



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS)

Departamento de Física e Química (DFQ)

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM)

Emergência de um estado atômico frustrado como um
modo de energia zero no grafeno bicamada torcido pelo
primeiro ângulo mágico

Mathaus Fernando Martins Penha

Mestrado

31 de março de 2021

Ilha Solteira, São Paulo, Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Emergência de um estado atômico frustrado como um modo de energia zero no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo mágico

Mathaus Fernando Martins Penha

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira - SP

Março/2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P399e Penha, Mathaus Fernando Martins.
Emergência de um estado atômico frustrado como um modo de energia zero no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo mágico / Mathaus Fernando Martins Penha. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
58 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada , 2021

Orientador: Antonio Carlos Ferreira Seridonio
Inclui bibliografia

1. Grafeno bicamada torcido. 2. Estado atômico frustrado. 3. Estados moleculares.


Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Emergência de um estado atômico frustrado como um modo de energia zero no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo mágico

AUTOR: MATHAUS FERNANDO MARTINS PENHA

ORIENTADOR: ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

ACF Seridonio

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Yukimitu

Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS (Participação Virtual)
Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro - UNESP

Ricardo Paupitz

Ilha Solteira, 31 de março de 2021

Duas coisas me enchem a mente de assombro e reverência... o céu estrelado sobre mim... e a lei moral dentro de mim.

[Immanuel Kant]

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as oportunidades.

A Capes pelo auxílio financeiro.

Ao meu orientador Antônio C. F. Seridonio por ter acreditado no meu potencial e pelos ensinamentos dados, que contribuíram diretamente para a conclusão deste trabalho e também para a minha formação.

A meus pais, José R. Penha e Maria Laura Penha, por sempre darem o suporte necessário em busca dos meus objetivos.

Aos meus amigos e colegas de serviço, Luciano Ricco, Yuri Marques, Willian Carvalho e em especial, José Eduardo Sanches e Willian Mizobata que me deram total suporte no decorrer deste trabalho.

Muito Obrigado!

Mathaus Fernando Martins Penha

Emergência de um estado atômico frustrado como um modo de energia zero no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo mágico

Resumo

Foi proposto neste trabalho um modelo teórico composto por um sistema de grafeno duas camadas torcido com a adição de duas impurezas acopladas à região Bernal da super rede de Moiré. Este sistema foi criado com o intuito de analisar a modificação no espalhamento eletrônico tal como observar os possíveis estados moleculares formados pela intermediação do hospedeiro. Ficou constatado que para valores de torção limiares ao primeiro “ângulo mágico”, há presença de estados moleculares. Então, verificou-se nessas condições: (i) que um potencial elétrico inter-camada gera uma quebra de simetria de inversão no sistema, alterando a configuração das bandas; (ii) para valores consideráveis a adição do potencial muda a leitura da densidade de estados, inferindo a perda do estado molecular; (iii) apesar da leitura característica de estado atômico na presença do potencial, a análise do espalhamento inter-impurezas mostra que a interação entre as mesmas persiste. Sumarizando as características encontradas no sistema, conclui-se que a quebra de simetria associada à adição do potencial gera nas impurezas um estado molecular atípico, chamado de estado atômico frustrado. Uma outra constatação se fez presente ao levar o sistema no valor do primeiro ângulo mágico. Neste caso, a quebra de simetria, dada pela presença do campo externo, apresentou uma assinatura diferente das encontradas anteriormente, mostrando então a emergência de um modo de energia zero no regime atômico frustrado.

Palavras-chaves: Grafeno duas camadas torcido, modelo de Anderson, estado atômico frustrado, ângulo mágico.

Advisor
Antonio C. F. Seridonio

Author
Mathaus Fernando Martins Penha

Emergence of a frustrated atomic state as a zero energy mode in the twisted bilayer graphene by the first magic angle

Abstract

In this work, it was proposed a theoretical model for the twisted bilayer graphene with the addition of two impurities coupled to the Bernal region of the Moiré superlattice. This system was created with the intention of analysing the modification in electronic scattering, as well as of observing the molecular states formed by the host environment. It was found that for a twist values close to the first “magic-angle”, that molecular states rise. Thus, it was verified: (i) an external electrical potential breaks the inversion symmetry of the system, changing the configuration of the bands; (ii) for considerable values, the addition of the potential changes the reading of the density of states, showing the suppression of the molecular state; (iii) despite of the characteristic signature of an atomic state in the presence of the potential, the analysis of inter-impurity scattering shows that the interaction persists. Then summarizing the characteristics found in the system, it is possible to conclude that the inversion symmetry breaking associated with the addition of the potential shows in the impurities an atypical molecular state, known as atomic frustrated state. Another information was found when the system is evaluated at the first “magic-angle”. In this case, the symmetry breaking given by the presence of the external field has presented a different signature, showing the emergence of a zero-energy mode in the atomic frustrated state.

Keywords: Twisted bilayer graphene, Anderson model, frustated atomic state, magic angle.

Lista de Figuras

1	A esquerda Andre Geim e a direita Konstatin Novoselov, ambos físicos russos responsáveis pelo isolamento do grafeno. FONTE: Britannica.com	1
2	Esquema da estrutura de banda para os diferentes tipos de materiais. Têm-se os metais em que ocorre uma sobreposição das bandas de valência e condução; semicondutores representados pela presença de um GAP relativamente pequeno; isolantes contendo um GAP muito maior; mais a direita estão os semimetais contendo um GAP extremamente pequeno entre as bandas, chamado pseudogap.	2
3	Esquematização da rede de grafeno no espaço real. A célula tem formato hexagonal composta por duas subredes A e B diferenciadas pelas cores azul e amarelo. Os vetores a_1 e a_2 representam a distância entre os átomos de uma mesma subrede enquanto os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 representam a conexão com os primeiros vizinhos.	3
4	(a) e (b) mostram a estrutura de bandas do grafeno em diferentes perspectivas. Em azul tem-se a banda de valência e em laranja a banda de condução. Em (c) estão demonstrados os cones de Dirac formados nos limites de baixas energias [10].	5
5	À esquerda está a representação da rede de grafeno no espaço real, enquanto à direita tem-se a representação da rede de grafeno no espaço dos momentos onde K e K' representam os locais onde são gerados os cones de Dirac.	6
6	Representação da dispersão linear para o grafeno no limite de baixas energias[10].	8
7	Esquematização da produção de estruturas de van der Walls. Acima tem-se o método de empilhamento mecânico e abaixo o método a ser utilizado é o crescimento epitaxial [11].	9
8	Representação da rede de Moiré gerada a partir de uma dada torção em um ângulo θ . Em azul, a rede superior de grafeno e em laranja, a rede inferior.	10
9	Acima tem-se o esquema do aparato experimental utilizado para obtenção dos dados. Foi criada uma estrutura onde o tBLG foi encapsulado por camadas hexagonais de nitreto de boro sobre um substrato SiO_2/Si . Abaixo está a representação da rede de Moiré gerada a partir da rotação em θ das camadas de grafeno com comprimento de onda $\lambda = \frac{a}{2\sin(\frac{\theta}{2})}$, onde $a = 0.246nm$ é a constante de rede do grafeno. À direita é mostrado a mini zona de Brillouin, gerada a partir da diferença dos cones de Dirac pela rotação da rede [15].	11
10	À esquerda é mostrado a evolução da hibridização dos cones de Dirac entre as redes para $W = 0$, $2W \ll \hbar v_0 k_\theta$ e $2W \approx \hbar v_0 k_\theta$. A direita tem-se a representação da banda chata (em azul) encontrada no ângulo mágico $\theta = 1.08^\circ$ [15].	11
11	Densidade de estados para as bandas chatas em $\theta = 1.08^\circ$. A DOS eletrônica está mais concentrada nas regiões de empilhamento AA enquanto as regiões Bernais mostram uma baixa densidade de estados [15].	12
12	Representação dos diferentes comportamentos dos sistemas BLG (empacotamento Bernal AB) e tBLG na presença de um potencial Q_0 . Em (a) tem-se a dispersão parabólica para o sistema BLG quando $Q_0 = 0$ enquanto em (b), nota-se a presença de um GAP quando é adicionado um potencial finito $Q_0 \neq 0$ no mesmo sistema. Em (c) está representada a dispersão linear para os cones de Dirac sobrepostos no sistema tBLG e em (d) tem-se o mesmo sistema tBLG na presença de um potencial $Q_0 \neq 0$ onde fica nítido a quebra de simetria que gera o deslocamento dos cones no deixo das energias.	13

13	Em (a) está a representação do tunelamento direto entre impurezas e em (b) a representação da conexão feita via hospedeiro.	14
14	Em (a) tem-se o estado molecular ligante onde pode-se notar a redistribuição da densidade de estados. Em (b) está representado o estado antiligante caracterizado pela ressonância destrutiva. (c) apresenta as diferentes configurações para o estado ligante e antiligante no eixo das energias, onde para o ligante, de menor energia, ocorre uma fusão os orbitais e para o antiligante, de maior energia, se faz presente a repulsão dos orbitais.	14
15	Modelo de Anderson para uma impureza sobre uma matriz magnética.	16
16	Modelo de Anderson para uma única impureza. Tem-se o metal hospedeiro, representado por uma banda de energia de largura $2D$ semi-preenchida, interagindo com uma impureza magnética localizada com energia ϵ_d , sob amplitude de acoplamento \mathcal{V} . U representa a repulsão entre os elétrons de spins opostos ao interagirem entre si gerando um segundo estado localizado em $2\epsilon_d + U$. Quando encontra-se a relação $\epsilon_d + U = 0$, o modelo tem simetria partícula buraco.	16
17	A esquerda tem-se o modelo de Anderson interagente discutido anteriormente enquanto a direita a sua representação da densidade de estados do sistema (DOS) onde é possível identificar os picos de Hubbard localizados em ϵ_d e $\epsilon_d + U$ com a semi-largura Γ referente as impurezas.	18
18	Em (a) tem-se a representação de sistema de duas impurezas regido pelo Modelo de Anderson, onde as impurezas interagem com o hospedeiro a uma amplitude de hibridização \mathcal{V} , e interagem entre si, por meio deste mesmo hospedeiro, através de um termo de tunelamento t . Representado em (b) a densidade de estados (DOS) do sistema proposto em (a), onde estão presentes os quatro picos de Hubbard com semi-largura Γ , centrado em ϵ_d , $\epsilon_d + U$, ϵ'_d e $\epsilon'_d + U$ referentes as duas impurezas sob uma dada repulsão de Coulomb U	19
19	Representação da formação do estado molecular pela leitura da densidade de estados. ρ_{11} ρ_{22} sendo as funções diretas ressonantes e ρ_{12} ρ_{21} sendo as funções cruzadas antirressonantes.	22
20	(A) e (B) Esquematisação do modelo no espaço real onde têm-se duas impurezas (em vermelho) acopladas a uma super rede de Moiré resultante da torção em um ângulo θ . Destacadas as regiões em azul e acobreado representando os locais onde encontram-se uma supremacia de empilhamentos AB e BA respectivamente. O padrão encontrado converge em uma “super rede” hexagonal semelhante ao grafeno isolado tendo como os vetores base da rede L_1^M e L_2^M . (C) Estão representados em azul e laranja as redes recíprocas referentes as duas camadas de grafeno presentes no sistema. A torção em θ (obtido através do giro em $\frac{\theta}{2}$ no sentido horário da camada superior e em $\frac{\theta}{2}$ no sentido anti-horário na camada inferior) gera uma mini zona de Brillouin (mBZ) representado pelo pequeno hexágono na cor verde. (D) Representação detalhada da mBZ onde \bar{K} , \bar{K}' , \bar{M} e $\bar{\Gamma}$ representam os pontos de simetria e G_1^M e G_2^M indicam os vetores da rede recíproca da Super rede de Moiré.	23
21	Representação da densidade de estados das impurezas para ρ_{11} (curva sólida laranja) e ρ_{22} (curva tracejada verde) no caso $U \neq 0$ e $Q_0 = 0$. No painel (a) tem-se a Dos para o ângulo de torção $\theta = 1.07^\circ$, (b) $\theta = 1.09^\circ$, (c) $\theta = 1.1^\circ$ e (d) $\theta = 1.2^\circ$	40
22	Representação da densidade de estados das impurezas para ρ_{11} (curva sólida laranja) e ρ_{22} (curva tracejada verde) com ângulo de torção $\theta = 1.07^\circ$. No painel (a) tem-se o caso $Q_0 = 0$, (b) $Q_0 = 0.01D$, (c) $Q_0 = 0.03D$, (d) $Q_0 = 0.05D$	41

- 23 Parte real (curvas sólidas vermelha e tracejada em azul) e parte imaginária (linhas em amarelo sólido e tracejado rosa) da auto-energia Σ_0^ξ separadas por canais de índices de vale para o caso em que a torção é $\theta = 1.07^\circ$. O painel (a) tem-se o caso e $Q_0 = 0$, onde as curvas da auto-energia, tanto real quanto imaginária estão sobrepostas para valores $\xi = \pm 1$. No caso (b) quando $Q_0 = 0.01D$ há um pequeno deslocamento entre as linhas da auto-energia, deslocamento este que se acentua com o aumento do potencial externo, como pode ser notado nos painéis seguintes, quando os valores do potencial são de $Q_0 = 0.03D$ e $Q_0 = 0.05D$, respectivamente. 42
- 24 Representação dos estados localizados induzidos pelas impurezas $\delta\rho_{jj}$ (curva roxa sólida) e $\delta\rho_{j\bar{j}}$ (curva tracejada preta) com torção $\theta = 1.07^\circ$. No painel (a) é mostrado o caso para o tBLG com $Q_0 = 0$, onde é possível notar os dois pares de picos bem resolvidos em ϵ_d e $\epsilon_d + U$ e também os vales Fano para $\delta\rho_{j\bar{j}}$. Em (b) quando o potencial toma o valor de $Q_0 = 0.01D$ os picos ressonantes começam a se fundir porem ainda existentes. No painel (c) onde $Q_0 = 0.03D$ surge uma estrutura de Fano intermediária com picos de vale fundidos. Por fim, em (d) quando $Q_0 = 0.05D$ os picos e vales estão completamente fundidos dando origem a um estado atômico frustrado. 43
- 25 Representação da densidade de estados das impurezas para $\rho_{11} = \rho_{22}$ com o ângulo de torção fixado em $\theta = 1.08^\circ$ (primeiro ângulo mágico). No painel (a) tem-se o caso $Q_0 = 0$, (b) $Q_0 = 0.01D$, (c) $Q_0 = 0.03D$, (d) $Q_0 = 0.05D$ 44
- 26 Representação dos estados localizados induzidos pelas impurezas $\delta\rho_{jj}$ (curva roxa sólida) e $\delta\rho_{j\bar{j}}$ (curva tracejada preta) com torção $\theta = 1.08^\circ$. No painel (a) é mostrado o caso para o tBLG com $Q_0 = 0$, onde é possível notar os dois pares de picos bem resolvidos em ϵ_d e $\epsilon_d + U$ e também os vales Fano para $\delta\rho_{j\bar{j}}$. Em (b) quando o potencial toma o valor de $Q_0 = 0.01D$ os picos ressonantes começam a se fundir porem ainda existentes. No painel (c) onde $Q_0 = 0.03D$ surge uma estrutura de Fano intermediária com picos de vale fundidos no ponto de energia zero. Por fim, em (d) quando $Q_0 = 0.05D$ os picos e vales estão completamente fundidos em um modo de energia zero dando origem a um estado atômico frustrado. 45

Sumário

1	Fundamentação teórica	1
1.1	Materiais bidimensionais e o Grafeno	1
1.2	Estrutura de bandas do grafeno	2
1.3	Hamiltoniano Tight-Binding e dispersão eletrônica no grafeno	3
1.4	Estruturas van der Waals e o Grafeno duas camadas torcido	8
1.5	Orbitais moleculares e o estado atômico frustrado	13
2	Formalismo Teórico	16
2.1	Modelo de Anderson	16
2.1.1	Hamiltoniano para o modelo de Anderson para uma impureza	17
2.1.2	Hamiltoniano para o modelo de Anderson para duas impurezas	18
2.2	Orbitais moleculares via funções de Green	19
3	Modelo teórico	23
3.1	Hamiltoniano	23
3.2	Diagonalização do sistema tBLG	25
3.3	Densidade de estados	30
3.3.1	Função de Green $\langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle$	30
3.3.2	Função de Green $\langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle$	32
3.4	Auto-energia	36
3.5	Funções de Green das impurezas	39
4	Resultados e discussões	40
5	Conclusão	46

1 Fundamentação teórica

1.1 Materiais bidimensionais e o Grafeno.

Os variados tipos de materiais podem ser classificados de diversas formas, entre elas, a sua dimensão. É chamado de cristal (material com periodicidade atômica[1]) bidimensional (2D) um dado plano atômico em sua individualidade. Tais materiais cristalinos à décadas são alvo de estudos teóricos no âmbito das mais diversas áreas, incluindo a física da matéria condensada. No caso da camada isolada do grafite, tem-se o seu primeiro modelo teórico, junto com as suas propriedades relativísticas, apresentado por Philip Srussel Wallace, em 1947, que apresentara um estudo a respeito da estrutura de bandas do grafite, uma vez que o mesmo se dava pelo empilhamento de várias camadas bidimensionais[2].

Durante muitos anos acreditou-se na impossibilidade do isolamento experimental de um material em uma única camada, acreditando que tais materiais seriam instáveis. Nesse caso, as camadas bidimensionais serviriam apenas como base para materiais tridimensionais (3D)[3]. Entretanto, apesar das conclusões teóricas, as tentativas experimentais para o isolamento de materiais “one-atom-thick”, uma vez que suas aplicações seriam tecnologicamente revolucionárias, continuaram nos anos posteriores. Após inúmeros resultados insatisfatórios, em 2004, na universidade de Macherster, um grupo de pesquisadores liderados pela dupla Andre Geim e Konstatin Novoselov, conseguira isolar o grafeno, mostrando à comunidade científica um trabalho que os renderia, seis anos depois, o Nobel em Física[4].

O primeiro método de obtenção do grafeno utilizado em Macherster, deu-se a partir da esfoliação mecânica. Este método consiste na retirada de uma camada superior da grafite por uma fita adesiva e em seguida posta contra um substrato com maior interação com a grafite que o mesmo com suas camadas vizinhas. Caso isso ocorra, uma camada de grafeno pode ser depositada junto ao substrato. Logo após os trabalhos apresentados por Geim e seu grupo, o foco no âmbito da matéria condensada se voltara a esta nova descoberta, com isso, a confirmação do novo material foi logo reafirmada por outros grupos, por exemplo, na universidade de Columbia, Philip Kim e sua equipe de pesquisa isolaram o grafeno usando o mesmo método adotado na universidade de Manchester, enquanto na Georgia Tech a técnica utilizada por Walt de Heer e Claire Berger, foi a do crescimento epitaxial[5].



Figura 1: A esquerda Andre Geim e a direita Konstatin Novoselov, ambos físicos russos responsáveis pelo isolamento do grafeno.

FONTE: Britannica.com

Atualmente, anos após a síntese da primeira folha isolada de grafite, a coletânea de materiais bidimensionais aumentou consideravelmente. Entretanto, o grafeno continua a se destacar por suas características singulares, principalmente no que se refere às propriedades eletrônicas. Tais propriedades emergem no grafeno devido a sua estrutura denominada de “favo de mel”, estrutura essa na qual os átomos de carbono estão dispostos numa rede cristalina hexagonal[2, 4, 5].

Como já comentado anteriormente, algumas propriedades singulares do grafeno foram explanadas muito antes da sua síntese, como em 1947, quando Philip Srussel Wallace, em seu modelo teórico, relatara sobre as propriedades relativísticas emuladas pelo grafeno [2]. Tais estudos vieram a se confirmar a partir das análises sobre as amostras experimentais do grafeno, onde mostraram que a relação entre os elétrons do grafeno em

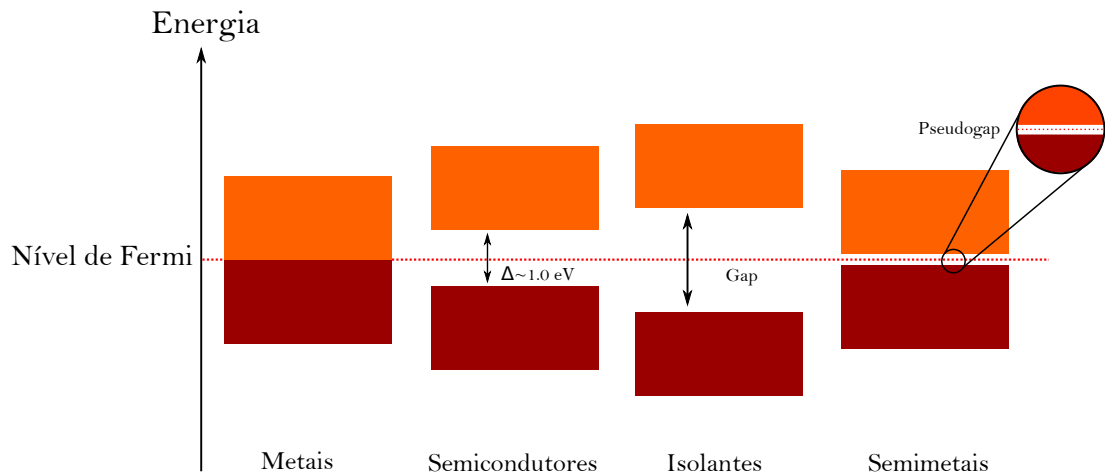
sua rede hexagonal e sob uma ligação do tipo tight-binding (discutido no Cap. 2) faz com que os mesmos se comportem como partículas relativísticas: Fermions de Dirac sem massa [5] no limite das baixas energias [7].

1.2 Estrutura de bandas do grafeno

Outra forma de caracterizar um material é de acordo com sua estrutura de bandas, podendo caracterizar um material se enquadrando no grupo dos metais, semicondutores, isolantes ou semimetais.

Para uma melhor compreensão, é necessário relembrar alguns conceitos de física do estado sólido. Na matéria condensada, por se tratar de um estudo de muitos corpos, os níveis de energias a serem ocupados deixam de ser discretos e passam a ser contínuos por uma ocorrência de uma superposição (“overlapping”), formando o que são chamadas de bandas de energia. Essas bandas são divididas em duas: aquela onde estão localizados os estados possíveis preenchidos por elétrons, chamada de banda de valência e a qual os estados possíveis estão vazios, ou semi preenchidos, chamada de banda de condução.

Banda de Condução



Banda de Valência

Figura 2: Esquema da estrutura de banda para os diferentes tipos de materiais. Têm-se os metais em que ocorre uma sobreposição das bandas de valência e condução; semicondutores representados pela presença de um GAP relativamente pequeno; isolantes contendo um GAP muito maior; mais a direita estão os semimetais contendo um GAP extremamente pequeno entre as bandas, chamado pseudogap.

Os diferentes tipos de materiais possuem estrutura de bandas específica, como mostrado na Fig. 2. Para os metais, a banda de valência é parcialmente sobreposta à sua banda de condução, o que faz com que os elétrons circulem com maior facilidade. Já nos semicondutores e isolantes, nota-se, ainda na Fig. 2, a presença de um espaço entre as bandas, esse espaço é chamado de “GAP”. O GAP nada mais é que uma região onde não existem níveis de energias, ou seja, onde não é possível a ocupação por elétrons. É então, de fácil percepção notar que quanto maior for esta região com ausência de estados entre as bandas, mais difícil será o deslocamento de elétrons entre elas, logo, mais difícil a condução, como no caso dos isolantes. Nos

semicondutores existe um GAP de tamanho intermediário, onde é necessário apenas uma pequena excitação para que ocorra a passagem de elétrons entre as bandas. Para os semimetais, é notado a presença de um “pseudogap”, um gap extremamente pequeno, podendo chegar a ser puntual, ou seja, um único estado proibido entre as bandas de energia.

No caso do grafeno tem-se um exemplo de um semimetal de gap puntual. O tópico a seguir mostrará como se dá essa estrutura de bandas da rede hexagonal e a dispersão eletrônica no limite de baixas energias, regidas por um modelo de ligação forte (do inglês tight-binding). Também no capítulo a seguir será justificado o motivo deste modelo poder emular efeitos relativísticos.

1.3 Hamiltoniano Tight-Binding e dispersão eletrônica no grafeno

Para obter uma rede de Bravais, é necessário que a estrutura hexagonal do grafeno seja dividida em duas subredes, denominadas de subredes A e B. Essas subredes formam redes triangulares compostas pelos átomos de cada subrede, (como representado na Fig. 3)[9] onde têm-se os vetores de um átomo da célula unitária relacionado com os outros da sua subrede representados por

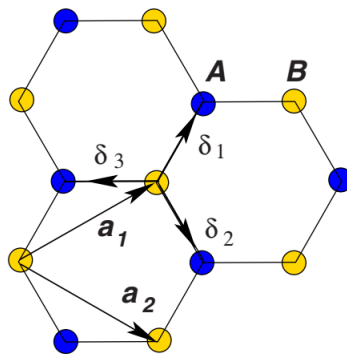


Figura 3: Esquematização da rede de grafeno no espaço real. A célula tem formato hexagonal composta por duas subredes A e B diferenciadas pelas cores azul e amarelo. Os vetores a_1 e a_2 representam a distância entre os átomos de uma mesma subrede enquanto os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 representam a conexão com os primeiros vizinhos.

$$a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad (1)$$

$$a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

onde a é a distância entre os átomos de carbono e a interação desse átomo com seus primeiros vizinhos representado pelos seguintes vetores

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}) \quad (3)$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}) \quad (4)$$

$$\delta_3 = -a(1, 0). \quad (5)$$

A forma como os elétrons se comportam no grafeno é descrita pelo Hamiltoniano do tipo tight-binding, descrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i \right) \quad (6)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i \in A} \sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_{i+\delta} + \hat{b}_{i+\delta}^\dagger \hat{a}_i \right), \quad (7)$$

onde \hat{a}_i^\dagger e \hat{b}_j^\dagger representam os operadores de criação; \hat{a}_i e \hat{b}_j representam os operadores de destruição; a amplitude de tunelamento é descrita por $-t$ e os índices i e j se referem às posições dos átomos das subredes A e B, respectivamente.

Uma vez que as informações sobre a estrutura de banda de um material se encontram no espaço K , é necessário que seja feita a transformação do espaço real por meio de uma expansão em séries de Fourier para os operadores, do modo

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_k e^{ikr_i} a_k^\dagger \quad (8)$$

$$\hat{b}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_k e^{ikr_i} b_k^\dagger \quad (9)$$

$$\hat{a}_i = \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_k e^{-ikr_i} a_k \quad (10)$$

$$\hat{b}_i = \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_k e^{-ikr_i} b_k, \quad (11)$$

onde $\frac{n}{2}$ corresponde ao número de sítios por subrede. $k = (k_x, k_y)$ é o vetor de onda e r_i é o vetor posição correspondente ao átomo da subrede, fazendo a substituição dos valores, é obtido

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= -t \sum_{i \in A} \sum_{kk'} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_k e^{ikr_i} a_k^\dagger \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_k e^{-ik(r_i+\delta)} b_k + \text{H.c.} \right) \\ \hat{\mathcal{H}} &= \frac{-t}{\frac{n}{2}} \sum_{i \in A} \sum_{kk'} \left[e^{i(k-k')r_i} a_k^\dagger b_{k'} + \text{H.c.} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

e adotando a identidade $\sum_{i \in A} e^{i(k-k')r_i} = \frac{n}{2} \delta_{kk'}$ chega-se ao seguinte Hamiltoniano do grafeno para o espaço dos momentos

$$\hat{\mathcal{H}} = -t \sum_{\delta k} \left(e^{i\delta k} a_k^\dagger b_k + \text{H.c.} \right). \quad (13)$$

Pode-se então, reescrever o Hamiltoniano no espaço K em sua linguagem spinorial, tal como

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \psi^\dagger h(k) \psi \quad (14)$$

para

$$\psi = \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix}, \quad \psi^\dagger = \begin{pmatrix} a_k^\dagger & b_k^\dagger \end{pmatrix}, \quad h(k) = -t \begin{pmatrix} 0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

onde $\Delta_k = \sum_{\delta} e^{ik\delta}$ que representa a interação com os primeiros vizinhos em função dos vetores δ_n .

O cálculo das bandas do grafeno é dado pelos autovalores da matriz acima que assume a seguinte forma

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{\Delta_k \Delta_k^*}, \quad (16)$$

onde

$$\begin{aligned} \Delta_k &= e^{ik\delta_1} + e^{ik\delta_2} + e^{ik\delta_3} \\ \Delta_k &= e^{ik\delta_3} \left(1 + e^{ik(\delta_1 - \delta_3)} + e^{ik(\delta_2 - \delta_3)} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Substituindo os vetores, a expressão pode ser reescrita na forma

$$\Delta_k = e^{ik_x a} \left[1 + 2e^{i3k_x a/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \right]. \quad (18)$$

Voltando à Eq. (16) após a substituição da Eq. (18), é obtido

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right)}. \quad (19)$$

A partir dessa expressão, pode-se chegar a estrutura de bandas característica do grafeno, onde a sua parte positiva ($E_+(k)$) se refere a banda superior e a negativa ($E_-(k)$) inferior em relação ao nível de Fermi, como aponta a figura a seguir.

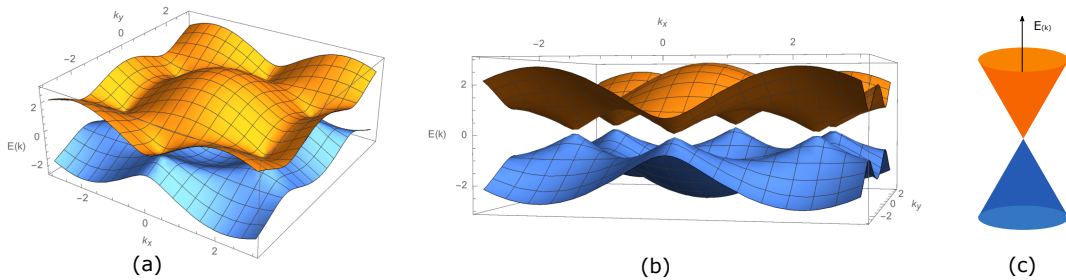


Figura 4: (a) e (b) mostram a estrutura de bandas do grafeno em diferentes perspectivas. Em azul tem-se a banda de valência e em laranja a banda de condução. Em (c) estão demonstrados os cones de Dirac formados nos limites de baixas energias [10].

Como já mencionado anteriormente, o estudo de bandas de energia é analisado no espaço recíproco (espaço dos momentos), e nele, a representação da célula unitária do grafeno não se dá pela mesma representação do espaço real. Logo, no espaço recíproco tem-se a representação abaixo para a primeira zona de Brillouin.

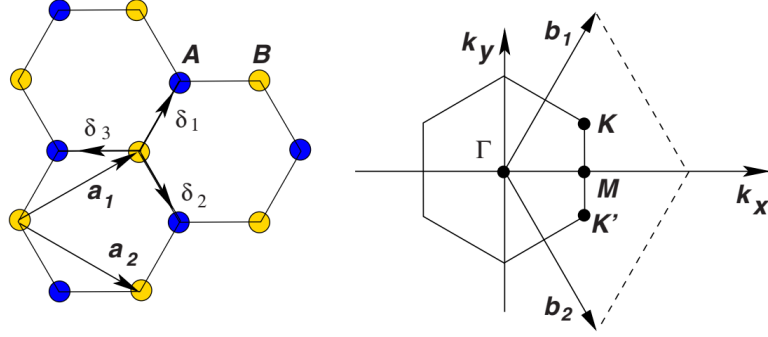


Figura 5: À esquerda está a representação da rede de grafeno no espaço real, enquanto à direita tem-se a representação da rede de grafeno no espaço dos momentos onde K e K' representam os locais onde são gerados os cones de Dirac.

Os vetores de base para a representação são dados por

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad (20)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}), \quad (21)$$

e os pontos K e K' são pontos de grande importância, pois são neles onde se encontram os cones de Dirac, onde suas posições são

$$K = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} (\sqrt{3}, 1) \quad (22)$$

$$K' = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} (\sqrt{3}, -1). \quad (23)$$

Para a análise da dispersão eletrônica (relação entre energia e momento) no limite das baixas energias, é necessário fazer o estudo do comportamento dos elétrons em torno dos pontos K e K' . Para isso, o momento é definido como $q = K + q$ que corresponde a um pequeno deslocamento em torno do ponto K . Fazendo as devidas substituições e escrevendo então Δ_k em termos de q , tem-se

$$\begin{aligned} \Delta_{K+q} &= \left\{ e^{iK_x a} e^{iq_x a} + 2e^{i3(K_x+q_x)a/2} \cos \left[\frac{\sqrt{3}}{2} (K_y + q_y) a \right] \right\} \\ &= e^{iK_x a} e^{iq_x a} \left[1 + 2e^{i3\left(\frac{2\pi\sqrt{3}}{3\sqrt{3}a} + q_x\right)\frac{a}{2}} \cos \left(\frac{\sqrt{3}\left(\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} + q_y\right)a}{2} \right) \right] \\ &= e^{iK_x a} e^{iq_x a} \left[1 + 2e^{i\left(3\frac{2\pi\sqrt{3}}{3\sqrt{3}a}\frac{a}{2} + 3q_x\frac{a}{2}\right)} \cos \left(\frac{\sqrt{3}\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}a + \sqrt{3}q_y a}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= e^{iK_x a} e^{q_x a} \left[1 + 2e^{i(\pi+3q_x \frac{a}{2})} \cos\left(\frac{\frac{2\pi}{3} + \sqrt{3}q_y a}{2}\right) \right] \\
&= e^{iK_x a} e^{q_x a} \left[1 + 2e^{i\pi} e^{i3q_x \frac{a}{2}} \cos\left(\frac{\frac{2\pi}{3} + \sqrt{3}q_y a}{2}\right) \right] \\
\Delta_{K+q} &= e^{iK_x a} e^{q_x a} \left[1 - 2e^{i3q_x \frac{a}{2}} \cos\left(\frac{\frac{2\pi}{3} + \sqrt{3}q_y a}{2}\right) \right], \tag{24}
\end{aligned}$$

fazendo então uma expansão em torno de $q = 0$, é obtido

$$\Delta_{K+q} = -ie^{iK_x a \frac{3a}{2}(q_x + iq_y)}. \tag{25}$$

Uma vez que as fases não carregam nenhum sentido físico, não faz sentido algum carregá-las, logo

$$\Delta_{K+q} = -\frac{3a}{2}(q_x + iq_y). \tag{26}$$

Pode-se então reescrever o Hamiltoniano da seguinte forma

$$h(K+q) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x + iq_y \\ q_x - iq_y & 0 \end{pmatrix}, \tag{27}$$

onde $\hbar v_F = \frac{3a}{2}t$, com velocidade de Fermi dada por aproximadamente $\frac{c}{300}$ [8].

Em termos das matrizes de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ e } \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \tag{28}$$

é obtida uma nova descrição para o mesmo Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
h(K+q) &= v_F (q_x \sigma_x - q_y \sigma_y) \\
h(K+q) &= v_F (\bar{q}) \sigma, \tag{29}
\end{aligned}$$

para $\bar{q} \equiv \begin{pmatrix} q_x \\ -q_y \end{pmatrix}$.

Para a análise em torno do ponto K' , analogamente são encontradas

$$\Delta_{K'+q} = -\frac{3a}{2}(q_x - iq_y) \tag{30}$$

$$h(K'+q) = v_F (\bar{q}) \sigma \tag{31}$$

para $\bar{q} \equiv \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \end{pmatrix}$.

Pode-se então, a partir do Hamiltoniano, encontrar a relação de dispersão nas vizinhanças dos pontos K e K' através da diagonalização pelo problema de autovalores

$$\begin{aligned}
 \text{Det} [h(K + q) - I_\epsilon] &= 0 \\
 \text{Det} \left[v f \begin{pmatrix} 0 & q_x + iq_y \\ q_x - iq_y & 0 \end{pmatrix} - \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] &= 0 \\
 \text{Det} \left[\begin{pmatrix} 0 & v f(q_x + iq_y) \\ v f(q_x - iq_y) & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix} \right] &= 0 \\
 \text{Det} \left[\begin{pmatrix} -\epsilon & v f(q_x + iq_y) \\ v f(q_x - iq_y) & -\epsilon \end{pmatrix} \right] &= 0 \\
 \epsilon_\pm(q) &= \pm \hbar v_F |\vec{q}| \tag{32}
 \end{aligned}$$

Através da relação entre energia e momento do elétron expressa pela Eq. (32) e representada na Fig. 6, pode-se inferir o comportamento linear apresentado pelos elétrons, demonstrado através da representação dos cones de Dirac no limite das baixas energias. Essa estrutura mostra que os elétrons têm um comportamento não esperado similar às partículas de massa nula, nesse caso, se comportam como Férmons de Dirac sem massa, emulando então, características relativísticas[2, 9].

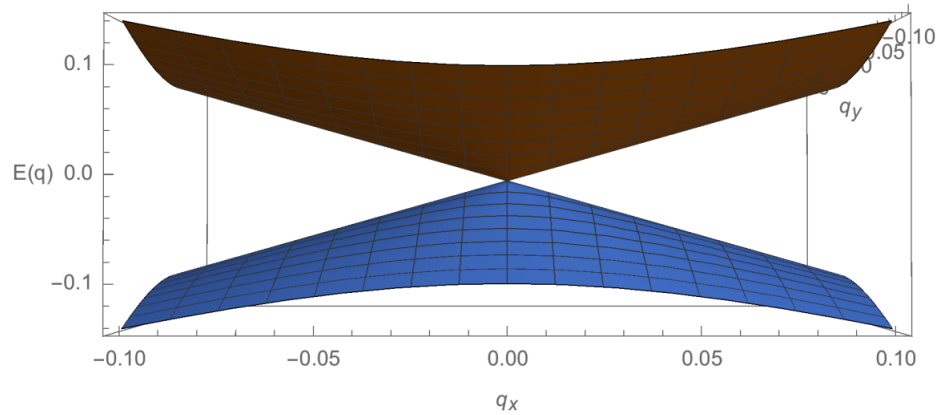


Figura 6: Representação da dispersão linear para o grafeno no limite de baixas energias[10].

1.4 Estruturas van der Waals e o Grafeno duas camadas torcido

A partir da obtenção do grafeno, a biblioteca de materiais 2D cresceu abundantemente. Nos anos posteriores à descoberta de Novoselov e seu grupo, diferentes tipos de planos bidimensionais foram sintetizados, incluindo metais ($NbSe_2$), semicondutores (MoS_2) e isolantes (hBN)[11]. Essa gama de materiais “atom-thick-layer” e o declínio na produção de pesquisas em cima dos planos analisados de forma separada, levou a comunidade científica a se reinventar, surgindo então, a ideia da obtenção de materiais sintéticos criados camada por camada[12, 13].

Tendo isso em mente, a ideia primordial seria deveras simples, consistia em construir novos materiais como uma estrutura de lego, onde cada peça representaria uma camada 2D empilhada verticalmente como

representado na Fig. 7. Porém, apesar da grande quantidade de materiais 2D disponíveis, a instabilidade entre as camadas diminuíu em muito a possibilidade de possíveis combinações[12].

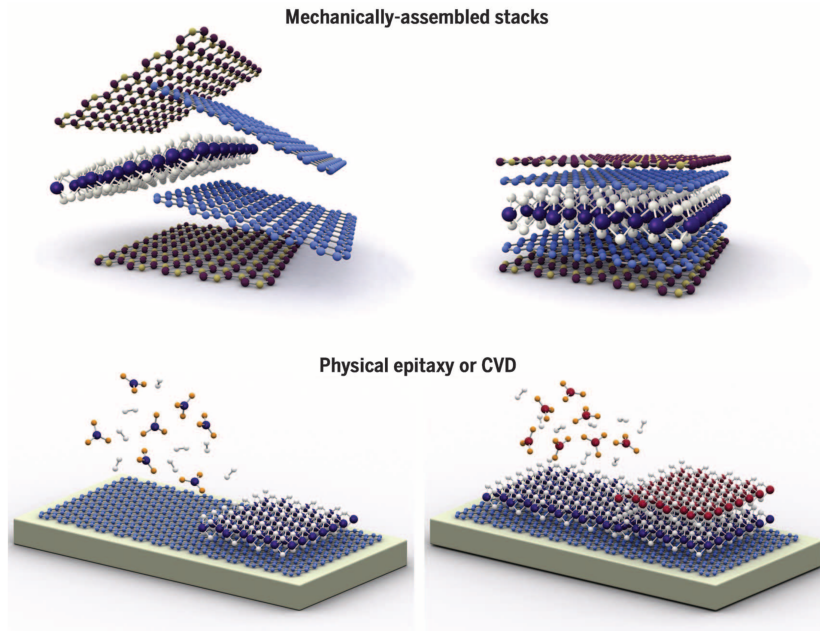


Figura 7: Esquemática da produção de estruturas de van der Waals. Acima tem-se o método de empilhamento mecânico e abaixo o método a ser utilizado é o crescimento epitaxial [11].

Esse tipo de material carrega em seu nome o tipo de ligação pela qual as camadas são unidas (van der Waals). As ligações inter-camadas, diferente das interações intra-camadas que são covalentes, permitem a interação entre duas camadas isoladas possibilitando a criação de materiais heteroestruturados, gerando o surgimento de características únicas para diferentes arranjos[12, 13, 14].

As pesquisas sobre as estruturas de van der Waals ganharam grande força na área da física de materiais por sua vasta possibilidade de inovação, e com ela veio a base para o objeto de estudo deste trabalho, o grafeno bicamada (do inglês Bilayer Graphene - BLG). Este material pode ser descrito como o empilhamento em uma estrutura de van der Waals homogênea em sua forma mais simples, envolvendo a interação de apenas duas camadas.

Uma das possibilidades entre os materiais de van der Waals consiste na torção entre as camadas. No momento que é feita uma torção em uma das camadas do BLG, encontramos uma nova configuração denominada grafeno duas camadas torcido (do inglês Twisted Bilayer Graphene - tBLG)[15, 17, 18, 19], que faz surgir novos efeitos eletrônicos e propriedades significativamente relevantes como será melhor abordado no Capítulo 3.

Há muito se tem conhecimento de camadas superiores de grafeno rotacionadas em relação às suas vizinhas, encontradas de forma natural[20], porém a possibilidade de manipular o ângulo de torção abriu um leque de possibilidades e aplicações. A partir da torção de um determinado pequeno ângulo θ entre as camadas, é obtido uma configuração que obedece um padrão de Moiré[15]. Esse tipo de rede revela uma periodicidade da estrutura da rede cristalina, ou seja, ocorre uma repetição multiatômica para determinados ângulos, onde para o tBLG, pode-se notar o surgimento de regiões com diferentes tipos de empilhamento de acordo com as subredes presentes nas diferentes monocamadas de grafeno: empilhamento AA quando o átomo de carbono

da subrede A da camada superior fica posicionado sobre o átomo de carbono da subrede A da camada inferior de grafeno, empilhamento AB (Bernal) quando o átomo de carbono da subrede A da camada superior fica posicionado sobre o átomo de carbono da subrede B da camada inferior de grafeno e o analogamente o raciocínio se estende para as outras duas possíveis possibilidades de empilhamento, sendo eles BA e BB.

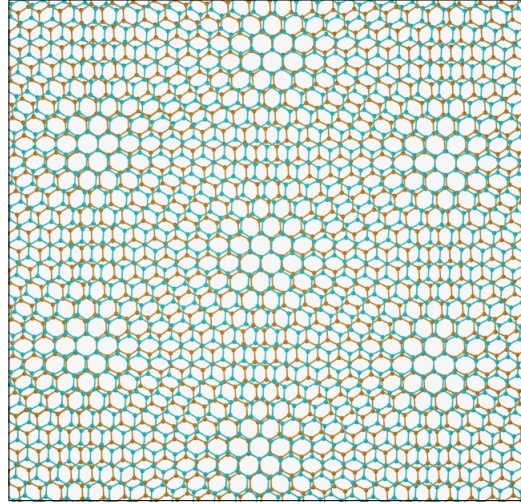


Figura 8: Representação da rede de Moiré gerada a partir de uma dada torção em um ângulo θ . Em azul, a rede superior de grafeno e em laranja, a rede inferior.

Fora encontrado no tBLG, para pequenos ângulos de rotação, a preservação dos cones de Dirac encontrados nas camadas isoladas de grafeno no limite de baixas energias, porém com alteração na velocidade de Fermi[21], onde a mesma pode chegar a zero para os chamados “ângulos mágicos”[17, 18].

Fora descrito teoricamente em [18] que a torção das camadas em um determinado θ , nomeado de ângulo mágico, as bandas de energia do tBLG viriam a se tornar bandas chatas, apresentando um estado isolante não esperado, assumindo então uma configuração de isolante de Mott gerado a partir da interação de elétrons localizados na rede de Moiré. Este estado é possível, como foi confirmado experimentalmente em [15], pois a torção diminui a hibridização entre as redes nesses dados ângulos, suprimindo então a energia cinética dos elétrons, como feito através do aparato experimental que possibilitou o controle de rotação entre as camadas de grafeno com precisão entre 0.1° e 0.2° . É também importante salientar que uma rotação em torno de Γ , ocasionou o surgimento de uma mini zona de Brillouin (representação da super rede de Moiré no espaço dos momentos) a partir do deslocamento dos cones de Dirac das monocamadas de grafeno.

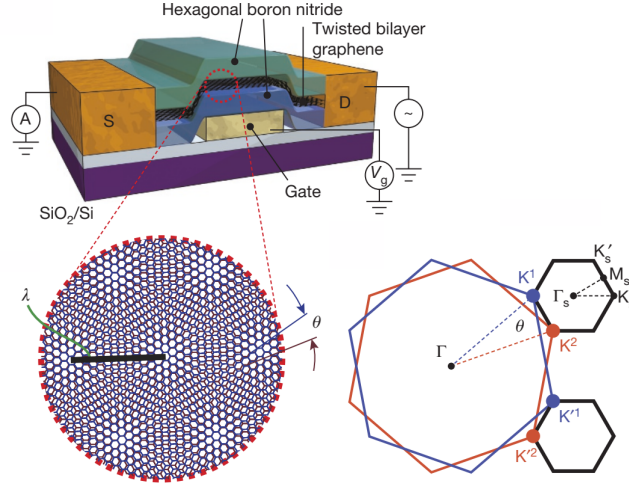


Figura 9: Acima tem-se o esquema do aparato experimental utilizado para obtenção dos dados. Foi criada uma estrutura onde o tBLG foi encapsulado por camadas hexagonais de nitreto de boro sobre um substrato SiO_2/Si . Abaixo está a representação da rede de Moiré gerada a partir da rotação em θ das camadas de grafeno com comprimento de onda $\lambda = \frac{a}{[2\sin(\frac{\theta}{2})]}$, onde $a = 0.246nm$ é a constante de rede do grafeno. À direita é mostrado a mini zona de Brillouin, gerada a partir da diferença dos cones de Dirac pela rotação da rede [15].

Os cones de Dirac nos pontos K e K' da mini zona de Brillouin se misturam através do aumento da hibridização entre as camadas, achatando então as bandas de energia.

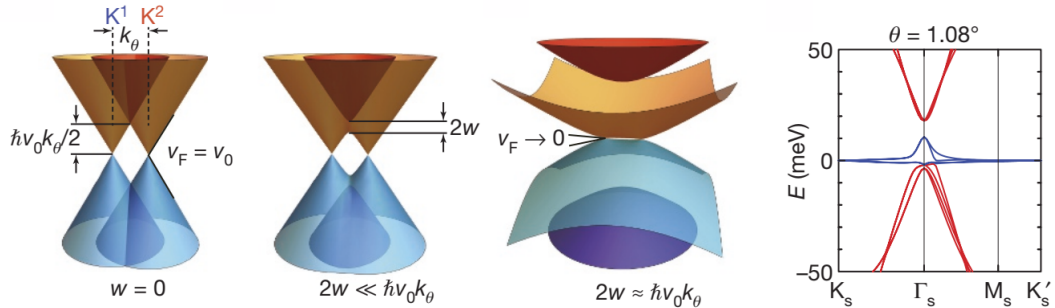


Figura 10: À esquerda é mostrado a evolução da hibridização dos cones de Dirac entre as redes para $W = 0$, $2W \ll \hbar v_0 k_\theta$ e $2W \approx \hbar v_0 k_\theta$. A direita tem-se a representação da banda chata (em azul) encontrada no ângulo mágico $\theta = 1.08^\circ$ [15].

Esse achatamento nos ângulos mágicos pode ser compreendido através da análise entre a disputa da hibridização das camadas de grafeno e a energia cinética do elétron. Quando se tem a hibridização $2W = \hbar v_0 k_\theta$ onde $v_0 = 10^6 ms^{-1}$ sendo a velocidade de Fermi para o grafeno e $k_\theta \approx G_k \theta$ é o deslocamento dos momentos dos cones de Dirac, $G_k = \frac{4\pi}{2a}$ é a magnitude do vetor de onda $\Gamma - K$, $a = 0.246nm$ é a constante de rede do grafeno e \hbar é a constante de Planck reduzida, as bandas ficam completamente chatas [15].

O estudo da densidade de estados (do inglês Density of States - DOS) deste modelo mostrou também uma diferença entre os diferentes tipos de empilhamentos encontrados na super rede de Moiré. Foi constatado que as funções de onda são mais fortemente encontradas nas regiões onde o empilhamento AA é superior

enquanto no empilhamento Bernal AB e BA a leitura da densidade de estados chega próxima a zero.

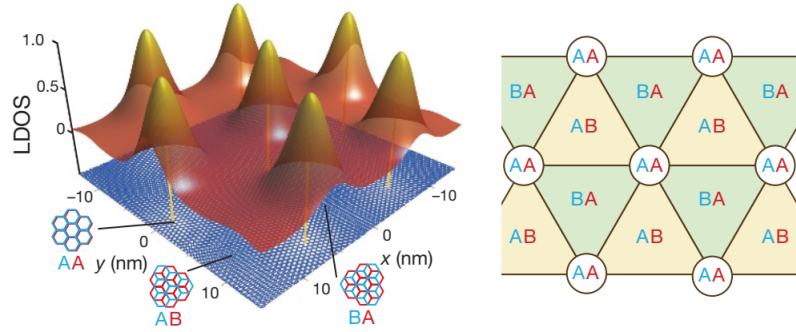


Figura 11: Densidade de estados para as bandas chatas em $\theta = 1.08^\circ$. A DOS eletrônica está mais concentrada nas regiões de empilhamento AA enquanto as regiões Bernais mostram uma baixa densidade de estados [15].

A adição de um potencial inter-camada Q_0 em um dado sistema pode gerar alterações em sua estrutura de bandas. Neste quesito o sistema tBLG, em relação ao TBG, possui uma importante diferença no comportamento que influenciará diretamente os resultados obtidos neste trabalho.

O sistema de grafeno duas camadas sem torção (empacotamento Bernal AB) carrega em grande parte propriedades similares às camadas de grafeno isoladas, porém uma anomalia emerge quando no limite de baixas energias, as bandas passam a ter um comportamento parabólico se sobrepondo uma a outra. Neste caso em especial, a adição de um potencial Q_0 entre as camadas culmina na abertura de um GAP em torno dos ponto K e K' [6]. Já no caso onde existe uma torção entre as camadas de grafeno, a dispersão linear próxima ao zero de energia é mantida, conservando essencialmente os cones de Dirac das duas camadas isoladas, agora sobrepostos. Logo, para este caso a adição de um potencial Q_0 não resulta na formação de um GAP entre as bandas, mas sim em uma quebra de simetria de inversão, que acaba por deslocar os cones em relação ao eixo das energias, como pode ser visto na figura seguinte.

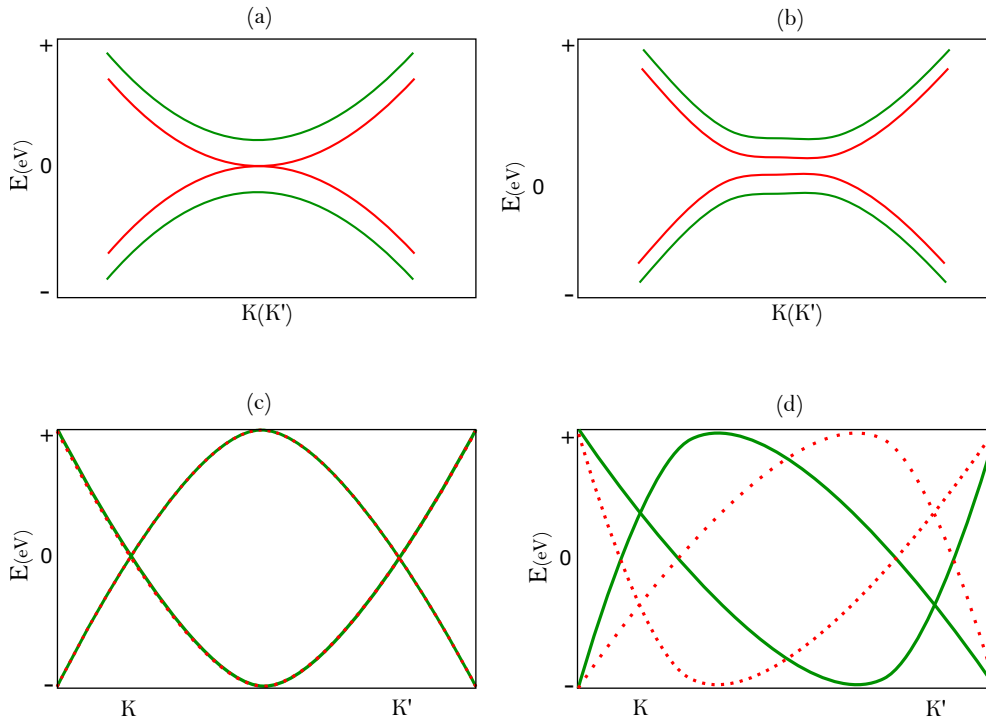


Figura 12: Representação dos diferentes comportamentos dos sistemas BLG (empacotamento Bernal AB) e tBLG na presença de um potencial Q_0 . Em (a) tem-se a dispersão parabólica para o sistema BLG quando $Q_0 = 0$ enquanto em (b), nota-se a presença de um GAP quando é adicionado um potencial finito $Q_0 \neq 0$ no mesmo sistema. Em (c) está representada a dispersão linear para os cones de Dirac sobrepostos no sistema tBLG e em (d) tem-se o mesmo sistema tBLG na presença de um potencial $Q_0 \neq 0$ onde fica nítido a quebra de simetria que gera o deslocamento dos cones no deixo das energias.

É sabido que a locação de impurezas em sistemas físicos pode afetar as suas características eletrônicas. Tendo como ponto de partida o embasamento teórico, análise de trabalhos e discussões, foi criado um modelo específico para analisar como determinadas impurezas podem afetar as propriedades eletrônicas do sistema twisted Bilayer Graphene

1.5 Orbitais moleculares e o estado atômico frustrado

Neste trabalho, como falado anteriormente, será abordado a inclusão de impurezas no sistema visando possíveis alterações no comportamento dos elétrons. Essas impurezas podem ter uma conexão entre si, formando estados moleculares ou permanecerem isoladas em seu estado atômico. De forma usual, essa conexão entre as impurezas se dá através de um termo de tunelamento entre as mesmas, gerando uma conexão direta entre as impurezas, porém, neste trabalho, este termo não se faz presente (como será visto no Hamiltoniano abordado no Cap. 3). Logo, o estado molecular pode surgir de uma forma menos usual, forma esta onde as impurezas passam a ser mediadas pelo hospedeiro. Na ausência de um tunelamento direto existe uma interferência mediada pelo sistema tBLG onde os elétrons livres do hospedeiro transportam as informações entre as impurezas, formando então um estado molecular.

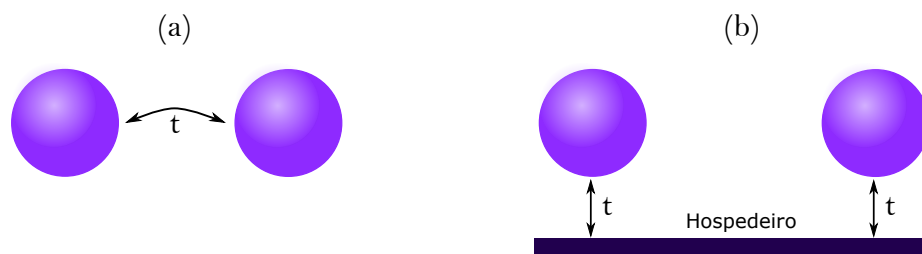


Figura 13: Em (a) está a representação do tunelamento direto entre impurezas e em (b) a representação da conexão feita via hospedeiro.

Uma vez existente essa conexão entre as impurezas, os orbitais presentes se combinam formando uma nova configuração característica da molécula formada. Esse novo orbital gerado se dá pela superposição das funções de ondas dos orbitais atômicos. Matematicamente, essa formação do estado molecular pode ser representado pela combinação linear entre as impurezas. A solução da função de onda obtida pode ser dada pela resolução da equação de Schrödinger do tipo $\mathcal{H}\psi_{mol} = E\psi_{mol}$, onde ψ_{mol} representa a função de onda encontrada, ou de uma maneira mais lúdica, através da combinação das funções de onda dos átomos, onde o orbital molecular pode ser representado na forma $\psi_{mol} = C_A\psi_A + C_B\psi_B$, onde C_A e C_B são constantes e ψ_A e ψ_B são as funções de onda referentes aos dois átomos isolados.

A combinação dos átomos geram moléculas com energias variadas, podendo ser maiores ou menores que os estados antes isolados. Esta energia caracteriza duas formas possíveis de estados moleculares: ligante e antiligante. O estado ligante, que possui menor energia, é gerado quando as funções de onda interagem de maneira construtiva, apresentando então uma redistribuição da densidade eletrônica entre os átomos. Para o estado antiligante, que por sua vez possui maior energia que os átomos isolados, a ressonância entre as funções de onda se dá de maneira destrutiva, que pode ser caracterizada pela repulsão dos orbitais atômicos.

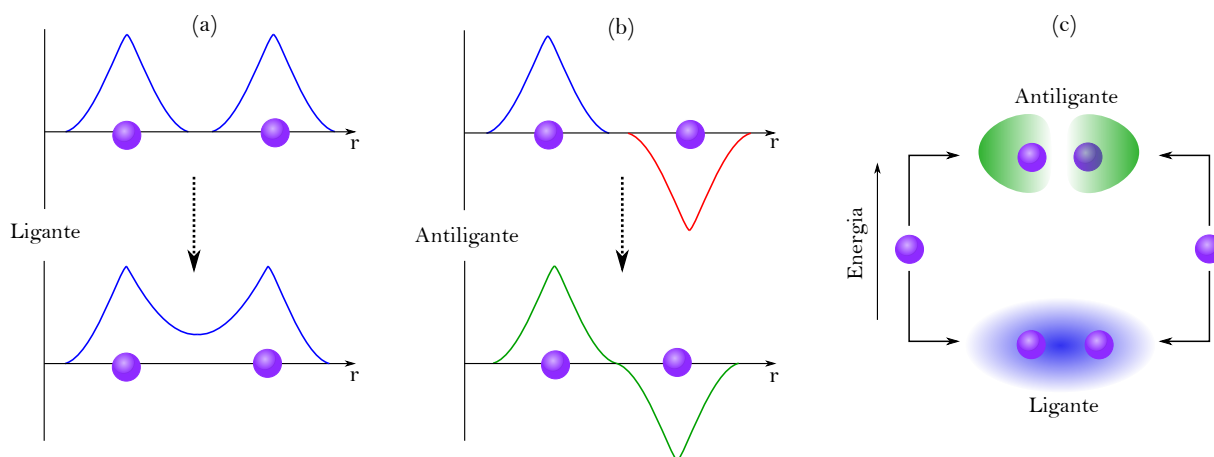


Figura 14: Em (a) tem-se o estado molecular ligante onde pode-se notar a redistribuição da densidade de estados. Em (b) está representado o estado antiligante caracterizado pela ressonância destrutiva. (c) apresenta as diferentes configurações para o estado ligante e antiligante no eixo das energias, onde para o ligante, de menor energia, ocorre uma fusão dos orbitais e para o antiligante, de maior energia, se faz presente a repulsão dos orbitais.

Em um sistema tal qual o estudado neste trabalho, os estados atômicos, assim como a formação de

um estado molecular formado por impurezas, pode ser facilmente observado através da análise dos gráficos referente a densidade de estados. Essas informações são obtidas pela análise dos picos de Hubbard (a definir) obtidos através do desenvolvimento das funções de Green das impurezas, como será explicado no capítulo a seguir.

Como será visto, a observação superficial das assinaturas comumente encontradas nos estados moleculares ligante, antiligante e também para os estados atômicos, podem esconder a real natureza da interação entre as impurezas de um sistema. Esta natureza singular apresentada, traz consigo características incomuns que mostram o surgimento de um estado molecular chamado de estado atômico frustrado. Assim como será mostrado na desenvolvimento do modelo teórico, o surgimento deste novo estado molecular pode ser observado através da quebra de simetria associada à variação de um potencial externo, fazendo com que a assinatura característica que outrora representara a interação entre as impurezas passe a ter assinatura usual de átomos isolados. Apesar desta nova configuração induzir que o estado molecular foi perdido, através de uma análise mais profunda pode-se observar que a troca de informação entre as impurezas é mantida, neste caso, apresentando então a formação de um estado atômico frustrado.

2 Formalismo Teórico

2.1 Modelo de Anderson

Em 1961, P. W. Anderson criou um modelo (do inglês Single impurity Anderson Model - SIAM) com o intuito de descrever e estudar a forma de interação de momentos magnéticos localizados, dado que a teoria de bandas usual se mostrou incapaz de fazê-lo. Esses momentos surgem quando há ocorrência de impurezas magnéticas (com orbitais d ou f incompletos) diluídas com concentração abaixo de 1% em uma matriz não magnética [16].

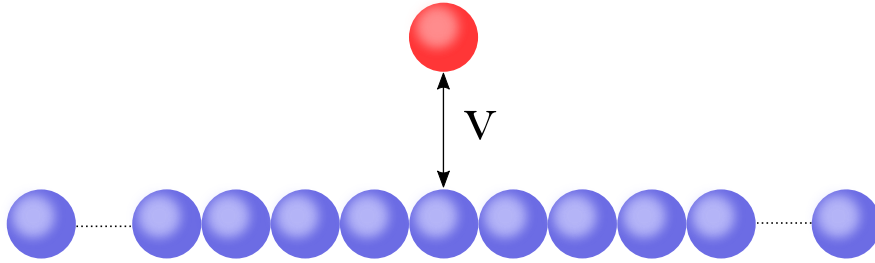


Figura 15: Modelo de Anderson para uma impureza sobre uma matriz magnética.

O modelo criado por Anderson tinha como o hospedeiro não magnético representado por uma banda de condução, onde a impureza era considerada como um nível separado da banda. Para ele, a impureza seria descrita como um único estado localizado, entendendo que apenas os orbitais externos contribuiriam para o transporte de carga. A impureza possui algumas configurações de ocupação eletrônica possíveis: duplamente ocupado, com spin voltado para cima, spin voltado para baixo ou vazio, porém o modelo de Anderson se destaca por levar em consideração a interação Coulombiana entre os elétrons de spins opostos, anulando então a possibilidade de dupla ocupação no orbital da impureza.

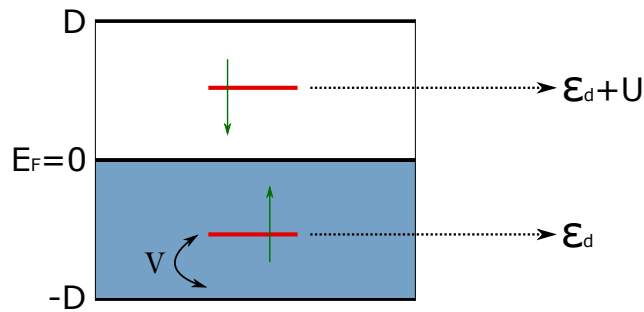


Figura 16: Modelo de Anderson para uma única impureza. Tem-se o metal hospedeiro, representado por uma banda de energia de largura $2D$ semi-preenchida, interagindo com uma impureza magnética localizada com energia ϵ_d , sob amplitude de acoplamento \mathcal{V} . U representa a repulsão entre os elétrons de spins opostos ao interagirem entre si gerando um segundo estado localizado em $2\epsilon_d + U$. Quando encontra-se a relação $\epsilon_d + U = 0$, o modelo tem simetria partícula buraco.

2.1.1 Hamiltoniano para o modelo de Anderson para uma impureza

O Hamiltoniano SIAM é descrito por uma soma de Hamiltonianos, onde cada termo representa um dos elementos presentes e a interação entre eles no sistema proposto. Tal interação já representada na Fig. 15, pode então ser descrita por [16]

$$\mathcal{H}_{SIAM} = \mathcal{H}_{host} + \mathcal{H}_{imp} + \mathcal{H}_{hib} \quad (33)$$

onde \mathcal{H}_{host} representa a banda de condução do hospedeiro não metálico descrito pelo hamiltoniano característico do Gás de Elétrons não interagente, que, em linguagem de segunda quantização, é dado por

$$\mathcal{H}_{host} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \quad (34)$$

tendo energia ϵ_k e número de onda k . Tem-se também $c_{k\sigma}^\dagger$ sendo o operador de criação de um elétron de spin σ e numero de onda k na banda de condução, e analogamente $c_{k\sigma}$ sendo o operador que aniquila um elétron também de spin σ e numero de onda k na banda de condução.

A impureza é representada pelo termo \mathcal{H}_{imp} da Eq. (33), descrito na forma

$$\mathcal{H}_{imp} = \sum_{\sigma} \epsilon_{d\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}, \quad (35)$$

onde o primeiro termo representa o único sítio a ser ocupado por elétrons (na camada mais externa d ou f) com energia ϵ_d associado aos operadores de criação d_{σ}^\dagger e aniquilação d_{σ} . A ocupação desse único estado, segundo o principio de Pauli, se da por dois elétrons de spins contrários mediados pela repulsão coulombiana representada pelo segundo termo da Eq. (35), para $U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} = U (d_{\uparrow}^\dagger d_{\uparrow} d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow})$, onde os operadores número $n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}$ são compostos pelos operadores de criação e aniquilação d_{σ}^\dagger e d_{σ} respectivamente, em função de spin σ . A correlação de Coulomb U é obtida através da expressão

$$U = \int dr_1 dr_2 |\phi_d(r_1)|^2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} |\phi_d(r_2)|^2 \quad (36)$$

onde e refere a carga do elétron e ϕ_d é a função de onda associada ao autoestado de um elétron na impureza em uma posição r . Vale ressaltar que para sistemas onde $U = 0$ o hamiltoniano possui operadores fermionicos de segunda ordem perfeitamente solúveis, no entanto, a partir do momento em que a correlação de coulombiana é finita ($U \neq 0$), se faz necessário o uso da aproximação de Hubbard I, que será abordada oportunamente.

Voltando para a Eq. (33), temos para a descrição da hibridização entre a banda de condução com o estado localizado da impureza, representado pelo último termo como

$$\mathcal{H}_{hib} = \sum_{k\sigma} \mathcal{V} \left(c_{k\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \text{H.c.} \right), \quad (37)$$

onde \mathcal{V} representa a amplitude de hibridização entre os sítios associados aos operadores de criação ($c_{k\sigma}^\dagger$) e aniquilação (d_{σ}) da banda de condução e da impureza, respectivamente. A taxa de troca entre os orbitais d

ou f da impureza e a matriz não magnética é regida pela lei de ouro de Fermi

$$\frac{1}{\mathcal{T}} = 2\pi \frac{|\mathcal{V}|^2 \rho_0}{\hbar} \equiv \frac{2\Gamma}{\hbar} \quad (38)$$

onde \mathcal{T} é o tempo de vida de um elétron num dado nível energético, ρ_0 é a densidade de estados do hospedeiro e $\Gamma = \pi |\mathcal{V}|^2 \rho_0$ é denominado parâmetro de Anderson.

O modelo de Anderson possui assinatura bem característica, nele é possível notar o surgimento de duas ressonâncias na curva da densidade de estados. Como mostra a Fig. 17, essas ressonâncias chamadas de picos de Hubbard, estão localizadas em ϵ_d , abaixo do nível de Fermi e em $\epsilon_d + U$, acima do nível de Fermi. Os picos são gerados a partir dos níveis discretos induzidos pela interação das impurezas com o sistema. Vale salientar que a largura dos picos de Hubbard é dada pelo parâmetro de Anderson Γ da Eq. (38), ou seja, quanto mais largos forem os picos, menor será o tempo de vida do elétron nestes estados.

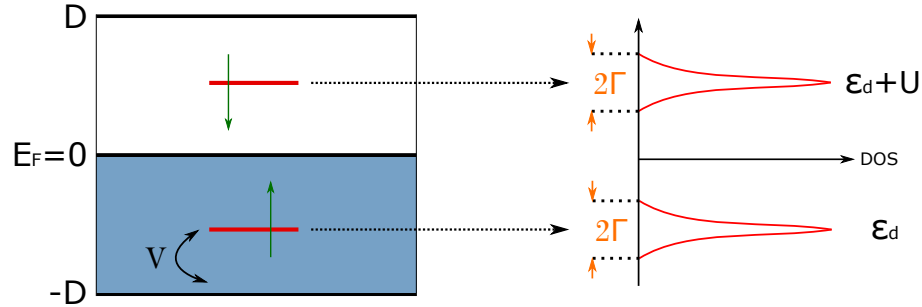


Figura 17: À esquerda tem-se o modelo de Anderson interagente discutido anteriormente enquanto à direita a sua representação da densidade de estados do sistema (DOS) onde é possível identificar os picos de Hubbard localizados em ϵ_d e $\epsilon_d + U$ com a semi-largura Γ referente às impurezas.

2.1.2 Hamiltoniano para o modelo de Anderson para duas impurezas

Para o caso onde duas impurezas magnéticas interagem via um hospedeiro não metálico através de um tunelamento t , o Hamiltoniano de duas impurezas (do inglês Two impurity Anderson model - TIAM) pode ser descrito como [16]

$$\mathcal{H}_{TIAM} = \mathcal{H}_{host} + \mathcal{H}_{imp} + \mathcal{H}_{hib} + \mathcal{H}_{TB}$$

onde \mathcal{H}_{host} , \mathcal{H}_{imp} e \mathcal{H}_{hib} são os Hamiltonianos do hospedeiros, impureza e hibridização como já mostrado na Eq.33. O termo novo \mathcal{H}_{TB} representa o Hamiltoniano tight-binding entre as duas impurezas do sistema, sendo escrito na forma de

$$\mathcal{H}_{TB} = -t \sum_j a_{j\sigma}^\dagger a_{\bar{j}\sigma} \quad (39)$$

onde $a_{j\sigma}^\dagger$ é o operador de criação referido ao elétron no sítio j na posição R_j , $a_{\bar{j}\sigma}$ sendo o operador aniquilação destruindo um elétron no sítio \bar{j} na posição $R_{\bar{j}}$ e t o termo de tunelamento entre as impurezas.

A adição do termo de tunelamento caracterizando a interação entre as impurezas traz alterações significativas na densidade de estados do sistema. Através desta alteração, os picos de Hubbard podem sofrer

alterações que mostrarão um possível surgimento de um estado molecular.

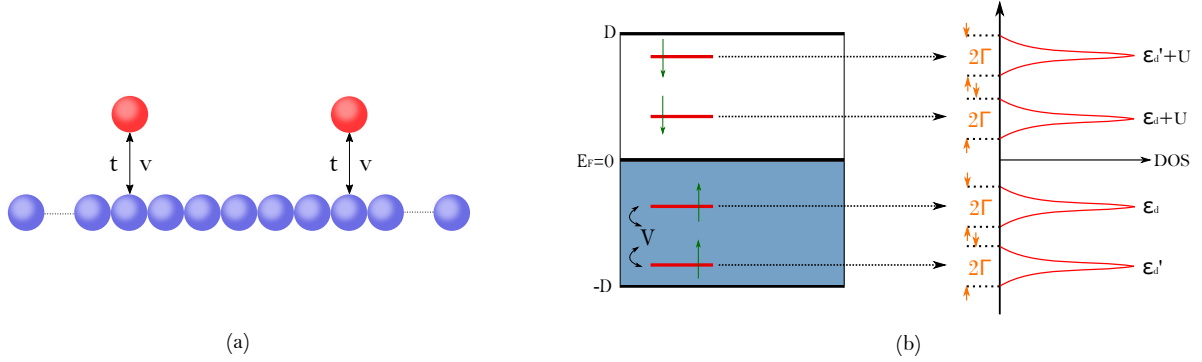


Figura 18: Em (a) tem-se a representação de sistema de duas impurezas regido pelo Modelo de Anderson, onde as impurezas interagem com o hospedeiro a uma amplitude de hibridização \mathcal{V} , e interagem entre si, por meio deste mesmo hospedeiro, através de um termo de tunelamento t . Representado em (b) a densidade de estados (DOS) do sistema proposto em (a), onde estão presentes os quatro picos de Hubbard com semi-largura Γ , centrado em ϵ_d , $\epsilon_d + U$, ϵ'_d e $\epsilon'_d + U$ referentes as duas impurezas sob uma dada repulsão de Coulomb U .

2.2 Orbitais moleculares via funções de Green

Levando em consideração um modelo simplificado onde a interação de Coulomb não é considerada, a seguir tem-se um sistema onde nele é possível observar a aplicação da “equation of motion” (EOM) e sua importância para a obtenção da densidade de estados, informação esta que é indispensável para análise dos estados atômicos ou moleculares.

Para o sistema, foram adotadas duas impurezas mediadas por um hospedeiro, tal qual como fora representado do capítulo 1, na forma de

$$\mathcal{H}_{mol} = \sum_l \epsilon_0 d_l^\dagger d_l + t d_1^\dagger d_2 + t^* d_2^\dagger d_1 \quad (40)$$

para l representando as impurezas 1 e 2, ϵ_0 a energia de cada impureza e t representando a conexão (hopping) entre as impurezas.

Aplicando a método EOM no sistema em notação de Zubarev, a função de Green das impurezas pode ser escrita como

$$\omega^+ \langle\langle d_l; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle [d_l, d_{l'}^\dagger]_+ \rangle\rangle + \langle\langle [d_l, \mathcal{H}_{mol}]; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle, \quad (41)$$

com anticomutador $[d_l, d_{l'}^\dagger]_+ = \delta_{ll'}$, resultando em

$$\omega^+ \langle\langle d_l; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle = \delta_{ll'} + \langle\langle [d_l, \mathcal{H}_{mol}]; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle. \quad (42)$$

Trabalhando então em cima do comutador $[d_l, \mathcal{H}_{mol}]$ para o avanço do problema, tem-se

$$\begin{aligned}
[d_l, \mathcal{H}_{mol}] &= \left[d_l, \sum_l \epsilon_0 d_l^\dagger d_l + t d_1^\dagger d_2 + t^* d_2^\dagger d_1 \right] \\
[d_l, \mathcal{H}_{mol}] &= \left[d_l, \sum_{l'} \epsilon_0 d_{l'}^\dagger d_{l'} \right] + [d_l, t d_1^\dagger d_2] + [d_l, t^* d_2^\dagger d_1]
\end{aligned} \tag{43}$$

onde para os termos separados é obtido

$$\begin{aligned}
\left[d_l, \sum_{l'} \epsilon_0 d_{l'}^\dagger d_{l'} \right] &= \left[d_l \sum_{l'} \epsilon_0 d_{l'}^\dagger d_{l'} - \sum_{l'} \epsilon_0 d_{l'}^\dagger d_{l'} d_l \right] \\
&= \sum_{l'} \epsilon_0 [d_l d_{l'}^\dagger d_{l'} + d_{l'}^\dagger d_l d_{l'}] \\
&= \sum_{l'} \epsilon_0 [d_l d_{l'}^\dagger + d_{l'}^\dagger d_l] d_{l'} \\
&= \sum_{l'} \epsilon_0 [d_l, d_{l'}^\dagger]_+ d_{l'} \\
&= \sum_{l'} \epsilon_0 \delta_{ll'} d_{l'} \\
\left[d_l, \sum_{l'} \epsilon_0 d_{l'}^\dagger d_{l'} \right] &= \epsilon_0 d_l
\end{aligned} \tag{44}$$

onde se fez uso da relação da delta de Kronecker $\sum_{l'} \epsilon_0 \delta_{ll'} d_{l'} = \epsilon_0 d_l$ para $l' = l$ e $\sum_{l'} \epsilon_0 \delta_{ll'} d_{l'} = 0$ para $l' \neq l$.

$$\begin{aligned}
[d_l, t d_1^\dagger d_2] &= [d_l t d_1^\dagger d_2 - t d_1^\dagger d_2 d_l] \\
&= t [d_l d_1^\dagger d_2 - d_1^\dagger d_2 d_l] \\
&= t [d_l d_1^\dagger d_2 + d_1^\dagger d_l d_2] \\
&= t [d_l d_1^\dagger + d_1^\dagger d_l] d_2 \\
&= t [d_l, d_1^\dagger]_+ d_2 \\
[d_l, t d_1^\dagger d_2] &= t \delta_{l1} d_2
\end{aligned} \tag{45}$$

e

$$\begin{aligned}
[d_l, t^* d_2^\dagger d_1] &= [d_l t^* d_2^\dagger d_1 - t^* d_2^\dagger d_1 d_l] \\
&= t^* [d_l d_2^\dagger d_1 - d_2^\dagger d_1 d_l] \\
&= t^* [d_l d_2^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_l d_1] \\
&= t^* [d_2^\dagger d_l] d_1 \\
&= t^* [d_l, d_2^\dagger]_+ d_1 \\
[d_l, t^* d_2^\dagger d_1] &= t^* \delta_{l2} d_1.
\end{aligned} \tag{46}$$

Substituindo os valores encontrados na Eq. 42 a função de Green pode ser reescrita em sua nova configuração na forma de

$$\begin{aligned}
\omega^+ \langle\langle d_l, d_{l'}^\dagger \rangle\rangle &= \delta_{ll'} + \epsilon_0 \langle\langle d_l; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle + t\delta_{l1} \langle\langle d_2; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle + t^* \delta_{l2} \langle\langle d_1; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle \\
\omega^+ \langle\langle d_l, d_{l'}^\dagger \rangle\rangle - \epsilon_0 \langle\langle d_l; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle &= \delta_{ll'} + t\delta_{l1} \langle\langle d_2; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle + t^* \delta_{l2} \langle\langle d_1; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle \\
(\omega^+ - \epsilon_0) \langle\langle d_l; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle &= \delta_{ll'} + t\delta_{l1} \langle\langle d_2; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle + t^* \delta_{l2} \langle\langle d_1; d_{l'}^\dagger \rangle\rangle.
\end{aligned} \tag{47}$$

Atribuindo os valores $l = l' = 1$ e $l = l' = 2$ em na Eq. (47) são encontradas duas expressões do tipo

$$(\omega^+ - \epsilon_0) \langle\langle d_1; d_1^\dagger \rangle\rangle = 1 + t \langle\langle d_2; d_1^\dagger \rangle\rangle \tag{48}$$

e

$$(\omega^+ - \epsilon_0) \langle\langle d_2; d_2^\dagger \rangle\rangle = 1 + t^* \langle\langle d_1; d_2^\dagger \rangle\rangle. \tag{49}$$

Para os casos de valores distintos onde $l = 1$ e $l' = 2$ ou $l = 2$ e $l' = 1$, as seguintes equações são obtidas

$$(\omega^+ - \epsilon_0) \langle\langle d_1; d_2^\dagger \rangle\rangle = t \langle\langle d_2; d_2^\dagger \rangle\rangle \tag{50}$$

e

$$(\omega^+ - \epsilon_0) \langle\langle d_2; d_1^\dagger \rangle\rangle = t^* \langle\langle d_1; d_1^\dagger \rangle\rangle. \tag{51}$$

É de fácil percepção que as funções de Green dos termos cruzados são dependentes das funções diretas e analogamente as funções diretas são escritas em função das cruzadas, como pode ser observado nas equações (48), (49), (50) e 51.

Trabalhando então sobre as funções de Green encontradas, através do método de substituição, assim como adotando $t = |t|$, $t = |t|$ e $\omega^+ = \omega + i\eta$, as mesmas podem ser reescritas nas formas de

$$\langle\langle d_1; d_1^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{\omega - \epsilon_0 - \frac{|t|^2}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta)} + i\eta} \tag{52}$$

e

$$\langle\langle d_2; d_2^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{\omega - \epsilon_0 - \frac{|t|^2}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta)} + i\eta} \tag{53}$$

para os termos diretos. Para as funções cruzadas são encontradas

$$\langle\langle d_1; d_2^\dagger \rangle\rangle = \frac{|t|}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta) \left(\omega - \epsilon_0 - \frac{|t|^2}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta)} + i\eta \right)} \tag{54}$$

e

$$\langle\langle d_2; d_1^\dagger \rangle\rangle = \frac{|t|}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta) \left(\omega - \epsilon_0 - \frac{|t|^2}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta)} + i\eta \right)} \quad (55)$$

Aplicando o método das frações parciais, as funções podem ser reescritas de uma forma onde fica evidenciado o estado molecular formando entre as impurezas, que para esta nova configuração os estados ligante e antiligante se fazem expressos por $(\epsilon_0 - |t|)$ e $(\epsilon_0 + |t|)$, respectivamente. As funções são escritas na forma

$$\langle\langle d_1; d_1^\dagger \rangle\rangle = \frac{\frac{1}{2}}{\omega - (\epsilon_0 - |t|) + i\eta} + \frac{\frac{1}{2}}{\omega - (\epsilon_0 + |t|) + i\eta} \quad (56)$$

e

$$\langle\langle d_1; d_2^\dagger \rangle\rangle = \frac{|t|^2}{(\omega - \epsilon_0 + i\eta)} \left[\frac{\frac{1}{2}}{\omega - (\epsilon_0 - |t|) + i\eta} + \frac{\frac{1}{2}}{\omega - (\epsilon_0 + |t|) + i\eta} \right], \quad (57)$$

onde as funções diretas $\langle\langle d_1; d_1^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle d_2; d_2^\dagger \rangle\rangle$ e funções cruzadas $\langle\langle d_1; d_2^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle d_2; d_1^\dagger \rangle\rangle$ para $|t|$.

A Fig. 19 apresenta a densidade de estados para as funções de Green dos átomos interagentes representados pelas equações anteriores. As ressonâncias presentes são moduladas pela parte imaginária da função de Green $\text{Im}[\langle\langle d_l; d_l^\dagger \rangle\rangle]$, onde a interação entre as impurezas gera um deslocamento dos picos de ϵ_0 para $(\epsilon_0 \pm |t|)$ mostrando então a formação molecular.

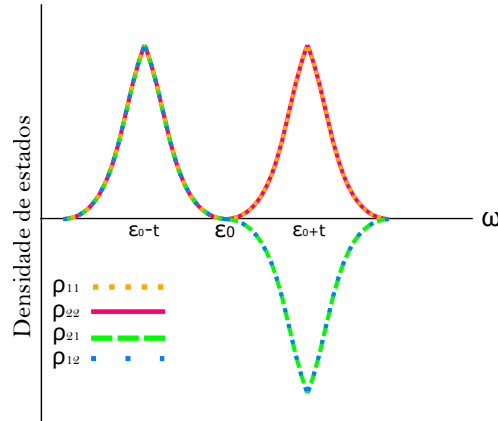


Figura 19: Representação da formação do estado molecular pela leitura da densidade de estados. ρ_{11} ρ_{22} sendo as funções diretas ressonantes e ρ_{12} ρ_{21} sendo as funções cruzadas antirressonantes.

A interação entre as impurezas gera contribuições ressonantes a partir das funções diretas e as antirressonantes dadas pelas funções de Green cruzadas .

3 Modelo teórico

Como explanado anteriormente, o sistema de camadas de grafeno torcido (para baixos ângulos) traz consigo uma forte hibridização entre cones de Dirac formados a partir das monocamadas. Comumente, o tunelamento entre as camadas se dá na dimensão das pequenas subredes interagindo entre as camadas, entretanto, as interações presentes nesta escala podem ser negligenciadas uma vez que foram consideradas as interações sobre a simetria obtida com a super rede de Moiré[22]. Essa super rede consiste num padrão hexagonal semelhante ao do grafeno, onde em seus vértices são encontradas regiões com uma supremacia de um dado tipo de empilhamento, sendo ele AB ou BA.

O modelo proposto consiste em analisar o sistema tBLG com a adição de impurezas, sob o regime de Anderson, a procura de alterações do que se diz questão à análise do espalhamento eletrônico e a formação de estados moleculares por intermédio do tBLG.

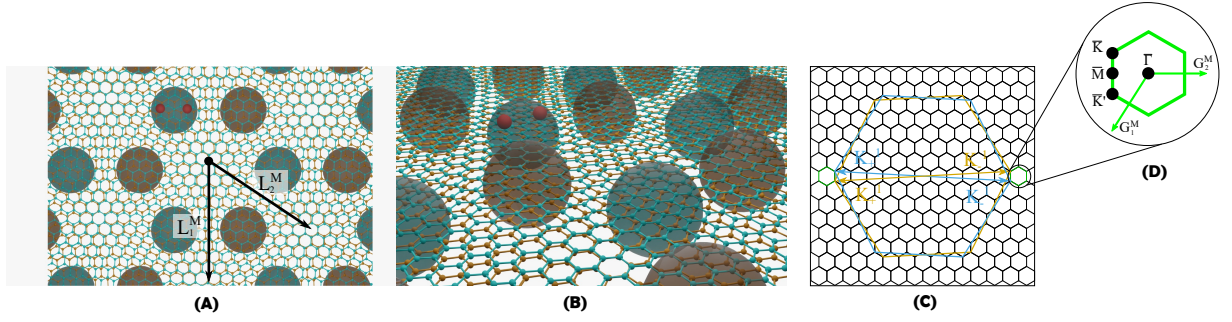


Figura 20: (A) e (B) Esquemática do modelo no espaço real onde têm-se duas impurezas (em vermelho) acopladas a uma super rede de Moiré resultante da torção em um ângulo θ . Destacadas as regiões em azul e acobreado representando os locais onde encontram-se uma supremacia de empilhamentos AB e BA respectivamente. O padrão encontrado converge em uma “super rede” hexagonal semelhante ao grafeno isolado tendo como os vetores base da rede L_1^M e L_2^M . (C) Estão representados em azul e laranja as redes recíprocas referentes as duas camadas de grafeno presentes no sistema. A torção em θ (obtido através do giro em $\frac{\theta}{2}$ no sentido horário da camada superior e em $\frac{\theta}{2}$ no sentido anti-horário na camada inferior) gera uma mini zona de Brillouin (mBZ) representado pelo pequeno hexágono na cor verde. (D) Representação detalhada da mBZ onde \bar{K} , \bar{K}' , \bar{M} e $\bar{\Gamma}$ representam os pontos de simetria e G_1^M e G_2^M indicam os vetores da rede recíproca da Super rede de Moiré.

Em tal modelo foram propostas duas impurezas que estão situadas na região de empilhamento de Bernal AB gerada a partir da torção de θ entre as monocamadas de grafeno.

3.1 Hamiltoniano

Para o Hamiltoniano efetivo do sistema apresentado, tem-se a seguinte expressão

$$H_0 = \sum_{k\xi\sigma} \psi_{k\xi\sigma}^\dagger H_{TBG}(k + K_\xi) \psi_{k\xi\sigma}, \quad (58)$$

onde $k = (k_x, k_y)$ é o vetor bidimensional representando o momento, $\xi = \pm 1$ representa o índice de vale, e os spinores podem ser representados por

$$\psi_{k\xi\sigma}^\dagger = \begin{pmatrix} \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger & \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \quad (59)$$

e

$$\psi_{k\xi\sigma} = \begin{pmatrix} \psi_{ABk\xi\sigma} \\ \psi_{BAk\xi\sigma} \end{pmatrix}, \quad (60)$$

onde os índices AB e BA representam as regiões descritas na rede de Moire.

O Hamiltoniano tBLG $H_{TBG}(k + K_\xi)$ pode ser definido como

$$\begin{aligned} H_{TBG}(k + K_\xi) &= \hbar\tilde{v}_F\sigma_\xi \cdot \mathbf{k} + \xi\sigma_0Q_0 \\ &= \hbar\tilde{v}_F(\xi\sigma_x, \sigma_y) \cdot \mathbf{k} + \xi\sigma_0Q_0 \\ H_{TBG}(k + K_\xi) &= \begin{pmatrix} \xi Q_0 & \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x - ik_y) \\ \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x + ik_y) & \xi Q_0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (61)$$

onde $\tilde{v}_F = \frac{v_F(\hbar^2 v_F^2 G^2 - 3\omega_{AB}^2)}{\omega_{AA}^2 + \omega_{AB}^2 + \hbar^2 v_F^2 G^2}$ é a velocidade de Fermi renormalizada pela torção, $\omega_{AB} = 97.5meV$ e $\omega_{AA} = 79.7meV$ representam o acoplamento nas diferentes regiões AB (BA) e AA (BB), respectivamente, da super rede de Moiré e $G = \frac{8\pi \sin(\frac{\theta}{2})}{3a}$. $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ e $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ são referentes as matrizes de Pauli, σ_0 representa a matriz identidade e Q_0 é o potencial responsável pela mudança de energia dos cones, fator diretamente relacionado à quebra ou não da simetria de inversão por um potencial elétrico externo $Q_0 = 0$ ou $Q_0 \neq 0$, respectivamente.

Substituindo a Eq. (61) na Eq. (58) é obtido

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{k\xi\sigma} \begin{pmatrix} \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger & \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi Q_0 & \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x - ik_y) \\ \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x + ik_y) & \xi Q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{ABk\xi\sigma} \\ \psi_{BAk\xi\sigma} \end{pmatrix} \\ &= \sum_{k\xi\sigma} \begin{pmatrix} \xi Q_0 \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger + \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x + ik_y) \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger & \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x - ik_y) \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger + \xi Q_0 \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{ABk\xi\sigma} \\ \psi_{BAk\xi\sigma} \end{pmatrix} \\ &= \sum_{k\xi\sigma} \left\{ \left[\xi Q_0 \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger + \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x + ik_y) \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \right] \psi_{ABk\xi\sigma} + \left[\hbar\tilde{v}_F(\xi k_x - ik_y) \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger + \xi Q_0 \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \right] \psi_{BAk\xi\sigma} \right\} \\ &= \sum_{k\xi\sigma} \left[\xi Q_0 \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger \psi_{ABk\xi\sigma} + \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x + ik_y) \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \psi_{ABk\xi\sigma} \right. \\ &\quad \left. + \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x - ik_y) \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger \psi_{BAk\xi\sigma} + \xi Q_0 \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \psi_{BAk\xi\sigma} \right] \\ H_0 &= \sum_{k\xi\sigma} \left[\hbar\tilde{v}_F(\xi k_x - ik_y) \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger \psi_{BAk\xi\sigma} + \hbar\tilde{v}_F(\xi k_x + ik_y) \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \psi_{ABk\xi\sigma} \right. \\ &\quad \left. + \xi Q_0 \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger \psi_{ABk\xi\sigma} + \xi Q_0 \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \psi_{BAk\xi\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (62)$$

O Hamiltoniano completo do sistema considerando a interação com as impurezas pode ser descrito, sob o

regime de Anderson como

$$H = H_0 + H_d + H_{hyb}, \quad (63)$$

onde

$$H_d = \sum_{j\sigma} \epsilon_d d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j\uparrow} \quad (64)$$

representa a impureza com energia ϵ_d associado aos operadores de criação $d_{j\sigma}^\dagger$ e aniquilação $d_{j\sigma}$ e o segundo termo representa a interação de Coulomb associado aos operadores de criação e aniquilação $d_{j\sigma}^\dagger$ e $d_{j\sigma}$ respectivamente, em função de spin σ .

A hibridização entre as impurezas e o hospedeiro é representada pelo último termo da Eq. (63), podendo ser representado por

$$H_{hyb} = \sum_{k\xi j\sigma} V_{AB} \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{k\xi j\sigma} V_{BA} \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \text{H.c.}, \quad (65)$$

onde V_{AB} e V_{BA} representam as amplitudes de hibridização entre os sítios associados aos operadores de criação $\psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger$ ($\psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger$) e aniquilação ($d_{j\sigma}$) da banda de condução e impureza, respectivamente.

3.2 Diagonalização do sistema tBLG

Fazendo $\hbar\tilde{v}_F(\xi k_x \mp ik_y \xi) = \hbar\tilde{v}_F |\mathbf{k}| \xi e^{\mp i\xi\theta} = \hbar\tilde{v}_F k \xi e^{\mp i\xi\theta}$ e substituindo na Eq. (62) é encontrado

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F k \xi e^{-i\xi\theta} \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger \psi_{BAk\xi\sigma} + \sum_{k\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F k \xi e^{i\xi\theta} \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \psi_{ABk\xi\sigma} \\ &+ \sum_{k\xi\sigma} \xi Q_0 \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger \psi_{ABk\xi\sigma} + \sum_{k\xi\sigma} \xi Q_0 \psi_{BAk\xi\sigma}^\dagger \psi_{BAk\xi\sigma} \\ &+ \sum_{j\sigma} \epsilon_d d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j\uparrow} + \sum_{k\xi j\sigma} V_{AB} \psi_{ABk\xi\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (66)$$

De acordo com [23] a diagonalização pode ser feita aplicando as transformações

$$\begin{aligned} \psi_{ABk\xi\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^\xi(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^\xi(\mathbf{k}) \right] \\ \psi_{BAk\xi\sigma} &= \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^\xi(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^\xi(\mathbf{k}) \right], \end{aligned}$$

logo, é obtido o seguinte Hamiltoniano

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F k \xi e^{-i\xi\theta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^\xi(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^\xi(\mathbf{k}) \right] \right\} \\ &+ \sum_{k\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F k \xi e^{i\xi\theta} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^\xi(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^\xi(\mathbf{k}) \right] \right\} \\ &+ \sum_{k\xi\sigma} \xi Q_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^\xi(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^\xi(\mathbf{k}) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \xi Q_0 \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\
& + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{AB} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(k) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(k) \right] \right\} d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{BA} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} d_{j\sigma} + \text{H.c.}, \\
& + \sum_{j\sigma} \epsilon_{d\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow}.
\end{aligned} \tag{67}$$

Desenvolvendo os termos separadamente

$$\begin{aligned}
H_{01} & = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F \mathbf{k}\xi e^{-i\xi\theta} \psi_{AB\mathbf{k}\xi\sigma}^\dagger \psi_{BA\mathbf{k}\xi\sigma} + \hbar\tilde{v}_F \mathbf{k}\xi e^{i\xi\theta} \psi_{BA\mathbf{k}\xi\sigma}^\dagger \psi_{AB\mathbf{k}\xi\sigma} \\
& = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F \mathbf{k}\xi e^{-i\xi\theta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\
& + \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F \mathbf{k}\xi e^{i\xi\theta} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\
& = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \frac{1}{2} \hbar\tilde{v}_F \mathbf{k} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
& + \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \frac{1}{2} \hbar\tilde{v}_F \mathbf{k} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
H_{01} & = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \hbar\tilde{v}_F \mathbf{k} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right],
\end{aligned} \tag{68}$$

$$\begin{aligned}
H_{02} & = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \xi Q_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\
& + \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \xi Q_0 \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\
& = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \frac{1}{2} \xi Q_0 \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
& + \zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \\
& = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \frac{1}{2} \xi Q_0 2 \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
H_{02} & = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \xi Q_0 \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right],
\end{aligned} \tag{69}$$

$$\begin{aligned}
H_{hyb} &= \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{AB} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{BA} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} d_{j\sigma} + \text{H.c.}, \\
&= \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{AB} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{BA} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} d_{j\sigma} \\
&+ \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{AB}^* d_{j\sigma}^\dagger \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} V_{BA}^* d_{j\sigma}^\dagger \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\}, \quad (70)
\end{aligned}$$

e adotando $V_{AB} = v_0$ e $V_{BA} = \xi \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1 e^{i\xi\theta_k}}{-t}$ [23] e substituindo na Eq. (70)

$$\begin{aligned}
H_{hyb} &= \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} v_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \xi \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1 e^{i\xi\theta_k}}{-t} \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{-i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right\} d_{j\sigma} \\
&+ \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} v_0 d_{j\sigma}^\dagger \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \xi \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1 e^{-i\xi\theta_k}}{-t} d_{j\sigma}^\dagger \left\{ \frac{\xi}{\sqrt{2}} e^{i\xi\theta} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\
&= \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \frac{v_0}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} v_0 d_{j\sigma}^\dagger \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\
&+ \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1}{-t\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1}{-t\sqrt{2}} d_{j\sigma}^\dagger \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
H_{hyb} &= \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \frac{v_0}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \text{H.c.} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1}{-t\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \text{H.c.}, \quad (71)
\end{aligned}$$

agora substituindo os termos encontrados na Eq. (67)

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \hbar\tilde{v}_F k \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] + \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \xi Q_0 \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
&+ \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \frac{v_0}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \text{H.c.} + \sum_{\mathbf{k}\xi j\sigma} \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1}{-t\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \text{H.c.} \\
&+ \sum_{j\sigma} \epsilon_{d\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow}. \quad (72)
\end{aligned}$$

Para trazer do discreto para o modo contínuo, é utilizado o método de decomposição parcial

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int k dk \hbar\tilde{v}_F k \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
&+ \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int k dk \xi Q_0 \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\
&+ \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int k dk \frac{v_0}{\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \text{H.c.} \\
&+ \sum_{\xi j\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int k dk \frac{\hbar\tilde{v}_F k v_1}{-t\sqrt{2}} \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) - \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} + \text{H.c.} \\
&+ \sum_{j\sigma} \epsilon_{d\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow}, \quad (73)
\end{aligned}$$

onde $\Omega = |\mathbf{L}_1^M \times \mathbf{L}_2^M|$ representa a área da célula unitária.

Agora adotando

$$\zeta_{\pm}^{\xi}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta} \zeta_{\pm\sigma\xi}^m(\mathbf{k}) \quad (74)$$

e levando em consideração apenas o estado onde $m = 0$, tem-se

$$\begin{aligned} H_{01} &= \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \hbar \tilde{v}_F k \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\ &\quad - \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \hbar \tilde{v}_F k \left[\zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\ &= \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \hbar \tilde{v}_F k \left\{ \left[\frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right] \right. \\ &\quad \times \left. \left[\frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right] \right\} \\ H_{01} &= \sum_{\xi\sigma} \int_0^{\infty} kdk \hbar \tilde{v}_F \left[\zeta_{+\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right] - \sum_{\xi\sigma} \int_0^{\infty} kdk \hbar \tilde{v}_F \left[\zeta_{-\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right] \end{aligned} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} H_{02} &= \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \xi Q_0 \left[\zeta_{+\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) + \zeta_{-\sigma}^{\xi\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma}^{\xi}(\mathbf{k}) \right] \\ &= \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \xi Q_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right\} \\ &\quad + \sum_{\xi\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \xi Q_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{-\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{-\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right\} \\ H_{02} &= \sum_{\xi\sigma} \xi Q_0 \int_0^{\infty} dk \left[\zeta_{+\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{+\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right] + \sum_{\xi\sigma} \xi Q_0 \int_0^{\infty} dk \left[\zeta_{-\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \zeta_{-\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right] \end{aligned} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} H_{hyb} &= \sum_{\xi j\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \frac{v_0}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) + \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{-\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} \\ &\quad + \sum_{\xi j\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \frac{v_0}{\sqrt{2}} d_{j\sigma}^{\dagger} \left[\frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}(\mathbf{k}) + \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{-\sigma\xi}(\mathbf{k}) \right] \\ &\quad + \sum_{\xi j\sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int kdk \frac{\hbar \tilde{v}_F k v_1}{-t\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) - \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{-\sigma\xi}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right] d_{j\sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\xi j \sigma} 2\pi \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int k dk \frac{\hbar \tilde{v}_F k v_1}{-t\sqrt{2}} d_{j\sigma}^\dagger \left[\frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{+\sigma\xi}(k) - \frac{1}{\sqrt{k}} \left[\frac{(2\pi)^2}{\Omega} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \zeta_{-\sigma\xi}(k) \right] \\
H_{hyb} & = \sum_{\xi\sigma} \int dk \frac{v_0 \sqrt{\Omega k 2\pi}}{2\pi} \left[\zeta_{+\sigma\xi}^\dagger(k) d_\sigma + \zeta_{-\sigma\xi}^\dagger(k) d_\sigma \right] + \sum_{\xi\sigma} \int dk \frac{v_0 \sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} \left[d_\sigma^\dagger \zeta_{+\sigma\xi}(k) + d_\sigma^\dagger \zeta_{-\sigma\xi}(k) \right] \\
& + \sum_{\xi j \sigma} \int dk \frac{v_1 \sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} \frac{\hbar \tilde{v}_F k}{-t} \left[\zeta_{+\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} - \zeta_{-\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} \right] + \\
& + \sum_{\xi j \sigma} \int dk \frac{v_1 \sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} \frac{\hbar \tilde{v}_F k}{-t} \left[d_{j\sigma}^\dagger \zeta_{+\sigma\xi}(k) - d_{j\sigma}^\dagger \zeta_{-\sigma\xi}(k) \right]. \tag{77}
\end{aligned}$$

Substituindo então os valores encontrados

$$\begin{aligned}
H & = \sum_{\xi\sigma} \int_0^\infty k dk \hbar \tilde{v}_F \left[\zeta_{+\sigma\xi}^\dagger(k) \zeta_{+\sigma\xi}(k) \right] - \sum_{\xi\sigma} \int_0^\infty k dk \hbar \tilde{v}_F \left[\zeta_{-\sigma\xi}^\dagger(k) \zeta_{-\sigma\xi}(k) \right] \\
& + \sum_{\xi\sigma} \xi Q_0 \int_0^\infty dk \left[\zeta_{+\sigma\xi}^\dagger(k) \zeta_{+\sigma\xi}(k) \right] + \sum_{\xi\sigma} \xi Q_0 \int_0^\infty dk \left[\zeta_{-\sigma\xi}^\dagger(k) \zeta_{-\sigma\xi}(k) \right] \\
& + \sum_{\xi\sigma} \int_0^\infty dk \frac{v_0 \sqrt{\Omega k 2\pi}}{2\pi} \left[\zeta_{+\sigma\xi}^\dagger(k) d_\sigma + \zeta_{-\sigma\xi}^\dagger(k) d_\sigma \right] + \sum_{\xi\sigma} \int_0^\infty dk \frac{v_0 \sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} \left[d_\sigma^\dagger \zeta_{+\sigma\xi}(k) + d_\sigma^\dagger \zeta_{-\sigma\xi}(k) \right] \\
& + \sum_{\xi j \sigma} \int_0^\infty dk \frac{v_1 \sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} \frac{\hbar \tilde{v}_F k}{-t} \left[\zeta_{+\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} - \zeta_{-\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} \right] \\
& + \sum_{\xi j \sigma} \int_0^\infty dk \frac{v_1 \sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} \frac{\hbar \tilde{v}_F k}{-t} \left[d_{j\sigma}^\dagger \zeta_{+\sigma\xi}(k) - d_{j\sigma}^\dagger \zeta_{-\sigma\xi}(k) \right] + \sum_{j\sigma} \epsilon_{d\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow}, \tag{78}
\end{aligned}$$

para o momento k indo de $(0, \infty)$ para $(-\infty, +\infty)$, para o AB super-átomo tem-se $c_{\sigma\xi}(k) = \zeta_{+\sigma}(k)$ para $k > 0$ e $c_{\sigma\xi}(k) = \zeta_{-\sigma}^\xi(|k|)$ para $k < 0$. Substituindo então

$$\begin{aligned}
H & = \sum_{\xi\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk (\hbar \tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) c_{\sigma\xi}(k) \\
& + \sum_{j\sigma} \epsilon_{d\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \\
& + \sum_{\xi j \sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar \tilde{v}_F k}{-D} \right) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} \\
& + \sum_{\xi j \sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar \tilde{v}_F k}{-D} \right) d_{j\sigma}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) \tag{79}
\end{aligned}$$

onde $q_j = \frac{v_j^1 D}{v_j^0 t}$.

3.3 Densidade de estados

Para a descrição do espalhamento eletrônico causado pela interação com as impurezas, faz-se necessária a obtenção da densidade local de estados ou densidade espectral do sistema (ρ_{LDOS}), que pode ser definida pela parte imaginária da Função de Green retardada. Para tal, considere o seguinte operador de campo

$$\psi(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\xi\sigma j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} c_{\sigma\xi}(k). \quad (80)$$

A função de Green (GF) em questão pode ser definida como

$$\begin{aligned} \langle\langle \psi(R); \psi^\dagger(R) \rangle\rangle &= \frac{1}{4} \left\langle \left\langle \sum_{\xi\sigma} \int dk \frac{\sqrt{\Omega k \pi}}{2\pi} \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{-D}\right) c_{\sigma\xi}(k); \sum_{\xi'\sigma'l} \int dq \frac{\sqrt{\Omega q \pi}}{2\pi} \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D}\right) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \right\rangle \right\rangle \\ \langle\langle \psi(R); \psi^\dagger(R) \rangle\rangle &= \frac{1}{4} \sum_{\xi\sigma\xi'\sigma'jl} \left(\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi} \right)^2 \int dk \int dq \\ &\times \sqrt{|k|}\sqrt{|q|} \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{-D}\right) \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D}\right) \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (81)$$

Para o cálculo da nova função de Green encontrada é utilizado o método de equação de movimento EOM em notação de Zubarev na forma de

$$\omega^+ \langle\langle A_{i\sigma}; B_{j\sigma'}^\dagger \rangle\rangle = \left\langle \left[A_{i\sigma}, B_{j\sigma'}^\dagger \right]_+ \right\rangle + \langle\langle [A_{i\sigma}, H]; B_{j\sigma'}^\dagger \rangle\rangle \quad (82)$$

onde ω é a frequência espectral $\omega^+ \rightarrow (\omega + i\eta)$, $\eta \rightarrow 0^+$.

3.3.1 Função de Green $\langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle$

$$\begin{aligned} \omega^+ \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle &= \left\langle \left[c_{\sigma\xi}(k), c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \right]_+ \right\rangle + \langle\langle [c_{\sigma\xi}(k), H]; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle \\ \omega^+ \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q) + \langle\langle [c_{\sigma\xi}(k), H]; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (83)$$

Trabalhando então no comutador $[c_{\sigma\xi}(k), H]$ separadamente

$$\begin{aligned} [c_{\sigma\xi}(k), H] &= \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{+\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi' Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] \\ &+ \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{j\sigma'} \epsilon_{j\sigma'} d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \right] + [c_{\sigma'\xi'}(k), U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j} \int_{-\infty}^{+\infty} dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j\sigma'} \right] \\
& + \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j} \int_{-\infty}^{+\infty} dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) d_{\sigma'j}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] \quad (84)
\end{aligned}$$

para os termos separados tem-se

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{+\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi' Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{+\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi' Q_0) \\
&\times \left(c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') - c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) \right) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{+\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi' Q_0) \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q) c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&= (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma\xi}(k) \quad (85)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j\sigma'} \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) \\
&\times \left(c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j\sigma'} - c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) \right) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) \\
&\times \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q) d_{j\sigma'} \\
&= \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{-D} \right) d_{j\sigma} \quad (86)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) \\
&\times \left(c_{\sigma\xi}(k) d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') - d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) \right) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) \\
&\times \left(c_{\sigma\xi}(k) d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') + d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}(k') \right) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k'}{-D} \right) \\
&\times \left(c_{\sigma\xi}(k) d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') - c_{\sigma\xi}(k) d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right) \\
&= 0 \quad (87)
\end{aligned}$$

sumarizando os termos encontrados, tem-se a seguinte expressão para o comutador $[c_{\sigma\xi}(k), H]$

$$[c_{\sigma\xi}(k), H] = (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma\xi}(k) + \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)}\right) d_{j\sigma}. \quad (88)$$

Substituindo a Eq. (88) na Eq. (83), é possível escrever a função de Green em sua nova configuração

$$\begin{aligned} \omega^+ \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q) + \langle\langle [c_{\sigma\xi}(k), H]; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle \\ \omega^+ \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q) \\ &+ (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle \\ &+ \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)}\right) \langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle \\ (\omega^+ - \xi Q_0 - \hbar\tilde{v}_F k) \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q) \\ &+ \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)}\right) \langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle \\ \langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle &= \frac{\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q)}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} \\ &+ \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} \frac{v_j^0}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)}\right) \\ &\times \langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (89)$$

onde $\omega_\xi^+ = \omega^+ - \xi Q_0 + i\eta$.

3.3.2 Função de Green $\langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle$

A função de Green $\langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle$ pode ser obtida por sua correspondente avançada,

$$\begin{aligned} \omega^- \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle &= \langle\langle [d_{j\sigma}^\dagger, c_{\sigma'\xi'}(q)]_+ \rangle\rangle + \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; [c_{\sigma'\xi'}(q), H] \rangle\rangle \\ \omega^- \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle &= \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; [c_{\sigma'\xi'}(q), H] \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (90)$$

pois $\langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle = \left[\langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle\right]^\dagger$.

Trabalhando então no comutador $[c_{\sigma'\xi'}(q), H]$ separadamente

$$\begin{aligned}
[c_{\sigma'\xi'}(q), H] &= \left[c_{\sigma'\xi'}(q), \sum_{\xi\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) c_{\sigma\xi}(k) \right] \\
&+ \left[c_{\sigma'\xi'}(q), \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \right] \\
&+ \left[c_{\sigma'\xi'}(q), \sum_{\xi\sigma j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} \right) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} \right] \\
&+ \left[c_{\sigma'\xi'}(q), \sum_{\xi\sigma j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} \right) d_{j\sigma}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) \right] \quad (91)
\end{aligned}$$

para os termos separados tem-se

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma'\xi'}(q), \sum_{\xi\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) c_{\sigma\xi}(k) \right] &= \sum_{\xi\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \\
&\times \left(c_{\sigma'\xi'}(q) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) c_{\sigma\xi}(k) - c_{\sigma\xi}^\dagger(k) c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}(q) \right) \\
&= \sum_{\xi\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \delta_{\sigma'\sigma} \delta_{\xi'\xi} \delta(q-k) c_{\sigma\xi}(k) \\
&= (\hbar\tilde{v}_F q + \xi' Q_0) c_{\sigma'\xi'}(q) \quad (92)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma'\xi'}(q), \sum_{\xi\sigma j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} \right) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} \right] &= \sum_{\xi\sigma j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} \right) \\
&\times \left(c_{\sigma'\xi'}(q) c_{\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} - c_{\sigma\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} c_{\sigma'\xi'}(q) \right) \\
&= \sum_{\xi\sigma j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} \right) \\
&\times \delta_{\sigma'\sigma} \delta_{\xi'\xi} \delta(q-k) d_{j\sigma} \\
&= \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|q|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{(-D)} \right) d_{j\sigma'} \quad (93)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma'\xi'}(q), \sum_{\xi\sigma j} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{-D} \right) d_{\sigma j}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) \right] &= \sum_{\xi\sigma j} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{-D} \right) \\
&\times \left[c_{\sigma'\xi'}(q), d_{\sigma j}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) \right] \\
&= \sum_{\xi\sigma j} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left(1 + q_j^* \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{-D} \right) \\
&\times \left(c_{\sigma'\xi'}(q) d_{\sigma j}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) - d_{\sigma j}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}(q) \right) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{94}$$

sumarizando os termos encontrados, tem-se a seguinte expressão para o comutador $[c_{\sigma'\xi'}(q), H]$

$$[c_{\sigma'\xi'}(q), H] = (\hbar\tilde{v}_F q + \xi' Q_0) c_{\sigma'\xi'}(q) + \sum_l \frac{\sqrt{\Omega|q|\pi}}{2\pi} v_l^0 \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D} \right) d_{l\sigma'} \tag{95}$$

Substituindo a Eq. (95) na Eq. (90) é possível escrever a função de Green em sua nova configuração

$$\begin{aligned}
\omega^- \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle &= \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; (\hbar\tilde{v}_F q + \xi' Q_0) c_{\sigma'\xi'}(q) \\
&+ \sum_l \frac{\sqrt{\Omega|q|\pi}}{2\pi} v_l^0 \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D} \right) d_{j\sigma'} \rangle\rangle \\
&= (\hbar\tilde{v}_F q + \xi' Q_0) \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle \\
&+ \sum_l \frac{\sqrt{\Omega|q|\pi}}{2\pi} v_l^0 \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D} \right) \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; d_{l\sigma'} \rangle\rangle \\
(\omega^- - \hbar\tilde{v}_F q - \xi' Q_0) \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle &= \sum_l \frac{\sqrt{\Omega|q|\pi}}{2\pi} v_l^0 \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D} \right) \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; d_{l\sigma'} \rangle\rangle \\
\langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle &= \sum_l \frac{\sqrt{\Omega|q|\pi}}{2\pi (\omega_{\xi'}^- - \hbar\tilde{v}_F q)} v_l^0 \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D} \right) \langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; d_{l\sigma'} \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{96}$$

aplicando a propriedade $\langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle = [\langle\langle d_{j\sigma}^\dagger; c_{\sigma'\xi'}(q) \rangle\rangle]^\dagger$, é obtido

$$\langle\langle d_{j\sigma}; c_{\sigma'\xi'}^\dagger(q) \rangle\rangle = \sum_l \frac{\sqrt{\Omega|q|\pi}}{2\pi (\omega_{\xi'}^+ - \hbar\tilde{v}_F q)} v_l^{0*} \left(1 + q_l^* \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D} \right) \langle\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle\rangle. \tag{97}$$

Agora retornando para Eq. (89) e fazendo a substituição da Eq. (97), é obtida a seguinte equação

$$\begin{aligned}
\langle\langle c_{\sigma\xi}(k); c_{\sigma'\xi''}^\dagger(q) \rangle\rangle &= \frac{\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q)}{(\omega_{\xi'}^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} + \sum_{jl} \left[\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi} \frac{\sqrt{|k|}}{(\omega_{\xi'}^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{-D} \right) \right] \\
&\times \left[\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi} \frac{\sqrt{|q|}}{(\omega_{\xi'}^+ - \hbar\tilde{v}_F q)} v_l^{0*} \left(1 + q_l^* \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{-D} \right) \right] \langle\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{98}$$

Retornando então para Eq.(81)

$$\begin{aligned}
\langle\langle\psi(R); \psi^\dagger(R)\rangle\rangle &= \frac{1}{4} \sum_{\sigma\sigma'\xi\xi'jl} \left(\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi}\right)^2 \int dk \int dq \sqrt{|k|} \sqrt{|q|} \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)}\right) \left(1 + q_l \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{(-D)}\right) \quad (99) \\
&\times \left\{ \frac{\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \delta(k-q)}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} + \sum_{j'l'} \left[\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi} \frac{\sqrt{|k|}}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} v_{j'}^0 \left(1 + q_{j'} \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)}\right) \right] \right. \\
&\times \left. \left[\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi} \frac{\sqrt{|q|}}{(\omega_{\xi'}^+ - \hbar\tilde{v}_F q)} v_{l'}^{0*} \left(1 + q_{l'}^* \frac{\hbar\tilde{v}_F q}{(-D)}\right) \right] \langle\langle d_{j'\sigma}; d_{l'\sigma}^\dagger \rangle\rangle \right\} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\xi jl} 2 \frac{1}{v_j^{0*} v_l^0} \left(\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi}\right)^2 \int dk V_{jk}^* V_{lk} \frac{|k|}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\xi\xi'\sigma} \sum_{jlj'l'} \int dk \frac{1}{v_j^{0*} v_l^0} \left[\frac{\Omega\pi}{(2\pi)^2} \frac{|k|}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} V_{jk}^* V_{j'k} \right] \\
&\times \int dq \left[\frac{\Omega\pi}{(2\pi)^2} \frac{|q|}{(\omega_{\xi'}^+ - \hbar\tilde{v}_F q)} V_{l'q}^* V_{lq} \right] \langle\langle d_{j'\sigma}; d_{l'\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \quad (100)
\end{aligned}$$

fazendo $v_j^0 \left(1 + q_j \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)}\right) = V_{jk}$. Portanto

$$\begin{aligned}
\langle\langle\psi(R); \psi^\dagger(R)\rangle\rangle &= \frac{1}{4} \sum_{jl} \frac{1}{v_j^{0*} v_l^0} 2 \langle\langle\psi(R); \psi^\dagger(R)\rangle\rangle_0 \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\xi\xi'\sigma} \sum_{jlj'l'} \frac{1}{v_j^{0*} v_l^0} \left\{ \Sigma_{jj'}^\xi(\omega) \langle\langle d_{j'\sigma}; d_{l'\sigma}^\dagger \rangle\rangle \Sigma_{l'l}^{\xi'}(\omega) \right\}, \quad (101)
\end{aligned}$$

onde inexistem processos de “spin-flip”, com

$$\langle\langle\psi(R); \psi^\dagger(R)\rangle\rangle_0 = \sum_{\xi} \left(\frac{\sqrt{\Omega\pi}}{2\pi}\right)^2 \int dk \left[V_{jk}^* V_{lk} \frac{|k|}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} \right], \quad (102)$$

onde a auto-energia não interagente é definida por

$$\Sigma_{jj'}^\xi(\omega) = \int dk \frac{\Omega\pi}{(2\pi)^2} \frac{|k|}{(\omega_\xi^+ - \hbar\tilde{v}_F k)} V_{jk}^* V_{j'k}. \quad (103)$$

É possível notar que a expressão possui dependência das funções de Green das impurezas $\langle\langle d_{j'\sigma}; d_{l'\sigma}^\dagger \rangle\rangle$. Portanto, considerar $q_j = q_l = 0$ (acoplamento local) e impurezas $v_{01} = v_{02} = v_0$

$$\rho_{LDOS} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \langle\langle\psi(R); \psi^\dagger(R)\rangle\rangle \right\} = \rho_0(\omega) + \sum_{jj'} \delta\rho_{jj'}(\omega), \quad (104)$$

onde

$$\delta\rho_{jj'} = -\frac{1}{\pi v_0^2} \sum_{\xi\xi'} \sum_{\sigma} \text{Im} \left[\Sigma_{jj'}^{\xi}(\omega) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j'\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle \Sigma_{jj'}^{\xi'}(\omega) \right] \quad (105)$$

$$\Sigma_0(\omega) = \text{Re}\Sigma_0(\omega) + i\text{Im}\Sigma_0(\omega) = \text{Re}\Sigma_0(\omega) - i\Gamma \quad (106)$$

representa os espalhamentos inter e intra-impurezas, respectivamente para $j' \neq j$ e $j' = j$.

3.4 Auto-energia

Um fator interessante a ser abordado é auto energia não interagente, que pode mostrar a forma como as impurezas sentem o sistema. Para uma análise analítica, é necessário atribuir algumas restrições ao sistema começando por especificar as posições das impurezas por $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_{\bar{j}} = 0$

$$\Sigma_{jl}^{\xi}(\omega) = \int dk \left[\frac{\Omega\pi}{(2\pi)^2} V_{jk}^* \frac{|k|}{\left(\omega_{\xi}^+ - \hbar\tilde{v}_F k\right)} V_{lk} \right]. \quad (107)$$

Substituindo os termos de hibridização, tem-se

$$\Sigma_{jl}^{\xi}(\omega) = \int dk v_j^{0*} v_l^0 \frac{\Omega\pi}{N(2\pi)^2} \frac{|k|}{\left(\omega_{\xi}^+ - \hbar\tilde{v}_F k\right)} \left[1 + (q_j^* + q_l) \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} + q_j^* q_l \frac{\hbar^2 \tilde{v}_F^2 k^2}{D^2} \right], \quad (108)$$

onde pode-se então separar a equação em dois termos: real e imaginário

$$\begin{aligned} \Sigma_{jl}^{\xi}(\omega) &= \int dk v_j^{0*} v_l^0 \frac{\Omega\pi}{N(2\pi)^2} \left[1 + (q_j^* + q_l) \frac{\hbar\tilde{v}_F k}{(-D)} + q_j^* q_l \frac{\hbar^2 \tilde{v}_F^2 k^2}{D^2} \right] \frac{|k|}{(\omega_{\xi} - \hbar\tilde{v}_F k + i\eta)} \\ &= \int_{-D}^D v_j^{0*} v_l^0 \frac{d\omega_k}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{\Omega\pi}{N(2\pi)^2} \left[1 + (q_j^* + q_l) \frac{\omega_k}{(-D)} + q_j^* q_l \frac{\omega_k^2}{D^2} \right] \frac{1}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{|\omega_{\xi}|}{(\omega_{\xi} - \omega_k + i\eta)} \frac{(\omega_{\xi} - \omega_k - i\eta)}{(\omega_{\xi} - \omega_k - i\eta)} \\ &= \int_{-D}^D v_j^{0*} v_l^0 \frac{d\omega_k}{\hbar^2 \tilde{v}_F^2} |\omega_{\xi}| \frac{\Omega\pi}{N(2\pi)^2} \left[1 + (q_j^* + q_l) \frac{\omega_k}{(-D)} + q_j^* q_l \frac{\omega_k^2}{D^2} \right] \left[\frac{(\omega_{\xi} - \omega_k)}{(\omega_{\xi} - \omega_k)^2 + \eta^2} - i \frac{\eta}{(\omega_{\xi} - \omega_k)^2 + \eta^2} \right] \\ &= \int_{-D}^D v_j^{0*} v_l^0 \frac{d\omega_k}{\hbar^2 \tilde{v}_F^2} \frac{\Omega\pi}{N(2\pi)^2} \left[\frac{\omega_{\xi}}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} + \frac{(q_j^* + q_l)}{(-D)} \frac{\omega_{\xi}^2}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} + \frac{q_j^* q_l}{D^2} \frac{\omega_{\xi}^3}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} \right] \\ &\quad - i\pi |\omega_{\xi}| \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} v_j^{0*} v_l^0 \left[\frac{\omega_{\xi}}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} + \frac{(q_j^* + q_l)}{(-D)} \frac{\omega_{\xi}^2}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} + \frac{q_j^* q_l}{D^2} \frac{\omega_{\xi}^3}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} \right]. \end{aligned} \quad (109)$$

Calculando a parte real

$$\Sigma_{jl}^{\xi\text{R}}(\omega) = \int_{-D}^D v_j^{0*} v_l^0 \frac{d\omega_k}{\hbar^2 \tilde{v}_F^2} \frac{\Omega\pi}{N(2\pi)^2} \left[\frac{\omega_{\xi}}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} + \frac{(q_j^* + q_l)}{(-D)} \frac{\omega_{\xi}^2}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} + \frac{q_j^* q_l}{D^2} \frac{\omega_{\xi}^3}{(\omega_{\xi} - \omega_k)} \right], \quad (110)$$

tem-se para o primeiro termo a resolução do tipo

$$\begin{aligned}
\int_{-D}^D d\omega_k \frac{\omega_k}{(\omega_\xi - \omega_k)} &= \int_{-D}^D d\omega_k \left[-\frac{\omega_\xi}{(\omega_k - \omega_\xi)} - \frac{(\omega_k - \omega_\xi)}{(\omega_k - \omega_\xi)} \right] \\
&= \int_{-D}^D d\omega_k \left[-\frac{\omega_\xi}{(\omega_k - \omega_\xi)} - 1 \right] \\
&= [-\omega_\xi \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_k]_0^D - [-\omega_\xi \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_k]_{-D}^0 \\
&= -\omega_\xi \ln(|D - \omega_\xi|) - D + \omega_\xi \ln(|\omega_\xi|) + \omega_\xi \ln(|\omega_\xi|) - \omega_\xi \ln(|-D - \omega_\xi|) + D \\
&= \omega_\xi \ln\left(\frac{|\omega_\xi|}{|D - \omega_\xi|}\right) + \omega_\xi \ln\left(\frac{|\omega_\xi|}{|D + \omega_\xi|}\right) \\
&= \omega_\xi \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right), \tag{111}
\end{aligned}$$

segundo

$$\begin{aligned}
\int_{-D}^D d\omega_k \frac{\omega_k^2}{(\omega_\xi - \omega_k)} &= \int_{-D}^D d\omega_k \left[-\frac{\omega_\xi^2}{(\omega_k - \omega_\xi)} - \omega_\xi - \omega_k \right] \\
&= \left[-\omega_\xi^2 \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_\xi \omega_k - \frac{\omega_k^2}{2} \right]_{-D}^D \\
&= \left[-\omega_\xi^2 \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_\xi \omega_k - \frac{\omega_k^2}{2} \right]_0^D \\
&\quad - \left[-\omega_\xi^2 \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_\xi \omega_k - \frac{\omega_k^2}{2} \right]_{-D}^0 \\
&= -\omega_\xi^2 \ln(|D - \omega_\xi|) - \omega_\xi D - \frac{D^2}{2} + \omega_\xi^2 \ln(|\omega_\xi|) \\
&\quad + \omega_\xi^2 \ln(|\omega_\xi|) - \omega_\xi^2 \ln(|-D - \omega_\xi|) + \omega_\xi D - \frac{D^2}{2} \\
&= -D^2 + \omega_\xi^2 \ln\left(\frac{|\omega_\xi|}{|D - \omega_\xi|}\right) + \omega_\xi^2 \ln\left(\frac{|\omega_\xi|}{|D + \omega_\xi|}\right) \\
&= \omega_\xi^2 \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right) - D^2, \tag{112}
\end{aligned}$$

e terceiro

$$\begin{aligned}
\int_{-D}^D d\omega_k \frac{\omega_k^3}{(\omega_\xi - \omega_k)} &= \int_{-D}^D d\omega_k \left[\frac{\omega_\xi^3}{(\omega_k - \omega_\xi)} - \omega_\xi^2 - \omega_\xi \omega_k - \omega_k^2 \right] \\
&= \left[-\omega_\xi^3 \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_\xi^2 \omega_k - \frac{\omega_\xi \omega_k^2}{2} - \frac{\omega_k^3}{3} \right]_{-D}^D \\
&= \left[-\omega_\xi^3 \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_\xi^2 \omega_k - \frac{\omega_\xi \omega_k^2}{2} - \frac{\omega_k^3}{3} \right]_0^D \\
&\quad - \left[-\omega_\xi^3 \ln(|\omega_k - \omega_\xi|) - \omega_\xi^2 \omega_k - \frac{\omega_\xi \omega_k^2}{2} - \frac{\omega_k^3}{3} \right]_{-D}^0 \\
&= -\omega_\xi^3 \ln(|D - \omega_\xi|) - \omega_\xi^2 D - \frac{\omega_\xi D^2}{2} - \frac{D^3}{3} + \omega_\xi^3 \ln(|\omega_k \omega_\xi|) \\
&\quad + \omega_\xi^3 \ln(|\omega_\xi|) - \omega_\xi^3 \ln(|-D - \omega_\xi|) + \omega_\xi^2 D - \frac{\omega_\xi D^2}{2} + \frac{D^3}{3} \\
&= -\frac{\omega_\xi D^2}{2} + \omega_\xi^3 \ln\left(\frac{|\omega_\xi|}{|D - \omega_\xi|}\right) + \omega_\xi^3 \ln\left(\frac{|\omega_\xi|}{|-D - \omega_\xi|}\right) - \frac{\omega_\xi D^2}{2} \\
&= \omega_\xi^3 \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right) - \omega_\xi D^2.
\end{aligned} \tag{113}$$

Sumarizando os termos encontrados pode-se reescrever a parte real na forma de

$$\begin{aligned}
\Sigma_{jl}^{\xi R}(\omega) &= \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} \left[\omega_\xi \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right) \right] \\
&\quad - \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} \frac{(q_j^* + q_l)}{D} \left[\omega_\xi^2 \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right) - D^2 \right] \\
&\quad + \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} \frac{q_j^* q_l}{D^2} \left[\omega_\xi^3 \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right) - \omega_\xi D^2 \right] \\
\Sigma_{jl}^{\xi R}(\omega) &= \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} \omega_\xi \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right) \left(1 - \frac{(q_j^* + q_l)}{D} \omega_\xi + \frac{q_j^* q_l}{D^2} \omega_\xi^2 \right) \\
&\quad + \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} \left[\frac{(q_j^* + q_l)}{D} D^2 - \frac{q_j^* q_l}{D^2} D^2 \right],
\end{aligned} \tag{114}$$

logo, a auto-energia pode ser dada por

$$\begin{aligned}
\Sigma_{jl}^{\xi}(\omega) &= \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} \left[\omega_\xi \ln\left(\frac{|\omega_\xi^2|}{|D^2 - \omega_\xi^2|}\right) \left(1 - \frac{(q_j^* + q_l)}{D} \omega_\xi + \frac{q_j^* q_l}{D^2} \omega_\xi^2 \right) + \frac{(q_j^* + q_l)}{D} D^2 - \frac{q_j^* q_l}{D^2} D^2 \right] \\
&\quad - i\pi |\omega_\xi| \frac{\Omega}{4\pi N \hbar^2 \tilde{v}_F^2} \left(1 - \frac{(q_j^* + q_l)}{D} \omega_\xi + \frac{q_j^* q_l}{D^2} \omega_\xi^2 \right)
\end{aligned} \tag{115}$$

3.5 Funções de Green das impurezas

Por definição, a função de Green para as impurezas, no domínio das energias, é dada por $\langle\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle$. Após a aplicação do método da equação de movimento (EOM) e aproximação de Hubbard I [24], a mesma pode ser descrita como

$$\langle\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \Sigma_{j\bar{j}}^{\bar{\sigma}}\right)}, \quad (116)$$

para os termos diretos e

$$\langle\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\omega) \lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}(\omega)\right)} \langle\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \quad (117)$$

para os termos cruzados onde $j \neq \bar{j}$ [26]. A auto-energia é expressa por

$$\Sigma_{j\bar{j}}^{\bar{\sigma}} = \tilde{\Sigma}_{jj}(\omega) + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\omega) \tilde{\Sigma}_{\bar{j}j}(\omega)}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}(\omega)\right)}, \quad (118)$$

em que $\tilde{\Sigma}_{jj}(\omega) = \Sigma_{jj}^\xi + \Sigma_{jj}^{\bar{\xi}}$.

O termo $\lambda_j^{\bar{\sigma}}$, chamado de peso espectral, é o responsável pela modulação da altura dos picos de Hubbard e assume a forma

$$\lambda_j^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{\langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle U_j}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj}(\omega)\right)}, \quad (119)$$

onde $\langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} n_F(\omega) \text{Im} \left(\langle\langle d_{j\bar{\sigma}}; d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \rangle\rangle \right) d\omega$ é o fator de ocupação com $n_F(\omega)$ sendo a distribuição de Fermi-Dirac.

Neste trabalho, foram obtidas as densidades de estados das impurezas dadas por

$$\rho_{jj} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \langle\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \right\}, \quad (120)$$

úteis para a identificação dos estados moleculares que emergem no sistema.

4 Resultados e discussões

Todo o desenvolvimento em cima do arcabouço matemático demonstrado nos capítulos anteriores gerou à esse trabalho equações das quais foram possíveis a extração de resultados significativos. Para o sistema onde são consideradas duas impurezas idênticas acopladas a um sistema de grafeno duas camadas torcido, em uma dada energia $\epsilon_d = -0.01D$, foram considerados alguns parâmetros pré-definidos, sendo eles a repulsão coulombiana expressa por $v_F \approx \frac{c}{300}$ e a intensidade de hibridização com o hospedeiro igual $v_0 = 0.14\text{meV}$. Como discutido no Cap. 2, o sistema abordado é regido pelo modelo de Anderson, aqui com parâmetros adotados que satisfazem o regime simétrico de partícula-buraco, dada pela condição $2\epsilon_d + U = 0$.

Para o sistema de duas camadas torcidas, foram adotados os vetores primitivos $L_1^M = L_M(0, -1)$ e $L_2^M = L_M\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ onde $L_M = \frac{a}{2\sin(\frac{\theta}{2})}$ para a sendo o parâmetro de rede do grafeno e θ o ângulo de torção entre as redes. A mini zona de Brillouin, que representa a super rede de Moiré no espaço recíproco, tem como os vetores base dados por $G_1^M = \frac{4\pi\sin(\frac{\theta}{2})}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right)$ e $G_2^M = \frac{4\pi\sin(\frac{\theta}{2})}{a}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$.

Nesse sistema a velocidade de Fermi é renormalizada pela torção [22] e toma como forma

$$\tilde{v}_F = \frac{v_F(\hbar^2 v_F^2 G^2 - 3\omega_{AB}^2)}{\omega_{AA}^2 + \omega_{AB}^2 + \hbar^2 v_F^2 G^2}, \quad (121)$$

$\epsilon_d = -0.01D$, $v_0 = 0.14\text{meV}$, $U = 0.2D$, $\omega_{AB} = 97.5\text{meV}$, $\omega_{AA} = 79.7\text{meV}$ e $D = 7\text{eV}$

onde v_F é a velocidade de Fermi de uma única monocamada de grafeno, $\omega_{AB} = 97.5\text{meV}$ e $\omega_{AA} = 79.7\text{meV}$ representam os acoplamentos nas diferentes regiões AB (BA) e AA (BB), respectivamente da super rede de Moiré e $G = \frac{8\pi\sin(\frac{\theta}{2})}{3a}$ sendo o vetor da rede recíproca.

Pode-se ver no painel a seguir a influência que a torção em um dado ângulo θ tem diretamente na leitura da densidade de estados das impurezas.

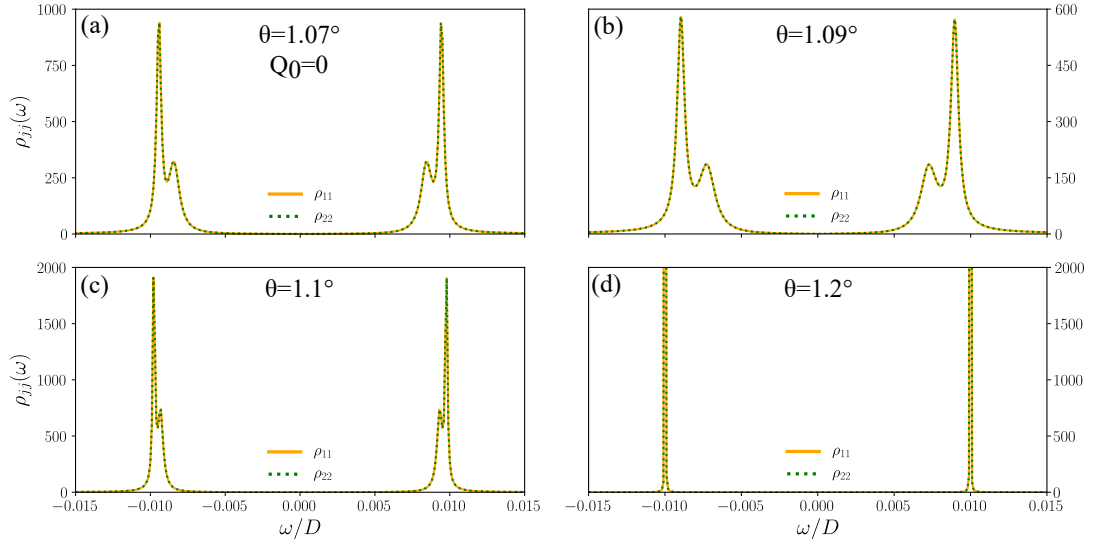


Figura 21: Representação da densidade de estados das impurezas para ρ_{11} (curva sólida laranja) e ρ_{22} (curva tracejada verde) no caso $U \neq 0$ e $Q_0 = 0$. No painel (a) tem-se a Dos para o ângulo de torção $\theta = 1.07^\circ$, (b) $\theta = 1.09^\circ$, (c) $\theta = 1.1^\circ$ e (d) $\theta = 1.2^\circ$.

Pode ser analisado que na ausência de um potencial Q_0 , as impurezas presentes no tBLG sentem a presença

uma da outra nas proximidades do ângulo mágico. Esta interação via hospedeiro pode ser confirmada pela presença dos quatro picos de Hubbard bem definidos, que emergem na assinatura da densidade de estados, como mostram os painéis (a) e (b), onde o ângulo é definido em $\theta = 1.07^\circ$ e $\theta = 1.09^\circ$, respectivamente. A presença destas ressonâncias bem resolvidas mostram o surgimento de um estado molecular entre as impurezas, uma vez que para regiões de densidades de estados finitas, onde existe uma largura dos picos de Hubbard ($\Gamma \neq 0$), o tempo de vida do elétron também é finito, inferindo que existe uma troca de cargas entre as impurezas e o hospedeiro. Ao mudar o ângulo de torção para valores consideráveis, longe do ângulo mágico, esses picos começam a se estreitar, como representado no painel (c) onde $\theta = 1.1^\circ$ e chegando a se transformarem em deltas de Dirac em $\theta = 1.2^\circ$, como mostrado no painel (d). Quando distante do ângulo mágico (d), a assinatura de delta de Dirac mostra uma altura infinita e ausente de largura para os picos ($\Gamma = 0$), representando então a vida infinita do elétron neste estado localizado, inferindo o fim do estado molecular.

Agora analisando o sistema fixo nas proximidades do ângulo mágico e adotando uma variação do potencial, pode-se ver no gráfico do painel (a) apresentado na Fig. 22, o ponto de partida de análise em $\theta = 1.07^\circ$, onde, como falado anteriormente, se faz presente o estado molecular gerado pela interação entre as impurezas.

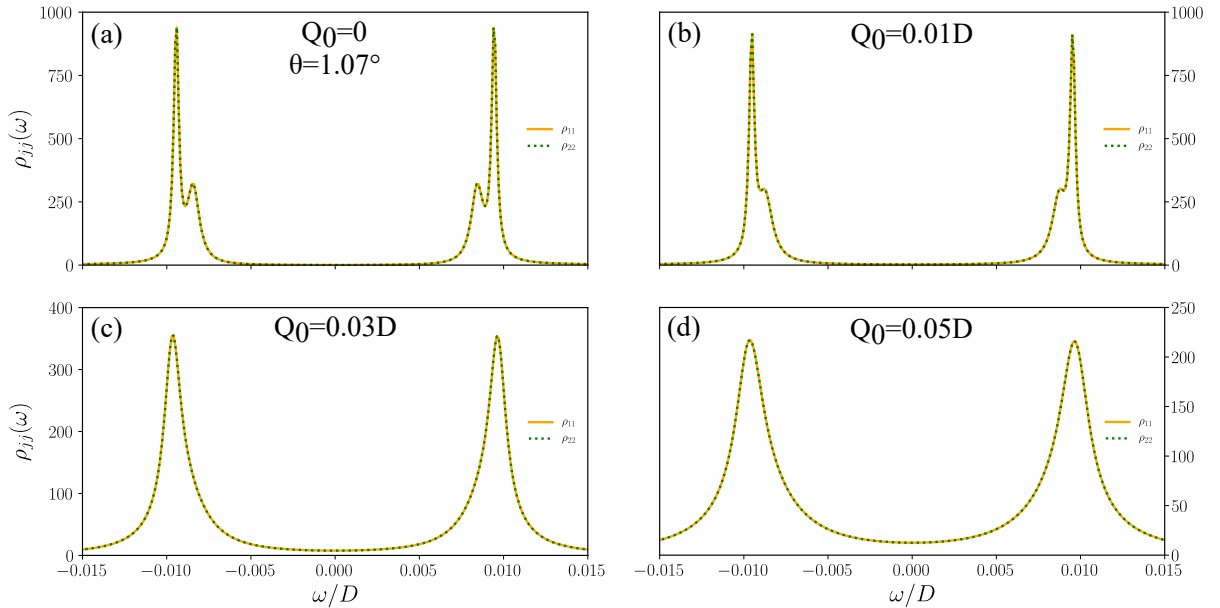


Figura 22: Representação da densidade de estados das impurezas para ρ_{11} (curva sólida laranja) e ρ_{22} (curva tracejada verde) com ângulo de torção $\theta = 1.07^\circ$. No painel (a) tem-se o caso $Q_0 = 0$, (b) $Q_0 = 0.01D$, (c) $Q_0 = 0.03D$, (d) $Q_0 = 0.05D$.

Como pode ser notado nos painéis seguintes, com o aumento do parâmetro Q_0 passa a ocorrer uma fusão e alargamento dos picos localizados em ϵ_d e $\epsilon_d + U$, como já pode ser notado no painel (b) onde $Q_0 = 0.01D$. Mais adiante, nos painéis (c) e (d), quando Q_0 tem os valores $0.03D$ e $0.05D$, respectivamente, já é possível notar a fusão completa gerando dois picos de Hubbard largos sob uma dada repulsão Coulombiana, mostrando que as impurezas não interagem entre si. Essa nova configuração da densidade de estados mostra que o aumento considerável do potencial Q_0 elimina a leitura de um estado molecular, que é uma característica do estado atômico frustrado. Esta análise pode ser corroborada com o estudo da auto energia do sistema onde as partes

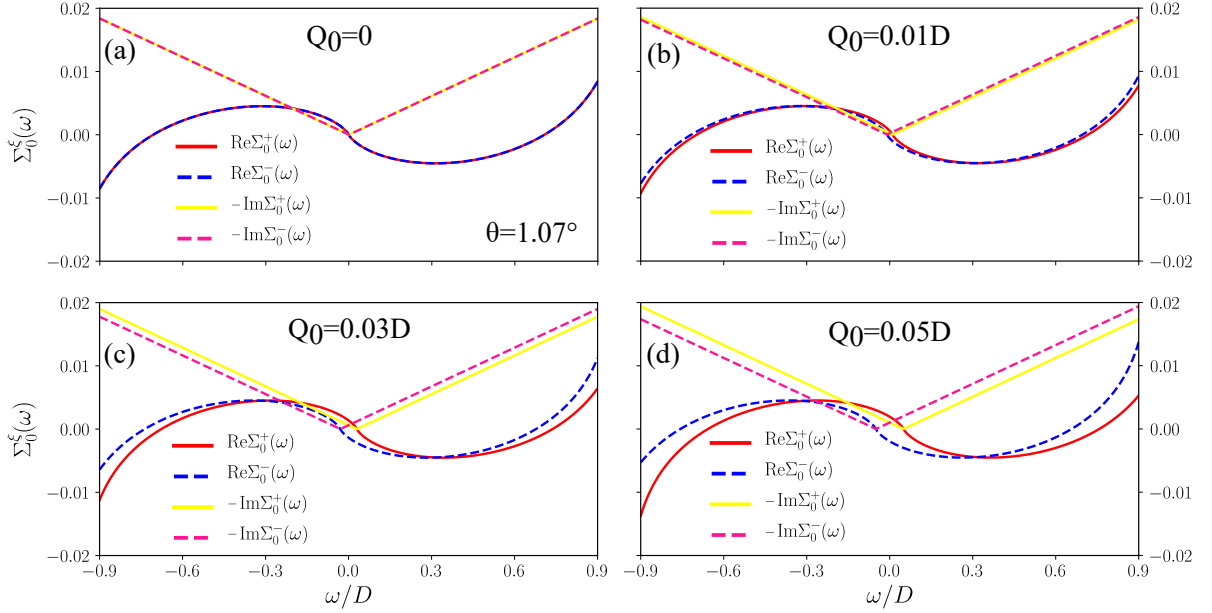


Figura 23: Parte real (curvas sólidas vermelha e tracejada em azul) e parte imaginária (linhas em amarelo sólido e tracejado rosa) da auto-energia Σ_0^ξ separadas por canais de índices de vale para o caso em que a torção é $\theta = 1.07^\circ$. O painel (a) tem-se o caso e $Q_0 = 0$, onde as curvas da auto-energia, tanto real quanto imaginária estão sobrepostas para valores $\xi = \pm 1$. No caso (b) quando $Q_0 = 0.01D$ há um pequeno deslocamento entre as linhas da auto-energia, deslocamento este que se acentua com o aumento do potencial externo, como pode ser notado nos painéis seguintes, quando os valores do potencial são de $Q_0 = 0.03D$ e $Q_0 = 0.05D$, respectivamente.

imaginária e real da auto-energia são responsáveis pela modulação dos picos de Hubbard: o negativo da parte imaginária é responsável pela largura e a parte real pela posição das ressonâncias. Quando o sistema é regido por um Q_0 nulo, as bandas são centrossimétricas em zero, como é possível ver no painel (a) da Fig. 23. Uma vez adicionado um valor finito para o potencial, começa a ocorrer uma quebra de simetria de inversão e os nós antes centrossimétricas se deslocam, como já é possível observar no painel (b) quando $Q_0 = 0.01D$. Com a progressão de Q_0 para valores consideráveis, a quebra de simetria e alteração das assinaturas de Hubbard ficam mais evidentes como nos casos (c) e (d), onde os valores $Q_0 = 0.03D$ e $Q_0 = 0.05D$ mostram um deslocamento e alargamento significativos, ocasionado a fusão dos picos de Hubbard. Isso representa uma assinatura característica de estados atômicos. Vale salientar também que o deslocamento dos picos dados pela quebra de simetria, representados por $\text{Re} \Sigma_0^+(\omega)$ e $\text{Re} \Sigma_0^-(\omega)$, mostram que em zero surge um dado platô que representa o achatamento da banda, dando ao sistema uma característica metálica que é outro fator fundamental para o surgimento do estado atômico frustrado.

Prosseguindo com a análise sobre o sistema, foram observadas as diferentes contribuições para a densidade local de estados (LDos) induzida pelas impurezas. Está explicitado na Fig. 24 onde em roxo sólido tem-se o $\delta\rho_{jj}$ representando as interações intra-impurezas e em preto tracejado, as interações inter-impurezas estão representadas por $\delta\rho_{j\bar{j}}$. Estas interações mostram o comportamento dos elétrons espalhados pelas impurezas, onde $\delta\rho_{jj}$ o elétron é espalhado apenas por uma impureza e em $\delta\rho_{j\bar{j}}$ ocorre o espalhamento entre as impurezas. No painel (a) é mostrado o sistema sob um ângulo de torção $\theta = 1.07^\circ$ (limiar do ângulo mágico), onde é possível notar ressonâncias construtivas em $\delta\rho_{jj}$ representando os quatro picos de Hubbard (posicionados em ϵ_d e $\epsilon_d + U$), que inferem uma ligação molecular quando $Q_0 = 0$, como falado anteriormente. É também de

fácil visualização os bem resolvidos vales Fano, que são resultados da interferência destrutiva das impurezas induzidas no hospedeiro.

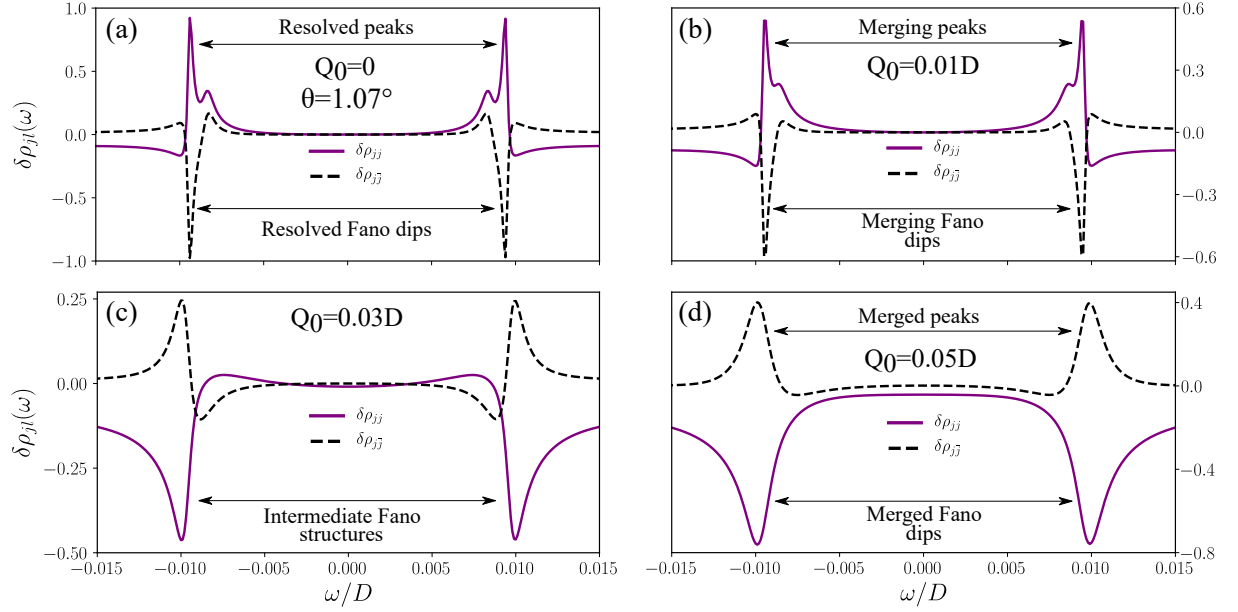


Figura 24: Representação dos estados localizados induzidos pelas impurezas $\delta\rho_{jj}$ (curva roxa s3lida) e $\delta\rho_{j\bar{j}}$ (curva tracejada preta) com torç3o $\theta = 1.07^\circ$. No painel (a) 3e mostrado o caso para o tBLG com $Q_0 = 0$, onde 3e poss3vel notar os dois pares de picos bem resolvidos em ϵ_d e $\epsilon_d + U$ e tamb3m os vales Fano para $\delta\rho_{j\bar{j}}$. Em (b) quando o potencial toma o valor de $Q_0 = 0.01D$ os picos ressonantes começam a se fundir porem ainda existentes. No painel (c) onde $Q_0 = 0.03D$ surge uma estrutura de Fano intermedi3ria com picos de vale fundidos. Por fim, em (d) quando $Q_0 = 0.05D$ os picos e vales est3o completamente fundidos dando origem a um estado at3mico frustrado.

Os pain3is posteriores representam a evoluç3o do comportamento destes estados induzidos com o aumento do potencial Q_0 . Em (b), quando um pequeno valor 3e acrescido em $Q_0 = 0.01D$, os picos correspondentes aos estados moleculares começam a se fundir, mas ainda s3o de f3cil visualizaç3o, enquanto os vales Fano passam por um pequeno alargamento. Quando $Q_0 = 0.03D$ 3e poss3vel notar a fus3o completa dos picos em $\delta\rho_{jj}$ dando origem 3s estruturas Fano[25] intermedi3rias, tomando uma forma antirressonante, onde, para este mesmo caso, $\delta\rho_{j\bar{j}}$ passa a ter um comportamento ressonante. Por fim, em $Q_0 = 0.05D$ 3e percept3vel a formaç3o de picos fundidos em $\delta\rho_{jj}$ e $\delta\rho_{j\bar{j}}$ que intermedeiam um amplo plat3o em torno de $\epsilon = 0$. 3e sabido que a exist3ncia de apenas dois picos n3o caracteriza um estado molecular, ou seja, n3o h3 interaç3o entre as impurezas. Foi mostrado na evoluç3o do sistema com o aumento de Q_0 , que as amplitudes apresentadas em $\delta\rho_{j\bar{j}}$ para $j \neq \bar{j}$ mostram que o estado molecular ainda persiste, uma vez que o espalhamento de el3trons entre as impurezas 3e existente. Neste caso pode-se inferir, pelos dados obtidos neste trabalho, a formaç3o de um estado at3mico frustrado nas impurezas mediadas pelo tBLG, semelhante ao caso apresentado em metais de Weyl, como mostrados no Phys. Rev. B 102, 075120 [26].

Ao torcer o sistema do primeiro angulo m3gico, o comportamento na assinatura da densidade de estados muda completamente.

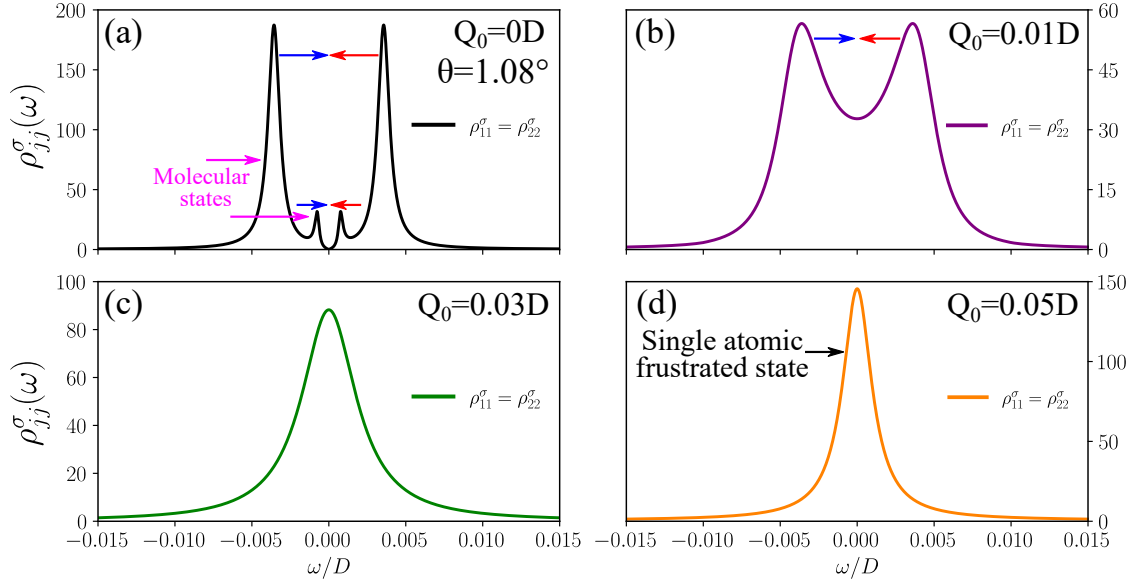


Figura 25: Representação da densidade de estados das impurezas para $\rho_{11} = \rho_{22}$ com o ângulo de torção fixado em $\theta = 1.08^\circ$ (primeiro ângulo mágico). No painel (a) tem-se o caso $Q_0 = 0$, (b) $Q_0 = 0.01D$, (c) $Q_0 = 0.03D$, (d) $Q_0 = 0.05D$.

Pode-se observar na Fig. 25 no painel (a), que quando $Q_0 = 0$ a presença dos quatro picos de Hubbard bem definidos é constatada. Já nos painéis seguintes, onde ocorre o acréscimo de um potencial externo, a evolução do sistema mostra uma fusão dos picos modulada majoritariamente por $\text{Re} \sum_0^+(\omega)$ e $\text{Re} \sum_0^-(\omega)$, como no painel (b), onde apenas dois picos de Hubbard se fazem presentes quando $Q_0 = 0.01D$. Nos painéis (c) e (d), onde $Q_0 = 0.03D$ e $Q_0 = 0.05D$, respectivamente, ocorre a emergência de um único pico centrado no ponto de energia zero (que se assemelha a sistemas sem correlação), diferente das encontradas nos outros ângulos estudados neste trabalho.

Apesar da análise do sistema no primeiro ângulo mágico mostrar uma assinatura que emule um sistema de uma única impureza sem correlação de Coulomb, os resultados encontrados no painel a seguir são semelhantes ao apresentados na Fig. 24, revelando então a permanência da interação entre as impurezas do sistema.

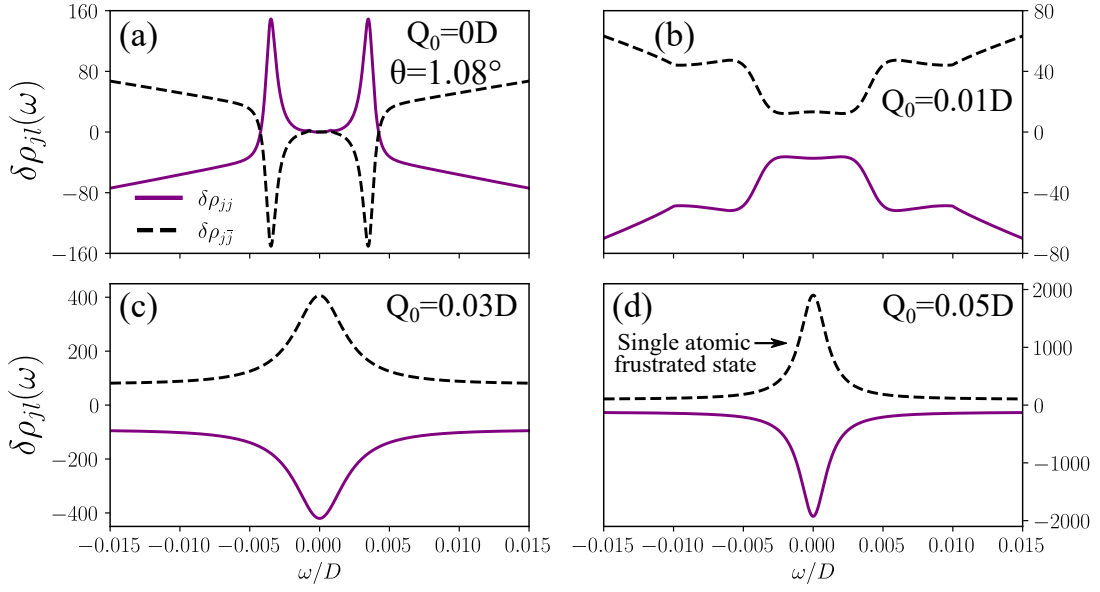


Figura 26: Representação dos estados localizados induzidos pelas impurezas $\delta\rho_{jj}$ (curva roxa sólida) e $\delta\rho_{j\bar{j}}$ (curva tracejada preta) com torção $\theta = 1.08^\circ$. No painel (a) é mostrado o caso para o tBLG com $Q_0 = 0$, onde é possível notar os dois pares de picos bem resolvidos em ϵ_d e $\epsilon_d + U$ e também os vales Fano para $\delta\rho_{j\bar{j}}$. Em (b) quando o potencial toma o valor de $Q_0 = 0.01D$ os picos ressonantes começam a se fundir porem ainda existentes. No painel (c) onde $Q_0 = 0.03D$ surge uma estrutura de Fano intermediária com picos de vale fundidos no ponto de energia zero. Por fim, em (d) quando $Q_0 = 0.05D$ os picos e vales estão completamente fundidos em um modo de energia zero dando origem a um estado atômico frustrado.

5 Conclusão

Este trabalho propôs um modelo composto por duas impurezas mediadas por um sistema de Grafeno bicamada torcido (tBLG) com o intuito de analisar a dispersão dos elétrons pelas impurezas tal qual também descrever o estado molecular formado pelas mesmas. Nesse sistema foram desprezadas as interações interatômicas a nível das subredes, pois fora considerada a interação das impurezas com a região de empilhamento Bernal (AB) da super rede de Moiré obtida pela torção em um dado ângulo θ .

Em um primeiro momento foi observado a presença de um estado molecular entre as impurezas quando o ângulo de torção permanece no limiar do ângulo mágico. Este mesmo estado molecular é perdido quando existe uma alteração de θ para valores distantes de 1.08° .

Adentrando na análise do sistema, fora proposto uma adição de um potencial Q_0 entre as camadas de grafeno, onde ficou constatado que o mesmo ocasiona uma quebra de simetria de inversão. Esta quebra de simetria gera um alargamento seguido de um deslocamento dos picos de Hubbard, onde, para valores consideráveis, faz com que a assinatura da densidade de estados das impurezas se comporte como um estado atômico. Esta alteração nas características das ressonâncias presentes pode ser corroborada pela análise da auto-energia, onde é possível notar o deslocamento dos picos através da sua parte real ($\sum_0^+(\omega)$ e $\sum_0^-(\omega)$), assim como as alterações da quebra de simetria pela parte imaginária ($\text{Im} \sum_0^+(\omega)$ e $\text{Im} \sum_0^-(\omega)$). Fora observado ainda, pela análise da auto-energia, o surgimento de um platô em torno de $\epsilon = 0$, o que mostra o achatamento da banda trazendo consigo características metálicas.

Seguindo por analisar as densidades locais das impurezas induzidas no hospedeiro, fora analisado a sua variação com o acréscimo do mesmo potencial Q_0 . Neste ponto foram levadas em consideração os termos diretos $\delta\rho_{jj}$, que caracterizam as interações intra-impurezas onde os elétrons são espalhados pelas impurezas de forma isolada, assim como foram considerados os termos cruzados $\delta\rho_{j\bar{j}}$, que, por sua vez, caracterizam as interações inter-impurezas onde os elétrons são espalhados entre as mesmas. Com o aumento progressivo de Q_0 constatou-se que com a quebra de simetria os quatro picos de ressonâncias associados aos termos diretos se fundem e passam a ser antirressonantes, formando vales Fano. Para os termos cruzados que para $Q_0 = 0$ tinham assinatura antirressonante, passam a ser ressonantes permanecendo finitos com o aumento de Q_0 .

Tendo estes dados como base, foi concluído que apesar de inicialmente a quebra de simetria mostrar assinaturas de estados atômicos para valores de Q_0 significativos, a análise mais profunda acerca do espalhamento inter-impurezas mostrou valores finitos, que indicam a permanência da interação entre as impurezas. Neste caso, mesmo com assinatura da densidade de estados semelhante ao estado atômico isolado, o estado molecular é mantido na forma de um estado atômico frustrado, semelhante ao modelo publicado no Phys. Rev. B 102, 075120 (2020)[26].

Uma análise sobre um segundo ângulo de torção θ , agora no primeiro ângulo mágico, apresentou resultados inesperados. Nesse ponto, onde $\theta = 1.08^\circ$, o acréscimo progressivo de um potencial inter-camadas resultou na emergência de um modo de energia zero, assinatura característica de um sistema de única impureza sem qualquer correlação de Coulomb. Porém, assim como na análise do sistema à uma torção de $\theta = 1.07^\circ$, as densidades locais das impurezas induzidas no hospedeiro mostraram a permanência da interação, resultando em um estado atômico frustrado.

Referências

- [1] W. D. Callister, David Rethwisch. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, ISBN: 9788521631033.
- [2] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* 71, 622 (1947).
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* 6, 183–191 (2007).
- [4] K. S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* 83, 837 (2011).
- [5] Antonio Castro Neto, Francisco Guinea and Nuno Miguel Peres, *Phys. World* 19, (11) 33-37 (2006).
- [6] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [7] Andrey K. Geim and Allan H. MacDonald, *Physics Today* 60, (8) 35-41 (2007).
- [8] C.A. Dartora¹, Miguel J. Saldaña Jimenez and Fernando Zanella, *Rev. Bras. Ensino Fís.* 37, (3301) (2015).
- [9] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [10] Franz Utermohlen, *Tight-Binding Model for Graphene* (Unpublished document) September 12, 2018.
- [11] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho and A. H. Castro Neto, *Science* 353, (6298) 461-474 (2016).
- [12] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature* 499, 419–425 (2013).
- [13] Yuan Liu, Nathan O. Weiss, Xidong Duan, Hung-Chieh Cheng, Yu Huang and Xiangfeng Duan, *Nature Reviews Materials* 16042, 1-17 (2016).
- [14] Deep Jariwala, Tobin J. Marks and Mark C. Hersam, *Nature Materials* 16, 170–181 (2017).
- [15] Yuan Cao, Valla Fatemi, Ahmet Demir, Shiang Fang, Spencer L. Tomarken, Jason Y. Luo, Javier D. Sanchez-Yamagishi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, Ray C. Ashoori and Pablo Jarillo-Herrero, *Nature* 556, 80–84 (2018).
- [16] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 124, 41 (1961).
- [17] Yuan Cao, Valla Fatemi, Shiang Fang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras and Pablo Jarillo-Herrero, *Nature* 556, 43–50 (2018).
- [18] Rafi Bistritzer and Allan H. MacDonald, *PNAS* 26, 108 (30) (2011).
- [19] R. Bistritzer and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* 81, 245412 (2010).
- [20] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* 86, 155449 (2012).
- [21] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* 99, 256802 (2007).
- [22] Võ Tien Phong and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 125, 176404.
- [23] Zhen-Gang Zhu, *Europhysics Letters* 90, 67001 (2010).

- [24] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 276: 238-257 (1963).
- [25] U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
- [26] W. N. Mizobata, Y. Marques, M. Penha, J. E. Sanches, L. S. Ricco, M. de Souza, I. A. Shelykh, and A. C. Seridonio, Phys. Rev. B 102, 075120 (2020).