiva, sendo incapazes de percolar a rede - são os chamados **isolantes de Anderson** (6). A esses dois efeitos, somam-se vários outros efeitos exóticos que podem ser causados por inomogeneidades ou correlações de Coulomb fortes: supercondutividade não-convencional (7), efeito Hall quântico (8,9), líquidos de spin (10), separação spin-carga (11), férmions pesados (que podem apresentar comportamento tipo líquido de Fermi ou não, com uma transição entre os regimes) (12–17), etc. Esses efeitos são fortemente não-triviais e explicações teóricas abrangentes ainda são escassas - motivados então pela física dos isolantes de Mott e pelos efeitos produzidos pela desordem e por inomogeneidades, produzimos esta tese de doutorado, que busca contribuir com este antigo empreendimento.

Nesse nosso trabalho, buscamos compreender os efeitos da desordem (inome-
neidades, em geral) em sistemas fortemente correlacionados. Depois de realizarmos uma introdução teórica no Capítulo 2, analisaremos, no Capítulo 3, o efeito da desordem em um isolante de Mott que contém correlações antiferromagnéticas frustradas, especialmente no que se refere a sobrevivência do ordenamento magnético. Por fim, no Capítulo 4, analisaremos a física de um semicondutor dopado (Si:P) no regime de sua transição metal-isolante de Mott desordenada, buscando analisar a competição entre um efeito conhecido como **blindagem Kondo** (que se refere a interação entre elétrons de condução e momentos magnéticos localizados) e o antiferromagnetismo advindo das correlações. Por fim, no Capítulo 5, passamos às conclusões, sem deixar de delinear perspectivas futuras.

2 A FÍSICA DAS CORRELAÇÕES E DA DESORDEM

2.1 Desordem

Em um sólido cristalino, podemos definir o conceito de **estrutura cristalina**, que caracteriza o arranjo ordenado seguido pelos seus átomos, moléculas ou íons. Esse arranjo é definido com base na chamada **célula unitária**, que é o menor grupo de sítios que possui a estrutura que se repete ao longo do sólido. Em virtude dessa simetria, outras quantidades também poderão ser determinadas por aquelas relativas a célula unitária, como a energia que um elétron ganha ou perde ao entrar em um dado sítio ou a energia que ele ganha ao saltar de um sítio para o outro. Dado isso, podemos definir o conceito de **desordem**, que é tudo aquilo que quebra essa periodicidade, esse padrão de repetição, dando a uma porcentagem finita de pontos da rede uma propriedade diferente daquela que deveria se dar se a periodicidade fosse perfeita. Em maior ou menor escala, isso sempre acontece na natureza. Nessa seção, argumentaremos que a desordem pode, mesmo na ausência de interações de Coulomb, induzir um comportamento isolante em um material que seria metálico em uma situação de periodicidade perfeita - isso é o que chamamos **Isolante de Anderson**. (18).

2.1.1 Modelo *Tight-Binding* homogêneo - teoria de bandas

Para compreender o efeito causado pela desordem, analisaremos primeiro um modelo de elétrons não-interagentes que saltam por uma rede cristalina: o chamado modelo *tight-binding*

$$H = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} -t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c., \quad (2.1)$$

onde $c_{i\alpha}^\dagger$ ($c_{i\alpha}$) cria (destrói) um elétron de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ no sítio i , h.c expressa o hermitiano conjugado e t_{ij} é a integral de *hopping*, grandeza que determina a energia ganha no processo de transferência de um elétron de um sítio i para um sítio j . Tomemos o espaçamento de rede $a = 1$. No presente exemplo, consideramos uma rede quadrada (Fig. 1) com apenas um sítio por célula unitária, na qual o hopping se dá apenas entre primeiros vizinhos

$$t_{ij} = \begin{cases} t, & \text{se } i \text{ e } j \text{ primeiros vizinhos,} \\ 0 & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (2.2)$$

fato expresso pelo símbolo $\langle ij \rangle$. Para diagonalizar esse sistema e calcular seu espectro, passamos do espaço real para o espaço de momentos usando, para tal, uma expansão de Fourier em ondas planas

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k} \in 1^{\text{a}} \mathcal{ZB}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger. \quad (2.3)$$

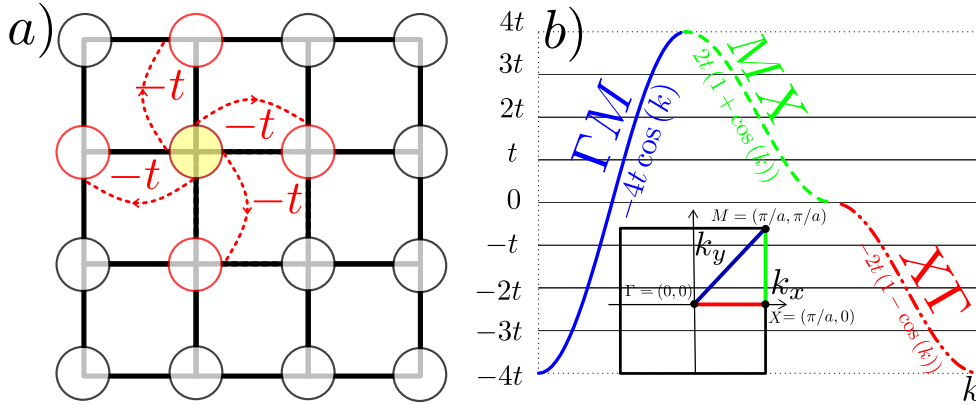


Figura 1 – a) Modelo *Tight-Binding* na rede quadrada com *hopping* entre primeiros vizinhos. b) Dispersão do modelo *Tight-Binding* na rede quadrada.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para definir os valores de \mathbf{k} , consideramos que nossa rede tem $N = L \times L$ sítios, em que L é o tamanho linear, e impomos sobre ela condições periódicas de contorno.

$$c_{j+L,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k} \in 1^{\text{a}} \mathcal{ZB}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}} = c_{j,\sigma}^\dagger,$$

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}} = 1 \iff \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \text{ com } n = 0, \pm 1, \dots, \pm \left(\frac{L}{2} - 1 \right), \pm L/2. \quad (2.4)$$

Esses valores de \mathbf{k} definem a chamada **primeira zona de Brillouin** ($1^{\text{a}} \mathcal{ZB}$). Em um sistema periódico, podemos descrever a física do sistema todo descrevendo o comportamento do sistema nessa região. Com isso, escrevemos o Hamiltoniano

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.5)$$

com o espectro $\epsilon_{\mathbf{k}}$ de energias

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -t \left(e^{ik_x} + e^{-ik_x} + e^{ik_y} + e^{-ik_y} \right) = -2t \left(\cos(k_x) + \cos(k_y) \right). \quad (2.6)$$

Como temos L possíveis valores de k_x e L possíveis valores de k_y , temos $L^2 = N$ possíveis valores de energia. O conjunto desses valores (que se torna contínuo quando tomamos o limite termodinâmico de $L \rightarrow \infty$) é o que chamamos de bandas*. Pelo princípio da exclusão de Pauli, não podemos ter dois elétrons de mesmo spin num mesmo estado - dessa forma, a banda pode comportar até $2N$ elétrons: N com spin (\uparrow) e N com spin (\downarrow).

Dentro do paradigma da teoria de bandas, é isso que define o comportamento metálico ou isolante de um material em $T = 0$. Em temperatura nula, a energia até a qual temos estados ocupados, é chamada **energia de Fermi**, expressa pela sigla E_F . Na Fig. 2a), E_F se encontra dentro da banda, o que se traduz em um preenchimento parcial dela -

* São como que uma generalização dos níveis discretos que aparecem no espectro de uma única partícula quântica sob ação de um potencial

é o que chamamos de metal. Na Fig. 2b), vemos um isolante, no qual temos uma banda completamente preenchida.

Na Fig. 2c), vemos a densidade de estados da rede quadrada. A densidade de estados expressa a quantidade de níveis de energia que temos, em um dado sistema, por unidade de frequência. No caso da rede quadrada, existe uma forma analítica para essa densidade de estados: a saber: $\rho(\epsilon/t) = \frac{2\Theta(D-|\epsilon/t|)}{\pi^2 D} \mathcal{K}\left(\sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{D^2}}\right)$, onde \mathcal{K} é uma função elíptica completa de primeiro tipo. Como a rede quadrada é bipartida e temos *hopping* apenas entre primeiros vizinhos, temos a chamada **simetria partícula-buraco** ($\rho(\epsilon) = \rho(-\epsilon)$ com $-4t < \epsilon < 4t$). Essa é uma assinatura de sistemas não-frustrados, como veremos ao longo deste trabalho.

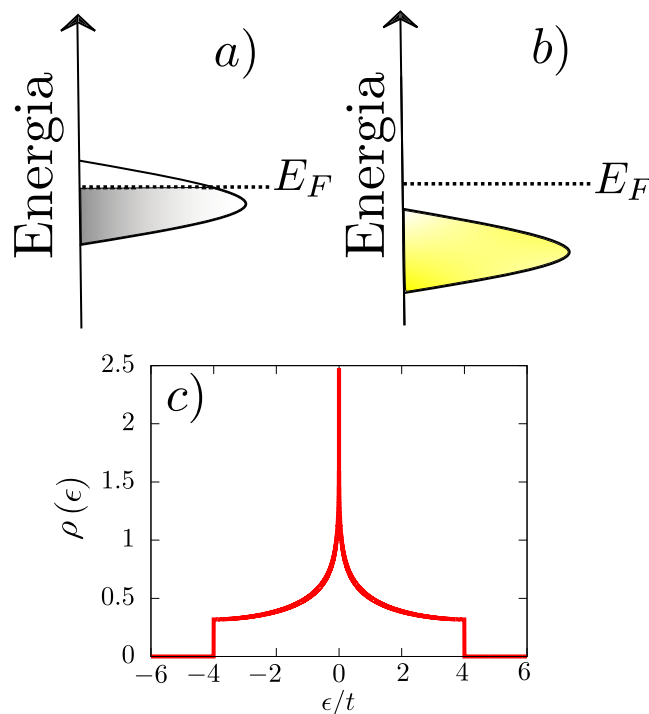


Figura 2 – Diferença entre metais e isolantes dentro do paradigma de teoria de bandas (a,b) e densidade de estados na rede quadrada (c)

Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos generalizar os conceitos desenvolvidos anteriormente para materiais reais, que possuem, em geral, várias bandas, que são subsequentemente preenchidas com os elétrons que se encontram no material. A última banda que contém elétrons é chamada **banda de valência**. Consideraremos, por simplicidade, que exista uma diferença (*gap*) de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda imediatamente superior, a banda de condução, que se encontra vazia. Se essa banda de valência possuir $2N$ elétrons, o material é isolante. Senão, o material é condutor.

Em temperatura finita, alguns nuances devem ser adicionados: os sistemas de banda totalmente preenchida, isolantes em temperatura nula, se dividem em isolantes

e semicondutores com base no tamanho do *gap*. Se ele for da ordem de $k_B T$ ou menor (sendo T a temperatura ambiente), o sistema é semicondutor: as flutuações térmicas são capazes de produzir uma condutividade relevante. Se o *gap* for muito maior do que $k_B T$, o sistema é isolante.

2.1.2 Localização de Anderson

A localização de Anderson é uma manifestação extrema do caráter ondulatório do elétron e está por trás do comportamento isolante em sistemas desordenados. Para compreender este mecanismo, consideramos novamente o modelo *Tight-Binding*

$$H = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i - t \sum_{\langle ij \rangle} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i), \quad (2.7)$$

onde, por simplicidade, os graus de liberdade de spin foram omitidos. Entretanto, neste modelo, as energias ϵ_i são distribuídas aleatoriamente de acordo com uma distribuição $P(\epsilon_i)$ uniforme, gerando um desvio no potencial periódico “visto” pelos elétrons. Assumimos que essas energias não possuem correlação entre si, ou seja, $\langle \epsilon_i \epsilon_j \rangle = W^2 \delta_{ij}$, onde W é a largura da distribuição e $\langle \dots \rangle$ denota média sobre as configurações de desordem.

No limite $W = 0$, temos o modelo *Tight-binding* convencional, cujos autoestados são estendidos e periódicos (estados de Bloch) (4). Já no limite $t \rightarrow 0$, os sítios não mais conversam entre si, o que dá origem a funções de onda localizadas ao redor de cada sítio (estados de Wannier) (19). Para ligar os dois limites, podemos fazer uso de uma teoria de perturbação em primeira ordem nestes estados localizados, considerando t/W finito, mas pequeno. A correção para a função de onda localizada em um sítio i pode ser encontrada via teoria de perturbação,

$$|i\rangle = |i\rangle + \sum_j \frac{t}{\epsilon_i - \epsilon_j} |j\rangle. \quad (2.8)$$

O valor típico absoluto da diferença entre ϵ_i e ϵ_j é $W \gg t$, o que faz com que a correção seja muito pequena. Isso mostra que os autoestados são localizados mesmo para t pequeno, mas finito. Como temos estados estendidos no limite complementar de $t \gg W$, é forçoso que haja uma transição metal-isolante induzida pela desordem: a chamada **localização de Anderson**[†]. Ora, a densidade de estados $\rho(\epsilon_i)$ muda suavemente ao longo desse processo: para $W = 0$, $\rho(\epsilon)$ é como o mostrado na Fig. 2c, e para $t = 0$, a densidade de estados é uniforme: $\rho(\omega) = P(\omega)$. Isso faz com que o isolante de Anderson seja um isolante sem *gap*. Entretanto, a densidade de estados local,

$$\rho_i(\omega) = \sum_\nu |\psi_\nu(i)| \delta(E_\nu - \omega), \quad (2.9)$$

[†] É importante notar que essa transição pode acontecer em concentrações infinitesimais de desordem: é o que se observa no caso unidimensional, por exemplo.

se anula. Pela regra de ouro de Fermi, temos $\tau_i^{-1} \propto t^2 \rho_i(\omega)$, sendo τ_i o tempo que um elétron qualquer demora para chegar em um sítio i partindo de um de seus vizinhos. Como $\rho_i(\omega)$ é nulo, $\tau_i^{-1} = 0$ e $\tau_i \rightarrow \infty$, o que expressa localização.

Uma derivação mais rigorosa dessa transição que demonstre o papel da interferência destrutiva exige um aprofundamento (20) que se encontra para além do escopo deste trabalho.

2.2 Correlações: modelo de Hubbard

Em sistemas onde a interação de Coulomb é muito forte (de ordem de grandeza comparável a da energia cinética), precisamos levar em conta essa interação de modo explícito. Esses materiais são aqueles que chamamos de **fortemente correlacionados** (21, 22). O mais simples dos modelos de **rede** que leva essas interações em conta é o chamado **modelo de Hubbard** (23–25), que adiciona ao modelo *Tight-binding* um termo de interação de Coulomb entre elétrons de um mesmo sítio

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad (2.10)$$

onde U expressa a interação de Coulomb ((Fig. 3a). Este modelo possui física muito rica, mas só pode, em geral, ser tratado via métodos aproximativos. Nas subseções seguintes, partiremos deste modelo para explicar a transição de Mott (transição metal-isolante induzida pela interação de Coulomb) e a emergência dos termos de troca direta, que induzem interações antiferromagnéticas no isolante de Mott.

Antes de começarmos, definamos, então, o termo **correlação**. Este termo expressa o fato de que o valor esperado de um produto de operadores bilineares fermiônicos A e B (função de correlação) é, em geral, diferente do produto dos valores esperados desses operadores tomados separadamente (26),

$$\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle + \text{correlações}. \quad (2.11)$$

Isso implica que as correlações descrevem efeitos que transcendem o que pode ser explicado por aproximações obtidas via fatoração das funções de correlação. No nosso caso específico, dizemos que é fortemente correlacionado um sistema no qual não é possível aproximar a interação entre duas partículas por meio de uma correção em um potencial que atue em cada partícula separadamente. Os termos quárticos que expressam a interação elétron-elétron devem ser tratados com mais cuidado.

2.2.1 Transição de Mott

Dado o modelo de Hubbard, suponhamos um sistema em **semipreenchimento**, ou seja, com um elétron por sítio. Se tomarmos o chamado limite atômico ($U \gg t$), nosso

Hamiltoniano se reduz a

$$H \approx U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.12)$$

onde $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ é o operador número. Esse Hamiltoniano é diagonal no espaço das posições: o sólido é composto de uma coleção de sítios independentes. Como o custo energético de se colocar dois elétrons em um mesmo sítio é muito alto, teremos um elétron solitário em cada um desses sítios - não haverá sítios vazios ou duplamente ocupados. Este é patentemente um estado isolante com um *gap* de carga U .

No outro limite ($t \gg U$), é a interação de Coulomb que se torna irrelevante perante a energia ganha no *hopping* - voltamos à solução do modelo *Tight-binding*, diagonalizável no espaço de momentos, o que implica total delocalização no espaço das posições e, portanto, comportamento metálico. Deste modo, o modelo de Hubbard expressa tanto comportamento metálico quanto isolante, implicando a existência de uma transição metal-isolante para um dado valor crítico de U/t . Em materiais reais, se consegue variar o parâmetro U/t variando a pressão (e conseqüentemente, t) que é aplicada sobre o material, por exemplo.

Mas como se dá essa mudança tão radical no comportamento do elétron, que de itinerante passa a ser localizado? Eis a famosa **transição de Mott**, que ocorre em materiais muito diferentes entre si, mas que compartilham uma mesma característica: a interação de Coulomb é relevante - a energia cinética e as correlações competem de modo tal que nenhuma delas pode ser deixada de lado em uma análise completa desta situação. Nas vizinhanças dessa transição, tais sólidos apresentam propriedades ópticas e elétricas anômalas, incompatíveis com qualquer descrição em termos da teoria de bandas. Uma descrição de tal transição passa necessariamente pela descrição de como a função espectral varia com a razão U/t ou, de modo mais geral, U/D , com D sendo a largura da banda. Nos casos extremos, isso é bem claro: no limite metálico, a função espectral lembra àquela da teoria de bandas - quando usamos uma abordagem que parte deste limite para visualizar a transição, como a de Brinkmann-Rice (27, 28), observamos que essa banda (cujo pico, no caso interagente, é chamado de pico de quasipartícula) se torna mais e mais estreita, até desaparecer na transição. No caso isolante, formam-se as chamadas **bandas de Hubbard**, cujos picos são separados por um *gap* igual a U - é esse o *gap* que impede que correntes sejam conduzidas nesta fase (23).

No metal, com $U > 0$, emerge uma estrutura de três picos (Fig 3b). O pico de quasipartícula se torna cada vez mais estreito. O peso espectral “perdido” é ganho pelas bandas de Hubbard emergentes, que se separam totalmente do pico de quasipartícula. Quando o pico de quasipartícula vai a zero (Fig. 3b), o *gap* entre as duas bandas de Hubbard é igual a U : nesse momento, ocorre a transição metal-isolante. Essa estrutura de três picos foi descoberto por meio de um dos métodos mais importantes dentre aqueles aplicáveis a sistemas fortemente correlacionados: a **teoria dinâmica de campo médio**(DMFT). Esse

método permite o mapeamento do modelo de Hubbard em um modelo mais simples, o modelo de uma impureza de Anderson, acrescido de um laço de autoconsistência (29, 30).

Uma característica interessante dos isolantes de Mott é que existem flutuações de spin - apenas flutuações de carga são proibidas. Isso permite que, em materiais de Mott, emerjam fases magnéticas não-triviais, como antiferromagnetos, estados com ordem de listras, vidros de spin (na presença de desordem), etc.

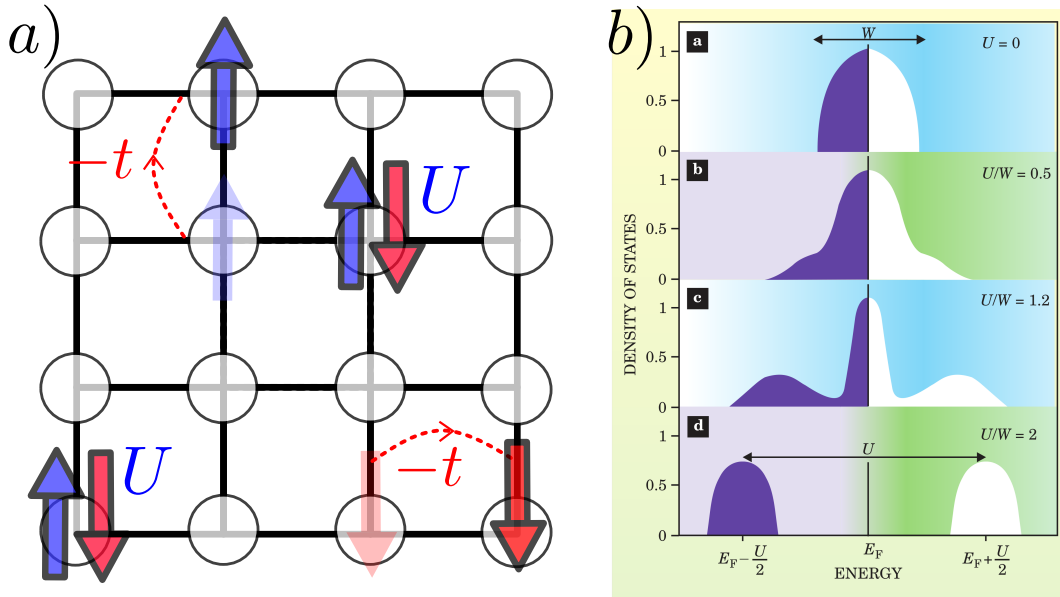


Figura 3 – a) Representação pictórica do modelo de Hubbard, b) DOS, obtida via DMFT, do modelo de Hubbard como função de U/D . (29).

Fonte: a) Elaborada pelo autor ; b) KOTLIAR; VOLLHARDT. (29).

2.2.2 Limite de $U \gg t$: antiferromagnetismo

No caso de semipreenchimento, para $U \rightarrow \infty$, o modelo de Hubbard prevê um isolante de Mott: os elétrons se tornam localizados. Entretanto, isso leva a uma degenerescência massiva nos graus de liberdade de spin, que se comportam como momentos locais livres. Nesse cenário, o sistema apresentaria uma entropia finita mesmo no limite $T \rightarrow 0$, o que é uma violação explícita da terceira lei da termodinâmica: $S/N = k_B \ln(2)$ com $T \rightarrow 0$.

Para levantar essa degenerescência, devemos considerar o caso em que U é muito maior que t , mas não infinito. Nesse caso, o termo de hopping pode promover flutuações de carga. Levando em conta tais flutuações via teoria de perturbação, podemos construir um Hamiltoniano efetivo, que possui a seguinte forma:

$$H^{(2)} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.13)$$

com

$$J = 4t^2/U > 0. \quad (2.14)$$

Esse é o famoso Hamiltoniano de Heisenberg, o mais paradigmático modelo de spins. Nesse modelo efetivo, cada elétron está localizado em um sítio, como no estado fundamental do modelo de Hubbard com $U \rightarrow \infty$. Entretanto, as flutuações de carga promovidas pelo termo de *hopping* promovem uma interação antiferromagnética por meio de um mecanismo chamado de troca direta ou troca cinética (Fig. 4a). Um elétron de spin σ que se encontra em dado sítio não pode, devido ao princípio de Pauli, saltar para um sítio vizinho que possua um elétron de mesmo spin que ele. Entretanto, se o spin do elétron vizinho for $-\sigma$, é possível fazer um *hopping* virtual, no qual ele salta virtualmente para o sítio vizinho (ganhando uma energia $E \propto 4t^2/U$) e volta para seu sítio de origem. Como esse processo virtual só é possível se $\sigma_i = -\sigma_j$ (i e j vizinhos), a interação é antiferromagnética. Essa interação spin-spin tem, portanto, origem Coulombiana e nada tem a ver com interações do tipo dipolo-dipolo, muito mais fracas (estas são relevantes apenas em $T \leq 1$ K). Vários óxidos de transição são isolantes de Mott 3D (MnO, NiO, $\text{La}_2\text{CuO}_4, \dots$) e apresentam ordem de Néel de longo alcance (Fig. 4b), o que demonstra que o modelo de Hubbard também pode explicar a física que emerge nestes materiais.

Em geral, isolantes de Mott em baixas temperaturas sempre apresentam essa interação antiferromagnética entre sítios vizinhos. Em um cenário dado pela Eq. 2.13, podemos levar em conta explicitamente as interações magnéticas presentes em um isolante de Mott, com a contrapartida de não podermos entender o que ocorre nas vizinhanças da transição de Mott (e muito menos o que acontece no lado metálico). De certo modo, essa teoria de perturbação para $U \gg t$ é complementar a um formalismo tal como aquele descrito na Sec. 2.2.1.

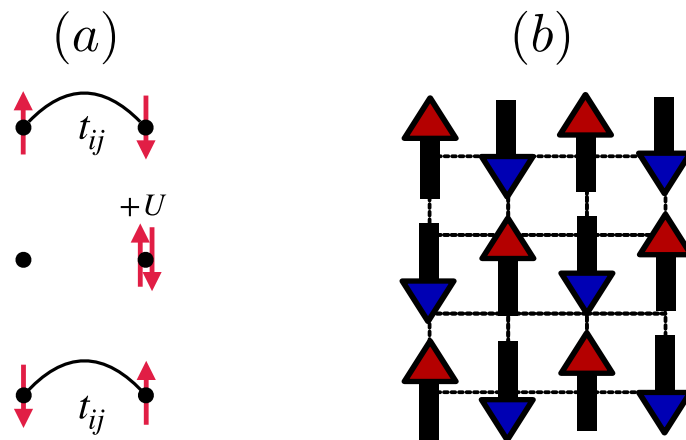


Figura 4 – Na figura a), temos uma representação pictórica do mecanismo de troca direta ou cinética. Na figura b), vemos a chamada ordem de Néel na rede quadrada, estado fundamental do modelo de Heisenberg antiferromagnético.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Correlações: o modelo de uma impureza de Anderson e o modelo Kondo

Uma outra classe de sistemas, não totalmente disjunta da explanada nas seções anteriores, envolve a física que emerge do contato de um mar de elétrons (líquido de Fermi) com impurezas magnéticas localizadas. Esse tipo de interação está por trás de muitos fenômenos peculiares - dentre eles, destacam-se os chamados compostos de férmions pesados, nos quais os férmions portadores de carga (elétrons “vestidos” pelas interações) podem apresentar massa mais de mil vezes maior do que a massa do elétron (12, 16, 22). Esses materiais muitas vezes também podem apresentar supercondutividade não-convencional (13), comportamento metálico não-líquido de Fermi (15, 17, 31) e criticalidade quântica (14): por isso, esse tipo de sistema tem atraído atenção década após década.

Um excelente ponto de partida é o problema de apenas **uma** impureza. Na década de 1960, um fato experimental (32) chamou atenção: a inserção de impurezas magnéticas em um metal nem sempre resultava na formação de momentos magnéticos localizados. A inserção de átomos de ferro em uma matriz de nióbio não gerava momentos magnéticos. Se, entretanto, essas impurezas fossem inseridas em um liga de nióbio e molibdênio (com mais de 40% de molibidênio), momentos magnéticos localizados se formavam - isso, inclusive, estava ligado à emergência de um mínimo na resistividade elétrica (33).

Para explicar a formação de momentos, P. Anderson (34) se utilizou do conceito de “estados ligados virtuais” (35) e da proposição de que a interação de Coulomb poderia explicar o comportamento isolante de certos materiais em semipreenchimento (36, 37) para criar um modelo explicativo, o famoso **modelo de Anderson de uma impureza** (20),

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} E_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* f_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \right] + U f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow}, \quad (2.15)$$

onde f_{σ}^{\dagger} (f_{σ}) são operadores que criam (destroem) elétrons de spin σ na impureza localizada, enquanto os operadores $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) são operadores eletrônicos usuais, que criam (destroem) elétrons de momento \mathbf{k} e spin σ na banda relativa ao mar de elétrons. O primeiro termo é, portanto, um termo *Tight-binding* convencional, escrito na base dos momentos e, portanto, já diagonal. O segundo termo expressa a energia dos elétrons localizados: E_f é, em geral, negativo. O terceiro termo se refere à **hibridização** - ele dita a física que emerge da troca de elétrons entre o mar de condução e a impureza. Naturalmente, a grandeza $V_{\mathbf{k}}$ se refere a um elemento de matriz do potencial iônico entre um estado livre e o estado localizado (22)

$$V_{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} | V_{ion} | f \rangle = \int d^3 \mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} V_{ion}(\mathbf{r}) \psi_f(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Por fim, o quarto termo é semelhante ao termo de Hubbard e se refere a interação de Coulomb: se dois elétrons estiverem dentro da impureza, uma energia U deve ser paga. Grosso modo, a competição entre o termo de hibridização e o termo de Coulomb é que dita a formação ou não de momentos magnéticos localizados - a hibridização desfavorece sua formação, enquanto a interação de Coulomb a favorece.

É importante notar que o modelo de Hubbard (para número de coordenação infinito (38)) pode ser mapeado no modelo de Anderson sob condições de autoconsistência (39). É essa relação que se encontra por trás da teoria dinâmica de campo médio (DMFT) (30). Utilizaremos uma versão simples dessas ideias no Cap. 4, abrindo mão da auto-consistência.

Agora, falaremos do limite atômico: $U \rightarrow \infty$ e $V_{\mathbf{k}} \rightarrow 0 \forall \mathbf{k}$: um íon isolado.

2.3.1 Limite atômico e a física dos momentos localizados

A física de um íon isolado, descrita por

$$H_{at} = \sum_{\sigma} E_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + U f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow}, \quad (2.17)$$

é o coração do mecanismo de formação de momentos localizados (22). Esse sistema tem quatro estados possíveis

$$\left. \begin{array}{l} |2\rangle \quad E(2) = 2E_f + U \\ |0\rangle \quad E(0) = 0 \end{array} \right\} \text{n\~{a}o-magn\~{e}tico}$$

$$|\sigma\rangle \text{ com } \sigma = \uparrow, \downarrow \quad E(\sigma) = E_f \quad \text{magn\~{e}tico}, \quad (2.18)$$

O custo de adicionar ou remover um elétron do estado magnético pode ser calculado subtraindo $E(2)$ ou $E(0)$ de $E(\sigma)$. Adicionar um elétron promove um $\Delta E = U + E_f$, enquanto remover um elétron, $\Delta E = -E_f$. Deste modo, podemos escrever ΔE como

$$\Delta E = \frac{U}{2} \pm \left(E_f + \frac{U}{2} \right). \quad (2.19)$$

Essa variação de energia será positiva se

$$\frac{U}{2} > |E_f + U/2|, \quad (2.20)$$

ou seja, se essa condição for satisfeita, um estado magnético (um spin \uparrow ou \downarrow) será selecionado como estado fundamental em detrimento dos estados não-magnéticos. Isso demonstra que a formação de momentos localizados está estreitamente ligada à interação de Coulomb U . Já as correlações entre este momento magnético e um banho de elétrons é que darão origem ao chamado **efeito Kondo**.

A presença de momentos localizados produz assinaturas muito características. Em particular, a susceptibilidade magnética $\chi \propto 1/T$ em altas temperaturas: tal comportamento é o que chamamos de **lei de Curie**. Essa susceptibilidade dependente do inverso da temperatura é a mais marcante das assinaturas experimentais da presença de momentos localizados.

2.3.2 Teoria de campo médio - o efeito da hibridização na formação de momentos locais

No modelo de Anderson (Eq. 2.15), as correlações e a hibridização competem. Para compreender qual é o efeito da hibridização na formação dos momentos locais, Anderson

(40) aplicou a teoria de campo médio de Hartree no termo quártico do Hamiltoniano de Anderson, desacoplando os operadores número

$$U f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow} \rightarrow U f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} \langle f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow} \rangle + U \langle f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} \rangle f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow} - U \langle f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} \rangle \langle f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow} \rangle. \quad (2.21)$$

Dado isso, é possível perceber que o efeito das interações é promover uma mudança no nível de energia da impureza, E_f , introduzindo nele uma dependência com o spin,

$$E_f \rightarrow E_{f\sigma} = E_f + U \langle n_{f,-\sigma} \rangle, \quad (2.22)$$

no espírito mesmo da aproximação de Hartree-Fock. Consideremos que a impureza se encontra em um sítio indexado por a . Podemos também reescrever o nível de ocupação médio dos spins σ como função da magnetização m e da ocupação total n_f , definidos por

$$m = \langle n_{f\uparrow} \rangle - \langle n_{f\downarrow} \rangle, \quad (2.23)$$

$$n_f = \sum_{\sigma} \langle n_{f\sigma} \rangle. \quad (2.24)$$

Com essa abordagem, podemos escrever um critério de Stoner (41), que captura a competição entre a formação de momentos magnéticos localizados (U) e a energia cinética $\rho_f(E_F)$,

$$\begin{aligned} U\rho_f(E_F) \geq 1 & \quad \text{então} \quad m > 0 \\ U\rho_f(E_F) < 1 & \quad \text{então} \quad m = 0, \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde a densidade de estados da impureza, $\rho_f(E_F)$, é

$$\rho_f(E_F) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_f(\omega - i\delta), \quad (2.26)$$

e $G_f(\omega - i\delta)$ é a função de Green da impureza, dada por

$$G_f(z) = \frac{1}{z + \mu - E_f + \frac{U}{2}m - \phi_a(z)}, \quad (2.27)$$

Onde $\phi_a(z)$ é a função de hibridização, medida da mistura dos estados livres e do estado localizado,

$$\phi_a(i\omega_n) = \frac{V^2 |\langle a|\nu \rangle|}{i\omega_n - E_{\nu} + \mu}, \quad (2.28)$$

na qual V é a hibridização (aqui, tomada por simplicidade sem dependência com \mathbf{k}) (Eq. 2.16). Considerando simetria partícula-buraco ($E_f = 0$, $\mu = U/2$ e $\text{Re}\phi_a(z) = 0$) e semipreenchimento ($n_f = 1$), temos, para $m = 0$,

$$\rho(E_F) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{|\phi_a(\omega)|}{(\omega - E_f)^2 + |\phi_a(z)|^2} \right], \quad (2.29)$$

uma ressonância Lorentziana da largura da hibridização e centrada em E_f : $\text{Im}\phi_a(\omega) \approx \text{Im}\phi_a(E_F)$. Se tomarmos $m > 0$, o pico se divide em dois, relativo aos spins $\sigma = 1$ e $\sigma = -1$

$$\rho(E_F) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{|\phi_a(\omega)|}{\left(\omega - E_f + \frac{U}{2}m\right)^2 + |\phi_a(z)|^2} + \frac{|\phi_a(\omega)|}{\left(\omega - E_f - \frac{U}{2}m\right)^2 + |\phi_a(z)|^2} \right], \quad (2.30)$$

sendo Um a distância entre os picos.

Olhando a Fig. 5, podemos ver uma representação pictórica do que foi descrito. Em Fig.5a), vemos o diagrama de fases para o modelo de Anderson de uma impureza no limite atômico (sem hibridização impureza-banho). Para $U > |E_f + U/2|$, o estado fundamental é um duplete magnético. Já em b), vemos o diagrama de fases de campo médio para o modelo de Anderson. Na Fig. 5b1), podemos ver a ressonância proveniente da impureza. Essa ressonância é repartida em duas (Fig. 5b2), com uma diferença de energia igual a Um entre estados de spin para cima e spin para baixo: naturalmente, ambas as soluções são possíveis. Essas figuras ilustram que a formação de um momento localizado depende intimamente da interação de Coulomb U .

Evidentemente, trata-se de uma descrição simplificada, mas que não falha em descrever a física por trás da formação destes momentos localizados.

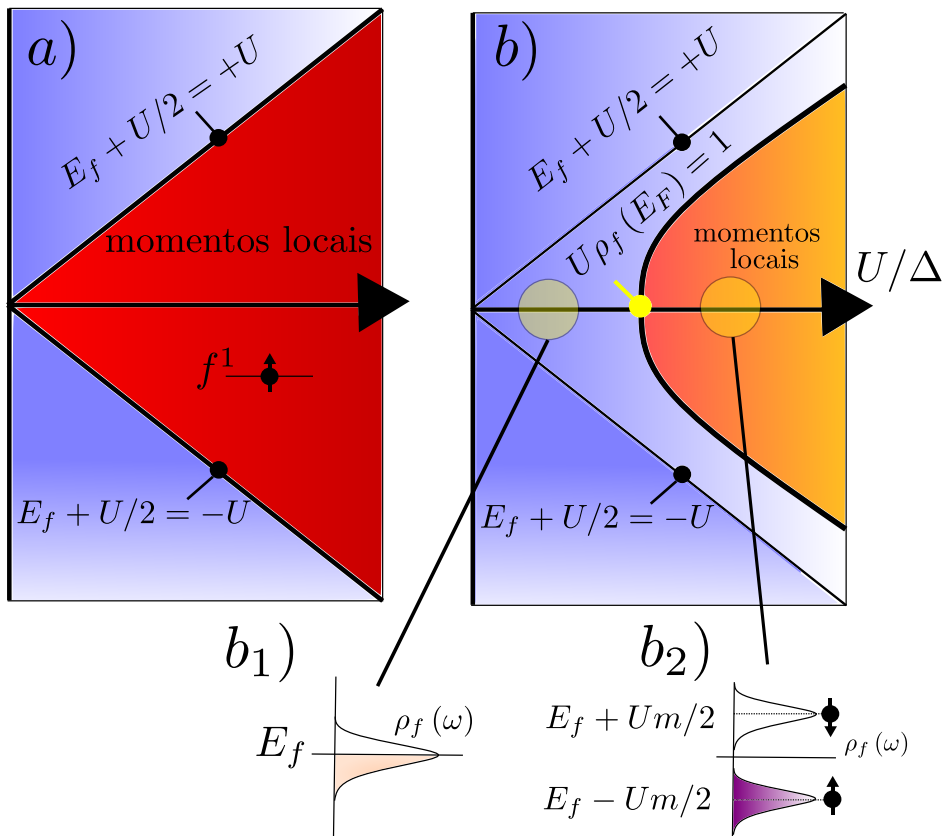


Figura 5 – Diagrama de fases para o modelo de Anderson de uma impureza no limite atômico e com o tratamento via campo médio do termo de hibridização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3.3 Baixas energias: transformação de Schriffer-Wolff e modelo Kondo

Agora, voltemos ao modelo de Anderson completo (Eq. 2.15). É fácil perceber que para valores grandes da interação de Coulomb, estados de ocupação dupla são muito desfavorecidos energeticamente. Além disso, $E_f < 0$, o que faz com que a presença de

pelo menos um elétron na impureza seja vantajosa energeticamente. Isso nos permite separar o Hamiltoniano de Anderson em dois sub-setores, o de altas energias H_H (relativo aos estados f^2 ou f^0) e o de baixas energias H_L (f^1): dois blocos diagonais. Além deles, sobram ainda dois termos não diagonais, que misturam os estados de altas energias e baixas energias, o termo de hibridização $\lambda V = \lambda \sum_{\mathbf{k}\sigma} V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_\sigma$. Aqui, acrescentamos um termo λ com o objetivo de o utilizarmos como parâmetro de expansão.

Com tudo isso, o Hamiltoniano de Anderson fica

$$H = \begin{bmatrix} H_L & \lambda V^\dagger \\ \lambda V & H_H \end{bmatrix}. \quad (2.31)$$

Aplicando neste Hamiltoniano uma transformação canônica U , podemos revertê-lo para uma forma bloco diagonal

$$U \begin{bmatrix} H_L & \lambda V^\dagger \\ \lambda V & H_H \end{bmatrix} U^\dagger = \begin{bmatrix} H^* & 0 \\ 0 & H' \end{bmatrix}. \quad (2.32)$$

Ora, essa é a transformação de Schriffer-Wolff (42), que fornece (22) um Hamiltoniano efetivo de baixas energias que consiste em uma interação pontual (magnética) entre o mar de elétrons e um spin localizado: é o chamado modelo Kondo

$$H = - \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + J_K \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{S}_a, \quad (2.33)$$

onde S_a é o spin da impureza e $s_a = \frac{1}{2} c_{a\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma} c_{a\sigma}$ é a densidade de spin dos elétrons de condução no sítio em que a impureza se encontra. A interação J_K é dada por

$$J_K = V_{k'}^* V_k \left[\frac{1}{-E_f} + \frac{1}{E_f + U} \right], \quad (2.34)$$

embora a dependência dessa interação antiferromagnética com \mathbf{k} possa ser deixada de lado. O segundo termo consiste no custo energético de uma transição do estado de ocupação simples para o de ocupação dupla (por isso o U), assim como o primeiro termo expressa o custo da transição do estado de ocupação simples para o estado vazio (Eq. 2.18).

2.3.4 Blindagem Kondo

Já com certa compreensão do mecanismo por trás da formação de momentos localizados, surge a seguinte questão: como se comporta esse momento local em contato com o banho eletrônico? O fato é que, considerando uma única impureza, sempre haverá uma amplitude finita de tunelamento por parte do spin (22)

$$c_\downarrow + f_\uparrow \rightleftharpoons c_\uparrow + f_\downarrow, \quad (2.35)$$

com c_σ expressando um elétron do banho e f_σ , um elétron na impureza. Com isso, podemos, a partir a taxa de tunelamento τ^{-1} , definir uma escala de temperatura, a

chamada **temperatura Kondo**

$$k_B T_K = \frac{\hbar}{\tau}, \quad (2.36)$$

que define uma escala de *crossover* que pode ser observada pictoricamente na Fig.6): acima de T_K , o momento local se comporta como um momento livre, chacoalhando ao sabor das flutuações térmicas e contribuindo com uma susceptibilidade tipo Curie. Abaixo de T_K , todavia, o spin se emaranha com os elétrons de condução, um efeito chamado de **blindagem Kondo** em homenagem ao físico japonês J. Kondo, um pioneiro nesse tipo de estudo (33). Estes momentos, quando blindados, são “engolidos” pelo banho de elétrons e contribuem com um peso espectral a mais na densidade de estados. Em um sistema com apenas uma impureza, a blindagem Kondo faz com que o sistema se torne, então, um líquido de Fermi local, com susceptibilidade magnética tipo Pauli (43).

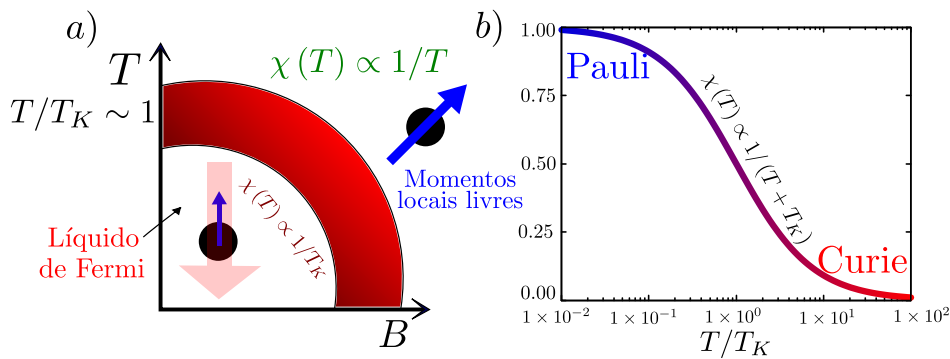


Figura 6 – Diagrama esquemático ilustrando a escala de *crossover* do regime Kondo e o regime em que os momentos locais estão assintoticamente livres.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A compreensão da física desse *crossover* foi uma tarefa nada trivial. Na época, a utilização de teoria de perturbação para compreender sistemas quânticos de muitos corpos era ubíqua. Entretanto, no caso do modelo Kondo, a teoria de perturbação falha abaixo de T_K : na realidade, o momento magnético localizado é “escondido” pelo banho e sua assinatura física desaparece totalmente, em um processo cuja física é análoga ao processo do confinamento dos quarks dentro dos nucleóons. Esse processo não é perturbativo.

Deste modo, a compreensão do efeito Kondo só se deu com o desenvolvimento do grupo de renormalização, culminando na solução do modelo Kondo via grupo de renormalização numérico (44). Na década de 1980, o modelo Kondo foi resolvido exatamente (45, 46) pelo método do **Ansatz de Bethe** (47), dando um fundamento analítico mais robusto no que se refere à compreensão do problema. Evidentemente, essas soluções completas só são possíveis quando a densidade de estados é simples (o que se traduz em um banho eletrônico simples).

Em baixas energias, a única escala que governa a física do modelo Kondo é a temperatura Kondo T_K , de sorte que esperamos que todas as quantidades físicas sejam

funções universais desta grandeza (22). Encontrar T_K é, de certo modo, explicar as propriedades físicas do modelo. Deste modo, usaremos a chamada abordagem de \mathcal{N} -grande para obter esta temperatura, assim como a dependência dessa mesma temperatura com o acoplamento J_K entre o banho e a impureza.

É possível dividir a Eq. 2.33 em duas partes: uma relacionada ao banho de elétrons de condução (termo *Tight-binding*) - aqui, por conveniência, voltamos para a representação das posições,

$$H_c = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} -t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}, \quad (2.37)$$

e outra que se refere ao acoplamento entre esse banho e o momento localizado,

$$H_K = J_K \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{S}_a. \quad (2.38)$$

Podemos, então, definir operadores fermiônicos $f_\alpha^\dagger (f_\alpha)$ - férmions de Abrikosov (48), com respeito aos quais podemos escrever o operador de spin da impureza

$$\mathbf{S}_a = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} f_\alpha^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} f_\beta, \quad (2.39)$$

sob a condição de que o seguinte vínculo seja satisfeito, assegurando a ocupação simples da impureza

$$\sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} f_\alpha^\dagger f_\alpha = 1. \quad (2.40)$$

Isso é necessário pois, no caso de spins, há dois estados de impureza: $\{\uparrow, \downarrow\}$, enquanto na linguagem de férmions, há quatro: $\{0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow\}$. O vínculo, então, exclui os estados não-físicos de ocupação nula e ocupação dupla. Isso permite que escrevamos o termo de interação como função dos férmions: entretanto, podemos simplificar ainda mais ao usar a Eq. 2.41

$$\delta_{\sigma\mu} \delta_{\sigma'\mu'} = \frac{1}{2} [\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\mu\mu'} + \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'}], \quad (2.41)$$

e ao anticomutar os operadores fermiônicos, de modo a colocar os operadores de elétron entre os operadores de Abrikosov

$$\begin{aligned} H_K &= J_K \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{s}_a = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\eta} [\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\gamma\eta}] f_\alpha^\dagger f_\beta c_{a\gamma}^\dagger c_{a\eta}; \\ H_K &= - \sum_{\alpha\beta} \frac{J_K}{2} f_\alpha^\dagger f_\beta c_{a\beta}^\dagger c_{a\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{1}{4} \overbrace{J_K f_\alpha^\dagger f_\alpha}^{J_K/4} \times \sum_{\beta} c_{a\beta}^\dagger c_{a\beta}; \\ H_K &= \frac{J_K}{4} \sum_{\beta} c_{a\beta}^\dagger c_{a\beta} + \frac{J_K}{2} \left[1 - \sum_{\alpha\beta} f_\alpha^\dagger c_{a\alpha} c_{a\beta}^\dagger f_\beta \right], \end{aligned} \quad (2.42)$$

Para lidar com o termo quadrático, definimos um campo bosônico de Hubbard-Stratonovich (49, 50) †

$$b^\dagger = \sum_{\alpha} c_{a\alpha}^\dagger f_{\alpha}, \quad (2.43)$$

e condensamos este operador em seu valor esperado: $b^\dagger \rightarrow b^* \in \mathbb{C}$. Isso nos permite reescrever, levando em conta a imposição do vínculo dado pela Eq. 2.40 via multiplicadores de Lagrange, a Eq. 2.33 como

$$H_{MF} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_{\alpha} (b c_{a\alpha}^\dagger f_{\alpha} + \text{h.c.}) + \lambda \sum_{\alpha} (f_{\alpha}^\dagger f_{\alpha} - 1/2) + \frac{2}{J_K} |b|^2, \quad (2.44)$$

mapeando o modelo inicial em um Hamiltoniano totalmente análogo ao do modelo de Anderson com $U = 0$ (modelo de Fano) (51). Podemos reescrever a Eq. 2.44 como

$$H_{MF} = \sum_{\alpha} \begin{pmatrix} c_{1\alpha}^\dagger & c_{2\alpha}^\dagger & \cdots & c_{N_s\alpha}^\dagger & f_{\alpha}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_c & V^\dagger \\ V & H_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1\alpha} \\ c_{2\alpha} \\ \vdots \\ c_{N_s\alpha} \\ f_{\alpha} \end{pmatrix} + \frac{2}{J_K} |b|^2 - \lambda, \quad (2.45)$$

onde definimos as seguintes matrizes

1. A matriz H_c , que está relacionada com os elétrons de condução, possui dimensão $N_s \times N_s$ (N_s é o número de sítios da rede) e é definida por $-t_{ij}(1 - \delta_{ij})$;
2. A matriz V , que acopla impureza e banho, que tem dimensão $1 \times N_s$ e cujo único termo não nulo é $V_{1j} = b$ quando $j = a$;
3. Um spinon - matriz 1×1 dada por $H_f = \lambda$.

Para seguir, usamos que

1. A energia livre pode ser escrita como $F = -T \sum_n \text{Tr} \ln [-G^{-1}(i\omega_n)]$, onde G é a função de Green do sistema e ω_n são as frequências de Matsubara (52);
2. $\text{Tr} \ln A = \ln \det A$, sendo A uma matriz quadrada;
3. $G^{-1} = i\omega \mathbb{I} - H$, sendo \mathbb{I} a matriz identidade.

Assim, podemos escrever a energia livre F como

$$F_{MF} = -TN \sum_n \ln \det \begin{pmatrix} H_c - i\omega_n \mathbb{I}_{N_s \times N_s} & V^\dagger \\ V & H_f - i\omega_n \end{pmatrix} + \frac{2}{J_K} |b|^2 - \lambda. \quad (2.46)$$

† O campo é bosônico e escalar - se cria e se destrói um férmion de spin α , de sorte que o saldo total é um campo de spin nulo

Para que possamos finalmente integrar os elétrons de condução, usamos a seguinte propriedade (sendo A , B , C e D submatrizes ou blocos da matriz original)

$$\det \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \det A \det (D - CA^{-1}B), \quad (2.47)$$

e também reescrevemos H_c na base que o diagonaliza, i.e $H_c |\nu\rangle = E_\nu |\nu\rangle$ (se a rede for homogênea, $\nu = \mathbf{k}$). Com isso, obtemos

$$F_{MF} = -TN \sum_n \text{Tr} \ln [\lambda - i\omega_n + b^2 \phi_{aa}] + \frac{2}{J_K} |b|^2 - \lambda, \quad (2.48)$$

onde definimos uma **função de hibridização** generalizada

$$\phi_{aa} = \sum_\nu \frac{|\langle a|\nu\rangle|}{i\omega_n - E_\nu}, \quad (2.49)$$

e omitimos a energia livre dos elétrons de condução. Por simplicidade, consideramos $b \in \mathbb{R}$.

Tendo em mãos a energia livre numa forma que seja tratável, podemos calcular as equações de campo médio, notando que a energia livre dada pela Eq. 2.48 é variacional. Para minimizá-la, nos a derivamos com relação aos seus parâmetros variacionais λ e b . Fazendo isso, obtemos

$$T \sum_n \frac{1}{i\omega_n - \lambda - b^2 \phi_{aa}(i\omega_n)} - \frac{1}{2} = 0, \quad (2.50)$$

$$T \sum_n \frac{b \phi_{aa}(i\omega_n)}{i\omega_n - \lambda + b^2 \phi_{aa}(i\omega_n)} + \frac{b}{J_K} = 0. \quad (2.51)$$

Analisando a estrutura dessas equações, é possível perceber que $b = \lambda = 0$ é sempre uma solução. A segunda equação, neste regime, se reduz a uma igualdade trivial ($0 = 0$), enquanto a primeira se reduz a uma soma de Matsubara também trivial, dado que, para férmions

$$\sum_n \frac{1}{i\omega_n - \xi} = f(\xi) \iff \xi = 0 \rightarrow f(0) = \frac{1}{2}. \quad (2.52)$$

Deste modo, percebemos que as soluções não-triviais só aparecerão se o termo que multiplica b na Eq. 2.51 se anular. Se considerarmos b infinitesimal, mas não nulo, a Eq. 2.50 continua trivial, mas podemos reescrever a Eq. 2.51 como

$$\begin{aligned} T \sum_n \frac{\phi_{aa}(i\omega_n)}{i\omega_n} &= -\frac{1}{J_K}, \\ T \sum_{n\nu} \frac{1}{\omega_n} \frac{|\langle a|\nu\rangle|^2}{i\omega_n + is + \mu - E_\nu} &= -\frac{1}{J_K}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

e, usando a seguinte fórmula para a soma de Matsubara (53)

$$\sum_n \frac{1}{(i\omega_n - \xi_1)(i\omega_n - \xi_2)} = \frac{f(\xi_1) - f(\xi_2)}{\xi_1 - \xi_2} \frac{1}{x}, \quad (2.54)$$

(onde $f(\xi)$ é a distribuição de Fermi-Dirac, $\xi_1 = 0$ e $\xi_2 = -\mu + E_\nu$), chegamos, após manipular as exponenciais, na seguinte expressão

$$\sum_{\nu} \frac{|\langle a|\nu\rangle|^2}{E_{\nu} - \mu} \tanh\left[\frac{E_{\nu} - \mu}{2T_K}\right] = \frac{2}{J_K}, \quad (2.55)$$

onde T_K é a **temperatura Kondo**.

Se tomarmos $T_K = 0$, temos

$$\frac{1}{J_K^c} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \frac{|\langle a|\nu\rangle|^2}{E_{\nu} - \mu}, \quad (2.56)$$

onde J_K^c define um valor crítico para o acoplamento. Se J_K for menor que J_K^c , o efeito Kondo não pode acontecer.

Para obtermos uma relação explícita entre T_K e J_K , resolveremos a Eq. 2.55 para uma densidade de estados constante: $\rho = \rho_a = 1/2D$ se $|\omega| \leq D$ e 0, senão. Aqui, D é a largura de banda. Nesse caso, é conveniente reescrever a dita equação em termos da densidade de estados local no sítio a no qual está localizada a impureza (54).

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_a(\omega) \frac{\tanh([\omega - \mu]/2T_K)}{\omega - \mu} = \frac{2}{J_K}. \quad (2.57)$$

Com a densidade de estados quadrada, essa equação se torna

$$\int_0^D d\omega \frac{\tanh\left(\frac{[\omega - \mu]}{2T_K}\right)}{\omega - \mu} = \frac{1}{\rho_a J_K}, \quad (2.58)$$

uma equação análoga à equação do *gap* da teoria BCS (55) e que pode ser resolvida por métodos padrões de integração (com $D \gg T_K$). Obtemos, com isso

$$\ln\left(\frac{D}{T_K}\right) - C = \frac{1}{\rho_a J_K} \Rightarrow T_K = D e^{-C} e^{-1/\rho_a J_K} \quad C = -0.409, \quad (2.59)$$

que ilustra o fato de que T_K aumenta com o produto da densidade de estados local e o acoplamento J_K . Esse resultado, obtido aqui para uma densidade de estados muito simples, continua sendo relevante mesmo para densidades de estados complexas, como aquelas relativas a sistemas desordenados. Na Fig. 7, em que está plotado o logaritmo da temperatura Kondo em função de J_K para uma densidade de estados constante, observamos a coincidência do resultado numérico, obtido via solução explícita da Eq. 2.55, com o ajuste obtido via Eq. 2.59. Ambos atestam a dependência exponencial de T_K com J_K .

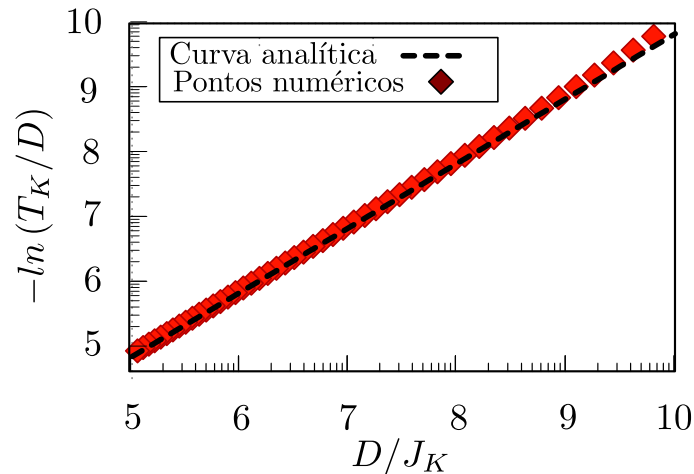


Figura 7 – Logarítmo da temperatura Kondo em função de J_K para uma densidade de estados quadrada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3.5 Rede Kondo - Diagrama de Doniach

O modelo Kondo de uma impureza já havia sido essencialmente desvendado em 1970 (22), mas ele não é um modelo que consegue descrever bem o comportamento de um sistema no qual exista a formação de uma porcentagem finita de momentos magnéticos localizados. Os metais que possuem tendência à formação de momentos magnéticos localizados em grande quantidade acabam, em geral, apresentando ordem antiferromagnética em baixas temperaturas - se, entretanto, a concentração de spins não for suficientemente grande, o ordenamento magnético é do tipo vidro de spin: efeitos de frustração e desordem acabam causando isso, embora tal discussão se encontre para além do escopo desta seção. Ora, tal ordenamento é compreensível em face da chamada **interação RKKY** (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yoshida) (56): a impureza magnética interage localmente com o banho de elétrons livres, polarizando-o. Esses elétrons polarizados magnetizarão os elétrons vizinhos (proporcionalmente à susceptibilidade) que magnetizarão seus próprios vizinhos e assim sucessivamente, até que essa “onda” de magnetização chegue à alguma outra impureza, interagindo com a mesma. Essa interação RKKY acrescenta o seguinte termo no Hamiltoniano

$$H_{RKKY} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}\mathbf{x}'} -J^2 \chi(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{S}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{x}'), \quad (2.60)$$

onde, em três dimensões

$$J_{RKKY}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -J^2 \chi(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \sim \frac{J^2 \rho(\epsilon_f) \cos(2k_F r)}{|r|^3}, \quad (2.61)$$

sendo ρ a densidade de elétrons no banho, k_F o número de onda de Fermi e $r = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ a distância entre as impurezas. Se a densidade de impurezas for grande, a interação mais

forte será, na média, entre primeiros vizinhos, o que dará origem a um ordenamento antiferromagnético com temperatura de transição (ou temperatura de Néel) $T_N \sim J^2 \rho$.

Em 1976, Andres, Graebner e Ott descobriram um material (CeAl_3) que apresenta um comportamento exótico, compatível com um líquido de Fermi com quasipartículas 3 ordens de grandeza mais pesadas do que o elétron (57). Neste composto, os átomos de cério, em virtude de seu orbital de valência e da interação spin-órbita do material, formam momentos magnéticos localizados com $S = 5/2$. Os mesmos autores propõem que tal renormalização acontece em virtude da interação do banho eletrônico com esses grandes momentos localizados: uma versão **na rede** do modelo Kondo, com uma concentração N_{imp}/N finita de momentos localizados. Algum tempo depois, Neville Mott e Sebastian Doniach (58, 59) propuseram uma generalização do modelo Kondo, agora com várias impurezas. Na sua versão mais simples, essa **rede Kondo** é descrita pelo seguinte Hamiltoniano

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + J_K \sum_j \mathbf{S}_j \cdot c_{j\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_{j\beta}, \quad (2.62)$$

onde o operador $c_{j\alpha}^\dagger$ cria um elétron de condução de spin α no sítio j . Nesse sistema, existem duas escalas de energia que competem: a temperatura Kondo T_K e escala de energia relacionada ao ordenamento antiferromagnético causado pela interação RKKY. Ambas dependem da interação Kondo J_K e da densidade de estados dos elétrons de condução (por spin) ρ ,

$$T_K = D e^{-1/(2J\rho(E_f))}, \quad (2.63)$$

$$E_{\text{RKKY}} = J^2 \rho(E_F). \quad (2.64)$$

A competição entre essas duas escalas de energia pode ser observada no diagrama expresso na Fig.8. Se $J\rho(E_F)$ for pequeno ($T_K < T_{\text{RKKY}}$), a escala RKKY prevalece, dando origem a um estado fundamental antiferromagnético. Se $J\rho$ for grande ($T_K > T_{\text{RKKY}}$), cada sítio espalha elétrons de modo ressonante, como acontece no modelo Kondo de uma impureza. A linha contínua indica a temperatura de Fermi efetiva para esse líquido de Fermi. Em um possível cenário geral para essa competição, essa temperatura de Fermi vai a zero em $J\rho_c(E_F)$ (onde J é a interação RKKY e $\rho(E_F)$ a densidade de estados), caracterizando um ponto crítico quântico (transição de fase a temperatura zero). A linha vermelha pontilhada representa a temperatura Kondo, escala abaixo da qual o banho blindará os momentos locais - a região na qual isso leva a um líquido de Fermi é a vermelha. A linha azul tracejada expressa a temperatura de Néel, abaixo da qual o sistema pode apresentar ordem antiferromagnética. A região onde tal ordem se forma é a azul. A região em amarelo é a região crítica e, por isso, é mais complexa: apesar de ser metálica, não pode ser expressa dentro do paradigma da teoria de líquidos de Fermi.

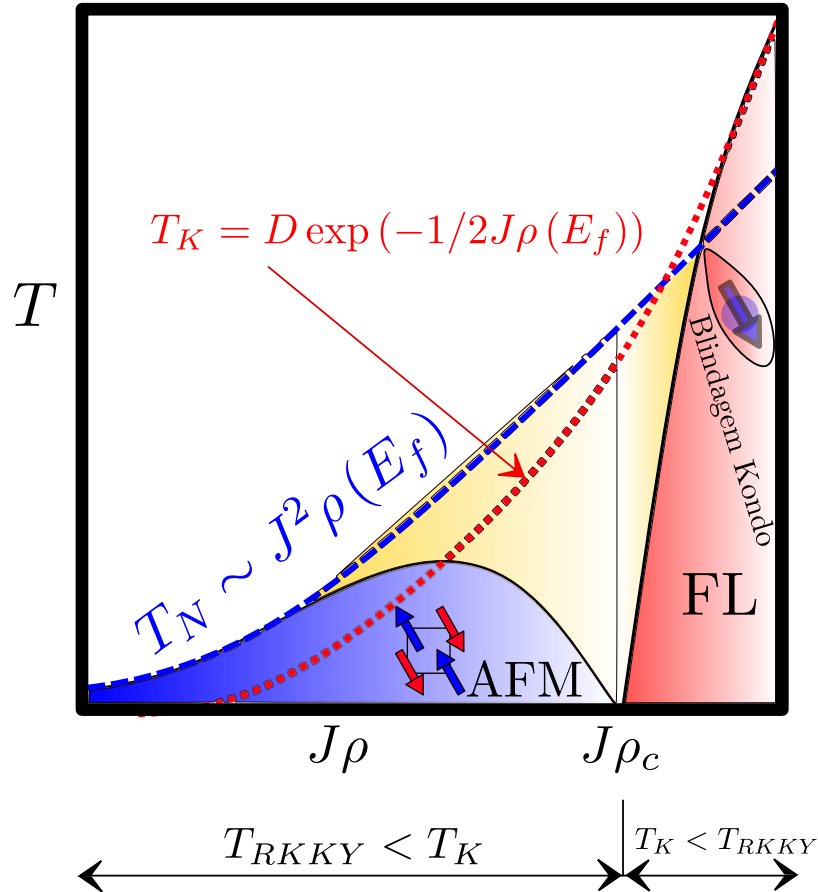


Figura 8 – Diagrama de Doniach para a rede Kondo homogênea, onde vemos a competição entre antiferromagnetismo e blindagem Kondo (60).

Fonte: Elaborada pelo autor

Comparando o caso de uma impureza com o caso na rede, temos que, no primeiro, existe a formação de uma ressonância no nível de Fermi. No caso da rede, são várias (uma para cada ponto da rede), dando origem a uma banda de férmions pesados localizados no espaço \mathbf{k} . Em termos termodinâmicos, os dois sistemas são muito parecidos, mas enquanto no modelo de uma impureza (bom para descrever sistemas nos quais a concentração de impurezas é muito baixa - uma não “vê” a outra) a resistência atinge um valor finito em $T \rightarrow 0$, no modelo de rede a resistência vai a zero - temos um metal de férmions pesados.

É digno de nota o fato de que o diagrama de Doniach, nas suas devidas proporções, ilustra também sistemas pequenos, de duas impurezas embebidas em um banho eletrônico. Se essas duas impurezas interagem entre si (seja por RKKY ou por alguma outra forma de interação, como troca direta) e com o banho (via interação Kondo), haverá uma competição - dependendo de qual interação for maior, poderemos ter a formação de um singlete impureza-impureza ou um singlete impureza-banho em conjunto com a formação de uma ressonância Kondo no nível de Fermi. Isso é essencialmente o que diz o Diagrama de Doniach, embora aqui estejamos em escala discreta, o que não permite que haja a formação de uma banda de férmions pesados.

3 ISOLANTES DE MOTT - FRUSTRAÇÃO E DESORDEM

3.1 Teoria

Como descrito nas seções anteriores, um isolante de Mott pode apresentar comportamento magnético não trivial, podendo ser descrito por um modelo de spins, como o modelo de Heisenberg,

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3.1)$$

onde $J > 0$ expressa a interação antiferromagnética entre os spins vizinhos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . Em uma rede quadrada, cada spin tenderá a se anti-alinhar com seus primeiros vizinhos (em virtude de sua bipartição), satisfazendo assim o vínculo antiferromagnético - isso leva à minimização da energia do sistema. Se formos para materiais reais, nem sempre estes poderão ser expressos em termos de um Hamiltoniano no qual todas as ligações podem ser satisfeitas ao mesmo tempo - algumas necessariamente ficarão de fora. É isso que chamamos de **frustração**: é a incapacidade que um sistema tem de satisfazer todos os seus vínculos locais simultaneamente. Para estudarmos esta curiosa propriedade, podemos utilizar um modelo simples que é, por sua própria natureza, frustrado: o modelo de Heisenberg antiferromagnético $J_1 - J_2$ na rede quadrada,

$$H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3.2)$$

onde o símbolo $\langle\langle ij \rangle\rangle$ expressa que também temos interações entre segundos-vizinhos. É fácil notar que, na rede quadrada, o anti-alinhamento com os primeiros vizinhos leva, necessariamente, ao alinhamento com os segundos vizinhos (Fig. 10), ainda que essa condição leve à indesejada maximização da energia relativa a essas ligações. O mesmo ocorre se anti-alinharmos os segundos vizinhos - neste caso, os primeiros vizinhos ficarão alinhados, o que é também indesejável. Dentre os modelos frustrados, este é um dos mais simples, o que não o impede de capturar a física que desejamos estudar.

3.1.1 Limite de $S \rightarrow \infty$ - modelo clássico

No modelo $J_1 - J_2$, definimos, do seguinte modo, o campo local que atua em um spin localizado no sítio i

$$\mathbf{h}_i = J_1 \sum_{j \in NN} \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{j \in NNN} \mathbf{S}_j, \quad (3.3)$$

onde NN significa primeiros vizinhos e NNN significa segundos vizinhos (next-nearest neighbors). Se esse campo local for grande (ou seja, se a quantidade de vizinhos for grande

ou se o spin for grande), podemos escrever o spin como um vetor tridimensional

$$\mathbf{S}_i = S (\sin \theta_i \cos \phi_i, \sin \theta_i \sin \phi_i, \cos \theta_i), \quad (3.4)$$

onde os ângulos θ e ϕ são os ângulos polares e azimutais, respectivamente. Esse é o chamado **limite clássico** do modelo de Heisenberg. Tal nome se dá porque, com a troca das matrizes de Pauli por vetores, ignoramos as relações de comutação do spin. Como \mathbf{h}_i é grande, a direção dele fixa a direção do spin, de sorte que as flutuações perdem importância relativa.

Ora, considerando o princípio da incerteza para as componentes do spin, temos

$$\Delta S^a \Delta S^b \geq \left| \langle [S^a, S^b] \rangle \right| \propto \epsilon_{abc} \langle S^c \rangle \leq S, \quad (3.5)$$

$$\frac{\Delta S^a \Delta S^b}{S \cdot S} \approx \frac{S}{S^2} \rightarrow 0 \text{ se } S \gg 1, \quad (3.6)$$

o que demonstra que, para spin grande, a incerteza do mesmo spin é muito menor que o spin - isso indica que as flutuações são relativamente pequenas. Para número de coordenação grande, o campo local se torna grande, o que faz com que flutuações significativas no spin sejam desvantajosas energeticamente - se a flutuação é pequena, considerar o spin um vetor é, como já foi dito, uma boa aproximação.

3.1.2 Vetor de ordenamento magnético

Um conceito importante no estudo de sistemas de spin é o de **vetor de ordenamento magnético**. Eles expressam o padrão que visualizaríamos em um estudo de espalhamento de nêutrons (61). De modo simplificado, o vetor de ordenamento magnético expressa qual é o ângulo relativo de um dado sítio com seu vizinho no eixo x (primeiro índice) e no eixo y (segundo índice). Deste modo, uma rede 2D na qual cada vetor aponta na direção contrária ao seu primeiro vizinho tem vetor de ordenamento $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$, por exemplo. Se, por outro lado, tivermos alinhamento ferromagnético na direção x e antiferromagnético na direção y , então o vetor é $\mathbf{Q} = (0, \pi)$.

3.1.3 Estados fundamentais clássicos e parâmetros de ordem

Os sistemas frustrados, quando tratados classicamente, possuem uma característica interessante: em certos regimes, seu estado fundamental possui degenerescência extensiva. No caso em que a frustração é fraca ($J_2 < \frac{1}{2}J_1$), o estado de menor energia tem energia $E = -2(J_1 - J_2)NS^2$ e é o estado de Néel (Fig. 10b), de modo análogo ao caso $J_2 = 0$. Para $J_2 > 0.5J_1$, as duas sub-redes (representadas pelas duas cores diferentes na Fig. 9) se quebram e, como resultado, caímos em um estado que consiste em duas sub-redes Néel desacopladas e interpenetrantes: um estado com simetria $O(3) \times O(3)$, energia $E = -2J_2NS^2$ independente de J_1 e que, em virtude das infinitas possibilidades para o ângulo ϕ entre primeiros vizinhos, é massivamente degenerado: um resultado complicado e

que está diretamente relacionado à frustração. Entretanto, essa degenerescência extensiva só está presente no caso clássico a $T = 0$. Quando inserimos flutuações em nosso sistema, sejam elas quânticas (via, por exemplo, ondas de spin) ou térmicas, ocorre uma seleção entrópica de estados com $\phi = 0$ e $\phi = \pi$, os chamados estados com ordem **nemática** ou ordem de **listras** (62) (Fig. 10 c). Esse mecanismo seletivo é chamado de mecanismo de **ordem por desordem** (63,64) onde o termo “desordem” não possui o significado desta tese, senão que expressa a presença de flutuações quânticas ou térmicas. Podemos visualizar o diagrama de fases relativo a esse sistema na Fig. 9.

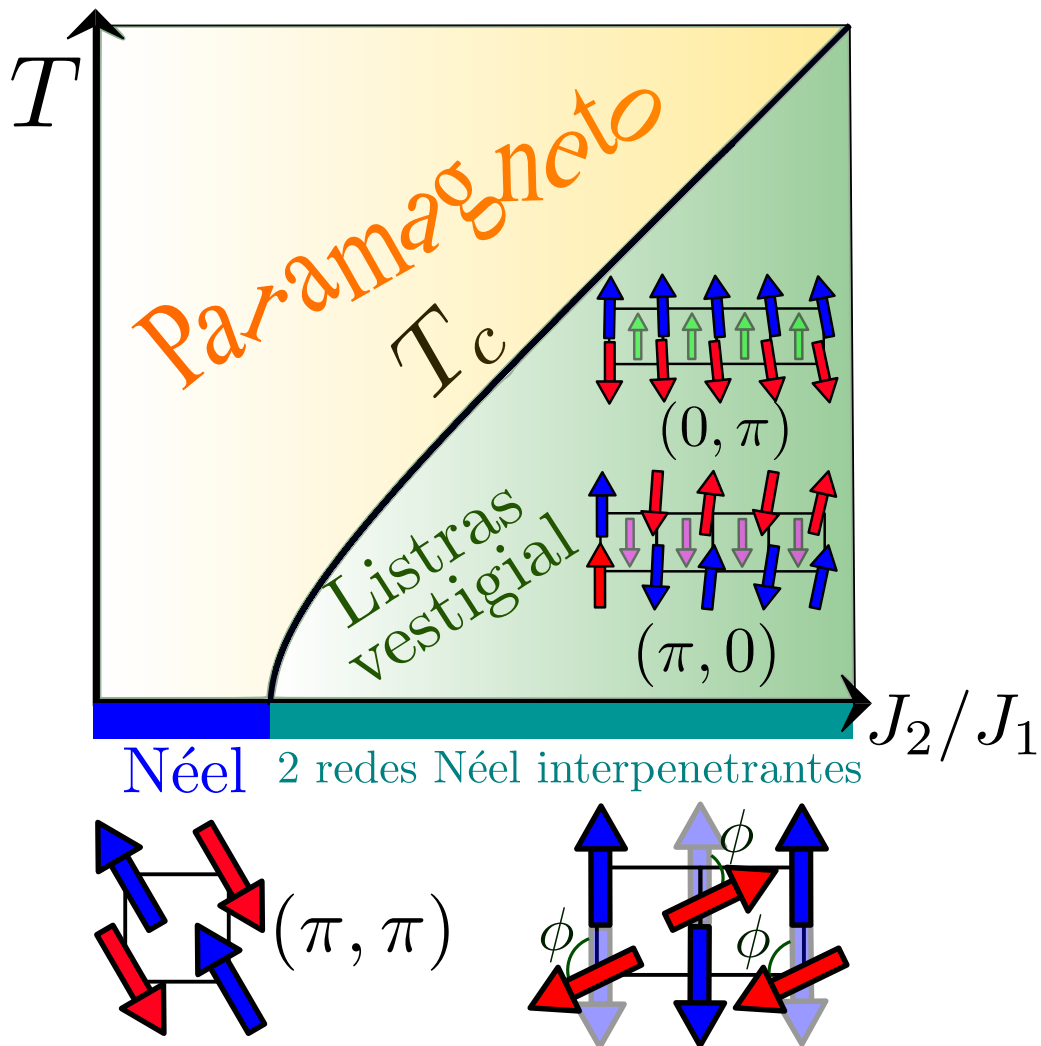


Figura 9 – Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ antiferromagnético clássico na rede quadrada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Existe também a chamada **ordem de vórtices** (Fig. 10a), que é selecionada energeticamente no caso em que o sistema apresenta inhomogeneidades que **não** quebram explicitamente e globalmente a simetria do sistema - esse caso, entretanto, já transcende o modelo “limpo” (64).

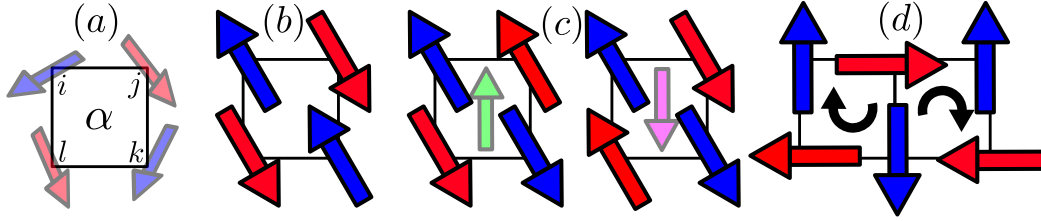


Figura 10 – a) Representação esquemática de uma plaqueta; b) Plaqueta com ordem Néel; c) Plaquetas com ordem de listras; d) Plaquetas com ordem de vórtices.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A ordem de Néel e a ordem de listras são **colineares**, ou seja, todos os spins tem o mesmo módulo e direção, embora possam ter sentidos diferentes. As duas redes Néel desacopladas e a ordem de vórtices não se enquadram nessa definição, o que faz delas ordens **não-colineares**.

Para medir o quanto o sistema está próximo da ordem de Néel perfeita (Fig. 10b), definimos a magnetização alternada $M_{Néel}$

$$M_{Néel} = \frac{1}{N} \sum_{i_x=1}^L \sum_{i_y=1}^L (-1)^{i_x+i_y} \mathbf{S}_{x,y}, \quad (3.7)$$

onde $\mathbf{S}_{x,y}$ é o spin no ponto i_x, i_y da rede e $N = L \times L$ é a quantidade total de sítios presentes. Na ordem de Néel, cada sítio é antiparalelo a todos os seus primeiros vizinhos, de modo que o termo $(-1)^{i_x+i_y}$ compensa isso. Na soma total, se a ordem for perfeitamente Néel, $M_{Néel} = 1$.

Por outro lado, para medir o quanto o sistema se adequa à ordem de vórtices (que possui parâmetro de ordem dado pela Eq.3.8), definimos as **plaquetas** (Fig. 10a) que são indexadas por α . É fácil ver, levando em conta condições periódicas de contorno, que o número total de plaquetas é igual ao número total de sítios (na rede quadrada, cada spin faz parte de quatro plaquetas e cada plaqueta tem quatro spins).

$$\mathbf{M}_{vortice} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N (-1)^\alpha \frac{(\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_k) \times (\mathbf{S}_j - \mathbf{S}_l)}{4}, \quad (3.8)$$

Um teorema de importância fundamental tanto na mecânica estatística quanto na teoria quântica de campos é o chamado teorema de Hohenberg-Mermin-Wagner (65, 66) ou Teorema de Coleman (67), que demonstra que, em sistemas unidimensionais ou bidimensionais a $T > 0$, não é possível a existência de ordem de longo alcance se a mesma ordem quebra uma simetria contínua (ordem vetorial) - perturbações de longo alcance custam pouca energia e, portanto, são entropicamente favorecidas. Em outras palavras, os bósons de Goldstone (mágnons) provenientes da quebra espontânea de simetria possuem

uma função de correlação com divergência infravermelha (67). Esse teorema, portanto, proíbe a presença de ordem tipo Néel ou de vórtices em $T > 0^*$.

No caso da fase de listras (Fig. 10c), entretanto, o tratamento deve ser mais sutil. Vejamos a Eq. 3.9, que define o chamado parâmetro de ordem de listras, M_{listras} . Cada plaqueta (indexada por α na Eq. 3.9) se relaciona com um quarteto i, j, k, l de índices que se referem aos spins que se encontram nos vértices da plaqueta. Tomamos, então, o produto escalar da subtração vetorial de spins que se encontram em vértices opostos da plaqueta. Esse resultado, evidentemente um escalar, é dividido pelo valor absoluto da mesma expressão, resultando em um valor ± 1 : se tivermos um ordenamento ferromagnético no eixo x , $\sigma_\alpha = -1$. Se o ordenamento ferromagnético se dá na vertical, $\sigma_\alpha = 1$. Ora, sob a luz desse parâmetro de ordem, cada plaqueta é mapeada num spin de Ising: isso se traduz em um ordenamento ferromagnético na chamada **rede dual** do sistema. Esse ordenamento magnético possui, nessa rede dual, simetria discreta Z_2 , de forma que o teorema de Mermin-Wagner não impede que ela exista em duas dimensões. A ordem ferromagnética na rede dual, portanto, existe até uma temperatura crítica, onde o sistema passa por uma transição de fase de segunda ordem para uma fase paramagnética - os expoentes críticos são exatamente os mesmos da transição de Ising (70). Entretanto, isso não quer dizer que, na rede real, a ordem de listras exista a $T > 0$: é possível, com custo arbitrariamente pequeno de energia, girar levemente todos os spins de uma plaqueta de forma a manter invariante o spin de Ising resultante, o que faz com que **não** haja ordem de longo alcance de spins no espaço real: a função de correlação spin-spin vai para zero a longas distâncias. Deste modo, dizemos que, na rede real, existe ordem de listras **vestigial** para $T > 0$ (71).

$$M_{\text{listras}} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \sigma_{\alpha(i)} \text{ com } \sigma_{\alpha(i)} = \frac{(\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_k) \cdot (\mathbf{S}_j - \mathbf{S}_l)}{|(\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_k) \cdot (\mathbf{S}_j - \mathbf{S}_l)|}. \quad (3.9)$$

3.1.4 Desordem em sistemas de spin

O modelo $J_1 - J_2$ descrito nas seções anteriores é um modelo **limpo**, que não captura as possíveis inomogeneidades presentes em sistemas reais. Essas inomogeneidades (que podem advir da presença de impurezas no material, por exemplo) produzem no sistema aquilo que chamamos de desordem. A desordem dificulta bastante a descrição de sistemas físicos, de modo que muitos fenômenos que a envolvem ainda carecem de explicações satisfatórias.

* O teorema de Hohenberg-Mermin-Wagner possui, entretanto, suas limitações - em duas dimensões, a divergência infravermelha é logarítmica, o que faz com que a destruição da ordem só possa ser observada, em alguns sistemas (exemplo: supercondutores bidimensionais ou monocamadas de grafeno), em amostras de dimensões continentais ou até mesmo cosmológicas (68, 69). O teorema é válido sempre, mas para amostras de tamanho infinito.

Para que compreendamos alguns dos resultados rigorosos que serão subseqüentemente apresentados, precisamos definir os tipos de desordem (segundo diversos aspectos). Em termos físicos, a desordem pode ter diversas origens, como a presença de impurezas ou vacâncias, podendo até mesmo ser estendida, como acontece quando um sólido cristalino possui domínios com contornos de grão. Se a desordem não muda com o tempo (ao menos dentro da escala de tempo que é relevante do ponto de vista experimental), dizemos que a desordem é *quenched* (temperada ou congelada). Se, por outro lado, a desordem muda apreciavelmente dentro da escala de tempo do experimento, dizemos que a desordem é *annealed*. Neste trabalho, a desordem é *quenched*.

Podemos também classificar a desordem segundo o tipo de simetria que ela quebra. Imagine, por exemplo, uma rede com um spin de Ising em cada sítio. Estes spins interagem entre si antiferromagneticamente. Se aplicarmos em cada sítio um campo aleatório $h(\mathbf{x})$ que dependa da posição, esse campo irá se acoplar de modo linear com o parâmetro de ordem local (magnetização) de cada sítio.

$$\text{acoplamento} = -h(\mathbf{x}) m(\mathbf{x}), \quad (3.10)$$

Nesse caso, a magnetização local se identifica, a menos de uma constante, com o próprio spin de Ising. Esse tipo de acoplamento promove uma quebra “local” de simetria no sistema, porque será, do ponto de vista dessa interação, mais interessante (localmente) que o spin aponte numa direção do que na outra. Isso não quer dizer que a simetria **global** do sistema será quebrada - isso só ocorrerá se a média espacial $h(\mathbf{x})$ for diferente de zero. Todo tipo de desordem que se acopla linearmente com o parâmetro de ordem é chamada de desordem tipo **campo-aleatório**.

Ainda no modelo de Ising, podemos imaginar o caso no qual temos uma distribuição aleatória de vacâncias ao longo da rede. Essas vacâncias não induzem localmente nem spins para cima nem spins para baixo - não há quebra global nem local de simetria - o máximo que esse tipo de desordem pode causar é a variação local da temperatura crítica na qual ocorre a transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético. Esse tipo de desordem se acopla com a temperatura crítica do sistema limpo, mas não com o parâmetro de ordem. Tal acoplamento produz o seguinte efeito

$$T_c^i \approx T_c \times (1 - x), \quad (3.11)$$

onde x é a concentração de vacâncias: é por isso que esse tipo de desordem é chamado de desordem tipo T_c -**aleatório**.

Dado isso, pode-se perguntar: os ordenamentos de longo alcance podem permanecer incólumes diante da ação da desordem? Consideremos desordem tipo campo aleatório não correlacionada, com média zero e variância h^2 . Se hS for maior do que zJS^2 (campo local gerado pelos spins vizinhos: z aqui é o número de coordenação), a resposta é trivial - é

mais vantajoso energeticamente alinhar o spin localmente com o campo aleatório do que alinhá-lo com a possível ordem de longo alcance proveniente das interações spin-spin.

Quando o campo aleatório não é assim tão forte, o **critério de Imry-Ma** nos dá a resposta (72). Consideremos um sistema de spins de Ising em que a maioria desses spins aponte para baixo (Fig. 11a, parte verde). Considere ainda uma região “atípica”, de dimensão característica L , em que os spins estejam na maioria apontados para cima em virtude do valor médio do campo aleatório neste domínio (Fig. 11a, parte amarela). A existência deste domínio é ou não vantajosa energeticamente? Devemos comparar o ganho energético proveniente do alinhamento spin-campo dentro desse domínio com o gasto energético proveniente da parede de domínio, região que obviamente custará energia em virtude de descontinuidade da orientação dos spins.

Para calcularmos o ganho de energia advindo do alinhamento domínio-campo, devemos realizar a seguinte integral

$$E_{RF} = \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{x}) \cdot S(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (3.12)$$

Ora, neste domínio \mathcal{D} , sabemos que os spins apontam para cima e que $h(\mathbf{x})$ é, na média, positivo. O grau dessa positividade, que o afastará da média global de rede, será proporcional ao desvio padrão h . Ora, como $S(\mathbf{x}) = 1$ para $\mathbf{x} \in \mathcal{D}$ e $h(\mathbf{x})$ é uma variável aleatória, podemos usar o teorema central do limite (uma distribuição de variância h , numa amostra populacional grande (N pontos), terá distribuição gaussiana com variância h/\sqrt{N})

$$E_{RF} = \langle h \rangle = \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \sim \frac{Nh}{\sqrt{N}} \sim hL^{d/2}, \quad (3.13)$$

onde d é a dimensão espaciais do sistema e L é seu tamanho linear: $N \propto L^d$. Ora, por outro lado, a parede de domínio (Fig. 11b) em um sistema de spins de Ising será uma hipersuperfície de dimensão $d - 1$. Desse modo, o custo energético dessa parede de domínio será

$$E_{DW} = \sigma L^{d-1}. \quad (3.14)$$

Se $d > 2$, o custo energético da formação da parede de domínio crescerá mais rápido do que o ganho energético proveniente de sua formação. Desse modo, domínios com $L \rightarrow \infty$ **não** irão se formar e a ordem ferromagnética será estável. Por outro lado, para $d \leq 2$ o custo energético da parede de domínio será, para L suficientemente grande, menor do que a economia advinda do alinhamento do spin com regiões em que o campo é, na média, oposto à ordem vigente. Deste modo, os domínios se formarão mesmo quando h for pequeno. Esses domínios irão se formar ao longo da rede, e domínios se formarão dentro desses domínios, e assim sucessivamente, de modo recursivo - a ordem de longo alcance, portanto, não existirá (73). Para $d = 2$, o tamanho do domínio é dado por (ver Eq. 3.36)

$$L \propto \exp(a/h^2), \quad (3.15)$$

onde a é uma constante. Isso implica que, para campos muito fracos, o tamanho desses domínios pode ser muito grande.

Em sistemas com simetria contínua (Fig. 11c), a situação é ainda mais extrema: não há ordem de longo alcance para $d \leq 4$, de modo que, em materiais reais tridimensionais com simetria contínua, o mecanismo de campo aleatório não permite a formação de ordem de longo alcance (74). E, embora tal teorema tenha sido provado no caso clássico, sua validade se estende ao caso quântico, como foi demonstrado por Greenblat et al (75). Podemos compreender esse resultado de modo intuitivo ao notar que o teorema se baseia em comparações de escala de energia.

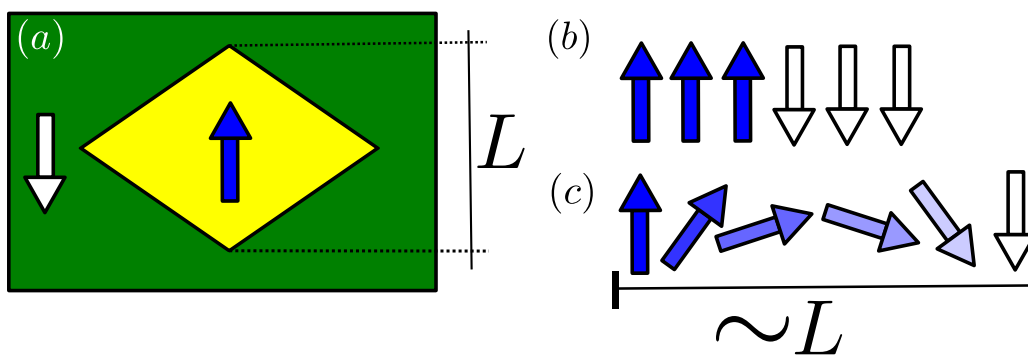


Figura 11 – Ilustração do mecanismo de Imry-Ma para sistemas com simetria discreta e contínua

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.5 Textura e rigidez de spin

Um conceito chave para compreender algumas das conclusões dessa seção é o de **textura de spin**. Consideremos um sistema em que exista frustração e em que o ordenamento seja não-colinear. Na presença de algum tipo de impureza ou defeito, alguns vínculos locais são retirados, o que permite que o sistema tenda localmente a ficar mais colinear - um mecanismo conhecido como alívio local de frustração (76). Esse alinhamento local gera uma espécie de “reação em cadeia” - os vizinhos desse spin irão afetar os spins vizinhos e assim sucessivamente, promovendo uma perturbação da ordem não-colinear original. É essa perturbação que chamamos de **textura de spin**. Considerando que perturbações do estado ordenado geram mágnons, espera-se que a distorção caia assintoticamente como uma lei de potências.

Podemos definir a textura de spin de modo mais satisfatório. Consideremos uma rede genérica de spins com ordem coplanar. Nesse caso, podemos expressar a energia do sistema como função do ângulo ϕ relativo ao azimute

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S^2 \cos(\phi_i - \phi_j). \quad (3.16)$$

Como desejamos analisar o modelo $J_1 - J_2$ com defeitos, é conveniente tomarmos ordens coplanares gerais para $J_2 > J_1/2$. Perturbemos essa ordem, tomando $\phi_i = \phi_i^0 + \delta\phi_i$, onde ϕ_i^0 é o ângulo que o spin forma com o eixo x e $\delta\phi_i$ é a perturbação. Escrevendo a energia nesses termos, temos:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j J_{ij} S^2 \cos(\phi_i - \phi_j + \{\delta\phi_i - \delta\phi_j\}), \quad (3.17)$$

e, se supormos que as perturbações são pequenas,

$$\cos(x + dx) = \cos(x) - \sin(x) dx - \frac{1}{2} \cos(x) dx^2 + \dots, \quad (3.18)$$

$$E \sim E_0 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j J_{ij} \sin(\phi_i^0 - \phi_j^0) \{\delta\phi_i - \delta\phi_j\} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{J_{ij}}{2} \cos(\phi_i^0 - \phi_j^0) \{\delta\phi_i - \delta\phi_j\}^2 + \dots \quad (3.19)$$

Como estamos expandindo ao redor do ponto de mínimo, o termo de primeira ordem se anula. Para o caso do $J_1 - J_2$ isso é bem claro: o estado fundamental não possui contribuição de primeiros vizinhos (pois dois deles apontam para uma direção e um sentido e dois deles na mesma direção com sentido oposto: ademais, o seno é uma função ímpar) e a contribuição de segundos vizinhos é antiferromagnética. Deste modo, $\phi_i^0 - \phi_j^0 = \pi$ e o termo de primeira ordem desaparece, o que é esperado, pois estamos expandindo ao redor de um mínimo. Chamando $\frac{J_{ij}}{2} \cos(\phi_i^0 - \phi_j^0) = F_{ij}^0$, ficamos com

$$E \sim E_0 - \frac{S^2}{2} \sum_i \sum_j F_{ij}^0 \{\delta\phi_i - \delta\phi_j\}^2. \quad (3.20)$$

Num caso de interesse, a distorção $\delta\phi_i$ do estado fundamental depende suavemente da posição. Para cada posição, há uma distorção que é função dessa mesma posição. Supondo essa suavidade, esperamos que pontos próximos da rede tenham distorções parecidas. Supondo isso, podemos expandir $\delta\phi_j = \delta\phi_i(\mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r}_{ij})$ em primeira ordem, ficando com $\delta\phi_j = \delta\phi_i + \mathbf{d}_{ij} \cdot \nabla\delta\phi_i$, sendo \mathbf{d}_{ij} o vetor que liga os pontos i e j . A energia fica então

$$E \sim E_0 - \frac{1}{2} S^2 \sum_i \sum_j F_{ij}^0 \{\mathbf{d}_{ij} \cdot \nabla\delta\phi_i\}^2. \quad (3.21)$$

Tomando o estado de vórtices como referência, teremos um ângulo de $\pi/2$ entre primeiros vizinhos (o que anula o cosseno que multiplica $J_1/2$) e π entre segundos vizinhos. Ficamos então com

$$E \sim E_0 - \frac{1}{4} J_2 S^2 \sum_i \sum_j \{\mathbf{d}_{ij} \cdot \nabla\delta\phi_i\}^2. \quad (3.22)$$

Com parâmetro de rede unitário, o vetor que liga segundos vizinhos numa rede quadrada 2D é $\mathbf{d}_{ij} = \pm\hat{x} \pm \hat{y}$. Temos então:

$$E \sim E_0 - \frac{1}{4} J_2 S^2 \sum_i 2^2 \left[([\hat{x} + \hat{y}] \cdot \nabla\delta\phi_i)^2 + ([\hat{x} - \hat{y}] \cdot \nabla\delta\phi_i)^2 \right], \quad (3.23)$$

$$E \sim E_0 - J_2 S^2 \sum_i \sum_j 2 \left[\left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial y} \right) - \left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial y} \right) \right], \quad (3.24)$$

$$E \sim E_0 - 2J_2 S^2 \sum_j (\nabla \delta \phi)^2. \quad (3.25)$$

Se nós agora consideramos o limite de parâmetro de rede indo a zero, nosso somatório se torna uma integral dupla - é o chamado limite do contínuo (77, 78)

$$E - E_0 = -2J_2 S^2 \int d^2 r (\nabla \delta \phi(r))^2, \quad (3.26)$$

onde o termo $\rho = 2J_2 S^2$ é a **rigidez de spin** (79), que expressa o quanto é difícil deformar (provocar texturas) (n)a ordem de longo alcance original. Note que o termo $\delta \phi(r)$ é agora um campo bidimensional. Como o termo de densidade Hamiltoniana é puramente cinético, a Hamiltoniana é igual à Lagrangeana: podemos, portanto, aplicar as equações de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial E}{\partial (\delta \phi)} = \nabla \left(\frac{\partial E}{\partial (\nabla \delta \phi)} \right). \quad (3.27)$$

A lagrangeana só depende do gradiente de $\delta \phi(r)$, e portanto

$$0 = 2\nabla \cdot (\nabla \delta \phi) (-J_2) = -2J_2 \nabla^2 \delta \phi = 0, \quad (3.28)$$

o que nos leva à uma equação de Laplace bidimensional para $\delta \phi(r)$ com solução bem conhecida em termos de coordenadas polares

$$\nabla^2 \delta \phi = 0 \quad (3.29)$$

$$\delta \phi(r, \varphi) = \alpha_0 \ln(r) + \beta_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (A_m r^m + B_m r^{-m}) (\alpha_m \cos(m\varphi) + \beta_m \sin(m\varphi)), \quad (3.30)$$

onde α_n , β_n , A_m e B_m são constantes a se descobrir via condições de contorno. Esse $\delta \phi(r)$ é, no fundo, uma distorção angular da distribuição original de spins. Imaginamos que essa distorção é pequena e que ela vai a zero no limite de grandes distâncias da fonte da distorção. Desse modo, excluimos todos os termos que divergem como $r \rightarrow \infty$.

$$\delta \phi(r, \varphi) = \beta_0 + \sum_{m=1}^{\infty} B_m r^{-m} (\alpha_m \cos(m\varphi) + \beta_m \sin(m\varphi)). \quad (3.31)$$

Concretamente, podemos utilizar essa equação para estimar a lei de potência que irá reger o decaimento espacial de uma determinada distorção. Para distâncias grandes (que é o domínio para o qual essa derivação vale) apenas o multipolo não-nulo de ordem mais baixa irá importar. O padrão espacial de $\delta \phi(r)$ nas vizinhanças da distorção pode nos dar uma boa pista, embora o modo padrão de se calcular o decaimento seja com o ajuste de uma reta à distribuição de $\log(\delta \phi)$ como função de $\log(r)$.

3.1.5.1 Destruição de uma ordem quiral na presença de uma distorção dipolar

Aharony, em um trabalho publicado em 1978, argumentou que texturas de spin com decaimento dipolar (ou seja, com decaimento $\propto 1/r$) promovem a destruição de quaisquer ordens quirais de longo alcance em duas dimensões. Esse é um resultado profundo, pois proíbe, mesmo à temperatura nula, a existência de toda uma classe de ordenamentos de longo alcance.

Para compreendermos o argumento, consideremos um sistema no qual exista ordem quiral de longo alcance. Distribuamos neste sistema uma série de ligações desordenadas J_{ij} , onde $\delta J_{ij} = J_{ij} - J$, sendo J a média (sobre desordem) de J_{ij} (Em cinza, Fig. 12). A amplitude da desordem (variância de J_{ij}) é igual a $\langle J_{ij} - J \rangle^2 \equiv \Delta^2$. Se a desordem for fraca, isto é, se $\Delta \ll J$ (variância pequena dos valores de J_{ij}) a rotação $\delta\theta_i(r) = \theta_i(r) - \theta_0(r)$ de cada spin com relação à ordem original será proporcional ao campo transversal h_\perp (Em amarelo, Fig. 12) que nele age, o qual, por sua vez, é proporcional ao desvio local da interação atuante sobre este mesmo spin

$$\delta\theta_i(\mathbf{r}) \approx \frac{h_{i\perp}}{r} \sim \frac{\delta J_i}{r}. \quad (3.32)$$

Agora, consideremos um referencial (Fig. 12b,d) no qual a ordem quiral de longo alcance (definida por θ_0) se torne uma ordem ferromagnética. Nesse referencial, podemos definir a magnetização como

$$M_s = S \sum_i \cos \theta_i, \quad (3.33)$$

onde o ângulo θ_i é tomado com relação ao eixo y . No caso sem perturbação, $\theta_i = \theta_0 = 0$: uma ordem perfeitamente ferromagnética, com magnetização total NS . Dado isso, podemos expressar o desvio (magnetização transversal) com relação ao estado ordenado como

$$M_\perp = S \sum_i \sin \theta_i \approx S \sum_i \delta\theta_i \quad \delta\theta_i \ll 1. \quad (3.34)$$

Essa magnetização alternada, em um caso em que temos flutuações dipolares, será zero, pois todo desvio que um dado spin i sofre será compensado por um desvio oposto de algum spin j .

Entretanto, as flutuações (variância) dessa magnetização alternada são muito relevantes.

$$\text{Var}(M_\perp) = \sum_i (S \sin \theta_i - \langle M_\perp \rangle)^2 = \sum_i S^2 \sin^2 \theta_i \approx S^2 \sum_i (\delta\theta_i)^2, \quad (3.35)$$

$$S^2 \sum_i (\delta\theta_i)^2 \approx S^2 \sum_i \frac{(\delta J_i)^2}{r^2} \approx 2S^2 \pi \int r dr \frac{[\delta J(r)]^2}{r^2} \approx 2S^2 \pi \Delta^2 \int_a^L \frac{dr}{r} \sim \ln \left(\frac{L}{a} \right), \quad (3.36)$$

onde L é o tamanho do sistema e a é o espaçamento de rede. Ora, $[\delta J(r)]^2$ é distribuído de modo aleatório ao longo da rede, mas é estritamente não-negativo e não se anula

em $r \rightarrow 0$. Desse modo, a variância (flutuação) da magnetização transversa possui uma divergência infravermelha ($L \rightarrow \infty$): isso indica a instabilidade da ordem de longo alcance. Essas flutuações têm origem na textura dipolar induzida pela desordem, transmitida por meio de modos relativos a grandes comprimentos de onda. Isso leva à destruição da ordem de longo alcance (80,81).

Este problema é, em muitos aspectos, semelhante ao problema de um modelo Ising submetido a um campo aleatório. Por analogia, esperamos que a fase resultante da destruição da ordem de longo alcance seja um vidro de spin com domínios da ordem que foi destruída. O tamanho desses domínios (que pode ser arbitrariamente grande), parametrizado pelo comprimento de correlação ξ , pode ser estimado se o tomarmos como *cutoff* para a divergência contida na Eq. 3.36 (82)

$$\ln \xi \propto \frac{\rho_{\Delta}^2}{S^4 \Delta^2}, \quad (3.37)$$

onde ρ é a rigidez de spin.

É digno de nota o fato de que a destruição da ordem não ocorre quando a distorção cai mais rápido que $1/r$. É o que observamos no caso da distorção provocada por uma vacância, que cai com $1/r^2$ (Fig. 12c,d).

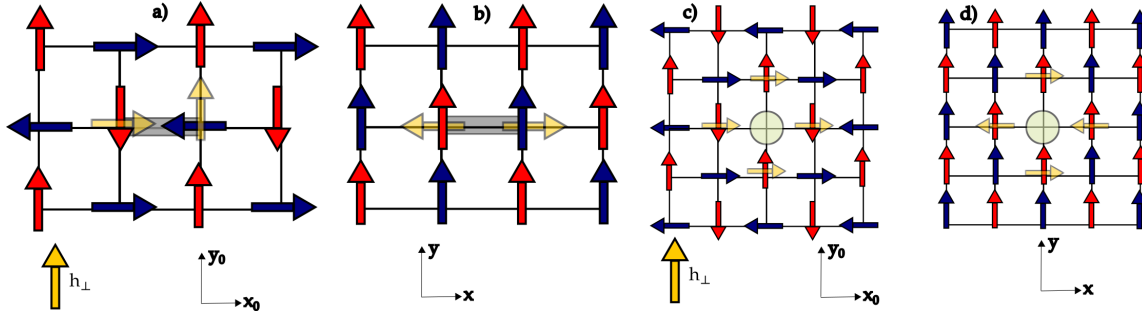


Figura 12 – Campo transverso multipolar como resultado da presença de defeitos tipo ligação (a,b) e tipo vacância (c,d) em uma ordem quiral. Aqui, x_0, y_0 expressam o sistema de coordenadas original e x, y expressam o sistema de coordenadas sob rotação local, tornando a ordem quiral uma ordem tipo Ising.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.6 Minimização numérica

No formalismo a $T = 0$, o modelo clássico estará necessariamente no estado clássico de menor energia. Para obter este estado em um modelo de spins clássico arbitrário, utilizamos o **método do gradiente**.

Antes de abordar tal método, definamos o chamado **termo biquadrático** a ser somado ao Hamiltoniano do modelo $J_1 - J_2$ clássico e desordenado

$$H_{biq} = K (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2. \quad (3.38)$$

Podemos, com esse termo, favorecer ordens colineares ($K < 0$) simulando a quebra de degenerescência advinda do mecanismo de ordem por desordem, ou favorecer ordens anticolineares ($K > 0$), como a ordem de vórtices (Fig. 13).

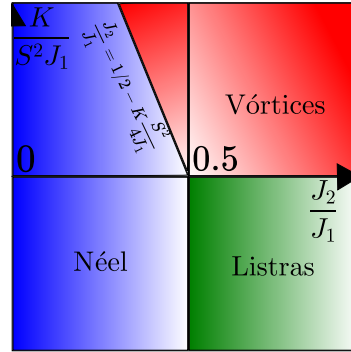


Figura 13 – Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2 - K$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em companhia deste termo biquadrático, o Hamiltoniano fica

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + K (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2. \quad (3.39)$$

O método do gradiente consiste, primeiramente, em calcular o gradiente do Hamiltoniano em cada sítio i

$$\nabla_i H = \frac{\partial H}{\partial S_i^x} \hat{x} + \frac{\partial H}{\partial S_i^y} \hat{y} + \frac{\partial H}{\partial S_i^z} \hat{z}. \quad (3.40)$$

Feito isso, anti-alinhamos \mathbf{S}_i com esse gradiente. O gradiente de uma determinada função sempre aponta na direção de maior crescimento de uma função: anti-alinhar o spin com o Hamiltoniano é, no fundo, girar o spin para a direção de maior decréscimo de energia. Isso, repetido por toda a rede e de modo iterativo, leva a um mínimo global ou local de energia. No caso da Eq. 3.39, o gradiente é

$$\nabla_i H = \frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j + 2K_{ij} S_j (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j). \quad (3.41)$$

Para que não caiamos em mínimos locais, é pertinente fazer não um anti-alinhamento perfeito, mas sim levar o spin \mathbf{S}_i em uma combinação linear dele mesmo com o gradiente de H neste mesmo sítio. Isso se traduz como

$$\mathbf{S}_i^{(\text{nov})} = (1 - \alpha) \mathbf{S}_i^{(\text{velho})} - \alpha \nabla_i H, \quad (3.42)$$

onde α é um número real maior que 0 e menor que 1 e $\mathbf{S}_i^{(\text{nov})}$ deve ser normalizado a cada atualização.

A aplicação iterativa deste método em todos os sítios leva, em sistemas desordenados, ao encontro de mínimos locais. Para que consigamos nos aproximar o melhor possível do

mínimo global de energia, aplicamos este método de minimização em uma série de estados iniciais aleatórios, escolhendo como mínimo local aquele que possuir, após a minimização, a menor energia. É importante notar que, se $K = 0$, $\nabla_i H$ coincide com o campo local que atua no spin \mathbf{S}_i .

3.2 Resultados

Para obter nossos resultados, faremos simulações para redes quadradas de tamanho linear L , $N = L^2$ e condições periódicas de contorno.

3.2.1 Desordem pontual

Antes de adentrarmos o terreno das simulações extensivas, precisamos compreender o efeito causado pela desordem em escala *micro*, local. Consideremos $J_2 > \frac{1}{2}J_1$. Neste trabalho em específico, analisamos dois tipos de desordem: a desordem nas ligações e a desordem nos próprios sítios. A desordem nas ligações consiste na retirada de uma interação J_1 entre dois sítios da rede. A desordem nos sítios consiste na retirada de um spin da rede, transformando-o em um sítio vazio (vacância), algo que também pode expressar a presença neste sítio de uma impureza de natureza diferente, não-magnética. Para sabermos o que acontece com a ordem deste sistema quando este possui uma concentração finita destes elementos de desordem, precisamos compreender como essa desordem se acopla com os parâmetros de ordem do sistema e também compreender como é o decaimento da textura de spin por ela gerada. Feito isso, confirmamos o que foi predito anteriormente com simulações numéricas extensivas para uma concentração finita de desordem.

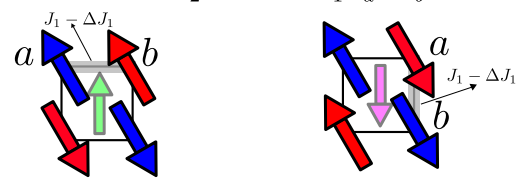
No caso da substituição de um sítio por uma vacância, abordagens perturbativas (64) e estudos numéricos (70) confirmam que a fase que é favorecida é a fase de vórtices. Isso se dá porque essa fase é a que melhor permite o chamado *canting* (entortamento). A retirada de um sítio retira várias ligações, e essa retirada pode retirar alguns vínculos que, em virtude da frustração, não estavam mesmo sendo satisfeitos: é o alívio local de frustração. A consequência disso é que alguns spins vizinhos “tentam” se anti-alinhar mais, na medida do que é factível energeticamente (Fig. 15).

Agora, analisemos o caso em que temos a retirada de uma ligação entre dois primeiros vizinhos a e b (Fig. 14) Nesse caso, a degenerescência relativa ao ângulo ϕ entre as subredes será quebrada, mesmo na ausência de flutuações térmicas e quânticas. Nesse caso, a energia fica

$$E = -2J_2NS^2 - J_1\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b. \quad (3.43)$$

Como $\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b = S^2 \cos(\phi)$, percebemos que a energia será mínima quando $\phi = 0$. Se a ligação retirada for entre spins que são vizinhos na horizontal, a ordem induzida é $(0, \pi)$. Se a ligação retirada for vertical, a ordem induzida é $(\pi, 0)$ (Fig. 14). Isso expressa o fato crucial de que **a desordem nas ligações se acopla, à moda de campo aleatório,**

com o parâmetro de ordem σ_α . Isso demonstra que, na presença de uma quantidade igual de ligações verticais e horizontais diluídas, a ordem de listras não pode se formar em virtude do mecanismo de campo aleatório.

$$E = -2J_2NS^2 - \Delta J_1 \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b$$


$$\begin{aligned} E(0, \pi) &= -2J_2NS^2 + \Delta J_1S^2 & E(0, \pi) &= -2J_2NS^2 - \Delta J_1S^2 \\ E(\pi, 0) &= -2J_2NS^2 - \Delta J_1S^2 & E(\pi, 0) &= -2J_2NS^2 + \Delta J_1S^2 \end{aligned}$$

Figura 14 – Seleção energética do estado de listras via diluição nas ligações. Defeitos em ligações diferentes acoplam com o spin de Ising da rede *dual* de modo diferente, gerando um mecanismo de campo aleatório.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando retiramos um sítio ou duas ligações, uma horizontal e outra vertical, não existe quebra (global) de simetria no Hamiltoniano. Localmente, em virtude do alívio local de frustração, a ordem **global** que minimiza a energia é a ordem de vórtices, com distorções locais nas vizinhanças da desordem (Fig. 15).

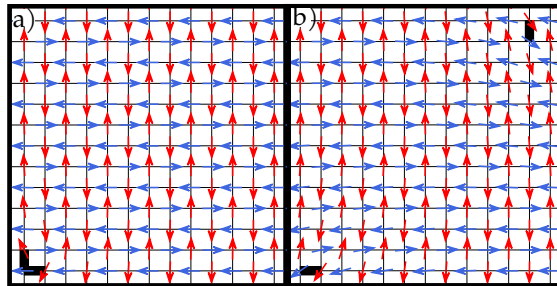


Figura 15 – Indução da ordem de vórtices por um par de ligações perpendiculares. Em a), temos a distância mínima e em b), a distância máxima sob condições periódicas de contorno. Essa indução independe da distância dos defeitos. Utilizamos $K = 0$, $J_2 = 0.55J_1$ e $L = 24$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ora, considerando o fato de que a ordem de vórtices é uma ordem quiral, podemos analisar se a mesma é estável (a $T = 0$) analisando o decaimento da textura de spin segundo o espírito da Sec. 3.1.5.1. Para tal, usamos o Hamiltoniano dado pela Eq.3.39 com $K > 0$, impondo globalmente, de modo estável, a ordem de vórtices: um $K > 0$ favorece um arranjo ortogonal entre spins vizinhos. Depois disso, retiramos uma ligação (Fig. 16a), um sítio (Fig. 16b) e dois sítios vizinhos (Fig. 16c) e coletamos o desvio angular dos spins com relação à ordem de vórtices ideal ao longo de diversas direções. Esse desvio foi plotado, em escala $\log \times \log$, como função da distância da fonte da distorção (Fig. 17).

Com base nisso, e também com base no padrão espacial gerado pela distorção, concluímos que a distorção gerada por uma vacância é **quadrupolar**, proporcional a $1/r^2$, e portanto não destrói a ordem quiral de longo alcance gerada por ela mesma (Fig. 17c). Entretanto, tanto a distorção gerada pela retirada de uma ligação (Fig.17b) quanto a distorção gerada pela retirada de duas vacâncias vizinhas (Fig. 17a) cai dipolarmente ($1/r$), o que indica **destruição** da ordem quiral de longo alcance.

Em primeiro lugar, é importante notar que se retirarmos dois sítios vizinhos, a consequência é o desaparecimento de três ligações em um sentido e quatro ligações no outro sentido (Fig. 17c). Deste modo, retirar dois sítios vizinhos é equivalente a apagar uma ligação. Ora, em um sistema físico com número de sítios da ordem do número de Avogadro, a presença de uma concentração finita x de vacâncias levará, se não houver ajuste fino, à uma concentração finita, porém menor (x^2) de pares de vacâncias vizinhas. Deste modo, o resultado sugere que a ordem quiral também não pode existir em uma situação na qual há uma concentração finita de vacâncias. É importante notar que, como $x^2 \ll x$, pode ser muito difícil se assegurar que essa ordem deixa de existir com base na análise de simulações extensivas, pois os domínios podem ser muito grandes (82).

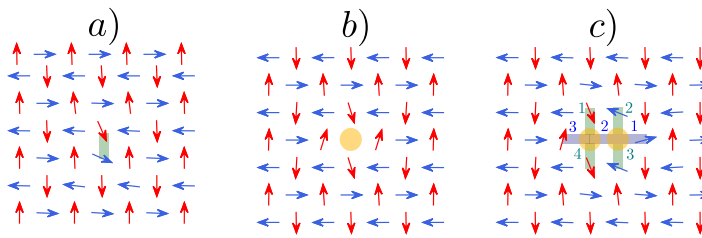


Figura 16 – Padrão espacial nas vizinhanças da diluição de uma ligação, um sítio e dois sítios, respectivamente. Na figura c), percebemos que diluir dois sítios que são vizinhos é equivalente à retirada de uma ligação vertical. Usamos $K/(J_1 S^2) = 0.05$, $J_2 = 0.55J_1$ e $L = 256$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

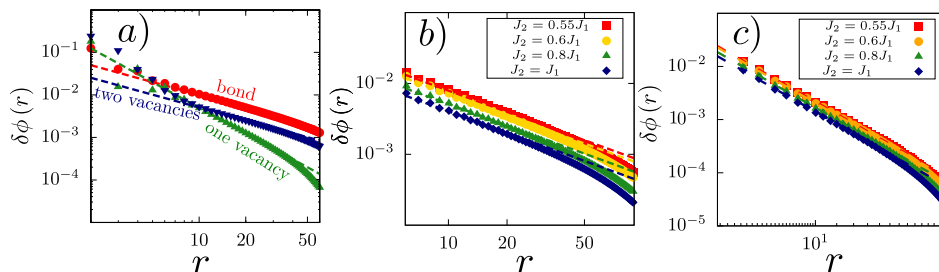


Figura 17 – Decaimentos das distorções angulares como função da distância dos defeitos a) Decaimento dipolar em defeitos nas ligações e sítios vizinhos, e quadrupolar em vacâncias isoladas. Em b) e c), vemos que esse decaimento não depende de J_2 . Para estabilizar a ordem de vórtices, tomamos $K/(J_1 S^2) = 0.05$. Usamos $J_2 = 0.55J_1$ e $L = 256$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 Simulações extensivas: desordem homogênea ($T = 0$)

Considerando as evidências preliminares pontuadas anteriormente, realizamos simulações numéricas para diversos tamanhos lineares de rede ($L = 20$, $L = 30$ e $L = 40$) no modelo $J_1 - J_2$, com uma concentração finita de ligações diluídas. Fixamos, inicialmente, $J_2 = 0.55J_1$, embora tenhamos usado valores mais próximos de $J_2 = 0.5$ para conseguirmos extrapolar, com mais facilidade, os dados que indicam a destruição da ordem de longo alcance.

Para encontrar o estado fundamental dentro dessas circunstâncias, utilizamos o método do gradiente. O procedimento utilizado foi o seguinte: primeiramente, diluímos uma porcentagem fixa de ligações horizontais e a mesma porcentagem fixa de ligações verticais. Essas ligações foram escolhidas de modo aleatório, segundo o gerador de números aleatórios RKISS05 (83). Dada essa distribuição de ligações diluídas, utilizamos o método do gradiente para encontrar o estado fundamental usando, como condição inicial, cerca de 300 – 400 estados iniciais. [†]Obtendo, via método do gradiente e a partir destes estados iniciais, o mínimo local de energia, comparamos a energia de todos esses mínimos locais. O estado de menor energia dentre esses foi tomado como mínimo global de energia. Feito isso, buscamos uma nova configuração de diluição das ligações horizontais e verticais e repetimos todo o processo supracitado. Fizemos isso tomando 500-600 modos de diluir uma porcentagem fixa de ligações. Chamamos cada uma dessas configurações de **realizações de desordem**.

Dados os estados fundamentais obtidos para cada realização de desordem, calculamos quantidades relevantes, como o parâmetro de ordem de listras (Eq. 3.9) e o parâmetro de ordem de vórtices (Eq. 3.8) para cada um desses estados, tirando a média de todos eles depois disso. É o que chamamos de **média sobre desordem**. Percebemos, com esses nossos resultados, que o parâmetro de ordem relativo à fase de listras é muito próximo de zero - tanto que o comprimento de correlação dessa ordem, calculado via fator de estrutura estático (84), é mal definido: isso expressa que a ordem sequer existe no sistema. Já o parâmetro de ordem de vórtices é muito próximo de 1 para baixas concentrações de desordem e cai tanto com L quanto com x , o que é condizente com os argumentos teóricos prévios (Fig. 18).

Entretanto, o nosso sistema é bidimensional, o que torna muito difícil observar a suposta destruição da ordem de vórtices: se isso de fato acontece, como previsto pelos argumentos prévios, os domínios podem ser arbitrariamente grandes, especialmente para x pequeno. Isso implicaria em uma ordem de vórtices praticamente perfeita para tamanhos

[†] Esses estados iniciais se subdividem em: **a)** estados nos quais a orientação de cada spin advinha de um gerador de números aleatórios, **b)** estados provenientes de uma simulação de Monte Carlo (algoritmo de Heat Bath conforme expresso na Ref. (81)) em baixas temperaturas para a mesma configuração de diluição de ligações, **c)** estados de ordenamento perfeito (listras e vórtices) e **d)**, estados de listras levemente perturbados

de rede factíveis numericamente: o tamanho dos domínios ξ escala como

$$\xi \propto \exp \left[\frac{(\rho_{\square}^{vortice})^2}{S^4 \Delta^2} \right]. \quad (3.44)$$

Onde Δ expressa a concentração de ligações J_1 diluídas. Contornamos esta dificuldade diminuindo $\rho_{\square}^{vortice}$, a rigidez de spin da ordem de vórtices. Essa rigidez, que está associada ao custo energético que temos para perturbar uma ordem de longo alcance, depende de J_2 - deste modo, para melhor visualizar a destruição da ordem, repetimos as simulações que já haviam sido realizadas para $J_2 = 0.55J_1$ com $J_2 = 0.52J_1$ e $J_2 = 0.505J_1$. Nesse último caso, vemos (Fig. 18b) que o parâmetro de ordem de vórtices tende a zero para $1/L \rightarrow 0$, o que confirma a validade das conclusões anteriores. Tal análise, anteriormente, só havia sido feita na rede triangular (82). É digno de nota o fato de que um defeito nas ligações possui uma direção e um sentido preferencial em uma textura quiral. Isso define dipolos: é daí que surge a textura dipolar.

Deste modo, qual é o estado fundamental do modelo $J_1 - J_2$ antiferromagnético na presença de distorções dipolares? De modo análogo ao que ocorre em virtude do mecanismo de campo aleatório, temos que a ordem de vórtices, selecionada energeticamente por causa do *canting*, irá nuclear em vários subdomínios de vórtices, cada um em geral não-coplanar ao outro. Isso é o que chamamos de **vidro de vórtices**. Essa fase vítrea, caracterizável via parâmetro de ordem vítreo, possui simetria contínua e, portanto, é destruída em $T > 0$ pelos modos de Goldstone (Mermin-Wagner), deixando em seu lugar um paramagneto correlacionado (62).

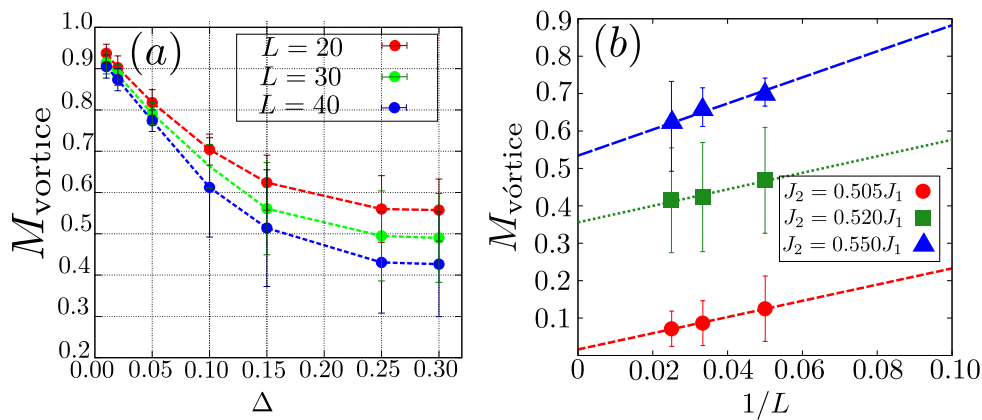


Figura 18 – a) Queda de $M_{vórtices}$ com Δ e com L e b) extrapolação do parâmetro de ordem $M_{vórtices}$ para $L \rightarrow \infty$ e $K = 0$. Para rigidez de spin baixa, podemos ver com clareza a destruição da ordem de longo alcance.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.3 Diluição nas ligações verticais - diagrama de fases

Realizamos um estudo complementar visando analisar o diagrama de fases do sistema na presença de alguma forma de desordem que quebrasse explicitamente a simetria do sistema. Diluir ligações apenas entre vizinhos no eixo y (ou, igualmente, apenas no eixo x) causa exatamente este efeito. Ora, em virtude dessa quebra explícita de simetria, não é possível aplicar o teorema de Imry-Ma (72, 73) ou o argumento da destruição de ordens quírais via texturas dipolares (80, 82) para tirarmos conclusões a respeito do que acontece neste sistema.

Uma aproximação de campo médio se faz necessária para arrojarmos a respeito do que ocorre neste caso. O modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$ na rede quadrada possui uma transição de fase a temperatura zero quando $J_2 = 0.5J_1$: para J_2 maior que isso, temos duas redes Néel interpenetrantes, enquanto que para J_2 menor do que isso, estamos na fase de Néel (Fig. 9). A energia da fase de Néel é $E = -2(J_1 - J_2)NS^2$, enquanto a da fase de listras é $E = -2J_2NS^2$: para $J_2 = 0.5J_1$, as duas energias se tornam iguais.

Se retirarmos uma ligação vertical, a energia da fase de Néel se torna

$$E_{\text{Néel}}(-1 \text{ bond}) = -2NS^2(J_1 - J_2) + J_1, \quad (3.45)$$

aumentando-a. A retirada de uma ligação, portanto, **desfavorece** a fase de Néel. Por outro lado, a retirada de uma ligação vertical quebra a degenerescência massiva em ϕ da fase em que temos duas redes Néel interpenetrantes - o resultado disso é que a ordem de listras verticais $(\pi, 0)$ é selecionada.

$$E_{(\pi,0)}(-1 \text{ bond}) = -2NJ_2S^2 - J_1. \quad (3.46)$$

Se considerarmos o limite no qual a quantidade N_{imp} de ligações retiradas é pequena, podemos escrever, a moda de campo médio, a energia dessas fases como

$$E_{\text{Néel}}(-n \text{ bonds}) = -2(J_1 - J_2)N + N_{imp}J_1, \quad (3.47)$$

$$E_{(\pi,0)}(-n \text{ bonds}) = -2NJ_2S^2 - N_{imp}J_1, \quad (3.48)$$

o que nos permite igualar a energia das duas, encontrando, como função de N_{imp} , o novo valor crítico de J_2

$$\frac{J_{2c}(n)}{J_1} = \frac{1}{2} - \frac{N_{imp}}{2N}. \quad (3.49)$$

Deste modo, a transição para a fase de listras deveria ocorrer, conforme o aumento das ligações retiradas, em um valor cada vez menor de J_2 . Evidentemente, esse argumento é excessivamente simples, pois nele não cogitamos a possibilidade de existir, em algum intervalo de valores de J_2/J_1 , alguma fase não-colinear que possua energia menor do que as duas fases supracitadas.

Para verificar a razoabilidade do argumento, tomamos redes quadradas de lado 30×30 e realizamos a minimização numérica para encontrar o estado fundamental, dados diversos valores de J_2/J_1 . Para cada valor de J_2 , tomamos 200 configurações de desordem e 104 estados iniciais, sendo 100 deles advindos de um gerador de números aleatórios e 4 deles “enviesados”: as duas fases de listras, a fase de vórtices e a fase de Néel. Com isso, descobrimos que, de fato, a fase de Néel deixa de existir para valores cada vez menores de J_2 conforme aumentamos a desordem Δ . A fase de listras, entretanto, continua aparecendo somente para $J_2 > 0.5J_1$: o que ocorre é a formação de uma fase intermediária, não coplanar, entre a fase de Néel e a fase de listras $(\pi, 0)$. Ademais, a teoria de campo médio subestima o quanto a fase de Néel é afetada pela desordem vertical.

Ora, a existência dessa fase é necessária do ponto de vista teórico, pois, segundo o teorema de Aizenman-Wehr, não existe transição de primeira ordem na presença de desordem (74), como seria o caso de uma transição entre a fase de listras e a fase de Néel. Para que isso não ocorra, a existência de uma fase intermediária é necessária. Nessa fase, tanto o parâmetro de ordem de Néel quanto o de listras deveriam ser nulos, o que poderia, na teoria, ser verificado via extrapolação. Na prática, a destruição dessas ordens não pôde ser por nós observada porque o parâmetro de ordem Néel flutua violentamente dentro dessa ordem (Fig. 19a), tornando o exercício mal-definido e impedindo que calculássemos, via derivada numérica, o ponto no qual ocorre a transição.

A fronteira das fases foi determinada por meio de critérios energéticos. Comparamos a energia do mínimo obtido via método do gradiente com a energia, para a dada configuração, do estado de Néel e do estado de listras. Se a diferença relativa entre essa energia obtida via minimização numérica com alguma das outras duas fosse menor que 10^{-4} unidades de energia, consideramos que se tratava da mesma fase. Senão, consideramos que estávamos em uma fase intermediária, diferente das colineares citadas. Segundo tal critério, a fase intermediária, não-colinear, começa em um valor de $J_2(\Delta) < 0.5J_1$ (decrecente com Δ) e termina em $J_2 = 0.5J_1$. O diagrama de fases esquemático pode ser observado na Fig. 19b.

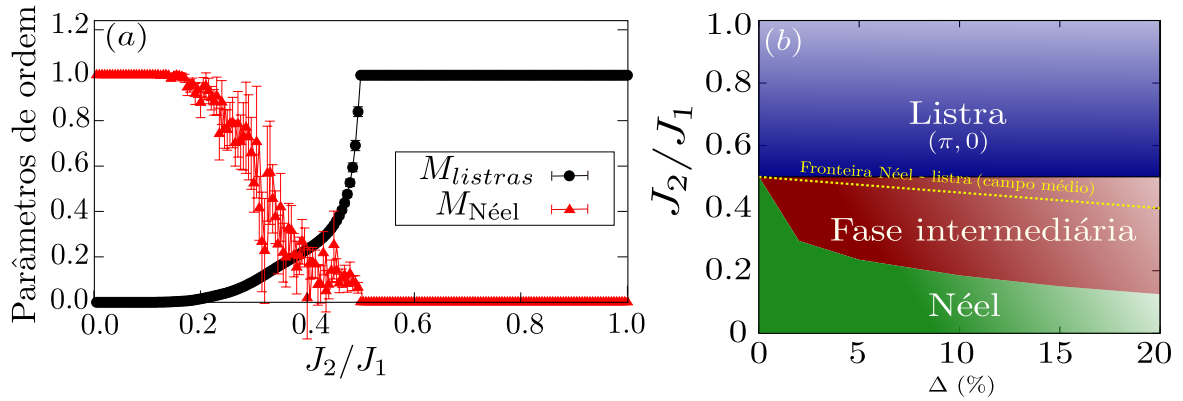


Figura 19 – (a) $M_{\text{Néel}}$ e M_{listras} para diluição de 15% das ligações verticais. É possível ver a violenta flutuação de $M_{\text{Néel}}$ para $J_1 < J_2 < 0.5J_1$. (b) Diagrama de fases para diluição nas ligações verticais. A fronteira com a fase intermediária foi determinada com base em critérios energéticos elucidados na Sec. 3.2.3.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.4 Comentário: resultados a $T > 0$

Para a completeza do trabalho supracitado, uma análise da situação a temperatura finita foi necessária. Tal análise foi realizada por M. Miranda (85) como núcleo de seu projeto de mestrado.

Para $J_2 > 0.5J_1$, a ordem de longo alcance é instável para qualquer concentração finita de desordem **homogênea** nos sítios (retirada de spins) ou desordem nas ligações. Entretanto, em virtude do mecanismo de ordem por desordem, o sistema à temperatura finita possui domínios finitos em que o parâmetro de ordem de listras (Eq. 3.9) tem módulo próximo de 1. Ora, esses domínios ora possuem listras verticais: ordem $(\pi, 0)$: $M_{\text{stripe}} = 1$, ora listras horizontais: ordem $(0, \pi)$: $M_{\text{stripe}} = 1$. Na Fig. 20, que ilustra o comportamento do sistema em temperatura finita, vemos, na figura da esquerda, o histograma relativo ao valor médio de M_{stripe} por plaqueta. Já na figura da direita, vemos um mapa de rede expressando o valor, por plaqueta, do mesmo parâmetro de ordem. Os retângulos brancos expressam as ligações verticais diluídas, enquanto os retângulos pretos expressam as ligações horizontais. A diluição é de 1% em ambas as direções. Para temperaturas baixas, os domínios são pequenos: o efeito da ordem por desordem não consegue, na maior parte da rede, vencer a seleção da fase de vórtices via *canting*. Para temperaturas intermediárias, os domínios de listras são grandes, de sorte que o histograma fica muito mais largo. Para temperaturas próximas da transição de Ising efetiva, a ordem de listras vestigial interna aos domínios se torna menos perfeita, o que se traduz em valores menores do parâmetro de ordem.

Ora, a presença de domínios ora de listras na vertical, ora de listras na horizontal, redundando na existência de paredes de domínios que possuem parâmetro de ordem de vórtice (Eq.3.8) não-nulo. Essas paredes de domínio são estreitas para altas temperaturas, mas se

tornam mais e mais grossas com a temperatura: de modo similar, o tamanho do domínio de listras se torna cada vez menor conforme diminuimos a temperatura. No limite de $T \rightarrow 0$, os domínios desaparecem e só sobram as paredes de domínio, concordando com o resultado obtido na análise realizada estritamente em $T = 0$: um vidro de vórtices, com vários domínios de vórtices.

Se considerarmos flutuações quânticas, teremos ordem por desordem mesmo em temperatura nula. Neste caso, os domínios de listras nunca desaparecerão, embora as paredes de domínio de vórtice continuem em voga. Essa fase em que coexistem os domínios de listras e as paredes de domínio de vórtices pode ser chamada de paramagneto correlacionado com resposta magnética não trivial (62).

Para simular, em temperatura zero, os efeitos do mecanismo de ordem por desordem, utilizamos o termo biquadrático (Eq. 3.39) $K < 0$, que favorece as ordens de listras (Fig. 18a). As simulações numéricas realizadas com esse Hamiltoniano redundaram em resultados qualitativamente muito semelhantes àqueles obtidos em $T > 0$ via simulação de Monte Carlo (Fig. 20).

No caso de desordem não-homogênea, com retirada apenas de ligações verticais ou horizontais, se aferiu que a transição de fase tipo Ising que ocorre no caso limpo não mais ocorre. Em virtude da quebra explícita de simetria, o parâmetro de ordem de listras é não-nulo em **qualquer** temperatura finita (62).

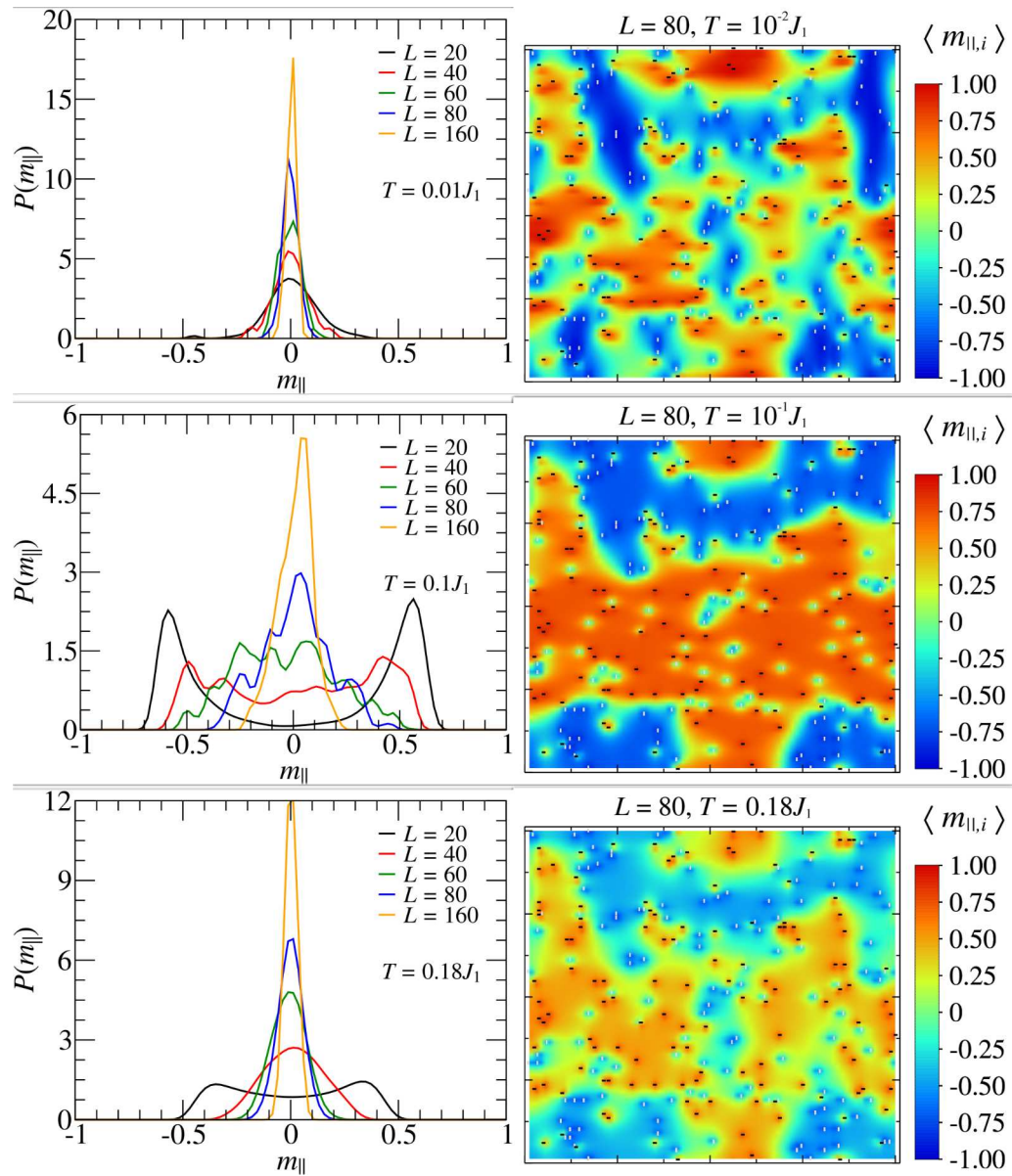


Figura 20 – Histograma do parâmetro de ordem de listras para várias temperaturas e tamanhos de rede.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 Produção bibliográfica resultante

O estudo desse sistema e os resultados obtidos levaram à publicação de um artigo nomeado **Phase diagram of a frustrated Heisenberg model: From disorder to order and back again**, publicado em 2021 na revista *Physical Review B* (62).

PHYSICAL REVIEW B **104**, 054201 (2021)

Phase diagram of a frustrated Heisenberg model: From disorder to order and back again

Michel M. J. Miranda^{1,2,3}, Igor C. Almeida¹, Eric C. Andrade¹ and José A. Hoyos¹

¹*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil*

²*Institut für Theoretische Physik and Würzburg-Dresden Cluster of Excellence ct.qmat, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany*

³*Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany*



(Received 6 April 2021; revised 14 July 2021; accepted 19 July 2021; published 4 August 2021)

We study the effects of bond and site disorder in the classical J_1 - J_2 Heisenberg model on a square lattice in the order-by-disorder frustrated regime $2J_2 > |J_1|$. Combining symmetry arguments, numerical energy minimization, and large-scale Monte Carlo simulations, we establish that the finite-temperature Ising-type transition of the clean system is destroyed in the presence of any finite concentration of impurities. We explain this finding via a random-field mechanism which generically emerges in systems where disorder locally breaks the same real-space symmetry spontaneously globally broken by the associated order parameter. We also determine that the phase replacing the clean one is a paramagnet polarized in the nematic glass order with nontrivial magnetic response. This is because disorder also induces noncollinear spin-vortex-crystal order and produces a conjugated transverse dipolar random field. As a result of these many competing effects, the associated magnetic susceptibilities are nonmonotonic functions of the temperature. As a further application of our methods, we show the generation of random axes in other frustrated magnets with broken SU(2) symmetry. We also discuss the generality of our findings and their relevance to experiments.

DOI: [10.1103/PhysRevB.104.054201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.054201)

I. INTRODUCTION

Understanding the effects of quenched disorder is a longstanding and fundamental problem in condensed matter systems. It has long been recognized that it can qualitatively modify the properties of the phases near a phase transition [1,2], change the critical behavior of continuous phase transitions [3], turn a first-order phase transition into a continuous one [4], and even destroy the long-range order of the phase itself [5], among other effects (for a review, see, e.g., Ref. [6]).

All these effects can be understood in the context of single-order-parameter field theory in which disorder adds a random component to either the conjugate field or to the mass terms. In nonfrustrated magnetic systems (such as those described by the Ising or Heisenberg models), the random mass term is generated by any inhomogeneities preserving the symmetry of the Hamiltonian interactions such as site dilution or bond defects. This term is particularly important near phase transitions yielding to the so-called Griffiths singularities [1,2] in addition possibly changing the universality class of a continuous phase transition [3]. (For more recent developments, see, e.g., Ref. [7] and references therein.)

The effects of random conjugate fields can be even more dramatic. At sufficiently low dimensions, they produce non-perturbative effects completely destroying the phase transition [5]. However, random fields are rarely realized in nonfrustrated systems because site and bond disorder generally preserve the symmetry broken by the resulting magnetic order. In frustrated systems, conversely, the resulting order commonly breaks a real-space lattice symmetry which is usually

locally broken by the impurities. Therefore, a direct coupling between disorder and the order parameter field is expected. How this coupling manifests itself in the associated field theory depends on how the order-parameter degeneracy is lifted by disorder. For a simple Z_2 -symmetric field, only a random field can be generated. For a $(Z_n \otimes Z_2)$ -symmetric field with disorder lifting the associated degeneracy down to a Z_2 one, the generated term is then a random easy axis.

In the frustrated J_1 - J_2 Ising model, bond and site disorder generate a random-field term precluding any long-range stripe order in dimensions $d \leq 2$ [8]. Later, it was shown that part of this result also applies to the J_1 - J_2 Heisenberg model: bond disorder generates a random-nematic-field term [9]. However, it became unclear whether site vacancies produce the same outcome because (i) the random-field term is not generated in the one-loop approximation [9] and (ii) there is another effect taking place: due to the continuous symmetry character of the interactions, site vacancies nucleate a noncollinear spin-vortex-crystal order via the order-by-disorder mechanism [10]. In addition, Monte Carlo numerical simulations were interpreted as supporting nematic long-range order in the regime of low dilution [11].¹

Clearly, from the symmetry perspective, site and bond disorder should produce qualitatively the same effects in this scenario. Thus, the aforementioned reason (i) is refuted. A

¹The nematic and spin-vortex-crystal orders are commonly designated by collinear (or columnar antiferromagnetic) and anticollinear order, respectively.

4 BLINDAGEM KONDO E CORRELAÇÕES MAGNÉTICAS EM SEMICONDUTORES DOPADOS

4.1 Silício dopado com fósforo (Si:P) - propriedades físicas e descrições teóricas

Dentro de uma aproximação de elétrons independentes, em um sistema com invariância translacional, a distinção entre metais e isolantes é intercambiável com a distinção entre bandas parcialmente preenchidas e bandas totalmente preenchidas (em $T = 0$). Nesse último caso, o isolante é caracterizado por uma grandeza E_g , o chamado gap de energia, que é a energia que separa o nível mais alto da banda de valência (totalmente preenchida) e o nível mais baixo da banda de condução (vazia). Em temperaturas diferentes de zero, entretanto, as flutuações térmicas fazem com que exista uma probabilidade não-nula de que um elétron “salte” esse gap, produzindo uma corrente. Essa corrente, inclusive, tem duas faces - na banda de condução, é uma corrente de elétrons, enquanto na banda de valência, é uma corrente de “buracos” - o espaço vazio deixado pelo elétron atua como uma carga positiva se movimentando no sentido contrário. Essa condutividade gerada pela excitação térmica pode ser arbitrariamente pequena - o que vai definir a sua relevância é o tamanho do gap de energia E_g : a fração de elétrons que salta o gap é proporcional a $-e^{E_g/2k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T , a temperatura. Sólidos que são isolantes em $T = 0$, mas que possuem condutividade relevante a temperatura finita (abaixo do ponto de fusão do material) são chamados de **semicondutores** (86). Nesses materiais, a condutividade aumenta com a temperatura, de modo oposto ao que ocorre nos metais. Os semicondutores são peças fundamentais na construção de circuitos eletrônicos, de modo que sua importância tecnológica é descomunal. As propriedades óticas, elétricas e estruturais de um semicondutor podem ser moduladas por um processo chamado de dopagem, que consiste em inserir impurezas ou dopantes na estrutura do material, a princípio em posições aleatórias, substituindo alguns dos átomos originalmente presentes na estrutura. Quando o dopante possui mais elétrons na camada de valência, surge no material um “excesso” de elétrons - é o que chamamos de semicondutor tipo n . Esses elétrons em excesso estarão fracamente ligados aos átomos (em virtude da forte renormalização provocada pelo meio) e seu conjunto dá origem a uma banda estreita, chamada banda de impureza, próxima ao fundo da banda de condução. O gap entre essa nova banda e a banda de condução é muito menor do que o gap entre a banda de impureza e a banda de valência - isso faz com que esses elétrons extra advindos dos dopantes sejam muito mais fáceis de se excitar (87). Um exemplo de semicondutor dopado tipo n é o silício dopado com fósforo (Si:P). Os átomos de fósforo, aleatoriamente dispostos pela rede, têm um elétron excedente cada. Quando a concentração deles é alta, o sistema é efetivamente um metal (Fig. 21b). Conforme a concentração de impurezas diminui, a distância média entre elas aumenta, fazendo com que os elétrons tenham mais dificuldade de saltar de uma impureza para outra. Isso, unido

às interferências destrutivas entre as funções de onda eletrônicas (provenientes da não homogeneidade do sólido), acaba por conduzir o sistema a um comportamento isolante (Fig. 21a). A princípio, pode-se tentar descrever essa transição dado um modelo de elétrons independentes - neste caso, se obtém uma transição metal-isolante de Anderson em uma concentração $n_c \approx 0.0175$, o que é um valor próximo daquele medido experimentalmente (88,89). Nessa transição, a condutividade σ extrapolada para $T \rightarrow 0^*$ vai a zero numa concentração crítica: $\sigma \propto (n - n_c)^\mu$, e isso é ponto pacífico (Fig. 21c).

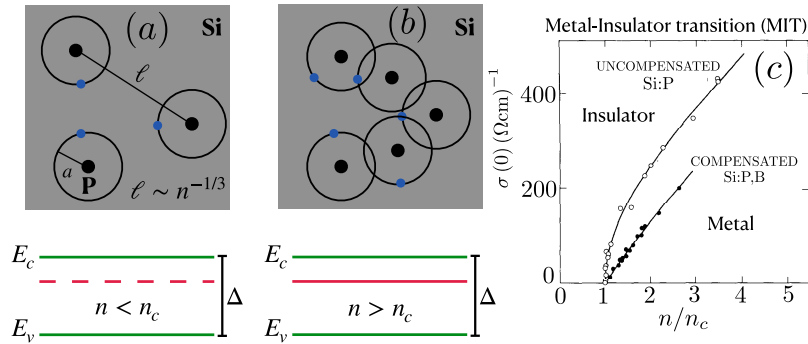


Figura 21 – Representação pictórica do Si:P na fase isolante (a) e metálica (b), além de ilustração de sua transição metal-isolante, capturada pela condutividade σ (caso *uncompensated*).

Fonte: Elaborada pelo autor (a,b) ; PAALANEN; BHATT. (88).

Entretanto, em uma transição metal-isolante de Anderson, $\mu = 1.57$, o que é muito diferente do valor experimentalmente medido, que é $\mu \approx 0.5$. Além disso, um isolante de Anderson é composto por uma coleção de domínios finitos, mas que não percolam a rede - os elétrons podem saltar de um sítio para o outro dentro de um mesmo domínio. Os experimentos, entretanto, demonstram que o Si:P possui elétrons efetivamente localizados, que não podem saltar e que formam momentos locais que produzem uma assinatura singular na susceptibilidade: $\chi(T) \propto T^{-\alpha}$ (88), com $\alpha = 0.7$. Esse comportamento é típico de sistemas que possuem física de Mott - ou seja, as correlações elétron-elétron não podem ser deixadas de lado no tratamento deste problema. Como existe essa formação de momentos locais, existe também a interação desses momentos locais via troca direta (Fig 22a), a qual é mediada pela matriz de silício - isso implica que esses momentos localizados interagem uns com os outros (90,91). Entretanto, não há ordenamento magnético, senão que há a formação de **singletos aleatórios**, de acordo com o mecanismo descrito por Bhatt e Lee no início da década de 80 (89) (Fig.22b) - cada momento se liga àquele que está mais próximo, ignorando todos os outros e formando um singlete.

Além disso, em virtude da inhomogeneidade do sistema, os momentos locais estão presentes até mesmo na fase metálica. Como o sistema não possui invariância translacional,

* É essencial tomarmos $T \rightarrow 0$, já que, para $T \geq 0$, a condutividade é sempre não-nula, o que borra a distinção entre metais e isolantes.

existem regiões com concentração de impurezas menor que a média (chamadas de regiões raras) que se tornam isolantes antes do sistema como um todo se tornar (92). Isso produz uma resposta termodinâmica singular mesmo antes da transição - essa fase intermediária é chamada de fase de Griffiths eletrônica (93, 94) (Fig.22c). Assim, na fase metálica (e também na fase isolante, dentro de domínios nos quais há elétrons que podem saltar e momentos localizados), o banho eletrônico interage efetivamente com os momentos localizados por meio de uma interação Kondo efetiva J_K (antiferromagnética) que, abaixo de uma certa temperatura T_K (temperatura Kondo), promove a blindagem destes - um efeito chamado de blindagem Kondo. Estes momentos, quando blindados, são “engolidos” pelo banho e contribuem com um peso espectral a mais na densidade de estados. Em um sistema com apenas uma impureza, a blindagem Kondo faz com que o sistema se torne, então, um líquido de Fermi local (43). Essa vasta gama de fenômenos competitivos faz com que este sistema seja não trivial - uma descrição autoconsistente deste sistema e que leve em conta as interações entre os momentos localizados exige um *tour de force* que ainda não foi executado.

Dado este panorama, discutiremos, nas próximas seções, a física de semicondutores dopados (em $T \rightarrow 0$) e as abordagens prévias que foram utilizadas em sistemas análogos a este que estamos estudando.

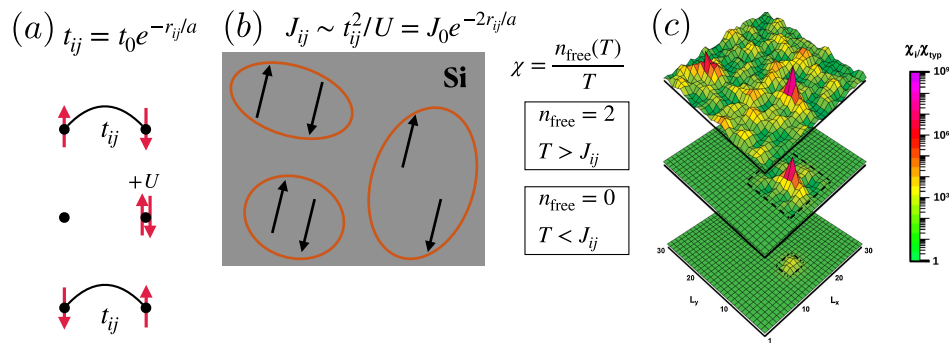


Figura 22 – a) Representação do mecanismo de troca direta, b) formação de singletos aleatórios e c) fase de Griffiths eletrônica.

Fonte: Elaborada pelo autor (a,b) ; ANDRADE; MIRANDA; DOBROSAVLJEVIĆ. (94).

4.1.1 Digressão: semicondutores dopados e impurezas raras

Consideremos um cristal de silício (Si) e troquemos um átomo de silício por um de fósforo (P). O íon de silício tem, na camada de valência, $4e$ enquanto o íon de fósforo tem $5e$. Ignorando detalhes morfológicos dos átomos, é razoável representar esta mudança como se meramente tivéssemos colocado um elétron a mais neste sítio.

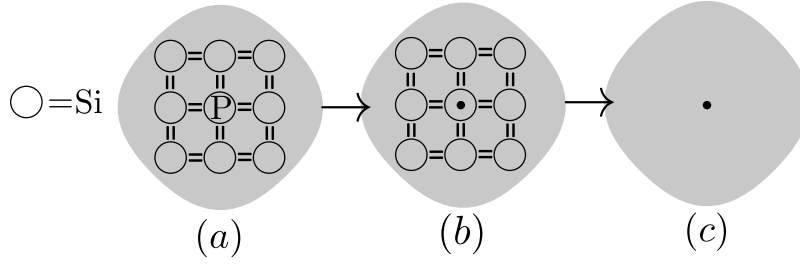


Figura 23 – Representação esquemática da substituição de um átomo de silício por um átomo de fósforo, num esquema de dopagem.

Fonte: Elaborada pelo autor

Busquemos, então, compreender como esse elétron se comporta. Se ele estivesse no espaço vazio, não dentro de um semiconductor, sua energia de ligação seria a mesma energia de ionização do átomo da impureza: 10.5 eV. Entretanto, o fato deste elétron estar embebido num meio semiconductor faz com que sua energia de ligação caia quase 3 ordens de grandeza. Podemos compreender este fato por meio de um modelo hidrogeniônico efetivo.

Se o elétron estiver distante do núcleo positivo, o potencial da impureza é dado por

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (4.1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do meio, dada por (86)

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 + \left[\frac{\hbar\omega_p}{E_G^2} \right] \right), \quad (4.2)$$

onde ω_p é a frequência de plasma e E_G é o *gap* de energia. Quanto maior o *gap*, menor é a constante dielétrica. Como, nesse caso, o *gap* entre a banda de impureza e o fundo da banda de condução é pequeno, ϵ é grande, o que diminui muito a interação de Coulomb efetiva. Tomando, a título de ilustração, $\omega_p = 2.2 \times 10^{14}$ Hz (frequência típica de um semiconductor dopado) (95) e $E_g = 0.11$ eV, $\epsilon = 11.7\epsilon_0$.

Se a impureza não estivesse presente, a solução da equação de Schrödinger para esses elétrons extras seria dada em termos de estados periódicos, os chamados estados de Bloch $\psi_{n,\mathbf{k}}$, que têm a mesma periodicidade da rede. Quando acrescentamos a impureza, o estado resultante pode ser expresso em termos de uma combinação linear de estados de Bloch - entretanto, o peso espectral dos estados próximos ao fundo da banda de condução será muito maior, em virtude da proximidade da banda de impureza com o fundo da banda de condução (Fig. 21a,b). Isso dará origem ao problema de uma partícula de massa m^* sob ação de um potencial central $\propto 1/r$ num meio com constante dielétrica ϵ . O estado fundamental $F(\mathbf{r})$ será, então, hidrogenóide, com um raio de Bohr a_0^* renormalizado

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{*3}}} e^{-r/a_0^*} \text{ com } a_0^* = a_0 \frac{m}{m^*} \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad (4.3)$$

o que determina, inclusive, a natureza das integrais de *hopping* t em problemas deste tipo. Aqui, a_0 é o raio de Bohr, ϵ_0 é a permeabilidade elétrica do vácuo e m é a massa do elétron. Em geral, o raio de Bohr renormalizado a_0^* é muito maior que o espaçamento de rede da matriz semicondutora (89) - no caso do Si:P, $\epsilon \approx 11.7\epsilon_0$ e $m^* \approx 0.2m_0$ (96), resultando em $a_0^* = 59a_0$, um valor que é aproximadamente 6 vezes maior do que o parâmetro de rede do silício.

4.1.2 Abordagens prévias

Como dito, o tratamento do silício dopado com fósforo em regiões próximas à transição metal-isolante, de modo autoconsistente, acaba sendo um problema de grande complexidade. Isso se dá porque o mesmo se encontra na interface de dois fenômenos em si mesmo complicados: a desordem e a correlação elétron-elétron.

4.1.2.1 Fase de Griffiths eletrônica - Slave Bosons + StatDMFT

Um dos modos de se analisar sistemas desordenados correlacionados é partindo do modelo de Hubbard (Eq. 2.10), que descreve elétrons que saltam por uma rede e pagam uma energia U quando estão em um mesmo sítio. Introduzimos, então, desordem neste sistema, adicionando uma energia aleatória por sítio ou, para melhor mimetizar o silício dopado com fósforo, distribuindo impurezas aleatoriamente pela rede - em cada uma dessas impurezas, posso ter zero, um ou dois elétrons, e esses elétrons saltam de uma impureza para a outra sem passar pelos sítios de matriz. O *hopping* é inversamente proporcional à distância entre essas impurezas. Um terceiro ingrediente é a teoria de bósons escravos [†] que, no modelo de Hubbard, é mais complicada do que no modelo Kondo - no caso mais simples, se usa o chamado formalismo de Kotliar e Ruckenstein (28) que é análogo ao que fez Gutzwiller em seu trabalho (25). Um quarto ingrediente é a chamada Teoria Estatística Dinâmica de Campo Médio (StatDMFT) (97), que é uma generalização, para sistemas desordenados, da Teoria Dinâmica de Campo Médio. Usando StatDMFT, mapeia-se cada sítio do modelo de Hubbard em um modelo de Anderson efetivo, cujo banho eletrônico é definido de modo autoconsistente. Aplica-se nesse modelo de uma impureza o formalismo de Kotliar e Ruckenstein, que permite que encontremos as funções de Green que são necessárias para fechar o laço de autoconsistência.

O que se encontrou em trabalhos do tipo é o seguinte (94, 97): nas vizinhanças da transição, mas ainda do lado metálico, algumas regiões **raras** se tornam isolantes antes do *bulk* do sistema. Os elétrons dessas regiões se tornam **momentos locais livres**, contribuindo de modo muito característico ($\chi = n_{free}(T)/T$) para a termodinâmica do sistema. Aqui, $n_{free}(T)$ é o número efetivo de spins livres para uma dada temperatura.

[†] Esses bósons são ditos "escravos", porque estão "amarrados" por meio de vínculos. Esses vínculos asseguram que o novo espaço de Hilbert seja equivalente ao espaço de Hilbert original.

Por serem livres, contribuem com $\chi \sim 1/T$ (Curie). Em analogia ao que foi descoberto por Griffiths em sistemas desordenados tipo Ising, chamamos essa fase “mista” de **fase de Griffiths eletrônica** (97,98). Como esses momentos livres se encontram mergulhados em um mar de elétrons que ainda correm pela rede, existe uma temperatura de coerência (análoga à temperatura Kondo no caso do problema de uma única impureza) na qual esses momentos locais sofrem blindagem Kondo e são engolidos pela densidade de estados, produzindo um material tipo líquido de Fermi.

Ora, a termodinâmica singular desses momentos locais livres é, de alguma forma, superestimada, pois essa estratégia ignora as correlações magnéticas que, amarrando um spin ao outro, levariam a uma quebra dessa degenerescência *up-down*. Tais correlações poderiam ser incluídas no problema por meio de um formalismo de bósons escravos que tomasse não um sítio, mas um aglomerado de sítios, como unidade básica (30,99,100). Um outro modo possível de se realizar tal feito seria adicionando flutuações (via diagramática) para além do ponto de sela relativo à aproximação de campo médio (30). Ambas as alternativas exigirão um esforço considerável da parte de quem for empreendê-las, de sorte que, por ora, tais abordagens ainda não foram utilizadas de modo amplo em sistemas desordenados.

4.1.2.2 Bhatt-Lee e os singletos aleatórios

Para tratar especificamente da fase isolante ($n < n_c$) de semicondutores dopados, R.N Bhatt e P.A Lee (89) utilizaram o que viria a ser chamado posteriormente de **grupo de renormalização de desordem forte** (SDRG) (101) em uma cadeia desordenada de spins de Heisenberg e de Ising, onde o segundo modelo foi analisado para ser possível perceber o quanto do comportamento observado na cadeia de Heisenberg **quântica** advinha de seu caráter quântico.

Na época, se procurava avidamente pela presença de algum tipo de ordenamento magnético em semicondutores insuficientemente dopados. Entretanto, tal ordenamento não foi encontrado mesmo em temperaturas muito menores do que a interação de troca média entre primeiros vizinhos. Para modelar esse tipo de sistema, os autores utilizaram de um modelo de Heisenberg nos quais havia uma interação $J(r_i - r_j)$ antiferromagnética exponencialmente decrescente com a distância (o que é fisicamente sensível à luz do discutido na Sec. 4.1.1). Se percebeu que, de fato, o sistema não tende a um ordenamento de longo alcance, senão que à formação de singletos formados pelos pares mais fortemente conectados.

A cada iteração do grupo de renormalização, as ligações mais fortes (maiores ou iguais a um dado J_{max}) são eliminadas, pois essa ligação forte resulta, evidentemente, em um singlete. Como $J(r_i - r_j)$ é tanto maior quanto menor for a distância $r_i - r_j$ entre os sítios, essas ligações mais fortes se dão entre spins próximos.

Para calcular a susceptibilidade, imaginou-se que seria uma boa ideia tomar $T = J_{\max}$: todos os níveis descartados ($J > J_{\max}$) não contribuíram com a susceptibilidade, enquanto os spins que não se ligavam a ninguém com tanta força assim foram considerados livres. Isso levou à seguinte expressão para a susceptibilidade

$$\chi(T = J_M) = N(J_{\max}) \chi_c(J_M) / N, \quad (4.4)$$

onde $\chi_c(J_{\max})$ é a susceptibilidade tipo Curie de N spins $1/2$ a uma temperatura $T = J_{\max}$ e $N(J_{\max})$ expressa o número de spins livres ($J < J_{\max}$). A mesma susceptibilidade apresentou um comportamento tipo lei de potências, menos singular do que a lei de Curie que esperaríamos na ausência de uma interação J entre sítios.

Em resumo, o trabalho seminal de Bhatt e Lee sugeriu duas coisas fundamentais na compreensão da física de semicondutores (insuficientemente) dopados, mas que também vale, a princípio, em qualquer região em que exista a formação de singletos:

1. Em um sistema de spins em que a interação se dê de todos com todos e compreenda várias ordens de magnitude, não há a formação de qualquer tipo de ordem de longo alcance, sequer vítrea, nas escalas de temperatura experimentalmente relevantes. No caso quântico, que corresponde ao que se observa no material real, cada spin se une univocamente ao vizinho mais próximo, já que a interação de Heisenberg cai com a distância. É o que chamamos de fase de singletos aleatórios;
2. Nesse tipo de sistema, a susceptibilidade magnética escala com uma lei de potências menos singular do que a lei de Curie.

Um trabalho mais recente (102) obteve, ao mapear o problema em um sistema de esferas duras, uma fórmula analítica para a correção, advinda deste processo de formação de singletos, na lei de Curie. A correção obtida não foi tipo lei de potências, mas logarítmica. Podemos arrazoar essa correção logarítmica do seguinte modo: seja n a densidade de impurezas e ℓ a distância média entre elas. Cada impureza é representada por uma esfera. Essas esferas estão na iminência de se tocarem: se se tocam, temos a formação de um singlete, senão, temos spins livres (Fig. 21). A distância média ℓ entre os spins se relaciona à densidade de impurezas: $n \propto \ell^{-3}$. Ora, a interação RKKY é da forma $J = J_0 \exp(-2\ell)$. Temos, assim, $\ell \propto \ln(J_0/J)$, o que implica $n \propto \ln^{-3}(J_0/J)$. Relacionando J e T e n com n_{free} , obtemos

$$\chi(T) = \frac{n_{free}(T)}{T} \approx \frac{a}{T \left[\ln^3 \left(\frac{J_0}{T} \right) + a \right]}, \quad (4.5)$$

onde a é a um parâmetro ajustável. Para uma versão completa e rigorosa deste argumento, ver a Ref. (102). Entretanto, como mostraremos, a Eq. 4.5 pode ser bem descrita por $\chi(T) \propto T^{-\alpha}$, em que α é um expoente efetivo que conecta essa teoria com o cenário de Bhatt-Lee.

4.2 Modelo mínimo - Hamiltoniano de Kondo-Heisenberg de dois sítios

Já que queremos estudar o Si:P nas vizinhanças da fase de Griffiths eletrônica, precisamos entrever quais são os principais mecanismos que competem nessa região.

Em temperatura nula, duas coisas competem: a interação de Heisenberg entre momentos locais (que faz com que o sistema tenda a se tornar uma coleção de singletos aleatórios (89)) e a interação desses momentos locais com o banho eletrônico dos elétrons de condução (que leva à blindagem Kondo). Em temperatura finita, estes dois fenômenos competem com a temperatura em si: se esta for maior que a temperatura Kondo T_K e que a interação antiferromagnética J_{ij} entre dois sítios que tendem a dimerizar, teremos momentos locais livres, que contribuirão para a termodinâmica do sistema com um termo tipo-Curie: $1/T$.

Considerando isso, podemos propor um modelo mínimo. Construimos em uma rede cúbica de lado L , com L^3 sítios. Nessa rede, distribuimos aleatoriamente $N = nL^3$ impurezas, sendo $n \ll 1$ a razão entre o total de impurezas e o total de sítios. Essas impurezas, dispostas aleatoriamente como estão, possuem (em virtude do sistema físico que desejamos descever) um elétron fracamente ligado que pode saltar de uma impureza para a outra. Esse conjunto de impurezas aleatoriamente dispostas nesta rede formam o que chamamos de **sub-rede de impurezas** - é possível descrever a física desta sub-rede por meio de um modelo *Tight-binding* desordenado (92),

$$H_{\text{condução}} = - \sum_{ij\alpha} t_{ij} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha}, \quad (4.6)$$

onde i e j representam sítios desta sub-rede de impurezas e todo o resto tem o mesmo significado costumeiro.

Em virtude do que se expôs na Sec. 4.1.1, cada um destes elétrons fracamente ligados tem uma função de onda hidrogeniônica - $\psi(r) \propto \exp(-r/a_0^*)$, onde a_0^* é o raio de Bohr renormalizado pelo meio. A sobreposição dessas funções de onda dá origem a uma integral de hopping da forma $t_{ij} = t_0 \exp(-r_{ij}/a_0^*)$, exponencialmente decrescente com a distância $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ entre duas impurezas. A larga distribuição de valores possíveis de t_{ij} faz com que o problema seja fortemente desordenado (Fig. 26a), e tanto mais é desordenado quanto menor a concentração de impurezas - indo do maior para o menor, o sistema passa de metal para isolante de Anderson em uma concentração $n_c = 0.0175$ (88). É importante notar que a densidade de estados resultante não possui simetria partícula-buraco, indicando que o sistema é frustrado. No semipreenchimento, $E_F \approx 0$, mas não igual a zero.

Precisamos, além disso, capturar a presença dos momentos locais (102). Sabemos que cada momento localizado tende a formar um singlete com seu vizinho mais próximo, de modo que, dada uma distribuição de sítios, é possível definir quem se ligaria a quem

se estes sítios contivessem momentos localizados. Como essa física de singletos depende apenas de dois sítios (por vez), consideramos a presença de dois momentos localizados nos sítios a e b interagindo por meio de uma interação de Heisenberg antiferromagnética $H_{\text{singlete}} = J_{ab} \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b$, onde \mathbf{S}_i expressa o spin de um momento magnético localizado em um sítio i e $J_{ab} = J_0 \exp(-2r_{ab}/a_0^*)$ expressa a interação antiferromagnética entre sítios, onde a expressão para J_{ab} emerge do fato dela surgir por meio de um mecanismo de troca direta: $J_{ab} \propto t_{ab}^2/U$ (90,91). Além disso, os momentos localizados interagem com os elétrons do banho que passam sobre eles, dando origem a $H_{\text{Kondo}} = J_K \sum_{l=a,b} \mathbf{s}_l \cdot \mathbf{S}_l$. Essa interação é antiferromagnética e dá origem à blindagem Kondo, sendo J_K o acoplamento Kondo, que assumimos homogêneo, e \mathbf{s}_l o spin médio dos elétrons do banho que passam pelos sítios $l = a, b$ das impurezas localizadas. A interação J_K banho-impureza poderia gerar uma interação RKKY (mediada pelo banho de elétrons) entre uma impureza e a outra, mas tal interação pode ser desprezada em virtude do formalismo de large \mathcal{N} utilizado. O Hamiltoniano completo, então, é a soma $H_{\text{Kondo}} + H_{\text{singlete}} + H_{\text{condução}}$, que chamamos de **modelo Kondo-Heisenberg** de dois sítios

$$H = - \sum_{ij\alpha} t_{ij} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} + J_K \sum_{l=a,b} \mathbf{s}_l \cdot \mathbf{S}_l + J_{ab} \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b. \quad (4.7)$$

Onde os índices a, b se referem aos sítios nos quais estão os momentos magnéticos localizados. Tomamos $t_0 = J_0 = a_0 = a_0^* = 1$, o que diminui o número de parâmetros livres.

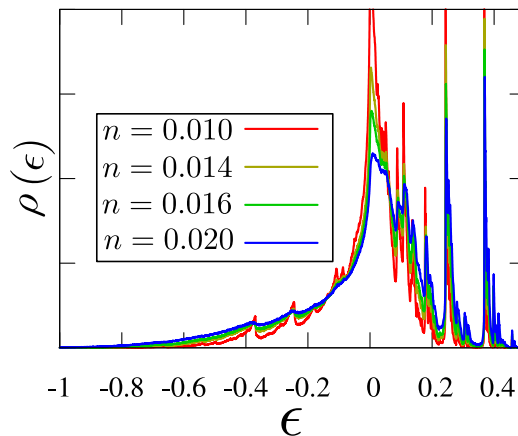


Figura 24 – Densidade de estados para diferentes valores de n . As linhas verticais pontilhadas expressam a energia de Fermi relativa ao semipreenchimento em cada DOS.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.1 Solução em Large- \mathcal{N} : bósons escravos, campo médio e limite Kondo

Para tratar este problema, utilizamos uma teoria de campo médio dentro do limite de \mathcal{N} grande. Isso implica a ampliação da simetria local dos momentos localizados, a qual passa de $SU(2)$ para $SU(\mathcal{N})$, e a representação deles como spinons fermiônicos $f_{l\alpha}^\dagger$ ($f_{l\alpha}$)

que obedecem o vínculo $\sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} f_{l\alpha}^\dagger f_{l\alpha} = \mathcal{N}/2$. Nessa linguagem, introduzimos dois campos de Hubbard-Stratonovich (bósons escravos): b_l , conjugado a $\sum_{\alpha} f_{l\alpha}^\dagger c_{l\alpha}$, e $\Delta_{l'}$, conjugado a $\sum_{\alpha} f_{l\alpha}^\dagger f_{l'\alpha}$. Em virtude de sua definição, vale $\Delta_{l'} = \Delta_{l'}^*$. Nos asseguramos de que o vínculo é satisfeito por meio do uso de multiplicadores de Lagrange λ_l . Para fazer com que o Hamiltoniano dado pela Eq. 4.7 se torne extensivo em \mathcal{N} , reescalamos as constantes de acoplamento: $J_K \rightarrow J_K/\mathcal{N}$ e $J_{ab} \rightarrow J_{ab}/\mathcal{N}$. No limite de $\mathcal{N} \rightarrow \infty$, o sistema cai em um ponto de sela - os campos de Hubbard-Stratonovich condensam e o Hamiltoniano de campo médio resultante se torna

$$H_{MF} = - \sum_{ij\alpha} t_{ij} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} - \sum_{\alpha,l} (b_l c_{l\alpha}^\dagger f_{l\alpha} + h.c.) - \Delta^* \sum_{\alpha,l \neq l'} (f_{l\alpha}^\dagger f_{l'\alpha} + h.c.) \\ + \sum_{\alpha,l} \lambda_l \left(f_{l\alpha}^\dagger f_{l\alpha} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\mathcal{N}}{J_K} \sum_l |b_l|^2 + \frac{\mathcal{N}}{J_{ab}} |\Delta|^2. \quad (4.8)$$

Nesse limite, surge um acoplamento RKKY indireto entre os momentos localizados. Esses momentos interagem com o banho por meio da interação Kondo, e essa interação é “transmitida” pelo mesmo banho até a segunda impureza (e vice-versa). Como a primeira interação é proporcional a J_K/\mathcal{N} e a segunda, também, esse termo é da ordem de $1/\mathcal{N}^2$, desaparecendo no limite de \mathcal{N} grande. Fazendo isso e integrando os elétrons de condução, escrevemos a energia livre efetiva (ver Eq. 2.46, 2.47 e 2.48) (103)

$$F_{MF} = -T\mathcal{N} \sum_n [\ln(-i\omega_n + \Omega_+) + \ln(-i\omega_n + \Omega_-)] \\ - \frac{\mathcal{N}}{2} \sum_l \lambda_l + \frac{\mathcal{N}}{J_K} \sum_l |b_l|^2 + \frac{\mathcal{N}}{J_{ab}} |\Delta|^2, \quad (4.9)$$

onde

$$2\Omega_{\pm} = E_a + E_b \pm \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4(\Delta^* - b_a b_b \phi_{ab})(\Delta - b_b b_a \phi_{ba})}, \quad (4.10)$$

$$E_l = \lambda_l + b_l^2 \phi_{ll},$$

$$\phi_{l'l'}(i\omega_n) = \sum_{\nu} \langle l|\nu\rangle \langle \nu|l'\rangle / (i\omega_n - E_{\nu}), \quad (4.11)$$

$$H_{\text{condução}} |\nu\rangle = E_{\nu} |\nu\rangle, \quad (4.12)$$

em que ω_n são as frequências de Matsubara. Como o problema agora envolve duas impurezas, precisamos das combinações ligantes e antiligantes dos orbitais originais. Também temos funções de hibridização não-locais, que ligam os sítios a e b . Com isso, temos seis parâmetros variacionais: λ_l , b_l ($l = 1, 2$), Δ e Δ^* . Para determiná-los, minimizamos a energia livre derivando-a com relação a estes parâmetros. Dadas as seis equações resultantes, tomamos (de modo análogo ao que fazemos na solução via bósons escravos no modelo Kondo de

uma impureza) o chamado “limite Kondo”, no qual tomamos $b_l \rightarrow 0$ e $\lambda_l \rightarrow 0$. No regime em que b é nulo, não há hibridização. Se b finito, a hibridização está presente. Se vou de b finito para $b \rightarrow 0$ infinitesimal, encontro, nesse limite, a temperatura “crítica”, T_K , na qual o valor esperado da hibridização $\langle \sum_\alpha f_{l\alpha}^\dagger c_{l\alpha} \rangle$ deixa de ser nulo. Essa hibridização está estreitamente relacionada com a blindagem Kondo. A temperatura T_K^l , chamada de temperatura Kondo (no sítio $l = a, b$), é definida implicitamente pelas equações resultantes desse limite: um par de equações acopladas

$$\sum_\nu \frac{f(E_\nu) - f(|\Delta|)}{E_\nu - |\Delta|} [|\langle l|\nu \rangle|^2 - \langle l|\nu \rangle \langle \nu|l' \rangle] + \sum_\nu \frac{f(E_\nu) - f(-|\Delta|)}{E_\nu + |\Delta|} [|\langle l|\nu \rangle|^2 - \langle l|\nu \rangle \langle \nu|l' \rangle] = -\frac{2}{J_K}, \quad (4.13)$$

$$2f(\Delta) = 1 - \frac{2\Delta}{J_{ab}}, \quad (4.14)$$

$$f(\Delta) = 0, \quad (4.15)$$

$$f(-\Delta) = 1, \quad (4.16)$$

onde $f(x) = 1/(e^{\beta x} + 1)$ é a distribuição de Fermi-Dirac e $l, l' = a, b$ com $l \neq l'$. Existem dois tipos de solução para essas equações. A primeira é a solução que exclui o efeito Kondo: $\Delta = J_{ab}/2$ e $1/\beta_K^l = T_K^{(2)}(l) = 0$. Essa solução corresponde ao desacoplamento dos momentos locais dos elétrons de condução - em contrário, o que ocorre é o acoplamento de um momento local com outro, formando um singlete. A outra solução é a solução Kondo, na qual $\Delta \approx J_{ab}/2$ e $T_K^{(2)}(l) \neq 0$ para ambos os momentos localizados (Fig. 25). Nesse sistema por nós estudado, essas duas soluções são separadas por um ponto crítico quântico, o que não é exato (o modo mais correto de descrever essa separação seria em termos de um *crossover*), mas isso é irrelevante para o que desejamos estudar, que é o efeito da desordem na distribuição dessas soluções.

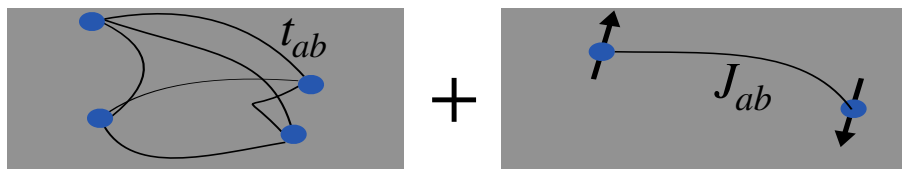


Figura 25 – Esquema expressando os dois mecanismos por trás do modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios: o hopping/interação banho-impureza (a) e a interação de Heisenberg (b).

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Resultados

Nossos resultados passam, então, pela solução numérica da Eq. 4.13. Para tal

1. Distribuimos aleatoriamente, numa rede cúbica de lado L , nL^3 impurezas. Aqui, $n \ll 1$;
2. Encontramos numericamente os autovalores e autovetores da parte *Tight-Binding* ($H_{\text{condução}}$) deste modelo;
3. Com esses autovalores e autovetores, resolvemos a Eq. 2.55 (problema de um sítio) para cada um dos sítios da rede. Consideremos inicialmente que em um dado sítio se encontra uma impureza. Essa impureza se acopla com o banho eletrônico formado pelos elétrons que se encontram nos outros sítios. Resolvemos, então, a dita equação para este problema - de modo equivalente, podemos resolver, para o mesmo sítio, a Eq. 4.13 com $\Delta = 0$. Repetimos, então, o procedimento para todos os outros sítios. Como, em virtude da heterogeneidade da rede, o banho eletrônico que interage com cada sítio é diferente, cada sítio i terá uma temperatura Kondo $T_K(i)$ diversa;
4. Passamos, então, para o problema de dois sítios, resolvendo a Eq. 4.13. O primeiro passo para a realização deste feito é encontrar todos os pares que formam singletos. Ora, os pares que formam singletos são constituídos pelos spins que possuem menor distância entre si, já que a interação de Heisenberg é tanto maior quanto menor for a separação entre os spins. Baseando-nos nisso, olhamos para todos os sítios e detectamos qual é o par de sítios que menos dista entre si. Encontrando esse par, definimos um $J_{ab} = J_0 \exp(-2r_{ab}/a_0)$ e retiramos esses spins da lista. Checamos novamente qual é o par que menos dista entre si, repetindo o processo até que tenhamos definido nossos $N/2$ pares a e b em uma dada realização de desordem. Tendo os pares, partimos para a resolução propriamente dita das equações. Como palpite inicial para a solução, usamos os $T_K(i)$ obtidos no problema de um sítio. Determinamos, então, quais sítios tem solução tipo Kondo ($T_K^{(2)}(a, b) \neq 0$) ou tipo singleto ($T_K^{(2)}(a, b) = 0$);
5. Voltamos ao passo 1, construindo, para um mesmo valor de n e L , uma nova distribuição aleatória de sítios, até que tenhamos feito um número suficiente (~ 10000) de realizações de desordem.

4.3.1 Casos limite

Para verificar a consistência do modelo, nós o resolvemos em alguns limites conhecidos.

4.3.1.1 $J_K = 0$

Neste limite, os momentos localizados estão, efetivamente, desacoplados do banho de elétrons. Entretanto, ainda há a interação J_{ab} entre pares de momentos localizados - tais pares foram escolhidos conforme critério explicitado na Sec. 4.3. Isso dá origem a um

ensemble de pares de spins, ou, em outras palavras, um *ensemble* de problemas de dois sítios.

Para encontrar a susceptibilidade magnética, usamos o critério introduzido na Sec. (102). Olhando para cada par de spins, comparamos a temperatura T com a interação J_{ab} entre eles. Se $T > J_{ab}$, as flutuações térmicas não permitirão a formação de um singleto, de modo que cada um dos sítios contribuirá com a susceptibilidade com um termo tipo lei de Curie: $\chi_i = 1/T$. Por outro lado, se $J_{ab} > T$, os momentos magnéticos formarão um singleto cuja susceptibilidade por sítio é da forma

$$\chi_i = \frac{\exp(-J_{ab}/2T)}{T} \approx 0, \quad (4.17)$$

um termo que é exponencialmente suprimido, e que, portanto, poderá ser ignorado. Desse modo, podemos calcular a susceptibilidade total (com $T \ll J_0$) somando $1/T$ para cada par de spins que possuem $J_{ab} < T$, o que é equivalente a tomar

$$\chi(T) = \frac{n_{free}(T)}{T}, \quad (4.18)$$

onde $n_{free}(T)$ expressa a quantidade de spins livres a uma dada temperatura T . Esse procedimento captura todas as previsões qualitativas da teoria de Bhatt-Lee dentro da faixa experimentalmente relevante de parâmetros (102).

O comportamento do sistema é definido pela distribuição dos acoplamentos J_{ab} . Esses acoplamentos são definidos de modo **hierárquico**: varremos toda a lista e escolheremos o par mais próximo. Retirando esse par da lista, varremos-na novamente, escolhendo novamente o par mais próximo. Os pares que se formarão no final serão formados por spins distantes entre si, o que gera valores arbitrariamente pequenos de J_{ab} . Isso faz com que a distribuição $Q(J_{ab})$ resultante seja inevitavelmente singular. Já na distribuição $P(J_{ab})$, os J_{ab} são obtidos calculando $J_0 \exp(-2r_{ab}/a_0)$ para cada a e seu vizinho mais próximo b . Como, em uma distribuição não-enviesada, cada sítio tem sempre um vizinho não tão distante, essa distribuição não é singular, tendo um pico em um ponto bem definido e que é tanto mais deslocado para J_{ab}/J_0 maiores na medida em que n é maior (já que, quanto maior a concentração de impurezas, mais próximas elas estão na média). Na Fig. 26, podemos ver essas duas distribuições para dois valores diferentes da concentração n de impurezas.

Na solução original de Bhatt-Lee, consideramos que todos os momentos localizados interagem entre si. Excluindo, sob formalismo do grupo de renormalização de desordem forte, o singleto que interage mais fortemente, seguiríamos rumo à renormalização dos demais acoplamentos (89). Esse acoplamento é, em geral, menor do que os originais, mas a correção é da ordem de $1/\mathcal{N}$ em spins SU(\mathcal{N}), o que torna essa renormalização ignorável dentro da nossa abordagem, que parte do limite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$. Desse modo, nossa abordagem “binária”, sem renormalizações, é consistente.

Usando essa abordagem, calculamos a susceptibilidade de cada par de sítios para várias realizações de desordem, tomando, em seguida, a média sobre desordem. Assim como $Q(J_{ab})$ é singular, a susceptibilidade também o é. Com base na Eq. 4.5, ajustamos os dados obtidos (Fig. 26b) satisfatoriamente, embora tal ajuste se torne menos perfeito na medida em que consideramos concentrações maiores de impurezas. Entretanto, podemos também ajustar uma lei de potências $\chi(T) = T^{-\alpha}$ aos dados, à moda de Bhatt e Lee. Esse ajuste é muito satisfatório para baixas temperaturas e também pode ser generalizado para situações na qual há efetivamente interação dos singletos com o banho. Ademais, na figura supracitada, a linha ponto-traço corresponde à lei de Curie.

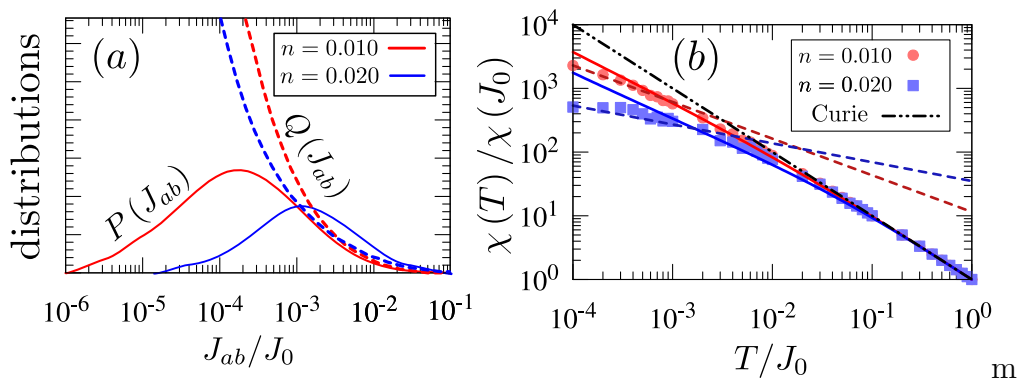


Figura 26 – (a) Comparação entre as distribuições $P(J_{ab})$ e $Q(J_{ab})$; (b) Susceptibilidade magnética $\chi(T)$ como função da temperatura (escala $\log \times \log$). Usamos $L = 40$. No ajuste tipo Eq. 4.5, temos $A = 462(12)$ e $167(8)$, e no ajuste tipo $T^{-\alpha}$, $\alpha = 0.58(1)$ e $0.30(1)$ para $n = 0.01$ e $n = 0.02$, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3.1.2 $J_{ab} = 0$

Agora, consideremos o limite complementar, no qual as impurezas não interagem entre si, mas interagem com o banho de elétrons livres (104). Para tal, distribuimos os sítios da impureza pela rede segundo o já citado esquema que se utiliza de números aleatórios. Feito isso, resolvemos o problema Kondo de um sítio (Eq. 2.55) para cada um desses sítios, o que fisicamente quer dizer que estamos distribuindo momentos localizados nestes locais, um por vez. Isso dá origem a um *ensemble* de problemas Kondo de um sítio sob ação de um banho espacialmente inhomogêneo. Isso dá origem a uma distribuição $P(T_K)$ de temperaturas Kondo (105–113), já que cada sítio “enxerga”, localmente, um banho eletrônico diferente. Se temos $J_K/J_0 \lesssim 0.5$, observamos que essa distribuição pode ser ajustada por uma lei de potências em T_K : $P(T_K) \propto T_K^{-\alpha}$ (Fig. 27). Para valores maiores de J_K , a lei de potências não é observada e a distribuição das temperaturas Kondo tem um pico muito pronunciado ao redor da temperatura Kondo típica T_K^{typ}

$$T_K^{\text{typ}} = \exp[\langle \log T_K \rangle], \quad (4.19)$$

onde $\langle \dots \rangle$ expressa que tomamos a média sobre **todos** os sítios de **cada** uma das realizações de desordem relativas aos diferentes modos de distribuirmos as impurezas na rede cúbica.

A lei de potências observada é uma consequência da inomogeneidade do sistema: já que o banho advém de uma distribuição de sítios muito desordenada, as flutuações locais são muito grandes. Como o banho local determina a temperatura Kondo, as flutuações no mesmo dão origem a uma gama muito grande de temperaturas Kondo, algumas arbitrariamente pequenas (114). O fato interessante é que o expoente α da lei de potências pouco depende da concentração n de impurezas. Esse resultado peculiar já foi, inclusive, reportado em outros trabalhos que envolvem o problema Kondo em um banho desordenado (107–109). Entretanto, percebemos três coisas: a primeira é que, para valores maiores de n , a distribuição $P(T_K)$ começa a saturar para valores pequenos de T_K , o que expressa que, no metal, a blindagem é mais eficiente. A segunda coisa que percebemos é que, se tomarmos J_K pequeno o suficiente, a dependência de α com ele é pequena. Um terceiro fato percebido é o de que α depende do preenchimento da banda de impureza.

Para obter α , utilizamos dois métodos. O primeiro consiste em ajustar uma reta ao gráfico log-log da distribuição $P(T_K)$: este método pode, entretanto, levar a erros poucos controláveis relativos ao modo pelo qual realizamos o *binning* dos valores de T_K . O segundo consiste em retirar o α diretamente dos dados, eliminando esses erros propagados (115). Para tal, notamos que a lei de potências só vale para baixas energias, o que nos permite escrever

$$P(T_K) = \frac{(\alpha + 1)}{T_K^{max}} T_K^\alpha, \quad (4.20)$$

onde T_K^{max} é o valor máximo no qual a distribuição é válida. Dado isso, tomamos nossos dados e calculamos a afinidade entre os dados brutos e o modelo dado. Para tal, precisamos calcular a probabilidade de termos todos os n dados satisfazendo a Eq. 4.20, probabilidade esta proporcional a

$$p(T_K | \alpha) = \prod_{i=1}^n \frac{(\alpha + 1)}{(T_K^{max})^{\alpha+1}} T_K^{-\alpha}(i), \quad (4.21)$$

onde $i = 1, \dots, n$ se refere a todos os $T_K < T_K^{max}$. Ora, o α que melhor se ajusta aos dados é justamente aquele que maximiza $p(T_K | \alpha)$. Para encontrar esse α , igualamos a zero a derivada de $\log(p)$ com relação a α . Com isso, obtemos

$$\alpha = 1 - \frac{n}{\sum_{i=1}^n \log(T_K^{max}/T_K(i))}. \quad (4.22)$$

Uma outra dificuldade circunda ao redor da obtenção de T_K^{max} . Para tal, precisamos analisar o que ocorre se falharmos nesta escolha. Se tomarmos T_K^{max} muito grande, estaremos ajustando uma distribuição tipo lei de potências a uma distribuição que não é do tipo lei de potências: isso gerará erros no ajuste. Por outro lado, escolher T_K^{max} muito pequeno fará com que joguemos fora dados legítimos, o que aumenta os erros estatísticos e envia os resultados.

Um modo muito simples de se encontrar T_K^{max} se dá plotando α como função de T_K^{max} , via Eq. 4.22, para vários valores escolhidos de T_K^{max} (115). O T_K^{max} correto será aquele que ocorrer na região em que se dá o platô deste gráfico. Embora exista um certo grau de subjetividade nessa observação, o critério funciona bem. Os expoentes α encontrados por meio deste critério tem boa concordância com aqueles obtidos via *fitting* da distribuição $P(T_K)$.

Um próximo passo foi o cálculo da susceptibilidade magnética do sistema. Sabemos que, para temperaturas altas ($T \gg T_K$), os momentos locais ficam livres, o que nos leva a esperar um comportamento tipo lei de Curie ($\propto 1/T$). Para temperaturas baixas, ($T \ll T_K$), o momento local estará blindado, o que o leva a apresentar um comportamento tipo Pauli ($1/T_K$), compatível com líquidos de Fermi. A fórmula mais simples que dá conta destes dois limites é (16)

$$\chi_i(T) = \frac{1}{T + T_K^i} \rightarrow \begin{cases} \chi_i(T) \propto 1/T & \text{para } T \gg T_K^i \\ \chi_i(T) \propto 1/T_K^i & \text{para } T \ll T_K^i \end{cases}. \quad (4.23)$$

Com essa expressão, podemos calcular a susceptibilidade média do sistema

$$\chi(T) = \frac{1}{N} \sum_i \chi_i(T) \propto \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{T + T_K^i}, \quad (4.24)$$

onde a soma em i varre **todas** as impurezas em **todas** as realizações de desordem. Dada a forma funcional expressa acima, foi possível capturar o *crossover* entre o regime de altas temperaturas (distribuição tipo lei de Curie) e o de baixas temperaturas (distribuição tipo lei de potências) ao redor de $T/J_0 \approx 10^{-2}$.

A lei de potências observada, $\chi(T) \propto T^{-\alpha}$ apresentou o mesmo expoente crítico observado em $P(T_K) \propto T_K^{-\alpha}$, a saber, $\alpha = 0.55$, resultado obtido via ajuste para vários valores de n e tomando $J_K = 0.1J_0$. A transição metal-isolante de Anderson **não** afeta este expoente de modo relevante (Fig. 32).

Ora, o fato da susceptibilidade herdar o expoente de $P(T_K)$ é compreensível, já que as temperaturas Kondo $T_K(i)$ não-nulas dependem de $P(T_K)$. Deste modo, podemos escrever $\chi(T)$ como

$$\chi(T) = \int dT_K P(T_K) \frac{1}{T + T_K} = \int dT_K \frac{A(\alpha) T_K^{-\alpha}}{T + T_K}. \quad (4.25)$$

E, tomando $x = T_K/T$ e $T_K^{max}/T \rightarrow \infty$, obtemos

$$\chi(T) = A(\alpha) T^{-\alpha} I(\alpha), \quad (4.26)$$

$$I(\alpha) = \int_0^\infty dx \frac{x^{-\alpha}}{1+x}, \quad (4.27)$$

onde a integral $I(\alpha)$ é apenas um número e $A(\alpha)$ é a exponencial do coeficiente linear obtido no ajuste de $P(T_K)$. Com base nessa expressão, dentro do limite $T \ll T_K^{max}$,

podemos criar uma expressão analítica para $\chi(T)$, a qual se demonstrou consistente com os resultados numéricos (Fig. 27 c e d).

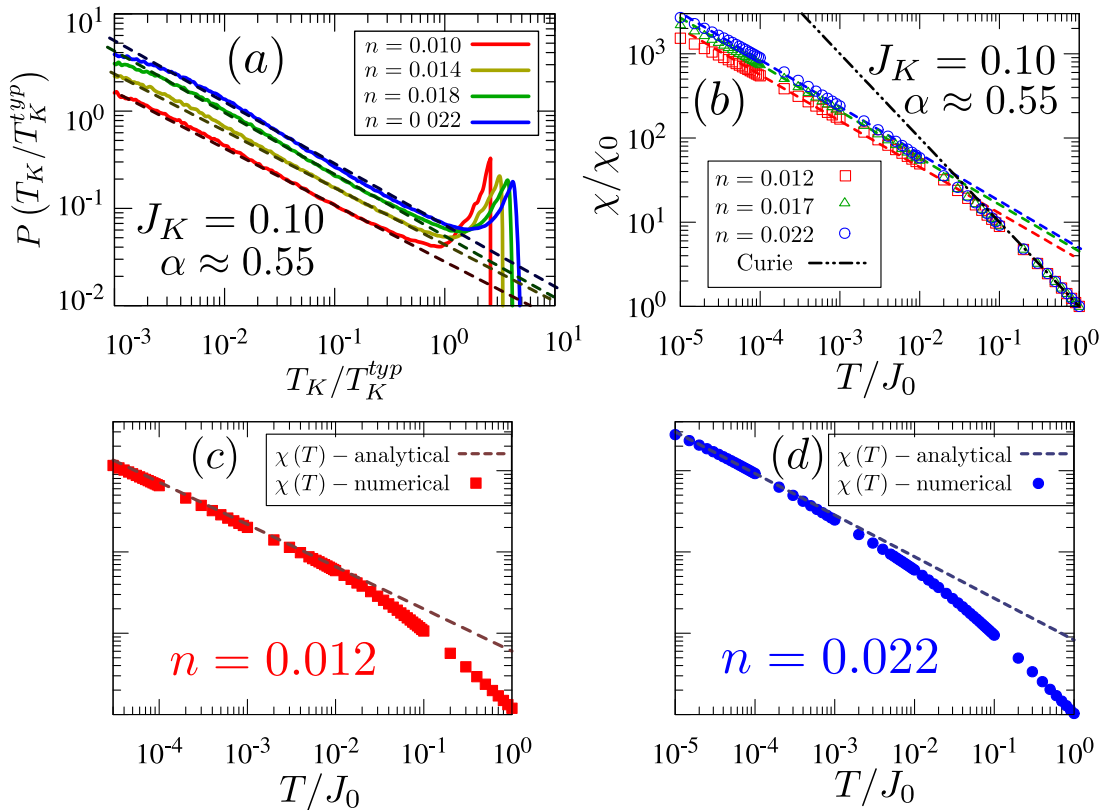


Figura 27 – Distribuição da temperatura Kondo $P(T_K)$ (a), susceptibilidade magnética $\chi(T)$ (b), no problema de sítio único, para vários valores de n e $J_K = 0.1J_0$. Nos gráficos c,d, vemos o ajuste da Eq. 4.27 aos dados numéricos. Todos os gráficos estão em uma escala $\log \times \log$

Fonte: Elaborada pelo autor

A termodinâmica singular aqui observada é característica de uma fase de Griffiths eletrônica, que sabemos ocorrer no Si:P nas vizinhanças da transmissão (94,97,98). A não dependência deste expoente com J_K ou n concorda com resultados já publicados (107–109). Podemos, entretanto, arrazoar uma explicação melhor para essa invariância de α com n . Em primeiro lugar, é importante notar que, para $n > n_c = 0.0175$, estamos na fase metálica. Nessa fase, todos os T_K deveriam ser não-nulos, já que não há *gap* no metal ($J_K^c = 0$, Eq. 2.56). Entretanto, em virtude da forte desordem presente em nosso sistema e também em virtude de efeitos de tamanho finito, o sistema herda, desde que estejamos próximos à transição, certo caráter isolante na fase metálica: alguns T_K serão nulos (spins livres) mesmo para $n > n_c$. Ora, partindo da Eq. 2.51 e passando-a para um formalismo integral (116), obtemos, tomando $E_F < -D$ (isolante)

$$J_K \geq J_K^c(E_F) = \frac{-2}{\phi_{aa}(E_F)} = \left[\int_{-D/2}^{D/2} \frac{d\omega \rho(\omega)}{\omega - E_F} \right]^{-1} \propto D, \quad (4.28)$$

para qualquer $\rho(\omega)$ contínua em $\pm D$, onde ρ é a densidade de estados local e D é a largura de banda. Deste modo, já que existe essa herança do comportamento isolante nas vizinhanças da transição, sempre existirá um valor J_K^c abaixo do qual o efeito o Kondo não ocorre, e esse valor J_K^c será proporcional à largura de banda D .

Ora, o resultado que obtemos no caso limpo e que expressa que T_K varia exponencialmente com J_K (Eq. 2.59) é uma boa aproximação para a dependência de um com outro para $\rho(\omega) \neq 0$ qualquer. Se tomarmos $\rho(\omega) = \langle \rho(\omega) \rangle = 1/D$ e $J_K = J_K^c = D$, a dependência com D (e, portanto, com a concentração n : Fig. 28b) desaparece. Se T_K passa a não depender de n , então sua distribuição $P(T_K)$ passa pelo mesmo processo, sugerindo um do porquê de α parecer depender pouco de n . Se observarmos a fração de spins livres como função de J_K/D (Fig. 28a), percebemos que as curvas relativas aos n próximos à transição são todas muito parecidas (Fig. 28a). Isso demonstra que, de fato, o J_K efetivo que a temperatura Kondo “enxerga” escala com a largura de bandas D , em concordância com a explicação prévia.

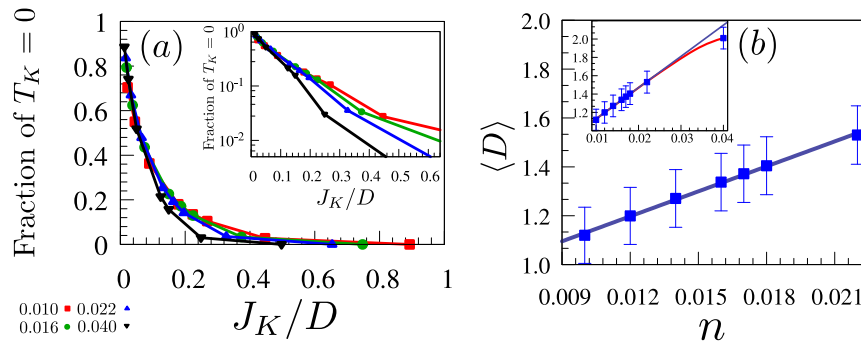


Figura 28 – Fração de momentos livres como função do acoplamento Kondo e variação da largura de bandas com a concentração n . Em a), vemos o colapso das curvas (exceto para valores altos de n . Em b), vemos que a desordem cai e a largura de bandas cresce com n .

Fonte: Elaborada pelo autor

Tendo obtido estes resultados, desnovelamos dois dos mecanismos por trás da dependência singular que nosso sistema tem com T em baixas temperaturas: a formação de singletos aleatórios em virtude da retirada hierárquica de singletos e a distribuição larga de temperaturas Kondo. Apesar dos dois fenômenos terem a ver com a desordem forte do sistema, o mecanismo físico por trás de cada um é diverso. Na próxima seção, analisaremos o que ocorre quando combinamos essas duas coisas.

4.3.2 Modelo completo

Para levar em conta tanto a formação de singletos quanto a blindagem Kondo promovida por um banho desordenado, resolvemos a Eq. 4.13, relativa ao modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios. No panorama de nosso modelo, podemos discernir duas soluções

que dependem das raízes $T_K^{(2)}(l)$, $l = a, b$ da Eq.4.13: a solução não-Kondo ou tipo singlete aleatório, onde $\Delta = J_{ab}/2$ e $T_K^{(2)}(l) = 0$, e a solução Kondo, $\Delta \approx J_{ab}/2$ e $T_K^{(2)}(l) \neq 0$. Podemos ir de um regime para o outro variando o acoplamento Kondo J_K . Na Fig. 29, podemos observar a variação, com J_{ab} , das temperaturas Kondo obtidas via solução da Eq. 4.13. Quando J_{ab} é pequeno, as temperaturas Kondo distribuir-se-ão em uma grande gama de valores. Conforme aumentamos J_{ab} , a gama de valores possíveis para $T_K^{(2)}$ diminui. Se J_K for suficientemente pequeno, existirá um valor J_{ab}^c acima do qual **não** existirão $T_K^{(2)} \neq 0$ - isso equivale a dizer que todos os spins submetidos a tal interação formarão singletos aleatórios (na figura Fig. 29a,c), a linha vermelha pontilhada representa esse valor crítico). Esse valor crítico J_{ab}^c independe de n ou do tamanho L da rede (Fig. 29), porque os valores possíveis de J_{ab} independem dessas quantidades - essa dependência não aparece na função $Q(J_{ab})$, que descreve o peso relativo de cada um desses valores possíveis.

Podemos, dados estes valores, construir um diagrama de fases (Fig. 30), no qual os pontos laranja representam os dados numéricos, enquanto a linha sólida expressa um ajuste linear a estes. Para J_K pequeno, a solução RS (singletos aleatórios - não-Kondo) domina, independentemente das flutuações locais na densidade de estados. Para valores maiores do acoplamento Kondo J_K , as flutuações locais é que determinam se o sistema está na solução RS ou na solução Kondo, algo remanescente do Diagrama de Doniach (Fig. 8). A coexistência de soluções Kondo e não-Kondo para valores fixos dos parâmetros relevantes é também remanescente de um modelo de dois fluidos (88,117).

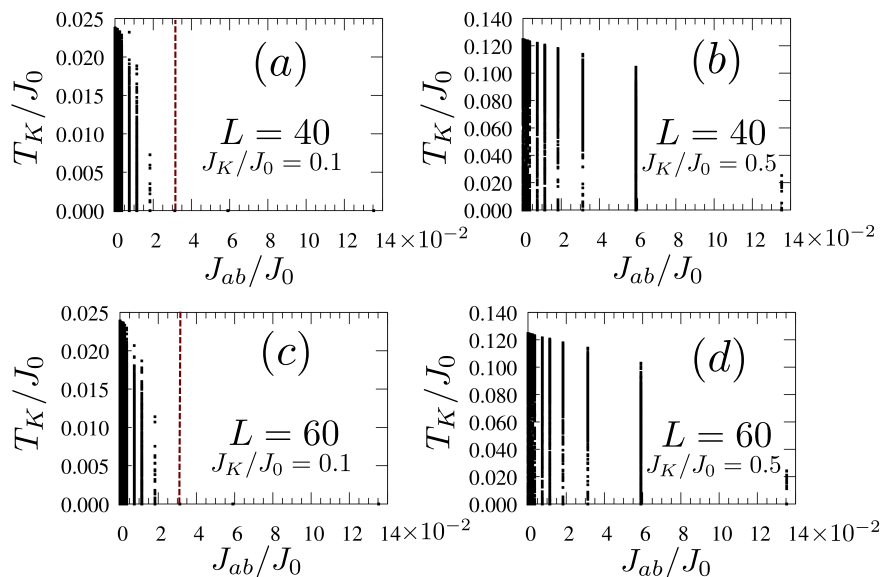


Figura 29 – Valores da temperatura Kondo, no problema de dois sítios, como função do acoplamento J_{ab} . O valor crítico de J_{ab} independe de L e n .

Fonte: Elaborada pelo autor

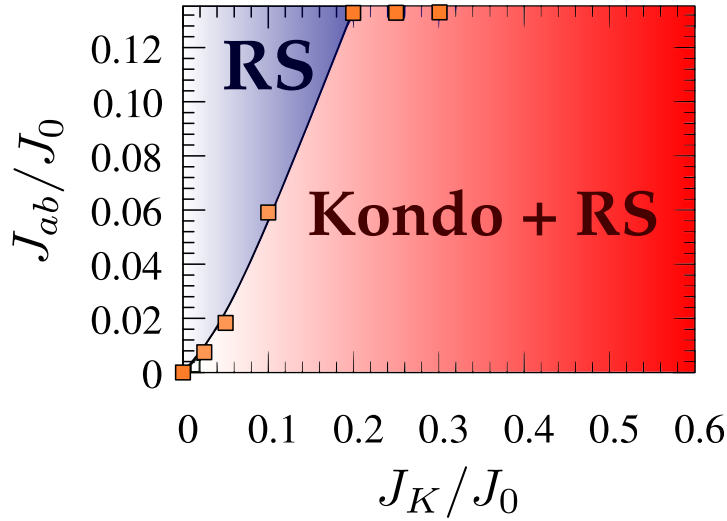


Figura 30 – Diagrama de fases do modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios (Eq. 4.7) com $J_{ab}^{\max}/J_0 = e^{-2}$. RS expressa "singletos aleatórios". Consideramos $L = 40$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Ora, o fato importante aqui é o de que $\Delta \approx J_{ab}/2$ promove uma renormalização na temperatura Kondo se comparamos com o caso $J_{ab} = 0$. Abordagens mais robustas (99,118) demonstraram que, em sítios nos quais ocorre a blindagem Kondo, devemos ter $\Delta \rightarrow 0$: o sítio não “vê” mais a ação da interação de Heisenberg J_{ab} . Isso é equivalente a dizer que não há renormalização em T_K nos casos em que há a blindagem Kondo: o valor correto de $T_K(i)$ não é o que vem da resolução da Eq. 4.13, que chamamos de $T_K^{(2)}(i)$, e sim o que vem da solução de **sítio único** (Eq. 2.55) para o mesmo sítio i . Nesse caso, a equação para dois sítios serve **apenas** ao nobre propósito de determinar, com base na nulidade de $T_K^{(2)}$, se um dado sítio está na “fase” Kondo (e seu T_K deve ser o mesmo que seria na ausência de J_{ab}) ou na “fase” singlete (caso no qual $T_K^{(2)} = 0$). Deste modo, a distribuição correta das temperaturas Kondo no problema de dois sítios é a distribuição relativa aos T_K de todos os sítios que possuem $T_K^{(2)} \neq 0$. Podemos ver essa distribuição na Fig. 31 (a) e (c).

Para calcular a susceptibilidade $\chi(T)$, utilizamos uma abordagem semelhante àquela usada no caso de sítio único.

$$\chi(T) = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{T + T_K(i)}, \quad (4.29)$$

onde somamos os $T_K(i)$ de sítio único relativos a todos os sítios i que tem $T_K^{(2)}(i) \neq 0$. O ajuste via lei de potências sugere, com explicação análoga àquela dada no caso de sítio único, uma herança em $\chi(T)$ do expoente α de $P(T_K) = T_K^{-\alpha}$.

Dadas essas informações, construímos gráficos da distribuição $P(T_K)$ das temperaturas Kondo (Fig. 31 a,b). A distribuição foi construída analisando as soluções $T_K^{(2)}(i)$ das Eq. 4.13 dímero a dímero. Se $T_K^{(2)}(i) \neq 0$, adicionamos $T_K(i)$ na distribuição $P(T_K)$. Normalizamos T_K pelo valor típico da distribuição. As linhas tracejadas correspondem a ajustes tipo lei de potência, $T_K^{-\alpha}$ (ver Fig. 32), convenientes no regime de baixas temperaturas. Dadas essas distribuições, pudemos também construir o gráfico de $\chi(T) \times T$ em uma escala log \times log (Fig. 31 c,d). Tal susceptibilidade foi calculada com base na Eq. 4.29. Fica claro que, em baixas temperaturas, $\chi(T) \propto T^{-\alpha}$, com o mesmo expoente α de $P(T_K)$ (linhas tracejadas). No mesmo gráfico, a linha ponto-traço corresponde à lei de Curie, válida para T grande. A região delimitada pelo retângulo é aquela na qual o ajuste via lei de potências é mais adequado, e, com isso, notamos que em $J_K = 0.25J_0$, a transição do regime $T^{-\alpha}$ para o regime Pauli ($\chi \sim \text{cte}$) se dá já em $T \approx 10^{-2}J_0$. Isso acontece porque, como J_{ab} faz com que sítios de T_K pequeno se tornem singletos, chegamos mais rápido em um regime onde todos os spins estão blindados (os que não estariam no caso de sítio único terão se tornado singletos na presença da interação de Heisenberg), saturando a susceptibilidade à moda de um Líquido de Fermi. Deste modo, vemos vemos uma assinatura tipo paramagneto de Pauli, $\chi(T) = \text{cte}$.

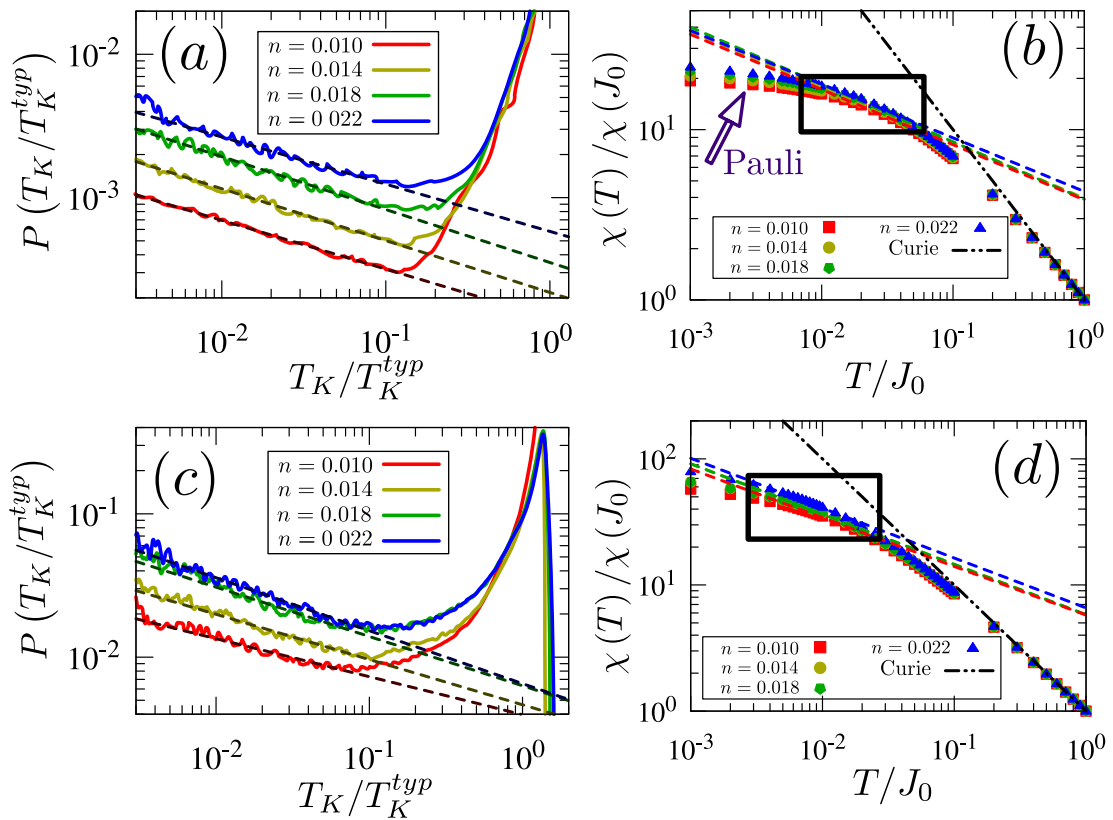


Figura 31 – Distribuição $P(T_K)$ das temperatura Kondo (a, c) e susceptibilidade local $\chi(T)$ (b,d) no problema de dois sítios. Na primeira linha, temos $J_K = 0.25J_0$, e na segunda, $J_K = 0.1J_0$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Fig. 32, apresentamos o expoente α como função da dopagem n . Esse valor de α foi obtido diretamente dos dados (via Eq. 4.22): para sítio único, consideramos todos os $T_K \neq 0$ e para dois sítios, consideramos as temperaturas Kondo $T_K(i)$ de todos os sítios i que não singletam sob ação de J_{ab} . É possível perceber que α depende pouco de n , especialmente no caso de dois sítios. Ao observar que o valor de α no problema de sítio único é maior do que aquele obtido no caso de dois sítios, percebemos que J_{ab} age de modo semelhante a um *cutoff*, que elimina todos os valores de T_K que sejam menores que um determinado valor. Isso faz com que os T_K pequenos, que contribuiriam de modo mais singular para $P(T_K)$, sejam suprimidos.

Observando a mesma Fig. 32, percebemos que α é maior, no caso de dois sítios, para $J_K = 0.25J_0$ do que para $J_K = 0.1J_0$ - quanto menor o valor de J_K , menos singular. Ora, a fração de singletos formados é muito maior para J_K menor: os valores pequenos de T_K que levariam a uma grande divergência na lei de potências vão a zero em virtude de J_{ab} : isso, efetivamente, torna a termodinâmica do sistema menos singular. Esse é um dado não-trivial e que exige estudos posteriores.

É relevante, então, notar que o expoente α não depende de n nem para o caso de sítio único nem no problema de dois sítios, permanecendo incólume ao longo da transição. Isso é condizente com os experimentos. Entretanto, seu valor não é universal, como sugerido anteriormente (54, 104), mas depende de J_K , em virtude da formação de singletos que é impactada por tal grandeza. Uma explicação mais detalhada exige uma teoria mais sofisticada. Entretanto, com este modelo, conseguimos analisar a importancia relativa dos dois elementos-chave por trás desse comportamento singular: a blindagem Kondo e a formação de singletos, abrindo espaço para desenvolvimentos subsequentes que envolvam, por exemplo, um laço de autoconsistência no espírito da Teoria Dinâmica de Campo Médio (39).

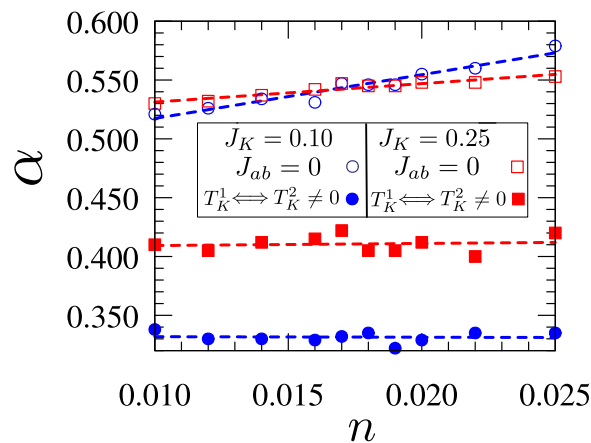


Figura 32 – Expoente α da lei de potências como função da concentração n de impurezas, para dois valores diferentes do acoplamento Kondo J_K . Usamos $L = 40$.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.4 Discussão

Nosso modelo, expresso pela Eq. 4.7, é uma implementação microscópica do comportamento tipo modelo de dois fluidos, tão relevante na compreensão do comportamento singular de semicondutores dopados. Para o Si:P, cada íon de fósforo forma um estado ligado cuja energia é 30meV menor do que a energia do fundo da banda de condução do silício. Se adicionarmos um elétron extra a este estado ligado, a energia aumenta em U (sendo U a repulsão de Coulomb), sendo que U é quase igual à energia de ligação. Isso sugere que, no lado isolante, os elétrons extra formam momentos magnéticos localizados. Considerando que os valores de J_{ab} são distribuídos segundo uma distribuição larga, a desordem é a escala dominante de energia, de sorte que a formação de singletos aleatórios surja como corolário. Se aumentarmos a densidade de impurezas, entramos na fase metálica: esperaremos a blindagem dos momentos locais e a formação de um líquido de Fermi desordenado. Considerando que a desordem é forte, esperamos que uma fração destes momentos localizados sobreviva dentro do metal. Essas observações gerais nos levam a utilizar a Eq. 4.7 como modelo mínimo, pois ele combina duas fontes de comportamento singular: a formação de singletos aleatórios (a distribuição de J_{ab}) e a distribuição tipo lei de potências da temperatura Kondo. Esses dois mecanismos em conjunto levam a um comportamento termodinâmico singular que persiste após a transição metal-isolante. O parâmetro mais importante é α , que é uma função suave dos parâmetros do modelo e é, fisicamente, o expoente dessa lei de potências. Como J_{ab} induz que os sítios mais singulares formem singletos, o comportamento singular fica mais atenuado no problema de dois sítios. Em ambos os casos, existe variação pequena de α com a concentração de impurezas, embora a dependência de α com o acoplamento Kondo J_K seja não-desprezível. Ora, α , no nosso modelo, cai com J_K , algo bastante inusitado. Além disso, a fase de singletos aleatórios não vence completamente em $n \rightarrow 0$, algo que é previsto pelos experimentos. Isso nos mostra que talvez seja necessário introduzir uma dependência explícita de n em J_K para podermos observar uma competição verdadeira entre J_{ab} e J_K aos moldes de Doniach. A escolha por um J_K fixo foi inspirada em trabalhos anteriores (31, 54, 113), mas não parece adequada na descrição do Si:P.

O fato de termos encontrado soluções não-Kondo dentro do metal pode ter consequências intrigantes. Suponhamos que esse comportamento sobreviva numa versão auto-consistente da Eq. 4.7. Neste caso, a presença desses momentos locais violaria o teorema de Luttinger, haja vista que esses momentos locais não contribuiriam para a superfície de Fermi (119–121). Isso, naturalmente, indica um comportamento tipo não-líquido de Fermi (111). Ademais, se $P(T_K)$ permanecer singular na solução autoconsistente, poderíamos afirmar que a presença de momentos locais na transição metal-isolante altera sua classe de universalidade, com consequências importantes nos expoentes críticos (107, 108).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$ clássico e desordenado

No que se refere ao estudo do modelo de Heisenberg $J_1 - J_2$ clássico e desordenado, concluímos, por meio do uso de argumentos de simetria, minimização numérica e simulações de Monte Carlo, que, para $J_2 > 0.5J_1$ (regime frustrado), a ordem de longo alcance é instável perante qualquer densidade finita de desordem nos sítios ou nas ligações. Isso se dá em virtude de efeitos de campo aleatório. No limite de baixas temperaturas e baixa densidade de impurezas, o sistema é um vidro de spin com domínios na ordem de vórtices (tanto maiores quanto menor for a desordem). Este trabalho rendeu um artigo, publicado em 2021 na Physical Review B (62).

Dado isso, podemos elencar, a respeito deste trabalho, alguns pontos relevantes:

5.1.1 A equivalência entre desordem nos sítios e desordem nas ligações

Se considerássemos uma única vacância e comparássemos seu efeito com aquele provocado pela ausência de uma ligação, perceberíamos que cada uma delas seleciona energeticamente um estado diferente. Entretanto, em uma concentração finita de defeitos, as duas coisas se equivalem. Se tomarmos vacâncias que sejam primeiras-vizinhas, o efeito é exatamente igual àquele provocado por uma ligação faltante. Se tomarmos duas ligações faltantes em um mesmo sítio (uma na direção x e outra na direção y), o efeito é similar ao provocado por uma vacância. Como, em uma concentração finita de sítios ou ligações faltantes, sempre haverá uma concentração finita de vacâncias primeiras-vizinhas e sítios com duas ligações não-colineares faltantes, os dois tipos de desordem são equivalentes, sendo ambas capazes de destruir a ordem quiral por meio da textura de spin dipolar por elas gerada. As ordens colineares também não sobrevivem, em virtude do mecanismo de campo aleatório (Imry-Ma).

Se compararmos esses resultados com aqueles obtidos em outros trabalhos, percebemos que, em um modelo relacionado (122) já havia sido demonstrada numericamente a equivalência entre desordem nos sítios e desordem nas ligações. Ademais, esse trabalho estende os resultados da Ref.(82), demonstrando que ordens quirais também podem ser destruídas por desordem nos sítios, não só por desordem nas ligações .

5.1.2 Efeitos quânticos

No que se refere à transição de fases em T finito, observamos que a mesma é impedida pela desordem. Ora, nas vizinhanças de uma transição a T finito, não esperamos

que efeitos quânticos façam qualquer diferença - o resultado obtido, então, vale também no caso quântico.

Lembremo-nos, então, de que, para $T > 0$, a fase consiste em domínios de ordem de listras separados por uma parede de domínio com ordem de vórtices. A ordem de listras subsiste nesses domínios em virtude do mecanismo de ordem por desordem (63,64,123,124). Conforme a temperatura baixa, o mecanismo também enfraquece, o que gera domínios de listras cada vez menores e paredes de domínio cada vez maiores. Em $T = 0$, só restam as paredes de domínio: um vidro de vórtices*. As flutuações quânticas são análogas, no que se refere ao mecanismo de ordem por desordem, às flutuações que emergem em virtude da temperatura, pelo menos no regime em que $J_2 \gg J_1$ - neste caso, os domínios de listras subsistem mesmo a $T = 0$, diminuindo o valor local do parâmetro de ordem de vórtices, na média. Tais resultados são relevantes para uma multidão de materiais, como KMoOPO_4Cl , $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$ (125), $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$ (126,127), $ab\text{VO}(\text{PO}_4)_2$, com $ab = \text{BaCd}$, SrZn , BaZn , Pb_2O ou PbZn (128–130). Todos eles podem ser modelados pelo Hamiltoniano modelo, entendendo que a desordem tem como origem possíveis substituições químicas.

Se tomarmos, entretanto, $J_2 \approx 0.5J_1$, ou seja, ao redor do ponto no qual classicamente ocorre a transição Néel - Néel interpenetrante (ou Néel-listras a $T > 0$), estudos demonstram a destruição da ordem de longo alcance (131–135). O efeito da desordem nessas fases, no modelo quântico, têm recebido bastante atenção nos últimos tempos (136–139).

5.2 Modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios em uma matriz desordenada

Motivados pela termodinâmica singular que semicondutores dopados apresentam em baixas temperaturas, investigamos o modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios (Eq. 4.7). A banda de impureza foi modelada por meio da distribuição de uma quantidade nN ($n \ll 1$) de impurezas em uma rede cúbica de lado L , com $L^3 = N$. Os elétrons do nosso sistema podem saltar de uma impureza para a outra com uma energia ganha proporcional a uma constante de *hopping* exponencialmente suprimida com a distância entre elas. Para uma concentração n_c de impurezas, o sistema apresenta uma transição metal-isolante de Anderson. Trabalhamos em semipreenchimento, para assim reproduzir a física dos semicondutores dopados. Acoplamos, então, um par de impurezas localizadas ao banho eletrônico - essas impurezas interagem antiferromagneticamente com o banho e entre si. Para tratar o problema, usamos uma abordagem de \mathcal{N} grande. Feito isso, pudemos obter dois tipos de solução. A primeira é a solução não-Kondo ($T_K^{(2)} = 0$), na qual as impurezas desacoplam do banho e formam, juntas, um singleto. Essa solução captura corretamente o

* Teremos vórtices nos mais diversos planos - a ordem não será coplanar. Se fosse coplanar e se os domínios fossem conexos, o sistema estaria na fase de vórtices propriamente dita, não em um vidro de vórtices.

comportamento tipo singlete aleatório que é tão relevante na descrição da fase isolante (89). A segunda solução é a solução Kondo ($T_K^{(2)} > 0$), que descreve a blindagem promovida pelo banho nas impurezas e que dá origem a um líquido de Fermi não-homogêneo. Ora, em virtude da distribuição aleatória das impurezas pela rede, a escala de energia $k_B T_K(i)$ que define o momento no qual essa blindagem ocorre é fortemente dependente do sítio: desse modo, as temperatura Kondo $T_K(i)$ que definem essa escala de energia são distribuídas de acordo com uma distribuição larga $P(T_K)$, que obedece uma lei de potências para valores pequenos de T_K : $P(T_K) \propto T_K^{-\alpha}$. As soluções podem coexistir, de modo que esse modelo captura o chamado comportamento de dois fluidos (88, 117). Prossigamos, então, com as conclusões

5.2.1 Conclusões parciais

Este modelo busca descrever, de algum modo, a competição entre o acoplamento entre os momentos magnéticos localizados (que dá origem a singletos aleatórios) e o acoplamento entre os momentos localizados e o banho (que dá origem à blindagem Kondo). Ambos mecanismos podem ser compreendidos como agentes na geração de respostas termodinâmicas singulares, o que está de acordo com o que dizem os experimentos. Dentro desse nosso cenário, percebemos que a divergência observada na susceptibilidade magnética ($\chi(T) \propto T^{-\alpha}$) no problema de sítio único acaba permanecendo no caso de dois sítios, com α ficando menos singular neste caso. Isso se dá porque os sítios que possuem temperatura Kondo menor tem maior probabilidade de formar singletos - esses sítios, então, não contribuirão na susceptibilidade, sendo que estes seriam justamente os sítios que contribuiriam de forma mais divergente na ausência do acoplamento entre as impurezas. Esse expoente α parece, nas vizinhanças da concentração crítica relativa à transição metal-isolante, não depender da concentração n , embora dependa de J_K de modo relevante.

Com base neste trabalho, pudemos adquirir um entendimento muito mais claro da física contida neste modelo mínimo de Kondo-Heisenberg, cujo objetivo é a descrição de semicondutores dopados. Também adquirimos um entendimento mais profundo a respeito da aproximação de \mathcal{N} grande que foi utilizada para a obtenção das equações de campo médio, as quais são como que o coração do trabalho.

Este trabalho, entretanto, não está ainda concluído. Ele será continuado pelo grupo de pesquisa do qual participo e os devidos créditos serão dados em publicações futuras.

5.2.2 Perspectivas de continuação

Dentro da proposta de nosso trabalho (uma descrição não-autoconsistente de semicondutores dopados baseada no modelo Kondo-Heisenberg de dois sítios na aproximação de \mathcal{N} grande), podem-se realizar algumas melhorias, de modo a tornar a descrição mais exata.

Uma delas seria tomar uma descrição mais verossímil da susceptibilidade no problema de dois sítios. A Eq. 4.29 utilizada para calcular $\chi(T)$ é ideal para $T > T_K > J_{ab}$ e para $J_{ab} > T > T_K$ (caso no qual a susceptibilidade do sítio é nula). Entretanto, se tivermos $T > J_{ab} > T_K$, a blindagem Kondo não ocorre: ela não pode sequer ter qualquer relevância, de modo que cada spin deve se comportar como um momento livre, contribuindo com um $\chi_i(T) = 1/T$, *a la* Curie. Ora, isso acrescentaria ao nosso problema um termo que não é diretamente dependente de $P(T_K)$, o que poderia mudar ou introduzir variações no expoente α de $\chi(T)$, fazendo com que ele difira do α da distribuição de temperaturas Kondo. Entretanto, é primeiro necessário definir qual temperatura Kondo deve ser utilizada nas comparações com J_{ab} : T_K ou $T_K^{(2)}$?

Um segundo ponto seria o de usar um critério tipo Stoner

$$U\rho(E_F) = 1, \quad (5.1)$$

para definirmos quais impurezas podem ter nelas um momento local. Aqui, ρ é a densidade de estados no nível da impureza e E_F é a energia de Fermi. O motivo pelo qual isso pode ser relevante é porque introduz um critério simples, dependente de n e U , para sabermos (dentro de uma perspectiva que descreva algo semelhante a uma fase de Griffiths eletrônica) que sítios permanecem metálicos e que sítios se tornam isolantes após, em um modelo *Tight-Binding* desordenado, ligarmos a interação de Coulomb U . Ora, se n for pequeno, a chance de termos um sítio isolado, distante dos outros, é maior, de modo que, para U finito, é provável que este sítio forme um momento local. Com n maior, esses sítios isolados diminuem em quantidade (já que o total de impurezas aumenta), de modo que a probabilidade de encontrarmos momentos localizados também cai. Em outras palavras, a razão entre o número de momentos locais e o total de impurezas irá diminuir com n , de modo que, ao introduzir este mecanismo, acrescentaríamos ao já presente efeito relativo à blindagem dos momentos também este outro fenômeno: a diminuição da fração de momentos com n . Isso introduziria no modelo uma maior tendência metálica, o que é algo fisicamente sensível conforme crescemos n para além da transição metal-isolante de Anderson. Isso poderia diminuir a singularidade no metal ($n > n_c$), eliminando uma tendência não-física, presente no modelo, que é a consideração de que, no metal, todos os sítios podem se tornar singletos. Sítios isolados seriam “sítios raros” e poderiam, eles sim, formar momentos localizados, de modo que pares formados entre sítios isolados poderiam entrar na competição entre o mecanismo que forma singletos e o mecanismo de blindagem Kondo.

Uma terceira adição possível seria acrescentar alguma dependência de n em J_K , para possibilitar a visualização, dentro do contexto deste modelo, de uma verdadeira competição entre J_{ab} e J_K , *a la* Doniach.

Concluídos esses passos, provavelmente teremos material suficiente para a submissão de um trabalho e poderíamos, como passo seguinte, resolver o modelo de Kondo-Heisenberg

em uma **rede** Kondo, no espírito da Teoria Dinâmica de Campo Médio (DMFT) num formalismo de aglomerado (140–142).[†] Para esse problema, o aglomerado mínimo deve ser formado por dois sítios: no caso, o dímero formado pelo par mais próximo de sítios, como feito neste trabalho. Algo interessante nessa abordagem é que, em virtude da falta de invariância translacional do sistema, não precisaríamos modificar o Hamiltoniano para reestabelecer a simetria translacional (ela nem existe!). Escolher um dímero como célula fundamental do sistema é útil não só para podermos descrever a formação de singletos aleatórios no lado isolante (e no lado metálico, próximo à transição), mas também para irmos além das limitações observadas nos tratamentos da rede Kondo via DMFT de sítio único, a saber: uma enorme superestimação do número de momentos locais na fase metálica (94, 143, 144). Esses momentos localizados serão fortemente afetados pelas correções spin-spin intradímero, levando à supressão do comportamento singular no metal e produzindo a física correta na fase isolante. Nesse formalismo, poderíamos obter uma descrição acurada do diagrama de fases como um todo, dando assim um passo relevante no entendimento da transição metal-isolante em semicondutores dopados.

[†] Esse formalismo foi, inclusive, estudado por mim no doutorado, embora tenha dito dificuldades em implementá-lo no modelo de Hubbard: a quantidade de bósons escravos se torna muito alta neste modelo (81), tornando o problema muito desajeitado de se lidar.

REFERÊNCIAS

- 1 WEIDNER, R.; BROWN, L. **Condensed-matter physics**. 2015. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/condensed-matter-physics>. Acesso em: 17 jun. 2023
- 2 LARSSON, M.; BALATSKY, A. V. Landau's nobel prize in physics. **JETP Letters**, v. 103, n. 12, p. 795–798, June 2016. DOI: 10.1134%2Fs002136401612002x.
- 3 LANDAU, L. On the theory of the fermi-liquid. **Soviet Physics—JETP**, v. 8, n. 70, 1959. Disponível em: <http://jetp.ras.ru/cgi-bin/index2/download/gf/1/article.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2023
- 4 BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, v. 52, p. 555–600, 1929.
- 5 ROY, S. B. Mott insulators and related phenomena: a basic introduction. *In*: ROY, S. B. **Mott insulators: physics and applications**. Bristol: IOP Publishing, 2019. p. 3–1 to 3–35. ISBN 978-0-7503-1596-8. DOI: 10.1088/2053-2563/ab16c9ch3.
- 6 LAGENDIJK, A.; TIGGELEN, B. V.; WIERSMA, D. S. Fifty years of Anderson localization. **Physics Today**, v. 62, n. 8, p. 24–29, Aug. 2009. ISSN 0031-9228. DOI: 10.1063/1.3206091.
- 7 LU, D.-C. *et al.* Correlated metals and unconventional superconductivity in rhombohedral trilayer graphene: a renormalization group analysis. **Physical Review B**, v. 106, p. 155115, Oct 2022. DOI: 10.1103/PhysRevB.106.155115.
- 8 SCHWARZSCHILD, B. Physics Nobel Prize Goes to Tsui, Stormer and Laughlin for the fractional quantum hall effect. **Physics Today**, v. 51, n. 12, p. 17–19, Dec. 1998. ISSN 0031-9228. DOI: 10.1063/1.882480.
- 9 BOLOTIN, K. I. *et al.* Observation of the fractional quantum hall effect in graphene. **Nature**, v. 462, n. 7270, p. 196–199, Nov. 2009. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature08582.
- 10 JIN, H.-K. *et al.* Unveiling the $s=3/2$ kitaev honeycomb spin liquids. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 3813, July 2022. ISSN 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-022-31503-0.
- 11 HALDANE, F. D. M. Luttinger liquid theory of one-dimensional quantum fluids. I. properties of the Luttinger model and their extension to the general 1d interacting spinless Fermi gas. **Journal of Physics C: solid state physics**, v. 14, n. 19, p. 2585, July 1981. DOI: 10.1088/0022-3719/14/19/010.
- 12 COLEMAN, P. Heavy fermions: electrons at the edge of magnetism. 2006. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0612006.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2022.
- 13 STEGLICH, F.; WIRTH, S. Foundations of heavy-fermion superconductivity: lattice kondo effect and mott physics. **Reports on Progress in Physics**, v. 79, n. 8, p. 084502, July 2016. DOI: 10.1088/0034-4885/79/8/084502.

14 GEGENWART, P.; SI, Q.; STEGLICH, F. Quantum criticality in heavy-fermion metals. **Nature Physics**, v. 4, n. 3, p. 186–197, Mar. 2008. ISSN 1745-2481. DOI:10.1038/nphys892.

15 LOHNEYSEN, H. von. Non-fermi-liquid behaviour in the heavy-fermion system. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 8, n. 48, p. 9689, Nov. 1996. DOI: 10.1088/0953-8984/8/48/003.

16 HEWSON, A. C. **The Kondo problem to heavy fermions**. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. (Cambridge studies in magnetism).

17 COLEMAN, P. Theories of non-fermi liquid behavior in heavy fermions. **Physica B: condensed matter**, v. 259-261, p. 353–358, 1999. ISSN 0921-4526. DOI: 10.1016/S0921-4526(98)00795-9.

18 BRANDES, T.; KETTEMANN, S. (ed.). **Anderson localization and its ramification: disorder, phase coherence, and electron correlations**. Berlin: Springer, 2003. (Lecture notes in physics, 630). ISBN 3-540-45202-8.

19 WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. **Physical Review**, v. 52, p. 191–197, Aug. 1937. DOI: 10.1103/PhysRev.52.191.

20 ANDERSON, P. W. Localized magnetic states in metals. **Physical Review**, v. 124, p. 41–53, Oct. 1961. DOI: 10.1103/PhysRev.124.41.

21 DZSABER, S. *et al.* Control of electronic topology in a strongly correlated electron system. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 5729, Sept. 2022. ISSN 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-022-33369-8.

22 COLEMAN, P. **Introduction to many-body physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.

23 HUBBARD, J.; FLOWERS, B. H. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London Series A: mathematical and physical sciences**, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963. DOI: 10.1098/rspa.1963.0204.

24 KANAMORI, J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals. **Progress of Theoretical Physics**, v. 30, n. 3, p. 275–289, Sept. 1963. ISSN 0033-068X. DOI: 10.1143/PTP.30.275.

25 GUTZWILLER, M. C. Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals. **Physical Review Letters**, v. 10, p. 159–162, Mar 1963. DOI: 10.1103/PhysRevLett.10.159.

26 ANDRADE, E. C. **Cálculos numéricos de sistemas eletrônicos desordenados correlacionados**. 2010. Tese (Doutorado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

27 BRINKMAN, W. F.; RICE, T. M. Application of Gutzwiller's variational method to the metal-insulator transition. **Physical Review B**, v. 2, p. 4302–4304, Nov. 1970. DOI: 10.1103/PhysRevB.2.4302.

-
- 28 KOTLIAR, G.; RUCKENSTEIN, A. E. New functional integral approach to strongly correlated fermi systems: the Gutzwiller approximation as a saddle point. **Physical Review Letters**, v. 57, p. 1362–1365, Sept. 1986. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.1362.
- 29 KOTLIAR, G.; VOLLHARDT, D. Strongly correlated materials: insights from dynamical mean-field theory. **Physics Today**, v. 57, n. 3, p. 53–59, Mar. 2004. ISSN 0031-9228. DOI: 10.1063/1.1712502.
- 30 PAVARINI, E. et al. Dynamical mean-field theory of correlated electrons. 2022. Disponível em: <https://www.cond-mat.de/events/correl22/manuscripts/correl22.pdf>. Acesso em: 30 abr. 2023.
- 31 ANDRADE, E. C. *et al.* Non-fermi-liquid behavior in metallic quasicrystals with local magnetic moments. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 3, p. 036403, July 2015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036403.
- 32 CLOGSTON, A. M. *et al.* Local magnetic moment associated with an iron atom dissolved in various transition metal alloys. **Physical Review**, v. 125, p. 541–552, Jan. 1962. DOI: 10.1103/PhysRev.125.541.
- 33 KONDO, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. **Progress of Theoretical Physics**, v. 32, n. 1, p. 37–49, July 1964. ISSN 0033-068X. DOI: 10.1143/PTP.32.37.
- 34 GEORGES, A. The beauty of impurities: two revivals of friedel’s virtual bound-state concept. **Comptes Rendus Physique**, v. 17, n. 3, p. 430–446, 2016. ISSN 1631-0705.
- 35 BLANDIN, A.; FRIEDEL, J. Propriétés magnétiques des alliages dilués. interactions magnétiques et antiferromagnétisme dans les alliages du type métal noble-métal de transition. **Journal de Physique et Le Radium**, v. 20, n. 2-3, p. 160–168, 1959. DOI: 10.1051/jphysrad:01959002002-3016000.
- 36 MOTT, N. F.; PEIERLS, R. Discussion of the paper by de boer and verwey. **Proceedings of the Physical Society**, v. 49, n. 4S, p. 72, Aug. 1937. DOI: 10.1088/0959-5309/49/4S/308.
- 37 MOTT, N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. **Proceedings of the Physical Society Section A**, v. 62, n. 7, p. 416, July 1949. DOI: 10.1088/0370-1298/62/7/303.
- 38 METZNER, W.; VOLLHARDT, D. Correlated lattice fermions in $d = \infty$ dimensions. **Physical Review Letters**, v. 62, p. 324–327, Jan. 1989. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.324.
- 39 GEORGES, A. *et al.* Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. **Reviews of Modern Physics**, v. 68, p. 13–125, Jan. 1996. DOI: 10.1103/RevModPhys.68.13.
- 40 ANDERSON, P. W. Localized magnetic states in metals. **Physical Review**, v. 124, p. 41–53, Oct. 1961. DOI: 10.1103/PhysRev.124.41.

- 41 STONER, E. C. Collective electron ferromagnetism. **Proceedings of the Royal Society of London Series A: mathematical and physical sciences**, v. 165, n. 922, p. 372–414, 1938.
- 42 SCHRIEFFER, J. R.; WOLFF, P. A. Relation between the Anderson and kondo Hamiltonians. **Physical Review**, v. 149, p. 491–492, Sept. 1966. DOI: 10.1103/PhysRev.149.491.
- 43 NOZIÉRES, P. A fermi-liquid description of the kondo problem at low temperatures. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 17, n. 1, p. 31–42, Oct. 1974. ISSN 1573-7357. Doi: 10.1007/BF00654541.
- 44 WILSON, K. G. The renormalization group: critical phenomena and the kondo problem. **Reviews of Modern Physics**, v. 47, p. 773–840, Oct. 1975. DOI: 10.1103/RevModPhys.47.773.
- 45 ANDREI, N. Diagonalization of the kondo Hamiltonian. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 5, p. 379 – 382, 1980.
- 46 WIEGMANN, P. B.; TSVELIK, A. M. Solution of the kondo problem for an orbital singlet. **Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 38, Nov 1983.
- 47 BETHE, H. Zur theorie der metalle. **Zeitschrift fur Physik**, v. 71, n. 3, p. 205–226, Mar. 1931. ISSN 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01341708.
- 48 ABRIKOSOV, A. A. Electron scattering on magnetic impurities in metals and anomalous resistivity effects. **Physics Physique Fizika**, v. 2, p. 5–20, Sept. 1965. DOI: 10.1103/PhysicsPhysiqueFizika.2.5.
- 49 HUBBARD, J. Calculation of partition functions. **Physica Review Letters**, v. 3, p. 77–78, July 1959. DOI: 10.1103/PhysRevLett.3.77.
- 50 STRATONOVICH, R. L. On a method of calculating quantum distribution functions. **Soviet Physics Doklady**, v. 2, p. 416, July 1957.
- 51 FANO, U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. **Physical Review**, v. 124, p. 1866–1878, Dec .1961. DOI: 10.1103/PhysRev.124.1866.
- 52 MATSUBARA, T. A New approach to quantum-statistical mechanics. **Progress of Theoretical Physics**, v. 14, n. 4, p. 351–378, Oct. 1955. ISSN 0033-068X. DOI: 10.1143/PTP.14.351.
- 53 FETTER, A. L.; WALECKA, J. D. **Quantum theory of many-particle systems**. Boston: McGraw-Hill, 1971.
- 54 LEE, H. Y.; KETTEMANN, S. Magnetic quantum phase diagram of magnetic impurities in two-dimensional disordered electron systems. **Physical Review B**, v. 89, p. 165109, Apr. 2014. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.165109.
- 55 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical Review**, v. 108, p. 1175–1204, Dec. 1957. DOI: 10.1103/PhysRev.108.1175.

-
- 56 RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. **Physical Review**, v. 96, p. 99–102, Oct. 1954. DOI: 10.1103/PhysRev.96.99.
- 57 ANDRES, K.; GRAEBNER, J. E.; OTT, H. R. 4f-virtual-bound-state formation in CeAl₃ at low temperatures. **Physical Review Letters**, v. 35, p. 1779–1782, Dec. 1975. DOI: 10.1103/PhysRevLett.35.1779.
- 58 DONIACH, S. The kondo lattice and weak antiferromagnetism. **Physica B+C**, v. 91, p. 231–234, 1977. ISSN 0378-4363.
- 59 MOTT, N. F. Rare-earth compounds with mixed valencies. **Philosophical Magazine: a journal of theoretical experimental and applied physics**, v. 30, n. 2, p. 403–416, 1974. DOI: 10.1080/14786439808206566.
- 60 SILVA JUNIOR, J. L. F. Theory of lanthanide systems: valence transitions and interplay of Kondo effect and disorder. 2016. Theses (Condensed Matter) - Université Grenoble Alpes, France, 2016. Disponível em: <https://theses.hal.science/tel-01308512>. Acesso em: 23 jan. 2022
- 61 SHULL, C. G.; SMART, J. S. Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction. **Physical Review**, v. 76, p. 1256–1257, Oct. 1949. DOI: 10.1103/PhysRev.76.1256.2.
- 62 MIRANDA, M. M. J. *et al.* Phase diagram of a frustrated Heisenberg model: from disorder to order and back again. **Physical Review B**, v. 104, n. 5, p. 054201, 2021. DOI: 10.1103/PhysRevB.104.054201.
- 63 SAVARY, L. *et al.* Order by quantum disorder in Er₂Ti₂O₇. **Physical Review Letters**, v. 109, p. 167201, Oct. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.167201.
- 64 CHANDRA, P.; COLEMAN, P.; LARKIN, A. I. Ising transition in frustrated Heisenberg models. **Physical Review Letters**, v. 64, p. 88–91, Jan. 1990. DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.88.
- 65 ZHITOMIRSKY, M. E. *et al.* Quantum order by disorder and accidental soft mode in Er₂Ti₂O₇. **Physical Review Letters**, v. 109, p. 077204, Aug. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.077204.
- 66 HENLEY, C. L. Ordering due to disorder in a frustrated vector antiferromagnet. **Physical Review Letters**, v. 62, p. 2056–2059, Apr. 1989. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.2056.
- 67 HOHENBERG, P. C. Existence of long-range order in one and two dimensions. **Physical Review**, v. 158, p. 383–386, June 1967. DOI: 10.1103/PhysRev.158.383.
- 68 MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models. **Physical Review Letters**, v. 17, p. 1133–1136, Nov. 1966. DOI: 10.1103/PhysRevLett.17.1133.

69 COLEMAN, S. There are no Goldstone bosons in two dimensions. **Communications in Mathematical Physics**, v. 31, n. 4, p. 259–264, 1973.

70 HALPERIN, B. I. On the Hohenberg–Mermin–Wagner theorem and its limitations. **Journal of Statistical Physics**, v. 175, n. 3, p. 521–529, May 2019. ISSN 1572-9613. DOI: 10.1007/s10955-018-2202-y.

71 PALLE, G.; SUNKO, D. K. Physical limitations of the Hohenberg–Mermin–Wagner theorem. **Journal of Physics A: mathematical and theoretical**, v. 54, n. 31, p. 315001, July 2021. DOI: 10.1088/1751-8121/ac0a9d.

72 WEBER, C.; MILA, F. Anticollinear magnetic order induced by impurities in the frustrated Heisenberg model of pnictides. **Physical Review B**, v. 86, p. 184432, Nov. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.184432.

73 FERNANDES, R. M.; ORTH, P. P.; SCHMALIAN, J. Intertwined vestigial order in quantum materials: nematicity and beyond. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 10, n. 1, p. 133–154, 2019.

74 IMRY, Y.; MA, S.-K. Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry. **Physical Review Letters**, v. 35, p. 1399–1401, Nov. 1975. DOI: 10.1103/PhysRevLett.35.1399.

75 NATTERMANN, T. Instabilities in ising systems with short- and long-range-correlated quenched random fields. **Journal of Physics C: solid state physics**, v. 16, n. 33, p. 6407, Nov. 1983. DOI: 10.1088/0022-3719/16/33/013.

76 AIZENMAN, M.; WEHR, J. Rounding of first-order phase transitions in systems with quenched disorder. **Physical Review Letters**, v. 62, p. 2503–2506, May 1989. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.2503.

77 AIZENMAN, M.; GREENBLATT, R. L.; LEBOWITZ, J. L. Proof of rounding by quenched disorder of first order transitions in low-dimensional quantum systems. **Journal of Mathematical Physics**, v. 53, n. 2, Feb. 2012. ISSN 0022-2488. 023301. DOI: 10.1063/1.3679069.111

78 VILLAIN, J. Insulating spin glasses. **Zeitschrift für Physik B: condensed matter**, v. 33, n. 1, p. 31–42, Mar. 1979. ISSN 1431-584X. DOI: 10.1007/BF01325811.

79 GOLDENFELD, N. **Lectures on phase transitions and the renormalization group**. Reading: Addison-Wesley, 1992.

80 CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C. **Principles of condensed matter physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.

81 SANDVIK, A. W. Computational studies of quantum spin systems. **AIP Conference Proceedings**, v. 1297, n. 1, p. 135–338, Nov. 2010. ISSN 0094-243X. DOI: 10.1063/1.3518900.

- 82 ANDRADE, E. C. **Estabilidade de ordens magnéticas em sistemas frustrados desordenados**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.
- 83 MIYATAKE, Y. *et al.* On the implementation of the 'heat bath' algorithms for Monte Carlo simulations of classical Heisenberg spin systems. **Journal of Physics C: solid state physics**, v. 19, n. 14, p. 2539, May 1986. DOI: 10.1088/0022-3719/19/14/020.
- 84 DEY, S.; ANDRADE, E. C.; VOJTA, M. Destruction of long-range order in noncollinear two-dimensional antiferromagnets by random-bond disorder. **Physical Review B**, v. 101, p. 020411, Jan. 2020. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.020411.
- 85 VOJTA, T. **rkiss05.f90**. Disponível em: https://web.mst.edu/vojtat/class_5403/class_5403.html. Acesso em: 25 nov. 2022
- 86 CARDY, J. L. **Scaling and renormalization in statistical physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. (Cambridge lecture notes in physics).
- 87 MIRANDA, M. M. J. **Mecanismo de campo-aleatório induzido por diluição de acoplamentos em um modelo de Heisenberg frustrado**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
- 88 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. New York: Holt-Saunders, 1976.
- 89 LURYI, S.; SHKLOVSKII, B.; EFROS, A. **Electronic properties of doped semiconductors**. Berlin: Springer, 2013. (Springer series in solid-state sciences). ISBN 9783662024034.
- 90 PAALANEN, M.; BHATT, R. Transport and thermodynamic properties across the metal-insulator transition. **Physica B: condensed matter**, v. 169, n. 1, p. 223–230, 1991. ISSN 0921-4526.
- 91 BHATT, R. N.; LEE, P. A. Scaling studies of highly disordered spin- $\frac{1}{2}$ antiferromagnetic systems. **Physical Review Letters**, v. 48, p. 344–347, Feb. 1982. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.344.
- 92 ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. **Physical Review**, v. 79, p. 350–356, July 1950. DOI: 10.1103/PhysRev.79.350.
- 93 KRAMERS, H. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. **Physica**, v. 1, n. 1, p. 182–192, 1934. ISSN 0031-8914.
- 94 MILOVANOVIĆ, M.; SACHDEV, S.; BHATT, R. N. Effective-field theory of local-moment formation in disordered metals. **Physical Review Letters**, v. 63, p. 82–85, July 1989. DOI: 10.1103/PhysRevLett.63.82.
- 95 MIRANDA, E.; DOBROSAVLJEVIĆ, V. Disorder-driven non-fermi liquid behaviour of correlated electrons. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 10, p. 2337–2408, Aug. 2005. DOI: 10.1088/0034-4885/68/10/02.

- 96 YU, H. *et al.* Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications. **Npj Computational Materials**, v. 5, n. 1, p. 45, Apr. 2019. ISSN 2057-3960. DOI: 10.1038/s41524-019-0184-1.
- 97 ANDRADE, E. C.; MIRANDA, E.; DOBROSAVLJEVI, V. Electronic Griffiths phase of the $d = 2$ mott transition. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 206403, May 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.206403.
- 98 ZEGHBROECK, B. V. Effective mass in semiconductors. Mid Sweden University, 1997. Disponível em: <http://apachepersonal.miun.se/~gorthu/halvledare/Effective%20mass%20in%20semiconductors.htm>.
- 99 DOBROSAVLJEVIĆ, V.; KOTLIAR, G. Mean field theory of the mott-Anderson transition. **Physical Review Letters**, v. 78, p. 3943–3946, May 1997. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.3943.
- 100 ANDRADE, E. C.; MIRANDA, E.; DOBROSAVLJEVIĆ, V. Electronic Griffiths phase of the $d = 2$ mott transition. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 206403, May 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.206403.
- 101 LECHERMANN, F. *et al.* Rotationally invariant slave-boson formalism and momentum dependence of the quasiparticle weight. **Physical Review B**, v. 76, n. 15, Oct. 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.155102.
- 102 LEE, T.-H. *et al.* Rotationally invariant slave-boson and density matrix embedding theory: unified framework and comparative study on the one-dimensional and two-dimensional Hubbard model. **Physical Review B**, v. 99, p. 115129, Mar. 2019. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.115129.
- 103 REFAEL, G.; ALTMAN, E. Strong disorder renormalization group primer and the superfluid–insulator transition. **Comptes Rendus Physique**, v. 14, n. 8, p. 725–739, Oct. 2013. DOI: 10.1016/j.crhy.2013.09.005.
- 104 ZHOU, S. *et al.* Valence-bond theory of highly disordered quantum antiferromagnets. **Europhysics Letters**, v. 87, n. 2, p. 27003, July 2009. DOI: 10.1209/0295-5075/87/27003.
- 105 JONES, B. A.; KOTLIAR, B. G.; MILLIS, A. J. Mean-field analysis of two antiferromagnetically coupled Anderson impurities. **Physical Review B**, v. 39, p. 3415–3418, Feb. 1989. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.3415.
- 106 CORNAGLIA, P. S.; GREMPPEL, D. R.; BALSEIRO, C. A. Universal distribution of kondo temperatures in dirty metals. **Physical Review Letters**, v. 96, p. 117209, Mar. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.117209.
- 107 MIRANDA, E.; DOBROSAVLJEVIĆ, V. Localization-induced Griffiths phase of disordered Anderson lattices. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 264–267, Jan. 2001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.264.

- 108 KAUL, R. K.; VOJTA, M. Strongly inhomogeneous phases and nonfermi-liquid behavior in randomly depleted kondo lattices. **Physical Review B**, v. 75, n. 13, Apr. 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.132407.
- 109 KETTEMANN, S.; MUCCIOLO, E. R.; VARGA, I. Critical metal phase at the Anderson metal-insulator transition with kondo impurities. **Physical Review Letters**, v. 103, p. 126401, Sept. 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.126401.
- 110 KETTEMANN, S. *et al.* Kondo-Anderson transitions. **Physical Review B**, v. 85, p. 115112, Mar. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.115112.
- 111 MIRANDA, V. G.; SILVA, L. G. G. V. D.; LEWENKOPF, C. H. Disordermediated kondo effect in graphene. **Physical Review B**, v. 90, p. 201101, Nov. 2014. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.201101.
- 112 ANDRADE, E. C. *et al.* Non-fermi liquid behavior in metallic quasicrystals with local magnetic moments. **Physical Review Letters**, v. 115, p. 036403, July 2015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036403.
- 113 MIRANDA, E.; DOBROSAVLJEVIĆ, V. Disorder-driven non-fermi liquid behaviour of correlated electrons. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 10, p. 2337, Aug. 2005. DOI: 10.1088/0034-4885/68/10/R02.
- 114 DOBROSAVLJEVIĆ, V.; KIRKPATRICK, T. R.; KOTLIAR, B. G. Kondo effect in disordered systems. **Physical Review Letters**, v. 69, p. 1113–1116, Aug. 1992. DOI: 10.1103/PhysRevLett.69.1113.
- 115 CORNAGLIA, P. S.; GREMPEL, D. R.; BALSEIRO, C. A. Universal distribution of kondo temperatures in dirty metals. **Physical Review Letters**, v. 96, p. 117209, Mar. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.117209.
- 116 TANASKOVIĆ, D.; MIRANDA, E.; DOBROSAVLJEVIĆ, V. Effective model of the electronic griffiths phase. **Physical Review B**, v. 70, p. 205108, Nov. 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.205108.
- 117 CLAUSET, A.; SHALIZI, C. R.; NEWMAN, M. E. J. Power-law distributions in empirical data. **SIAM Review**, v. 51, n. 4, p. 661–703, 2009. DOI: 10.1137/070710111.
- 118 DOBROSAVLJEVIĆ, V.; KOTLIAR, G. Strong-coupling limit of the kondo problem. **Physical Review B**, v. 46, p. 5366–5369, Sept. 1992. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.5366.
- 119 PAALANEN, M. A. *et al.* Thermodynamic behavior near a metal-insulator transition. **Physical Review Letters**, v. 61, p. 597–600, Aug. 1988. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.597.
- 120 ROZENBERG, M. J.; MOELLER, G.; KOTLIAR, G. The metal–insulator transition in the Hubbard model at zero temperature II. **Modern Physics Letters B**, v. 08, n. 08-09, p. 535–543, 1994. DOI: 10.1142/S0217984994000571.
- 121 SENTHIL, T.; SACHDEV, S.; VOJTA, M. Fractionalized fermi liquids. **Physical Review Letters**, v. 90, p. 216403, May 2003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.216403.

122 OSHIKAWA, M. Topological approach to Luttinger's theorem and the fermi surface of a kondo lattice. **Physical Review Letters**, v. 84, p. 3370–3373, Apr. 2000. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.3370.

123 BURDIN, S.; GEORGES, A.; GREMPEL, D. R. Coherence scale of the kondo lattice. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 1048–1051, July 2000. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.1048.

124 ANDRADE, E. C. *et al.* Cluster-glass phase in pyrochlore xy antiferromagnets with quenched disorder. **Physical Review Letters**, v. 120, p. 097204, Mar. 2018. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.097204.

125 ISHIKAWA, H. *et al.* J1–J2 square-lattice Heisenberg antiferromagnets with 4d1 spins: aMoOPo4Cl (a = K, Rb). **Physical Review B**, v. 95, p. 064408, Feb. 2017. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.064408.

126 MELZI, R. *et al.* Magnetic and thermodynamic properties of li2vosio4: a two-dimensional $s = 1/2$ frustrated antiferromagnet on a square lattice. **Physical Review B**, v. 64, p. 024409, June 2001. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.024409.

127 ROSNER, H. *et al.* High-temperature expansions for the J1 – J2 Heisenberg models: applications to ab initio calculated models for li2vosio4 and li2voge04. **Physical Review B**, v. 67, p. 014416, Jan. 2003. DOI:10.1103/PhysRevB.67.014416.

128 NATH, R. *et al.* Magnetic properties of BaCdVO(PO4)2: a strongly frustrated spin-12 square lattice close to the quantum critical regime. **Physical Review B**, v. 78, p. 064422, Aug. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.064422.

129 TSIRLIN, A. A.; ROSNER, H. Extension of the spin-12 frustrated square lattice model: the case of layered vanadium phosphates. **Physical Review B**, v. 79, p. 214417, June 2009. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.214417.

130 TSIRLIN, A. A. *et al.* Frustrated square lattice with spatial anisotropy: crystal structure and magnetic properties of PbZnVO(PO4)2. **Physical Review B**, v. 81, p. 174424, May 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.174424.

131 CHANDRA, P.; DOUCOT, B. Possible spin-liquid state at large s for the frustrated square Heisenberg lattice. **Physical Review B**, v. 38, p. 9335–9338, Nov. 1988. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9335.

132 JIANG, H.-C.; YAO, H.; BALENTS, L. Spin liquid ground state of the spin-12 Square J1-J2 Heisenberg model. **Physical Review B**, v. 86, p. 024424, July 2012. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.024424.

133 GONG, S.-S. *et al.* Plaquette ordered phase and quantum phase diagram in the spin-12 J1–J2 square Heisenberg model. **Physical Review Letters**, v. 113, p. 027201, July 2014. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.027201.

-
- 134 MORITA, S.; KANEKO, R.; IMADA, M. Quantum spin liquid in spin $1/2$ j_1 - j_2 Heisenberg model on square lattice: many-variable variational Monte Carlo study combined with quantum-number projections. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 84, n. 2, p. 024720, 2015. DOI: 10.7566/JPSJ.84.024720.
- 135 WANG, L.; SANDVIK, A. W. Critical level crossings and gapless spin liquid in the square-lattice spin- $1/2$ $J_1 - J_2$ Heisenberg antiferromagnet. **Physical Review Letters**, v. 121, p. 107202, Sep 2018. DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.107202.
- 136 UEMATSU, K.; KAWAMURA, H. Randomness-induced quantum spin liquid behavior in the $s = 12$ random J_1 - J_2 Heisenberg antiferromagnet on the square lattice. **Physical Review B**, v. 98, p. 134427, Oct. 2018. DOI: 10.1103/PhysRevB.98.134427.
- 137 LIU, L. *et al.* Random-singlet phase in disordered two-dimensional quantum magnets. **Physical Review X**, v. 8, p. 041040, Dec. 2018. DOI: 10.1103/PhysRevX.8.041040.
- 138 KIMCHI, I.; NAHUM, A.; SENTHIL, T. Valence bonds in random quantum magnets: theory and application to ybmgao4. **Physical Review X**, v. 8, p. 031028, July 2018. DOI: 10.1103/PhysRevX.8.031028.
- 139 BAEK, S.-H. *et al.* Observation of a random singlet state in a diluted kitaev honeycomb material. **Physical Review B**, v. 102, p. 094407, Sept. 2020. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.094407.
- 140 LANATÀ, N. *et al.* Slave boson theory of orbital differentiation with crystal field effects: application to uo2. **Physical Review Letters**, v. 118, p. 126401, Mar. 2017. DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.126401.116
- 141 PARK, H.; HAULE, K.; KOTLIAR, G. Cluster dynamical mean field theory of the mott transition. **Physical Review Letters**, v. 101, p. 186403, Oct. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.186403.
- 142 LANATÀ, N. Operatorial formulation of the ghost rotationally invariant slave-boson theory. **Physical Review B**, v. 105, p. 045111, Jan. 2022. DOI: 10.1103/PhysRevB.105.045111.
- 143 BYCZUK, K.; HOFSTETTER, W.; VOLLHARDT, D. Mott-Hubbard transition versus Anderson localization in correlated electron systems with disorder. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 056404, Feb. 2005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.056404.
- 144 AGUIAR, M. C. O. *et al.* Critical behavior at the mott-Anderson transition: a typical-medium theory perspective. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 156402, Apr. 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.156402.

APÊNDICES

APÊNDICE A – O MECANISMO DE ORDEM POR DESORDEM (CASO TÉRMICO)

Consideremos o modelo $J_1 - J_2$ clássico antiferromagnético na rede quadrada

$$H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (\text{A.1})$$

Consideremos, então, um ordenamento que se dê apenas no plano xz . Assim, podemos escrever os spins com base apenas no ângulo azimutal

$$\mathbf{S}_i = (S_i^{x_0}, S_i^{y_0}, S_i^{z_0}) = S (\sin \theta_i, 0, \cos \theta_i), \quad (\text{A.2})$$

possibilitando que reescrevamos o Hamiltoniano

$$H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S^2 \cos(\theta_i - \theta_j) + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} S^2 \cos(\theta_i - \theta_j). \quad (\text{A.3})$$

Consideremos o caso $J_2 > 0.5J_1$: nesse caso, o sistema estará, em $T = 0$, na ordem em que existem duas redes Néel interpenetrantes. Nesse caso, os primeiros vizinhos tem ângulo λ_{ij} qualquer entre si, e os segundos vizinhos, um ângulo π . Na presença de flutuações térmicas, consideramos uma pequena variação ϵ nos ângulos azimutais

$$\theta_i \rightarrow \theta_i + \epsilon_i \quad (\text{A.4})$$

$$\theta_j \rightarrow \theta_j + \epsilon_j, \quad (\text{A.5})$$

o que faz com que tenhamos, tomando $\cos(\pi + x) \approx -1 + x^2/2$

$$H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S^2 \cos(\theta_i - \theta_j - \epsilon_i + \epsilon_j) + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} S^2 \left[-1 + \frac{\epsilon_i^2 + \epsilon_j - 2\epsilon_i\epsilon_j}{2} \right], \quad (\text{A.6})$$

o que nos leva, usando condições de simetria, a

$$H = -2J_2S^2 + J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \epsilon_i\epsilon_j \cos(\theta_i - \theta_j) + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \{ \epsilon_i^2 + \epsilon_i\epsilon_j \}. \quad (\text{A.7})$$

Depois, tomamos a transformada de Fourier dos ϵ

$$\epsilon_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.8})$$

e, tomando $\theta_i - \theta_j = \phi$, chegamos a

$$H = -2J_2S^2 + \sum_{\mathbf{q}} J_1 |\epsilon_{\mathbf{q}}|^2 [\cos(q_x) - \cos(q_y)] \cos(\phi) + \frac{J_2}{2} \sum_{\mathbf{q}} |\epsilon_{\mathbf{q}}|^2 [4 - 4\cos(q_x)\cos(q_y)]. \quad (\text{A.9})$$

Na prática, isso quer dizer que podemos escrever o Hamiltoniano da seguinte forma, onde $E_0 = -2J_2S^2$

$$H = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} |\epsilon_{\mathbf{q}}|^2 \quad (\text{A.10})$$

$$\omega_{\mathbf{q}} = 2J_1 \cos(\phi) [\cos(q_x) - \cos(q_y)] + 4J_2 [1 - \cos(q_x) \cos(q_y)]. \quad (\text{A.11})$$

Com esse Hamiltoniano, podemos escrever a função de partição \mathcal{Z}

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{(2\pi)^{N/2}} \int d\epsilon_1 \dots d\epsilon_n e^{-\beta [\sum_{\mathbf{q}} |\epsilon_{\mathbf{q}}|^2 \omega_{\mathbf{q}}]} e^{-\beta E_0}, \quad (\text{A.12})$$

e assim, a energia livre fica, com $F_0 = e^{-\beta E_0}$

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z} = F_0 + \sum_{\mathbf{q}} \frac{k_B}{2} T \ln(\omega_{\mathbf{q}}). \quad (\text{A.13})$$

Ora: dadas duas configurações possíveis, a probabilidade do sistema estar na configuração de energia mais alta é muito baixa, pois $P \propto e^{-\beta F}$. Desse modo, para encontrarmos a configuração mais provável após as flutuações térmicas, precisamos encontrar os pontos de mínimo de FF. O modo mais conveniente de fazer isso é passar da soma para a integral ($\delta F = F - F_0$)

$$\delta F = \sum_{\mathbf{q}} \frac{k_B}{2} T \ln(\omega_{\mathbf{q}}) \propto \int dq_x dq_y \ln \{2J_1 \cos(\phi) [\cos(q_x) - \cos(q_y)] + 4J_2 [1 - \cos(q_x) \cos(q_y)]\}, \quad (\text{A.14})$$

e plotar o gráfico, no qual vemos que os mínimos de energia ocorrem para $\phi = \theta_i - \theta_j = 0$ e π . Desse modo, as flutuações térmicas selecionam (dado o vínculo que impõe ordenamento antiferromagnético entre segundos vizinhos) as fases de listras, cujos vetores de ordenamento são $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ e $\mathbf{Q} = (0, \pi)$. Flutuações quânticas, calculadas via ondas de spin, selecionam também esses mesmos estados.

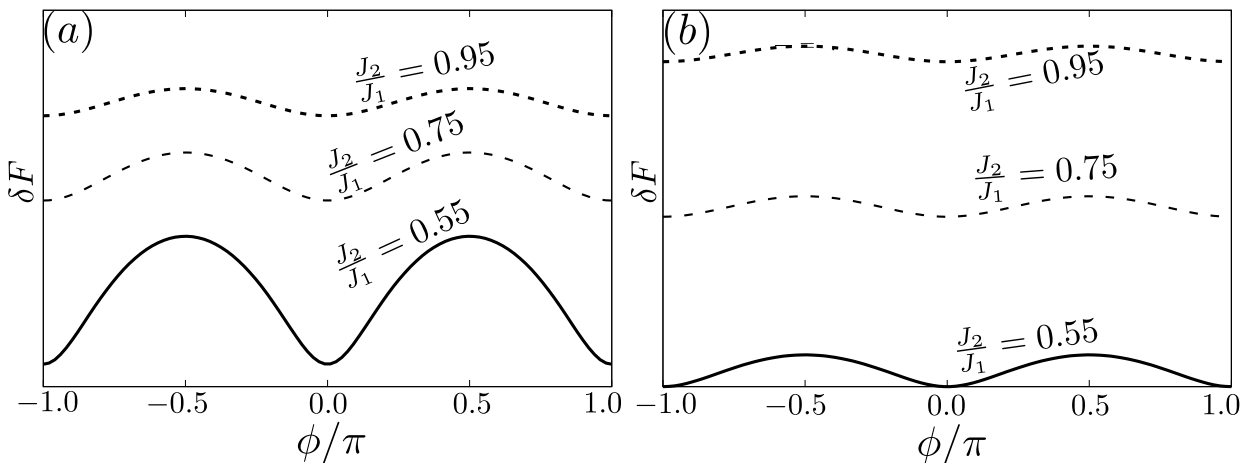


Figura 33 – δF como função do ângulo entre primeiros vizinhos. É possível ver que os mínimos de energia ocorrem para $\phi = \theta_i - \theta_j = 0$ e π , de modo que essa condição, em conjunto com o vínculo de antialinhamento entre segundos vizinhos, nos diz que a fase de listras é selecionada por flutuações tanto térmicas (a) quanto quânticas (b).

Fonte: Elaborada pelo autor

APÊNDICE B – MODELO DE KONDO-HEISENBERG EM UMA REDE QUADRADA

À moda de prolegômeno, resolvemos, antes de passar para uma densidade de estados desordenada, o modelo de Kondo-Heisenberg em uma rede quadrada (Eq. 4.13). Escolhemos como dímero um par de impurezas ligadas por um acoplamento J , tomado aqui independente da distância. Esse dímero é qualquer, já que a rede quadrada possui invariância translacional. Os resultados aqui obtidos valem também para uma impureza, já que podemos ir do modelo de Kondo-Heisenberg para o modelo Kondo tomando $\Delta = 0$.

Conseguimos observar o comportamento exponencial fazendo um fit logarítmico de T_K/t em função de t/J_K (Fig. B). Isso pôde ser observado tanto com $\Delta = 0$ quando com $\Delta \neq 0$. Em $\Delta = 0$, $J_K^c = 0$: sempre* existirá uma temperatura Kondo tal que, abaixo dela, o sistema esteja blindado em virtude do acoplamento com o banho. Em $\Delta \neq 0$, o acoplamento com o banho precisa sobrepujar o acoplamento impureza-impureza, de modo que J_K^c não pode mais ser arbitrariamente pequeno.

Podemos, então, analisar os diagramas de fases (Fig. B) de J_K^c/t como função de Δ/t , em $T = 0$. Percebemos que J_c é maior na medida em que a energia de Fermi é menor, levando em conta apenas densidades de estado inferiores a $E_F = 0$, onde E_F é a energia de Fermi. Quanto mais próximo do semipreenchimento, maior a densidade de portadores, o que faz com que cresça o acoplamento efetivo entre o banho e a impureza (já que mais elétrons do banho estão se acoplando com a mesma). Isso diminui J_c : o que quer dizer dizer que um J_K menor é suficiente para acoplar a impureza com o banho, blindando-a. Entretanto, se $J_K < J_c$, a interação $J = 2\Delta$ entre as impurezas faz com que elas se acoplem, dando origem a uma fase de singletos aleatórios.

* Isso não vale para o caso desordenado

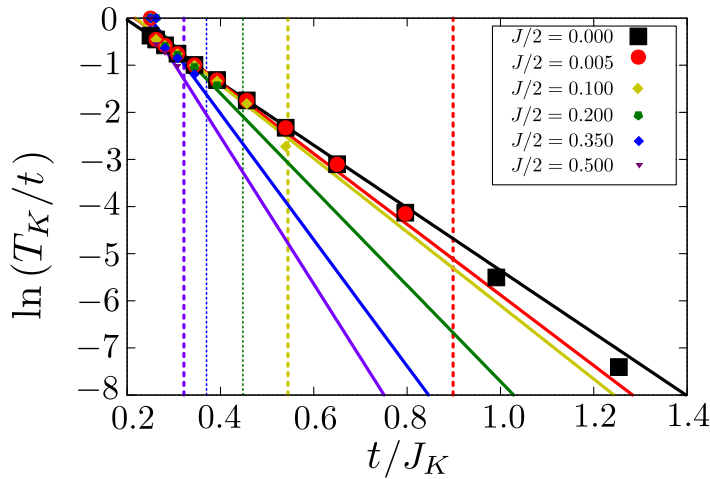


Figura 34 – Representação gráfica do $\log(T_K/t)$ como função de t/J_K , para diversos valores de $\Delta = J/2$. Percebemos que J_c aumenta com J . As linhas verticais coloridas demonstram onde se encontra J_K^c , com as cores das linhas se relacionando com os Δ expressos na legenda. A inclinação da reta também varia suavemente, tornando-se mais acentuada conforme J cresce.

Fonte: Elaborada pelo autor

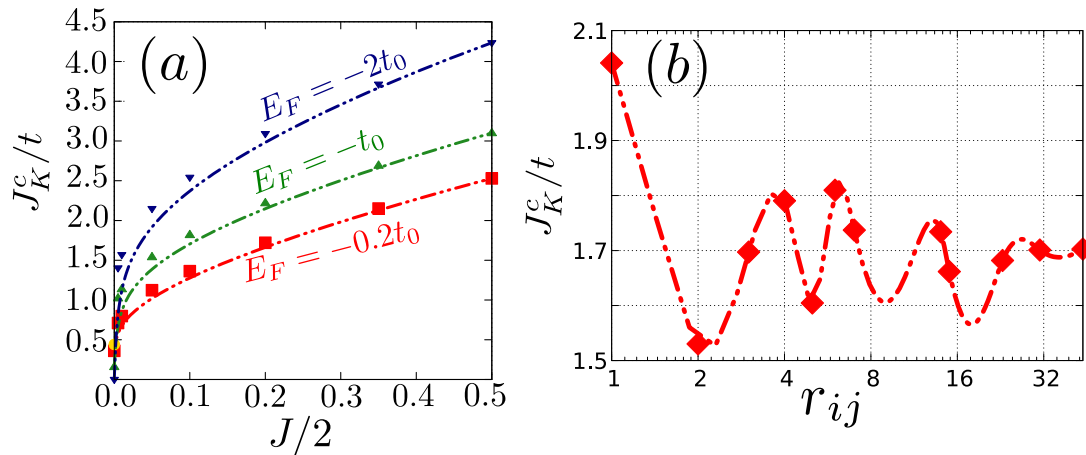


Figura 35 – Na figura da esquerda, temos o diagrama de fases para diversos valores de energia de Fermi. Traduzindo em termos de preenchimento de banda, temos $E_F = -0.2$ equivalente a 47.5% de preenchimento, $E_F = -0.5$ equivalente a 43.75%, $E_F = -1.0$ equivalente a 37.5% e, por fim, $E_F = -2.0$ equivalente a 25% de preenchimento. Temos uma fase Kondo acima de cada curva e uma fase singleto abaixo das mesmas. No gráfico da direita, tomamos $\Delta = 0.1$, $E_F = -0.5$ e $L = 64$ e visualizamos como o valor de J_c^K muda conforme variamos a distância entre os dois sítios do dímero. Percebemos que o valor de J_c oscila: são as chamadas oscilações de Friedel. Contudo, J_c permanece finito para grandes distâncias, já que J é constante nesse modelo. Essa invariância de J com a distância é não-física, de modo que este modelo na rede quadrada, no qual J não cai com a distância, só é válido quando as duas impurezas acopladas estão próximas entre si.

Fonte: Elaborada pelo autor

APÊNDICE C – CALCULO DA FUNÇÃO DE GREEN DO MODELO DE ANDERSON COM $U = 0$ VIA EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Seja o Hamiltoniano de Anderson

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} E_f f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} [V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* f_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}] + U f_{\uparrow}^\dagger f_{\uparrow} f_{\downarrow}^\dagger f_{\downarrow}, \quad (\text{C.1})$$

e tomemos $U = 0$ nele: isso o transforma no chamado modelo de Fano-Anderson. A eliminação de U faz com que o Hamiltoniano resultante tenha apenas termos quadráticos, o que nos permite calcular sua função de Green pelo método das equações de movimento

$$(\omega + is - H) G^+(\omega) = \mathbb{I}, \quad (\text{C.2})$$

onde \mathbb{I} é a matriz identidade de dimensão pertinente e $s \rightarrow 0^+$. Para trabalharmos com essa expressão, precisamos tomar os elementos de matriz convenientes. De modo geral, temos

$$\begin{aligned} \langle a | (\omega + is - H) G^+(\omega) = \mathbb{I}, | a \rangle &= 1 \\ \left\langle a \left| (\omega + is - H) \left[\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| + \sum_{b'} |b'\rangle \langle b'| \right] G^+(\omega) \right| a \right\rangle &= 1 \\ \sum_{a'} \omega \delta_{aa'} G_{aa'} + \sum_{a'} is \delta_{aa'} G_{aa'} - \sum_{a'} \langle a | H | a' \rangle G_{aa'} - \sum_{b'} \langle a | H | b' \rangle G_{b'a} &= 1, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

para elementos de matriz diagonais, e

$$\begin{aligned} \langle a | (\omega + is - H) G^+(\omega) = \mathbb{I}, | b \rangle &= 0 \\ \left\langle b \left| (\omega + is - H) \left[\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| + \sum_{b'} |b'\rangle \langle b'| \right] G^+(\omega) \right| a \right\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

$$\sum_{a'} \omega \delta_{ba'} G_{a'a} + \sum_{a'} is \delta_{ba'} G_{a'a'} - \sum_{a'} \langle b | H | a' \rangle G_{a'a} - \sum_{b'} \langle b | H | b' \rangle G_{b'a} = 0, \quad (\text{C.5})$$

para elementos de matriz fora da diagonal. Tomemos, então, $|a\rangle = |f\rangle$ e $|b\rangle = |\mathbf{k}\rangle$ e calculemos os elementos de matriz. Assim, obtemos

$$\begin{aligned} [\omega + is - \epsilon_f] G_{ff} &= 1 + \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^*}{(\omega + is - \epsilon_{\mathbf{k}})} G_{ff}, \\ G_{ff} &= \frac{1}{\omega + is - \epsilon_f - \Delta(\omega)}, \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

onde definimos a **função de hibridização**

$$\Delta(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{(\omega + is - \epsilon_{\mathbf{k}})}. \quad (\text{C.7})$$

A física desse modelo é bastante rica. Dada a função de Green G , podemos calcular a função de Green de Matsubara correspondente, \mathcal{G} , para calcularmos a energia livre da impureza

$$F = -k_B T \times \text{Tr} \left[-\mathcal{G}^{-1}(\omega) \right], \quad (\text{C.8})$$

$$F = -k_B T \sum_{n\sigma} \ln(-i\omega_n - is + E_f + \Delta(\omega_n)), \quad (\text{C.9})$$

com os graus de liberdade do banho já inseridos na função $\Delta(z)$.

Quando usamos o formalismo de bósons escravos no modelo de Anderson com $U \rightarrow \infty$ ou no modelo Kondo, mapeamos o sistema em um modelo cuja função de Green é muito semelhante a Eq. C.6, o que nos permite entendermos estes sistemas mais complicados por analogia com o que se sabe a respeito do modelo de Fano-Anderson.