



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

Carlos Alberto Batista Carvalho

**Estudo teórico da densidade de estados no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo
mágico na presença de uma molécula diatômica**

Ilha Solteira
2023

Carlos Alberto Batista Carvalho

Estudo teórico da densidade de estados no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo mágico na presença de uma molécula diatômica

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP,
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Engenheiro Eletricista

Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio
Orientador

Ilha Solteira
2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C331e Carvalho, Carlos Alberto Batista.
Estudo teórico da densidade de estados no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo mágico na presença de uma molécula diatômica / Carlos Alberto Batista Carvalho. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
68 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Elétrica) -
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2023

Orientador: Antonio Carlos Ferreira Seridonio

Inclui bibliografia

1. Física de matéria condensada. 2. Grafeno. 3. Densidade de estados.

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE GRADUAÇÃO

Aos 7 dias do mês de Julho do ano de dois mil e vinte e três, o discente **Carlos Alberto Batista Carvalho**, matriculado sob o nº 181050447, tendo como banca examinadora o seu orientador, o Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio, o Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza e o Prof. Dr. Luciano Henrique Siliano Ricco, apresentou o Trabalho de Graduação intitulado "Estudo teórico da densidade de estados no grafeno bicamada torcido pelo primeiro ângulo mágico na presença de uma molécula diatômica", obtendo a nota 9 (NOVE) e conceito APROVADO.

ACF Seridonio

Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio
- Orientador -

Carlos Carvalho

Carlos Alberto Batista Carvalho
- Discente -

[Signature]

Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza
- Membro da Banca -

[Signature]

Prof. Dr. Luciano Henrique Siliano Ricco
- Membro da Banca -

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todos aqueles me ajudaram em minha trajetória até esse ponto, em especial meus pais, irmã, e minha namorada. Dedico também a todos os professores e amigos pelo apoio e companheirismo durante a graduação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 128919/2021-3) pelo financiamento desse projeto, que fortemente contribuiu para sua realização.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio pela confiança em me inserir em seu grupo de pesquisa e pelos ensinamentos que tornaram possível a realização desse trabalho.

Ao grupo Strongly Correlated Systems por todo apoio e paciência com minhas dúvidas em nossas discussões.

À minha mãe, Leslie e meu pai, Carlos, por todo carinho e apoio ao longo da minha vida. Obrigado pelo esforço e dedicação em meu crescimento e por apoiar minhas decisões em todas as fases da minha vida incondicionalmente.

À minha irmã, Ana Beatriz, pelo apoio e companheirismo. Sua dedicação é inspiradora e tenho certeza de que você irá brilhar em qualquer lugar que você estiver.

À minha namorada, Mariana, por toda dedicação e apoio durante a graduação. Você fez minha vida ser mais feliz e todo dia eu agradeço por ter uma pessoa tão incrível como minha companheira de vida. Seu esforço e dedicação me inspira a ser uma pessoa melhor todo dia. A você, todo meu amor e carinho.

Aos meus amigos em Brasília por todo companheirismo durante meu crescimento e em diante. A presença de vocês sempre foi extremamente importante para continuar seguindo em frente. Sou eternamente grato por todas as conversas que tivemos e os conselhos me deram.

E por fim a todos os amigos que conheci em Ilha Solteira. Obrigado por me acolher em um momento de grande dificuldade, mudança e incerteza em minha vida. A amizade de vocês sempre será guardada com muito carinho.

“The task is, not so much to see what no one has yet seen; but to think what nobody has yet thought, about that which everybody sees”. Erwin Schrodinger.

Resumo

Neste trabalho, investigam-se estados atômicos frustrados em moléculas diatômicas hospedadas no sistema grafeno bicamada, torcido pelo primeiro ângulo mágico e com simetria de inversão quebrada nos cones de Dirac. Apesar do sistema mostrar características espectrais encontradas em átomos isolados, as impurezas apresentam correlação molecular não local, que as configuram em um estado atômico frustrado. Essa situação é obtida pela quebra da simetria de inversão no sistema, gerada pela aplicação de um potencial elétrico, que altera a configuração das bandas de energia. A quebra da simetria de inversão sugere o desaparecimento do estado molecular, observada pela mudança da curva de densidade de estados das impurezas, mas o espalhamento inter impurezas mostra que a interação molecular persiste. Uma característica especial do sistema ocorre no ângulo mágico, que, com a quebra de simetria de inversão, apresentou o colapso dos picos moleculares em um único pico, posicionado no nível de Fermi, caracterizando um modo de energia zero.

Abstract

We theoretically investigate atomic frustrated states in diatomic molecules hosted by the bilayer graphene setup twisted by the first magic angle and with broken inversion symmetry in the Dirac cones. Although the system demonstrates spectral features typically from uncoupled atoms, they also exhibit non local molecular correlation, which turns them into atomically frustrated. This setup is achieved because of the broken inversion symmetry generated by an electric potential, that alters the energy band structure. The broken inversion symmetry causes an aparent supression of the molecular state, observed by the change in the density of states curve, but the molecular correlation shows that the interaction is maintained. Another effect was observed when the system is twisted by the first magic angle. It was stated that the broken inversion symmetry causes the emergence of a zero-energy mode in the atomic frustrated state.

Lista de Figuras

- 1 Painel (a): Vista superior para o sistema de grafeno bicamada torcido e seu padrão hexagonal de super rede de Moiré para pequenos ângulos de torção θ . Os vetores de base são $\mathbf{L}_1^M$ e $\mathbf{L}_2^M$. As regiões de empilhamento AB e BA representam os superátomos de Moiré e a molécula é acoplada a um sítio AB. Painel (b): Perspectiva lateral do painel (a) com uma ponta de STM (scanning tunneling microscope, em ingles). Painel (c): Estrutura de banda para o sistema não torcido para o empilhamento AA, onde os cones de Dirac coincidentes nos pontos $\overline{\mathbf{K}} = \overline{\mathbf{K}'}$ da zona de Brillouin, respectivamente das monocamadas superior e inferior. Esses pontos de Dirac aparecem deslocados em energia, devido à simetria de inversão quebrada da fase metálica, em analogia aos homólogos metálicos de Weyl. Painel (d): A torção restaura o caráter semimetálico do sistema, mas agora divide os pontos de Dirac $\overline{\mathbf{K}} \neq \overline{\mathbf{K}'}$ no espaço dos momentos por $G_\theta = \frac{8\pi\sin\frac{\theta}{2}}{3a}$, com a sendo o parâmetro de rede da monocamada de grafeno. Painel (e): Potenciais elétricos aplicados na monocamada superior (+V) e inferior (-V) induzindo a quebra da simetria de inversão com caráter metálico. Painel (f): Mini zona de Brillouin com vetores de base recíprocos $\mathbf{G}_1^M$ e $\mathbf{G}_2^M$, surgindo da torção entre as zonas de Brillouin das monocamadas superior (1) e inferior (2) do grafeno, que têm como cantos de vale $\mathbf{K}_+^1, \mathbf{K}_-^1, \mathbf{K}_+^2$ e $\mathbf{K}_-^2$. Painel (g): Densidade espectral das impurezas. 8
- 2 Representação da rede atômica do grafeno no espaço Real. Percebe-se o formato hexagonal com cada vértice ocupado por um átomo de carbono de uma das subredes A e B (verde e rosa). Os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ quantificam a distância entre os átomos da mesma subrede em cada célula unitária e os vetores $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ computam a distância entre os primeiros vizinhos de um átomo arbitrário. 11
- 3 (a) e (b) mostram a estrutura de bandas do grafeno em perspectivas diferentes. Em azul tem-se a banda de valência e em laranja a banda de condução. Em (c), representação dos cones de Dirac formado no limite de baixas energias [55]. 14
- 4 Representação da rede recíproca do grafeno, no espaço dos momentos. Os vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores de base na rede recíproca e os pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ são os pontos de Dirac, em que as banda de energia é nula. 15
- 5 Bandas de energia do grafeno nos pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, no regime de baixas energias. 18
- 6 Representação do modelo de Anderson para duas impurezas isoladas. 19
- 7 Densidade de estados do modelo de Anderson descrito nessa sessão, onde se encontra 4 picos com semi largura Γ centrados em $\varepsilon_d, \varepsilon'_d, \varepsilon_d + U$ e $\varepsilon'_d + U$. . . 20
- 8 Representação da rede do grafeno bicamada torcido no espaço real. Pode-se observar a formação do padrão de Moiré a partir dos empilhamentos AB(rox) e BA (verde). $\mathbf{L}_1^M$ e $\mathbf{L}_2^M$ são os vetores unitários da nova rede hexagonal formada. 24
- 9 Variação dos cones de Dirac com o ângulo de torção, se aproximando do ângulo mágico $\theta = \theta_M$. [2] 24

10	Painel (a)-(c): Curvas de densidade de estados $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)(j = 1, 2)$ para as impurezas com $\varepsilon_{dj\sigma} = -0.01D$ e com simetria partícula buraco ($2\varepsilon_{dj\sigma} + U_j = 0$) na condição próxima ao ângulo mágico $\theta = 1.07^{\circ}$. Painel (d)-(f): Densidades de estado para a condição de ângulo mágico $\theta = \theta_M = 1.08^{\circ}$	29
11	Painel (a): Evolução da curva de densidade de estados com o aumento do potencial elétrico entre as camadas. Painel (b): Curva de espalhamento intra-impurezas para diferentes valores de V	31

Contents

1	Introdução	6
2	Objetivos	9
3	Revisão da Literatura	10
3.1	Descrição do grafeno.	10
3.1.1	Modelo Tight-Binding aplicado ao grafeno	10
3.1.2	Modelo de baixas energias	14
3.2	Modelo de Anderson.	18
3.2.1	Modelo de Anderson para duas impurezas	18
3.3	Funções de Green	20
3.3.1	Equação de Movimento	21
3.4	O grafeno bicamada torcido (TBG)	23
4	Modelo Teórico	25
5	Resultados	29
6	Conclusão	33

1 Introdução

O sistema de grafeno bicamada torcido (TBG - twisted bilayer graphene, em inglês) demonstra, por meio de experimentos, estados isolantes fortemente correlacionados e supercondutores [1, 2]. Consequentemente, esses cenários impulsionam um grande foco teórico nesses assuntos [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. O sistema consiste do empilhamento de duas camadas de grafeno desalinhadas entre si por um ângulo de torção θ ao qual a estrutura de bandas de energia fica dependente. Particularmente, deve-se atentar para pequenas torções que formam uma super rede de Moiré, representada por uma padrão favo de mel, que resulta da interferência dessas estruturas encontradas nas camadas de grafeno. Esses ângulos tem forte influência na física de Dirac, visto que ao torcer o sistema pelo chamado ângulo mágico, a velocidade de Fermi se torna nula, gerando um regime de banda chata no domínio de baixas energias, isto é, bordas das mini zonas de Brillouin [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

Visto que o TBG é um sistema com um grande número de graus de liberdade, devido à quantidade expressiva de átomos de carbono por célula unitária e um parâmetro de rede para a super rede de Moiré, determinar suas propriedades eletrônicas se mostra uma tarefa desafiadora. Nesse contexto, são empregadas duas estratégias teóricas para resolver esse problema [21, 29, 30]. A primeira é baseada no modelo contínuo [21, 29], que toma em conta os Hamiltonianos das camadas de grafeno desalinhadas individualmente e os acoplamentos entre camada. No entanto, esse método exibe um número significativo de bandas de energia, impedindo uma descrição simples do sistema considerando átomos de impurezas. Curiosamente, devido às bandas chatas estarem no domínio de baixas energias, as bandas excitadas podem ser ignoradas, pelo interesse no estudo da física de Dirac no sistema. Como resultado, os orbitais atômicos centrados em torno dos empilhamentos AB e BA podem ser assumidos como a segunda estratégia teórica [30]. A partir desse procedimento, ocorre a emergência de uma rede hexagonal em escala maior, chamada de super rede de Moiré, com os pontos do hexágono sendo equivalentes a regiões de empilhamentos AB e BA.

É preciso mencionar que, diferentemente do modelo contínuo, em que as partes do TBG são tratadas separadamente, os cones de Dirac nas mini zonas de Brillouin envolvem todas as partes do sistema com a renormalização da velocidade de Fermi, dependendo do ângulo de torção e o acoplamento inter-camada [21, 28, 29, 30]. Baseado no modelo discutido em [30], analisa-se teoricamente a emergência de estados atômicos frustrados em moléculas de diatômicas hospedado pelo grafeno bicamada torcido.

O conceito de estado atômico frustrado é: os átomos emulam uma situação de isolados entre si nos sítios atômicos, enquanto não localmente o sistema apresenta correlação por meio do espalhamento inter-atômico por meio do hospedeiro. Em outras palavras, o estado atômico frustrados ocorrem em moléculas que tendem a se dividir em átomos independentes mas é impedido pelo ambiente em que se encontra, ou seja, um Weyl [31]. Chama-se atenção para o fato que esses casos correspondem a semi-metais de Weyl-Dirac, que são caracterizados por um pseudogap no nível de Fermi.

No caso de quebra de simetria de reversão temporal, o ponto de Dirac desse par formado por dois nós de Weyl de quiralidades diferentes se dividem em diferentes pontos no espaço recíproco, mas ainda degenerados em energia. Essa operação preserva, como esperado, a invariância da simetria de inversão e o pseudogap. É necessário uma densidade de estados

(DOS) finita no nível de Fermi, com o pseudogap fechado, e dois nós de Weyl com quiralidades opostas e deslocados em energia para realizar o estado atômico frustrado. Considerando o sistema mostrado na Figura 1(a), configurado na condição de primeiro ângulo mágico $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$ [30] e com quebra de simetria de inversão nos cones de Dirac, encontrados na estrutura de bandas do material [Figura 1(e)].

Esse cenário é próximo dos encontrados em metais de Weyl, como mostrado em [31], em que se observa as ligações moleculares ligantes e anti-ligantes, típicas de semi-metais de Dirac [32, 33], mudando para estados atômicos frustrados, com a quebra da simetria de inversão. Consequentemente, o sistema entra em uma fase de Metal de Weyl [31]. Da mesma forma, estados atômicos frustrados se mostram bastante intrigantes, pois apresentam características de átomos isolados mas ainda possuem interação não-local, caracterizando moléculas. Portanto, diferentemente de seus equivalentes em metais de Weyl, esses estados propostos tem a vantagem de serem sintonizados por meio dos ângulos de torção e potenciais elétricos opostos aplicados nas camadas de grafeno. Os potenciais elétricos são aplicados somente para a quebra de simetria de inversão nos cones de Dirac e fechar o pseudogap nas bandas de energia do sistema para produzir a fase metálica (Figura 1(e)), em que a densidade de estados é finita no nível de Fermi. Posicionando o sistema na condição de primeiro ângulo mágico junto com o mecanismo observado em metais de Weyl, observa-se que os níveis moleculares são fortemente renormalizados, caracterizados por deslocamentos para o azul e vermelho respectivamente para níveis abaixo e acima do nível de Fermi.

Portanto, aumentando o potencial elétrico, no caso das interações de Coulomb locais presentes nas impurezas, a super rede de Moiré do grafeno media a conexão entre os átomos do dímero, para mantê-los conectados formando uma molécula. Por consequência, os deslocamentos de frequências nesses níveis levam ao colapso dos estados moleculares em um único pico (figure 1(g)). Essa fusão ocorre no nível de Fermi (modo zero) para moléculas com simetria partícula buraco e exibe características de frustração atômica.

É preciso deixar claro que o uso da designação “molécula com simetria partícula buraco” para o dímero é somente para o regime que os níveis moleculares são simétricos ao nível de Fermi ($\omega = 0$). Particularmente, a física de banda chata do TBG, caracterizada pela velocidade de Fermi extremamente baixa, comanda a formação de um modo de energia zero atômico frustrado. Para essa estrutura de bandas, diferentemente de metais de Weyl [31], em que não há bandas chatas, a auto-energia do sistema, afetada pela torção, renormaliza o espectro de energia das impurezas, levando ao modo zero. Como consequência, o estado atômico frustrado é, em função da simetria partícula-buraco, um candidato promissor para um estado ligado de Majorana (Majorana bound state-MBS), que possui proteção topológica [34, 35]. Como MBSs são considerados o “Santo Graal” para a realização de computação quântica topológica tolerante a falhas [34, 35], a emergência de modos zeros no TBG com átomos dímeros no ângulo mágico é um fenômeno que estimulará mais futuros trabalhos sobre o assunto. Portanto, os resultados aqui mostrados introduzem a “twistrônica” do sistema de grafeno bicamada torcido como uma forma de obter ligações moleculares incomuns em plataformas de física matéria condensada.

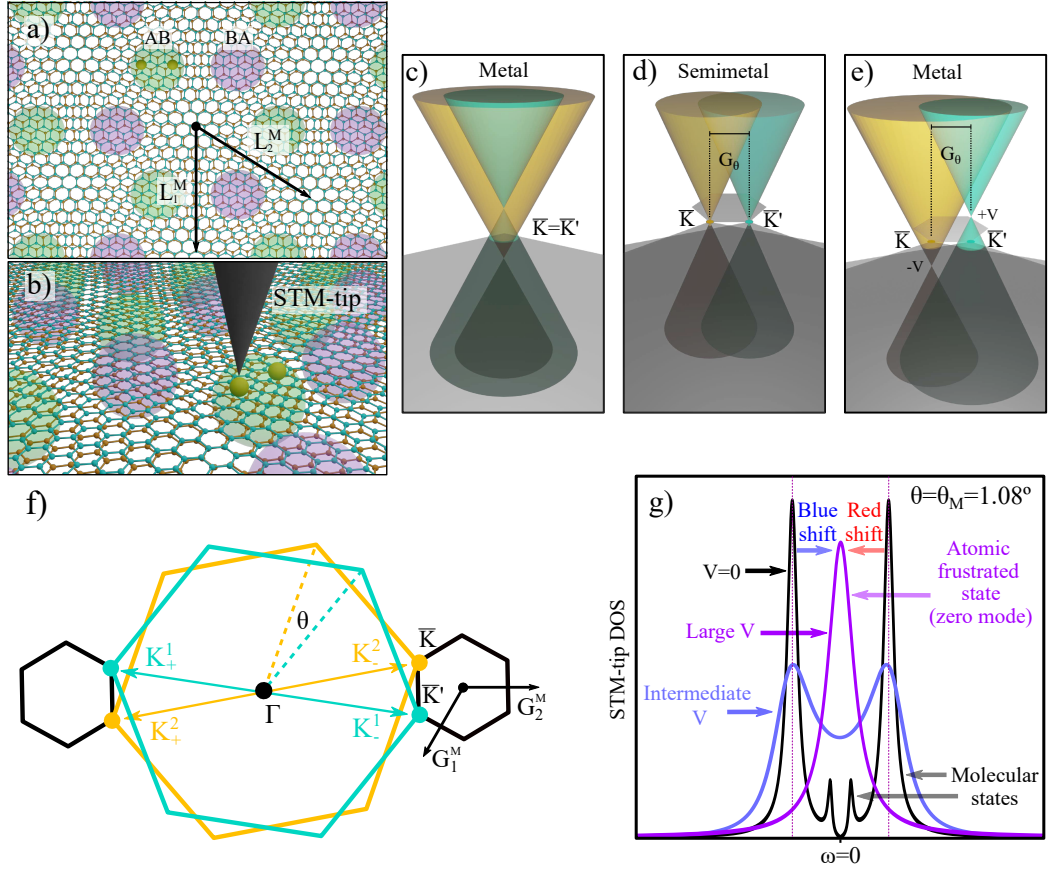


Figura 1: Painel (a): Vista superior para o sistema de grafeno bicamada torcido e seu padrão hexagonal de super rede de Moiré para pequenos ângulos de torção θ . Os vetores de base são $\mathbf{L}_1^M$ e $\mathbf{L}_2^M$. As regiões de empilhamento AB e BA representam os superátomos de Moiré e a molécula é acoplada a um sítio AB. Painel (b): Perspectiva lateral do painel (a) com uma ponta de STM (scanning tunneling microscope, em ingles). Painel (c): Estrutura de banda para o sistema não torcido para o empilhamento AA, onde os cones de Dirac coincidentes nos pontos $\bar{\mathbf{K}} = \bar{\mathbf{K}}'$ da zona de Brillouin, respectivamente das monocamadas superior e inferior. Esses pontos de Dirac aparecem deslocados em energia, devido à simetria de inversão quebrada da fase metálica, em analogia aos homólogos metálicos de Weyl. Painel (d): A torção restaura o caráter semimetálico do sistema, mas agora divide os pontos de Dirac $\bar{\mathbf{K}} \neq \bar{\mathbf{K}}'$ no espaço dos momentos por $G_\theta = \frac{8\pi \sin \frac{\theta}{2}}{3a}$, com a sendo o parâmetro de rede da monocamada de grafeno. Painel (e): Potenciais elétricos aplicados na monocamada superior (+V) e inferior (-V) induzindo a quebra da simetria de inversão com caráter metálico. Painel (f): Mini zona de Brillouin com vetores de base recíprocos $\mathbf{G}_1^M$ e $\mathbf{G}_2^M$, surgindo da torção entre as zonas de Brillouin das monocamadas superior (1) e inferior (2) do grafeno, que têm como cantos de vale $\mathbf{K}_+^1, \mathbf{K}_-^1, \mathbf{K}_+^2$ e $\mathbf{K}_-^2$. Painel (g): Densidade espectral das impurezas.

2 Objetivos

Este projeto, com base no referencial teórico discutido na Ref. [56, 57], tem como objetivo investigar teoricamente a densidade de estados de uma molécula diatômica, hospedada em um sistema TBG, do tipo modelo de Anderson [40]. Serão estudados dois casos: (i) densidade de estados do sistema para um ângulo de torção próximo ao ângulo mágico e (ii) no ângulo mágico ($\theta = \theta_M = 1.08^\circ$). Embora esse trabalho seja teórico, tais propriedades podem ser detectadas por uma ponta de STM (*Scanning Tunneling Microscope* ou *Microscópio de Varredura por Tunelamento Eletrônico*).

3 Revisão da Literatura

3.1 Descrição do grafeno.

Teorizado em 1947, por Philip Srussel Wallace [36] em seu estudo da estrutura de bandas de energia do grafite, o grafeno é um material bidimensional (2D), ou seja, com espessura de um átomo (one-atom-thick), formado por uma rede hexagonal de átomos de carbono ou “favo de mel”. Em seu estudo, Wallace descreve o grafite como um empilhamento dessas redes hexagonais e realiza o estudo de uma única camada, revelando diversas propriedades relativísticas em velocidades muito menores que a velocidade da luz [37].

No entanto, materiais bidimensionais foram ditos impossíveis de serem isolados, com Landau e Peierls argumentando que esses materiais seriam termodinamicamente instáveis. Dessa forma, monocamadas atômicas são utilizados somente como base de estruturas 3D [38]. Esse cenário mudou somente em 2004, quando os cientistas russos Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguiram isolar o grafeno, por meio de esfoliação mecânica, resultando em um Nobel em Física 2010 [39].

Com a descoberta da possibilidade de seu isolamento, o grafeno chamou atenção da comunidade científica por ser o primeiro material 2D a ser isolado e apresentar diversas propriedades únicas. Em especial, pode-se mencionar o fato do grafeno possuir portadores de carga que se comportam como férmions de Dirac sem massa, entre outras [39].

3.1.1 Modelo Tight-Binding aplicado ao grafeno

Para realizar uma descrição detalhada do grafeno, deve-se estudar sua estrutura de bandas, um conceito de física do estado sólido utilizado para caracterizar um material em metal, semimetal, semicondutor, ou isolante. A teoria de bandas de energia vem do fato de que, para um estudo de muitos corpos, os níveis de energia possíveis de serem ocupados em um sistema deixam de ser discretos e passam a ser contínuos, devido a superposição dos estados.

De início, é necessário realizar a análise da rede atômica, mostrada a seguir.

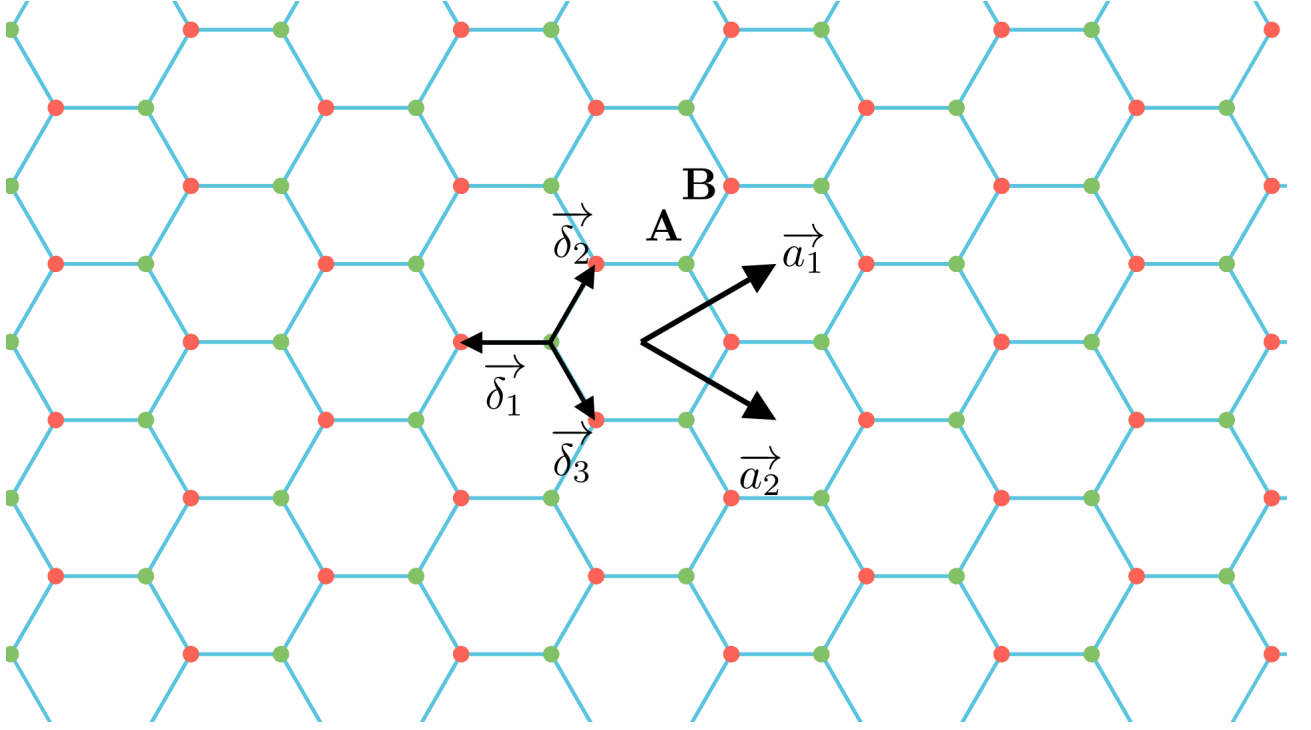


Figura 2: Representação da rede atômica do grafeno no espaço Real. Percebe-se o formato hexagonal com cada vértice ocupado por um átomo de carbono de uma das subredes A e B (verde e rosa). Os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ quantificam a distância entre os átomos da mesma subrede em cada célula unitária e os vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ computam a distância entre os primeiros vizinhos de um átomo arbitrário.

Nota-se que a rede hexagonal de grafeno está dividida em duas sub-redes triangulares A e B, que contém seus respectivos átomos. Dessa forma, tem-se os vetores distância de um átomo para outro em cada sub-rede dado por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (1)$$

em que a é a distância entre os átomos de carbono na rede hexagonal. Pode-se também determinar a distância dos primeiros vizinhos de um átomo de carbono arbitrário, dada por

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}), \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}), \vec{\delta}_3 = a (-1, 0). \quad (2)$$

Utilizando o modelo tight-binding (ligação forte), pode-se obter a descrição do comportamento de elétrons no grafeno, descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} (a^\dagger(\mathbf{r})b(\mathbf{r}') + a(\mathbf{r})b^\dagger(\mathbf{r}')) , \\
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\vec{\delta}} a^\dagger(\mathbf{r})b(\mathbf{r} + \vec{\delta}) + \text{H.c.},
\end{aligned} \tag{3}$$

onde $a^\dagger(\mathbf{r})$ ($a(\mathbf{r})$) e $b^\dagger(\mathbf{r}')$ ($b(\mathbf{r}')$) são os operadores de criação (destruição) para as sub-redes A e B, $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$ são as posições dos átomos de carbono em suas respectivas sub-redes, δ é a distância entre um átomo arbitrário e seus primeiros vizinhos, H.c representa o hermitiano conjugado do primeiro termo da equação ($a(\mathbf{r})b^\dagger(\mathbf{r} + \vec{\delta})$) e $-t$ é o termo de “hopping”. Visto que as bandas de energias são obtidas no espaço dos momentos $\mathbf{K}$, é feita uma expansão de Fourier nos operadores.

$$\begin{aligned}
a(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} a(\mathbf{k}), \\
b(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} b(\mathbf{k}),
\end{aligned} \tag{4}$$

em que $\frac{n}{2}$ é a ocupação de átomos de carbono em uma sub-rede e $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ é o vetor de onda. Aplicando essas transformações no Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\vec{\delta}} \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} a^\dagger(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{2}}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r} + \vec{\delta})} b(\mathbf{k}') + \text{H.c.} \\
\mathcal{H} &= -t \frac{1}{\frac{n}{2}} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\vec{\delta}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}'\vec{\delta}} a^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}') + \text{H.c.}
\end{aligned} \tag{5}$$

Sabe-se que $\sum_{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}} = \frac{n}{2} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$. Dessa forma, obtêm-se o Hamiltoniano do grafeno no espaço dos momentos, dado por:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\vec{\delta}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\vec{\delta}} a^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) + \text{H.c.} \tag{6}$$

Expandindo a soma em $\vec{\delta}$ para os primeiros vizinhos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{k}} \left(e^{-i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_3} \right) a^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}') + \text{H.c} \\
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_3} \left(1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_1} e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_3} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_2} e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_3} \right) a^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}') + \text{H.c} \\
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{k}} e^{ik_x a} \left(1 + e^{-i\left(k_x \frac{a}{2} + k_y \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)} e^{-ik_x a} + e^{-i\left(k_x \frac{a}{2} - k_y \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)} e^{-ik_x a} \right) a^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}') + \text{H.c} \\
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{k}} e^{ik_x a} \left(1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right) a^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}') + \text{H.c} \\
\mathcal{H} &= -t \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) a^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) + \text{H.c}, \tag{7}
\end{aligned}$$

sendo $f(\mathbf{k}) = e^{ik_x a} \left(1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right)$. O Hamiltoniano pode ser expresso da forma spinorial, como:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \Psi^\dagger(\mathbf{k}) \mathbf{h}(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}), \tag{8}$$

em que,

$$\Psi(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} a(\mathbf{k}) \\ b(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \mathbf{h}(\mathbf{k}) = -t \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}. \tag{9}$$

Com o Hamiltoniano escrito dessa forma, é possível determinar seus autovalores, que representam as bandas de energia do sistema, por meio da matriz $\mathbf{h}$. Ou seja:

$$\begin{aligned}
\text{Det} \left(-t \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) &= 0 \\
\text{Det} \begin{pmatrix} -E & -tf(\mathbf{k}) \\ -tf^*(\mathbf{k}) & -E \end{pmatrix} &= 0 \\
E^2 - t^2 |f(\mathbf{k})|^2 &= 0 \\
E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm t |f(\mathbf{k})|. \tag{10}
\end{aligned}$$

Aplicando a expressão de $f(\mathbf{k})$ obtida na Equação (7)

$$\begin{aligned}
E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm t \sqrt{f(\mathbf{k})f^*(\mathbf{k})} \\
E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm t \sqrt{e^{-ik_x a} \left(1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right) e^{ik_x a} \left(1 + 2e^{i\frac{3}{2}k_x a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right)} \\
E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm t \sqrt{1 + 2e^{i\frac{3}{2}k_x a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)} \quad (11) \\
E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm t \sqrt{1 + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \left(e^{i\frac{3}{2}k_x a} + e^{-i\frac{3}{2}k_x a} \right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)} \\
E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)}.
\end{aligned}$$

Com a expressão da Equação (11), tem-se a estrutura de bandas do grafeno, em que a sua parte positiva é a banda de condução e a negativa é a banda de valência. A seguir é mostrado o gráfico da Equação (11).

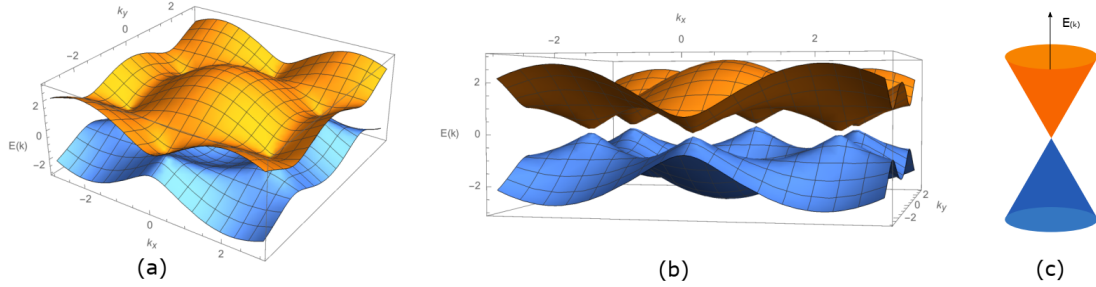


Figura 3: (a) e (b) mostram a estrutura de bandas do grafeno em perspectivas diferentes. Em azul tem-se a banda de valência e em laranja a banda de condução. Em (c), representação dos cones de Dirac formado no limite de baixas energias [55].

3.1.2 Modelo de baixas energias

Por meio da Figura 3, é visto que as bandas se encontram em alguns pontos da primeira zona de Brillouin, definida pelos vetores unitários da rede do espaço recíproco. Esses vetores são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad (12)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}). \quad (13)$$

Para determinar o comportamento em baixa energia, deve-se identificar esses pontos, que são obtidos em $f(\mathbf{k}) = 0$. Calculando as posições dos pontos de Dirac obtêm-se,

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} (\sqrt{3}, 1), \quad (14)$$

$$\mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} (\sqrt{3}, -1). \quad (15)$$

A rede recíproca do grafeno é mostrada na figura 4.

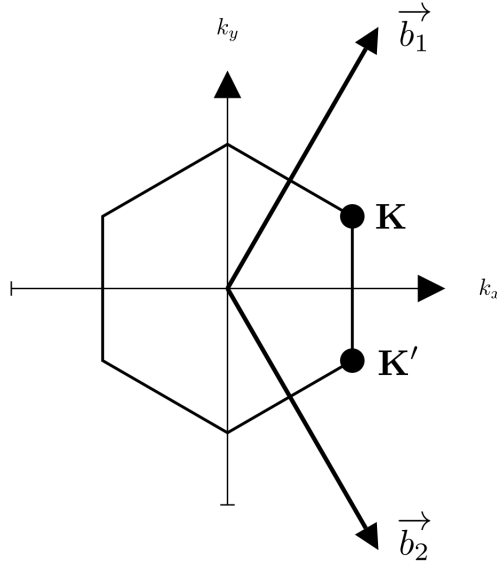


Figura 4: Representação da rede recíproca do grafeno, no espaço dos momentos. Os vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores de base na rede recíproca e os pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ são os pontos de Dirac, em que a banda de energia é nula.

Com esses valores, pode-se desenvolver um modelo de baixas energias para o grafeno. Para isso, a função $f(\mathbf{k})$ é expandida em torno dos pontos de Dirac até primeira ordem. Definindo $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, que corresponde a um pequeno deslocamento em torno de $\mathbf{K}$, tem-se:

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= f(\mathbf{K}) + \mathbf{q} \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \\
f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= f(\mathbf{K}) + (q_x, q_y) \left(\frac{\partial f}{\partial k_x}, \frac{\partial f}{\partial k_y} \right) |_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \\
f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= q_x \frac{\partial f}{\partial k_x} |_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} + q_y \frac{\partial f}{\partial k_y} |_{\mathbf{k}=\mathbf{K}},
\end{aligned} \tag{16}$$

sendo $f(\mathbf{K}) = 0$. Calculando as derivadas parciais,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial k_x}(\mathbf{k}) &= iae^{ik_x a} - iae^{-\frac{ik_x a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \\
\frac{\partial f}{\partial k_x}(\mathbf{K}) &= iae^{i\frac{2\pi}{3}} - iae^{-i\frac{\pi}{3}} \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) \\
\frac{\partial f}{\partial k_x}(\mathbf{K}) &= \frac{3}{4}a \left(-\sqrt{3} - i\right),
\end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial k_y}(\mathbf{k}) &= -\sqrt{3}ae^{-\frac{ik_x a}{2}} \sin\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \\
\frac{\partial f}{\partial k_y}(\mathbf{K}) &= -\sqrt{3}ae^{-i\pi/3} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \\
\frac{\partial f}{\partial k_y}(\mathbf{K}) &= \frac{3}{4}a \left(-1 + \sqrt{3}i\right).
\end{aligned} \tag{18}$$

Aplicando os valores em (17) e (18) na expressão de $f(\mathbf{q})$

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= q_x \frac{3}{4}a \left(-\sqrt{3} - i\right) + q_y \frac{3}{4}a \left(-1 + \sqrt{3}i\right) \\
f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= -q_x \frac{3}{2}ae^{-i\frac{5\pi}{6}} - q_y \frac{3}{2}e^{i\frac{2\pi}{3}} \\
f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= -q_x \frac{3}{2}ae^{-i\frac{5\pi}{6}} - q_y \frac{3}{2}e^{-i\frac{5\pi}{6}} e^{i\frac{3\pi}{2}} \\
f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= -\frac{3a}{2} (q_x - iq_y) e^{-i\frac{5\pi}{6}}.
\end{aligned} \tag{19}$$

Dessa forma, o Hamiltoniano em (9) se torna

$$\begin{aligned}\mathbf{h}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & (q_x - iq_y) e^{-i\frac{5\pi}{6}} \\ (q_x + iq_y) e^{-i\frac{5\pi}{6}} & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{h}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & (q_x - iq_y) \\ (q_x + iq_y) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{5\pi}{6}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{5\pi}{6}} \end{pmatrix},\end{aligned}\tag{20}$$

sendo $\hbar v_F = \frac{3at}{2}$. Como a fase não carrega sentido físico nesse caso, o termo exponencial pode ser descartado. Utilizando as matrizes de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\tag{21}$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},\tag{22}$$

pode-se escrever o Hamiltoniano da seguinte forma

$$\begin{aligned}\mathbf{h}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= \hbar v_F (q_x \sigma_x + q_y \sigma_y) \\ \mathbf{h}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= \hbar v_F \mathbf{q} \cdot \vec{\sigma}.\end{aligned}\tag{23}$$

Calculando os autovalores para determinar as bandas de energia baixa energia

$$\begin{aligned}E_{\pm}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= \pm \hbar v_F \sqrt{(q_x + iq_y) e^{-i\frac{\pi}{6}} (q_x - iq_y) e^{i\frac{\pi}{6}}} \\ E_{\pm}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= \pm \hbar v_F \sqrt{(q_x^2 + q_y^2)} \\ E_{\pm}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) &= \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|.\end{aligned}\tag{24}$$

A partir da equação obtida, pode-se notar uma relação linear entre momento e energia, visualizada pelos cones de Dirac na zona de Brillouin no espaço $\mathbf{k}$ do grafeno, que podem ser visualizados na Figura 5.

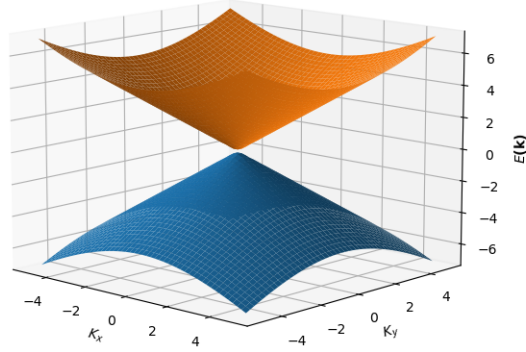


Figura 5: Bandas de energia do grafeno nos pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, no regime de baixas energias.

Essa característica é encontrada em partículas sem massa, mostrando que o sistema simula fenômenos relativísticos, com velocidade renormalizada para $v_F = \frac{c}{300}$. Pode-se perceber também que a Figura 5 é uma ampliação da Figura 3 nos pontos de encontro da banda de condução e banda de valência. No ponto de encontro das bandas, o nível de Fermi, verifica-se a ausência das superfícies, indicando a presença de um gap pontual (pseudo-gap) na estrutura de bandas.

3.2 Modelo de Anderson.

Com o objetivo de estudar a presença ou ausência de momentos magnéticos localizados, P.W. Anderson [40] estabeleceu um modelo capaz de descrever esses momentos magnéticos em materiais metálicos. Nesse modelo, descreve-se uma impureza magnética como um estado localizado, em que somente os orbitais externos participam de processos de transporte de carga. O modelo considera também a interação de Coulomb entre os elétrons de spins opostos que podem ocupar o nível da impureza.

Em seu artigo, Anderson modela o sistema como uma soma de Hamiltonianos em que cada componente representa um tipo de interação ou parte do sistema. A seguir, será descrito o modelo para o acoplamento de duas impurezas em um hospedeiro, mostrando sua descrição matemática, características e regime.

3.2.1 Modelo de Anderson para duas impurezas

A Figura a seguir descreve um sistema de duas impurezas acopladas a um hospedeiro metálico interagindo por elétrons de condução.

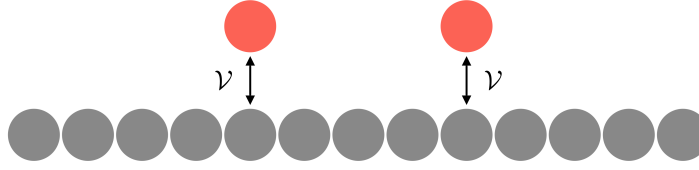


Figura 6: Representação do modelo de Anderson para duas impurezas isoladas.

O Hamiltoniano a seguir descreve o modelo de Anderson para o sistema.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{host} + \mathcal{H}_{imp} + \mathcal{H}_{hib}, \quad (25)$$

em que, $\mathcal{H}_{host}$ representa a energia dos elétrons livres no Hospedeiro. Esse termo pode ser equacionado como um Hamiltoniano de gás de elétrons que, em segunda quantização, pode ser escrito da seguinte forma [58]:

$$\mathcal{H}_{host} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (26)$$

em que $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) cria (aniquila) um elétron de spin σ e número de onda $\mathbf{k}$ e $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ é a energia do elétron criado (aniquilado). O segundo termo corresponde as impurezas isoladas. Essas impurezas são descritas por apenas um estado degenerado com energia ε_d correspondente aos orbitais d ou f . Esse estado pode ser ocupado por dois elétrons de spins opostos que interagem por repulsão Coulombiana. Matematicamente esse termo pode ser escrito por

$$\mathcal{H}_{imp} = \sum_{j\sigma} \varepsilon_{dj\sigma} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + U d_{j\uparrow}^{\dagger} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^{\dagger} d_{j\downarrow}, \quad (27)$$

sendo $d_{j\sigma}^{\dagger}$ ($d_{j\sigma}$) operadores referentes aos elétrons da impureza e j o índice referente as impurezas podendo assumir os valores 1 e 2. A interação Coulombiana U é calculada pela expressão

$$U = \int dr_1 dr_2 |\phi_d(r_1)|^2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} |\phi_d(r_2)|^2, \quad (28)$$

onde $\phi_d(\mathbf{r})$ é a função de onda do elétron da impureza e e é a carga do elétron. Por fim, tem-se o termo de hibridização

$$\mathcal{H}_{hib} = \sum_{j\mathbf{k}\sigma} \mathcal{V} \left(c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + \text{H.c} \right), \quad (29)$$

em que $\mathcal{V}$ é a amplitude de hibridização entre os elétrons associados aos operadores $c_{k\sigma}^\dagger$ e $d_{j\sigma}$. Esse termo descreve a interação entre o orbital s da rede do hospedeiro e d da impureza, sendo a taxa de troca de elétrons determinada pela regra de ouro de Fermi [41], dada por:

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \frac{|\mathcal{V}|^2 \rho_0}{\hbar} \equiv \frac{2\Gamma}{\hbar}, \quad (30)$$

sendo τ o tempo de vida do elétron, ρ_0 é a densidade de estados do hospedeiro e $\Gamma = \pi |\mathcal{V}|^2 \rho_0$ é o parâmetro de Anderson, responsável pela semi-largura dos picos de ressonância da LDOS das impurezas.

O acoplamento entre os elétrons no Hamiltoniano separa os picos de ressonância no gráfico de DOS do sistema, como mostrado na Figura 7. Nesse trabalho, será usado o modelo com impurezas isoladas, ou seja, sem o termo de interação impureza-impureza. No entanto, esse efeito é observado no caso estudado, devido a natureza do hospedeiro em questão, que permite a interação das impurezas via hospedeiro.

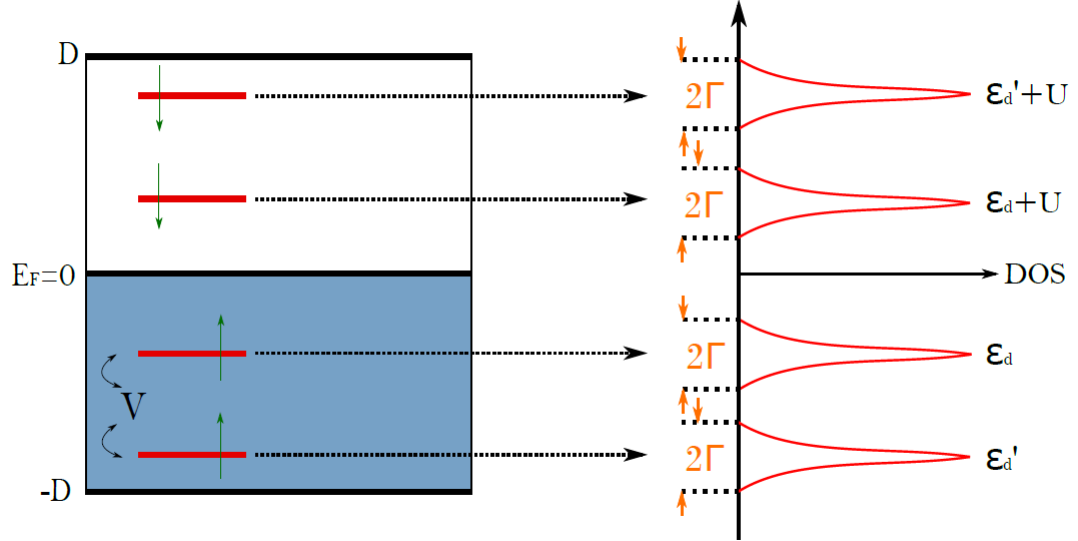


Figura 7: Densidade de estados do modelo de Anderson descrito nessa sessão, onde se encontra 4 picos com semi largura Γ centrados em ε_d , ε'_d , $\varepsilon_d + U$ e $\varepsilon'_d + U$.

3.3 Funções de Green

Para se ter uma descrição teórica da interação das impurezas no modelo e obter os resultados desse trabalho, deve-se determinar a LDOS do sistema. Essa grandeza é obtida a partir do formalismo das funções de Green, mais especificamente da parte imaginária, como mostra a equação (31):

$$\rho_{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{R}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}^{\mathcal{R}}(\varepsilon^+, \mathbf{R}) \right\}. \quad (31)$$

As funções de Green são ferramentas muito importantes para análise de sistemas quânticos. Adotam-se as funções de Green retardada e avançada definidas por [52]

$$\mathcal{G}^{\mathcal{R}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \left\langle [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_+ \right\rangle, \quad (32)$$

$$\mathcal{G}^{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t' - t) \left\langle [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_+ \right\rangle, \quad (33)$$

em que $\theta(t-t')$ é a função degrau unitário deslocada por t' no domínio do tempo, $[\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_+$ é o operador de anticomutação entre $\Psi(\mathbf{r}, t)$ e $\Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')$ e $\langle \dots \rangle$ representa uma média térmica expressa por

$$\left\langle [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_+ \right\rangle = \frac{1}{Z} T_r \left\{ e^{-\beta H} [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_+ \right\}, \quad (34)$$

onde $Z = T_r \{ e^{-\beta H} \}$ é a função de partição, H é o Hamiltoniano do sistema, T_r é o traço e $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Definindo um estado $|n\rangle$ que é um autoestado do Hamiltoniano do sistema ($H|n\rangle = E|n\rangle$), pode-se escrever as funções de Green retardada e avançada como

$$\mathcal{G}^{\mathcal{R}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \left\langle n \left| [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_+ \right| n \right\rangle, \quad (35)$$

$$\mathcal{G}^{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t' - t) \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \left\langle n \left| [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_+ \right| n \right\rangle, \quad (36)$$

que satisfazem a relação

$$\mathcal{G}^{\mathcal{R}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = [\mathcal{G}^{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')]^\dagger. \quad (37)$$

Pode-se perceber que as funções de Green são definidas no domínio do tempo. No entanto, de acordo com a Equação (31), a densidade de estados local é proporcional a parte imaginária da função de Green no domínio das energias. Será visto em seguida que essa grandeza pode ser obtida através do método da equação de movimento.

3.3.1 Equação de Movimento

Para demonstrar o método da equação de movimento, será utilizada uma função de Green retardada para dois operadores fermiônicos arbitrários $\hat{A}$ e $\hat{B}$ na representação de Heisenberg, dada por:

$$\mathcal{G}_{AB}^{\mathcal{R}}(t, 0) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t) \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle, \quad (38)$$

em que a dependência espacial é descartada e $t' = 0$. Aplicando a derivada na equação, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}_{AB}^{\mathcal{R}}}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}\delta(t) \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle + \\ &\quad - \frac{i}{\hbar}\theta(t) \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}(t), \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle, \end{aligned} \quad (39)$$

onde $\delta(t - t')$ é a função delta de Dirac. A operação anterior resulta na derivada de um dos operadores, que, a partir da representação de Heisenberg, pode ser determinado pela equação de movimento de Heisenberg:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}]. \quad (40)$$

Aplicando esse resultado na derivada da função de Green,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}_{AB}^{\mathcal{R}}}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}\delta(t) \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle + \\ &\quad - \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \frac{i}{\hbar}\theta(t) \left\langle \left[[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}], \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle. \end{aligned} \quad (41)$$

O segundo termo do lado direito da equação pode ser reconhecido como a formula geral para uma função de Green retardada para os operadores $[A, \mathcal{H}]$ e B . Dessa forma, a equação se torna:

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{AB}^{\mathcal{R}}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\delta(t) \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle - \frac{i}{\hbar} \mathcal{G}_{[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}], \hat{B}^\dagger(0)}(t). \quad (42)$$

Para realizar uma análise na energia, aplica-se uma transformada de Fourier, definida por

$$\tilde{\mathcal{G}}_{AB}(\varepsilon^+) = \int dt \mathcal{G}_{AB}^{\mathcal{R}}(t) e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ t}, \quad (43)$$

em que $\varepsilon^+ = \varepsilon + i\eta$ e um infinitesimal $\eta \rightarrow 0^+$ necessário para garantir a convergência da operação. Aplicando a transformada na Equação (42) :

$$\int dt \frac{\partial \mathcal{G}_{AB}^{\mathcal{R}}}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon^+ t} = -\frac{i}{\hbar} \int dt \delta(t) \left\langle [\hat{A}(t), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon^+ t} - \frac{i}{\hbar} \int dt \mathcal{G}_{[\hat{A}, \hat{H}], \hat{B}^\dagger(0)}(t) e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon^+ t}. \quad (44)$$

Utilizando a propriedade de filtragem da delta de Dirac $\int \delta(t - a) f(t) dt = f(a)$ e a propriedade de transformada de Fourier para uma derivada, tem-se a equação geral do método da equação de movimento:

$$(\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{AB}(\varepsilon^+) = \left\langle [\hat{A}(t), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle + \tilde{\mathcal{G}}_{[\hat{A}, \hat{H}], \hat{B}^\dagger(0)}(\varepsilon^+). \quad (45)$$

Pode-se perceber pelo resultado que o método da equação de movimento estabelece uma hierarquia entre as funções de Green, em que uma GF arbitrária $\tilde{\mathcal{G}}_{AB}(\varepsilon^+)$ dá origem a uma nova função $\tilde{\mathcal{G}}_{[\hat{A}, \hat{H}], \hat{B}^\dagger(0)}(\varepsilon^+)$. Essa propriedade se repete até que seja obtido um sistema de n equações e n funções de Green. No entanto, essa hierarquia é infinita em casos que o Hamiltoniano apresenta termos não quadráticos, como no caso do termo de interação Coulombiana $U d_{\uparrow}^\dagger d_{\uparrow} d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow}$.

3.4 O grafeno bicamada torcido (TBG)

O grafeno bicamada torcido consiste do empilhamento de duas folhas de grafeno torcidas entre si por ângulo θ . Esse empilhamento gera uma ligação de Van der Waals entre camadas, que permitem a interação entre duas camadas isoladas possibilitando a criação de materiais heteroestruturados, que possuem características únicas dependendo de seus arranjos [42, 43].

No caso do grafeno, a torção entre as camadas por um determinado ângulo θ forma uma configuração que obedece um padrão de Moiré [2], que gera uma periodicidade em maior escala, em que pode-se notar o surgimento de regiões com diferentes tipos de empilhamento de acordo com as subredes das monocamadas de grafeno. O empilhamento AA consiste nos átomos das subredes A de uma das camadas ficarem posicionados sobre os átomos da subrede A e o empilhamento AB ocorre quando os átomos da subrede A de uma das camadas ficam posicionados sobre os átomos da subrede B da outra camada. A Figura 8 mostra o sistema estudado.

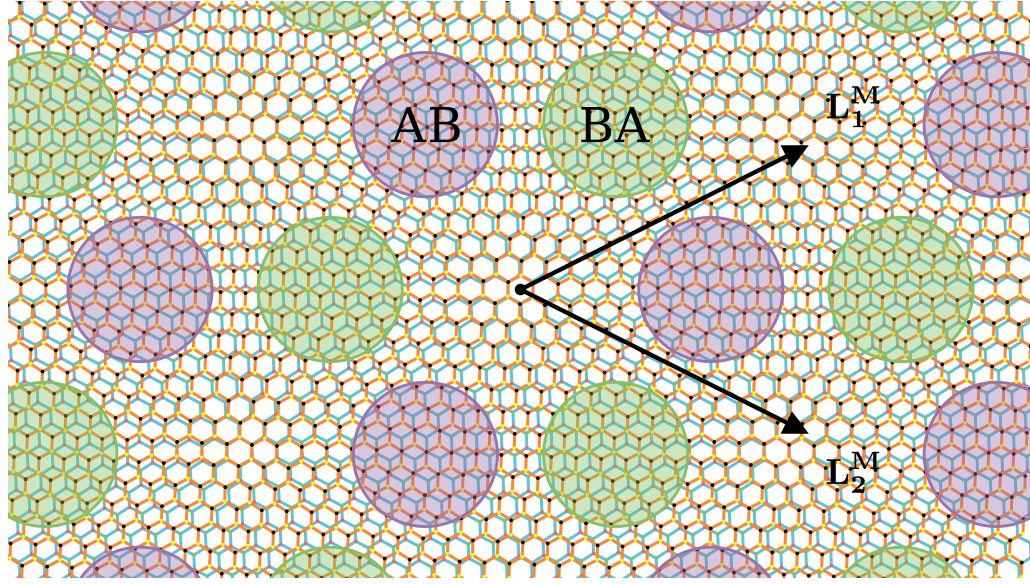


Figura 8: Representação da rede do grafeno bicamada torcido no espaço real. Pode-se observar a formação do padrão de Moiré a partir dos empilhamentos AB(roxos) e BA (verdes). $\mathbf{L}_1^M$ e $\mathbf{L}_2^M$ são os vetores unitários da nova rede hexagonal formada.

Foi visto que, para pequenos ângulos de torção, ocorre a preservação dos cones de Dirac encontrados nas camadas isoladas de grafeno no limite de baixas energias. Porém a velocidade de Fermi é alterada, podendo chegar a zero quando se atinge torções θ assumindo os valores conhecidos como “ângulos mágicos” [24, 2, 29]. Nessas condições, ocorrem as chamadas bandas chatas, devido ao achatamento dos cones de Dirac, visualizados na figura 9(g).

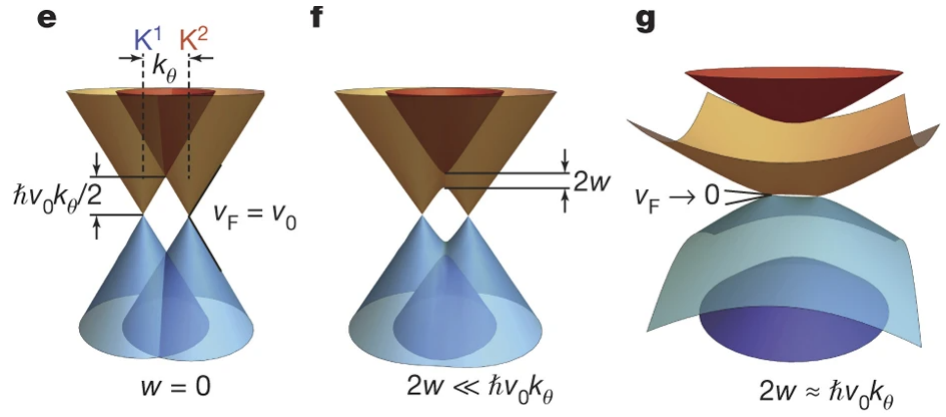


Figura 9: Variação dos cones de Dirac com o ângulo de torção, se aproximando do ângulo mágico $\theta = \theta_M$. [2]

4 Modelo Teórico

O Hamiltoniano do sistema TBG, conforme o referencial teórico Ref. [56, 57] e representado nas Figs. 1 (a)-(b), na representação de Anderson [40] pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\xi\sigma} \psi_{\mathbf{k}\xi\sigma}^\dagger H_{\text{TBG}}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\xi) \psi_{\mathbf{k}\xi\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{dj\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + V_{AB} \sum_{j\sigma} (f_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \text{H.c.}). \quad (46)$$

O primeiro termo na Equação Eq.(46) é o Hamiltoniano do grafeno bicamada torcido para baixas energias, dado por:

$$H_{\text{TBG}}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\xi) = \hbar \tilde{v}_F (\xi \sigma_x, \sigma_y) \cdot \mathbf{k} + \xi \sigma_0 V,$$

com $\hbar$ sendo a constante de Planck reduzida, V o parâmetro de quebra de simetria de inversão e índice de vale $\xi = \pm 1$ para os pontos de Dirac $\overline{\mathbf{K}} = \mathbf{K}_{\xi=-1}$ e $\overline{\mathbf{K}}' = \mathbf{K}_{\xi=+1}$ nos vértices da mini zona de Brillouin representadas nas Figs. 1 (c)-(f).

A primeira parte do $H_{\text{TBG}}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\xi)$ descreve a configuração dentro da escala de comprimento da super rede de Moiré, que é o resultado do padrão de interferência devido ao desalinhamento de θ entre as monocamadas de grafeno. Particularmente, esta rede hexagonal no espaço real é constituída pelos superátomos AB e BA para as regiões de empilhamento, respectivamente dados pelas esferas verde e roxa [Figs. 1 (a)-(b)]. Devido ao fato desses pontos serem similares as regiões onde os átomos de carbono se posicionam nas subredes A e B da monocamada de grafeno, formando um célula unitária, os pontos de empilhamento AB e BA se comportam da mesma forma em uma escala maior. Adicionalmente, visto que os orbitais moleculares são construídos em torno das sub-redes A e B em uma única camada de grafeno para aplicar o modelo de ligação forte, orbitais correspondentes também são levados em consideração para o TBG, mas são construídos em torno das regiões AB e BA da super rede de Moiré [30].

Dessa forma, utiliza-se o prefixo “super” nesse contexto para extrapolar o conceito de pontos AB e BA, em que são construídos os orbitais de Wannier, chamando-os de superátomos, em contraste do átomos de carbono ordinários de uma única folha de grafeno, que estão distribuídos em uma escala muito menor. A super rede no espaço real é caracterizada pelos vetores unitários primitivos $\mathbf{L}_1^M$ e $\mathbf{L}_2^M$, que definem a área da célula unitária dependente do ângulo de torção $\Omega_\theta = |\mathbf{L}_1^M \times \mathbf{L}_2^M| = \frac{\sqrt{3}a^2}{8(\sin\frac{\theta}{2})^2}$. O modelo de rede corresponde a uma monocamada de grafeno efetiva, mas com velocidade de Fermi renormalizada dada por

$$\tilde{v}_F = \frac{v_F (\hbar^2 v_F^2 G_\theta^2 - 3w_{AB}^2)}{3w_{AA}^2 + 3w_{AB}^2 + \hbar^2 v_F^2 G_\theta^2}, \quad (47)$$

que de acordo com cálculos de estrutura de banda revelam a existência de relações de dispersão linear nos pontos $\overline{\mathbf{K}}$ e $\overline{\mathbf{K}}'$ [56, 57], assim dando suporte ao referencial teórico adotado. Para $\tilde{v}_F$, temos que $v_F \sim \frac{c}{300}$ a velocidade de Fermi para a monocamada de grafeno (c é velocidade da luz) e $G_\theta = \frac{8\pi \sin\frac{\theta}{2}}{3a}$ a distância no espaço dos momentos entre os pontos de Dirac mencionados. Particularmente na Fig. 1 (c), $\overline{\mathbf{K}} = \overline{\mathbf{K}}'$ corresponde ao sistema não torcido com empilhamento AA, resultando em uma estrutura do tipo metálica [28].

O empilhamento AA é ideal para emergência de estados atômicos frustrados quando a estrutura de banda metálica que ocorre no sistema se parece com as observadas em metais de Weyl. No entanto, esse fenômeno é improvável sem a torção e quebra de simetria de inversão, que tornam o sistema energeticamente favorável a formação de estados atômicos frustrados. Isso é mostrado na Figura 1 (e) e está em perfeita concordância com [29], onde os autores mostram que a dispersão eletrônica parabólica se torna linear com a torção do sistema e aplicação de tensão de gate entre as camadas, quebrando a simetria de inversão. Isso mostra que os resultados encontrados não dependem da manifestação do empilhamento AA.

O parâmetro de rede para a monocamada de grafeno é $a = \frac{\hbar v_F}{2135.4 \text{ meV}}$, $w_{AB} = 97.5 \text{ meV}$ e $w_{AA} = 79.7 \text{ meV}$ são os termos de *hopping* AB e AA, respectivamente e σ_x, σ_y as matrizes de Pauli. A primeira condição de ângulo mágico de torção é obtida a partir de $\hbar^2 v_F^2 G_\theta^2 = 3w_{AB}^2$, uma vez que leva à banda chata caracterizada por $\tilde{v}_F = 0$, dando origem a $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$.

Então, $H_{TBG}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\xi)$ é a transformada de Fourier do modelo de ligação forte com orbitais de Wannier centrados nos superátomos AB e BA [56, 57], que têm o *spinor* $\psi_{\mathbf{k}\xi\sigma}^\dagger = (\psi_{AB\mathbf{k}\xi\sigma}^\dagger \ \psi_{BA\mathbf{k}\xi\sigma}^\dagger)$ descrevendo os estados eletrônicos pelos operadores $\psi_{AB\mathbf{k}\xi\sigma}$ e $\psi_{BA\mathbf{k}\xi\sigma}$, com vetor de onda $\mathbf{k}$, índice de vale ξ e *spin* σ . Além disso, o termo $\xi\sigma_0 V$ em $H_{TBG}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\xi)$, com σ_0 sendo a matriz identidade, é colocado para quebrar a simetria de inversão dos cones de Dirac.

Esta quebra pode ser realizada aplicando potenciais elétricos superior e inferior opostos ($\pm V$) para as monocamadas de grafeno. Essa demonstração pode ser encontrada nas Ref. [56, 57] e leva ao fechamento do pseudogap do sistema, levando o arranjo do grafeno bicamada torcido a uma fase metálica [Fig. 1 (e)]. Os operadores $d_{j\sigma}^\dagger, d_{j\sigma}$ descrevem os estados eletrônicos do átomo individual j com energia $\varepsilon_{dj\sigma}$ e U é a correlação eletrônica. O termo V_{AB} é a intensidade de acoplamento entre a região AB e os dímeros.

É preciso ressaltar que o uso do termo dímero está sendo extrapolado, visto que, ao contrário dos padrões de interação molecular que são definidas por meio dos termos de tunelamento, é revelado por esse trabalho que as impurezas são conectadas por meio do hospedeiro, por meio do sítio AB da super rede de Moiré. Pode-se descrever a hibridização entre o sítio AB e as impurezas por meio do operador fermiônico descrito por:

$$f_{0\sigma} = \sum_{\mathbf{k}\xi} \psi_{AB\mathbf{k}\xi\sigma}, \quad (48)$$

As características espectrais dos átomos do dímero podem ser extraídas por meio da DOS $\rho_{jj}^\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \left[\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}(\omega) \right]$ ($j = 1, 2$), na qual $\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}(\omega)$ é a função de Green no domínio de energia ω . Essa DOS, medida por condutância diferencial, pode ser detectada por meio de uma ponta de STM posicionada sobre o átomo j do dímero. Para obter esses valores, deve-se primeiro definir essa grandeza no domínio do tempo $\mathcal{G}_{j\sigma|j\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(t), d_{j\sigma}^\dagger(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}}$ e aplicar uma transformada de Fourier com a aproximação de Hubbard-I [47], que fornece

$$\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}(\omega) = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) - \lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_0(\omega) g_{l\sigma|l\sigma}(\omega) \lambda_l^{\bar{\sigma}} \Sigma_0(\omega)}, \quad (49)$$

em que $\bar{\sigma} = -\sigma, j \neq l$,

$$g_{j\sigma|j\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{dj\sigma} - \Sigma_0(\omega)}, \quad (50)$$

é a função de Green para o um único átomo,

$$\lambda_j^{\bar{\sigma}} = 1 + \frac{U_j \langle n_{j\sigma} \rangle}{g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) - U_j}, \quad (51)$$

é o peso espectral,

$$\langle n_{j\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{+D} n_F(\omega) \text{Im} \left[\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}(\omega) \right] d\omega, \quad (52)$$

é a ocupação atômica, D é o corte de energia e $\Sigma_0(\omega) = \sum_{\xi} \Sigma_0^{\xi}(\omega)$ é a auto energia dada por

$$\Sigma_0^{\xi}(\omega) = \frac{v_0^2 \Omega_{\theta}}{4\pi \hbar \tilde{v}_F^2} \left(\omega_{\xi} \ln \left(\frac{\omega_{\xi}^2}{|D^2 - \omega_{\xi}^2|} \right) - i\pi |\omega_{\xi}| \right), \quad (53)$$

com $\omega_{\xi} = \omega - \xi V$. É importante ressaltar que $-\text{Im}\Sigma_0(\omega)$ contem a densidade de estados da Super Rede de Moiré com um pseudogap no nível de Fermi $\omega = 0$ e $V = 0$. No entanto, em função de $V \neq 0$ em ω_{ξ} , $-\text{Im}\Sigma_0^{\xi}(\omega)$ e $\text{Re}\Sigma_0^{\xi}(\omega)$, como funções de ω para os índices de vale $\xi = +1$ e $\xi = -1$, mostram desvios para o azul e para o vermelho. Particularmente com $V \neq 0$, o pseudogap fecha em $-\text{Im}\Sigma_0(\omega)$ formando um platô metálico, com DOS finita em torno do nível de Fermi. Em relação a forma explicita da Eq.(49), é possível prever a aparição de estados moleculares ligantes e anti-ligantes. Para entender como esses estados emergem, assume-se inicialmente que os átomos estão desacoplados entre si, que corresponde com $\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_0(\omega) g_{l\sigma|l\sigma}(\omega) \lambda_l^{\bar{\sigma}} \Sigma_0(\omega) = 0$ na Equação (49), para revelar o comportamento desacoplado de $\left[\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}^{\text{dec}}(\omega) \right]$ dos átomos em $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ ($j = 1, 2$). Nessas condições, recupera-se a função de Green de um único átomo na aproximação de Hubbard-I

$$\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}^{\text{dec}}(\omega) = \frac{1 - \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \varepsilon_{dj\sigma} - \Sigma_0(\omega)} + \frac{\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \varepsilon_{dj\sigma} - U_j - \Sigma_0(\omega)}, \quad (54)$$

em que pode-se observar os polos atômicos em $\varepsilon_{dj\sigma} < 0$ e $\varepsilon_{dj\sigma} + U_j > 0$, em que na presença de uma reservatório eletrônica, no caso, a super rede de Moiré, são convertidos em bandas, com picos e larguras renormalizados e alargados por $\text{Re}\Sigma_0(\omega)$ e $-\text{Im}\Sigma_0(\omega)$, respectivamente. Particularmente para $\theta \gg \theta_M$, por exemplo $\theta = 13^\circ$ e $\theta = 30^\circ$, revelamos que $\tilde{v}_F \rightarrow v_F$ e $\Sigma_0(\omega) \rightarrow 0$ a partir das equações (47) e (53), respectivamente. Isso acontece quando o acoplamento entre camadas se aproxima da supressão ideal, que recupera a velocidade de Fermi v_F [28]. Consequentemente, o sistema da super rede e impureza da Figura 1(a) entra em colapso e as impurezas apresentam o comportamento de Delta de Dirac, i.e. $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega) \approx \delta(\omega - \varepsilon_{dj\sigma}) + \delta(\omega - \varepsilon_{dj\sigma} - U)$, típico de átomos isolados. Nesse regime, os ângulos de torção e potenciais elétricos não contribuem para manter as ligações moleculares, devido ao cenário ser muito próximo de impurezas desacopladas e camadas de grafeno isoladas.

Ligando a correlação interatômica mantendo o termo $\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_0(\omega) g_{l\sigma|l\sigma}(\omega) \lambda_l^{\bar{\sigma}} \Sigma_0(\omega) \neq 0$ na Equação (49), a ressonância $\varepsilon_{dj\sigma} < 0$ ($\varepsilon_{dj\sigma} + U_j > 0$) se divide em níveis moleculares, conhecidos como estados ligantes e antiligantes. Veremos que esses estados são governados pela auto energia $\Sigma_0(\omega)$. É preciso ressaltar que as principais descobertas desse trabalho dependem dessa quantidade, em particular no ângulo $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$ e com $V \neq 0$, junto

com o parâmetro $\lambda_j^{\bar{\sigma}}$, que depende da interação coulombiana local U_j . Nesse caso, quando a condição partícula-buraco $2\varepsilon_{dj\sigma} + U_j = 0$ é satisfeita, as divisões das bandas de Hubbard em $\varepsilon_{dj\sigma} < 0$ e $\varepsilon_{dj\sigma} + U_j > 0$, são fundidas em $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ ($j = 1, 2$) aumentando V , como se mostra na Figura 1(g), que contem um único pico no nível de Fermi como um modo zero de energia. Isso ocorre devido à forte renormalização dos níveis moleculares por $\text{Re}\Sigma_0(\omega)$, que gera os desvios para o azul e vermelho nas bandas divididas $\varepsilon_{dj\sigma} < 0$ e $\varepsilon_{dj\sigma} + U_j > 0$ respectivamente. Dessa forma, os níveis moleculares se unem em um único pico (Figura 1(g)). Isso pode ser realizado estabelecendo $2\varepsilon_{dj\sigma} + U_j = 0$ no modelo, como dito anteriormente, e verificado pela análise espectral de $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega) = \rho_{jj}^{\sigma}(-\omega)$. Essa paridade da LDOS é consequência direta desse Hamiltoniano, que é invariante sobre uma transformação partícula-buraco [48], caracterizado por uma meia ocupação $\langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle = 1/2$. Portanto, devido a essa simetria de espelhamento de carga, adotamos o termo molécula com simetria partícula-buraco para os átomos dímeros.

Com esse único pico, pode-se inferir que a molécula está dissociada, pois as divisões de nível atômico se apresentam ausentes em $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ ($j = 1, 2$). Para testar esse argumento, é preciso observar a função de correlação molecular $\delta\rho_{jl}(\omega)$, isto é, $\sum_{jl} \delta\rho_{jl}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}^{\text{corr}}(\omega) \right]$ ($j \neq l = 1, 2$), que é determinada pela transformada de Fourier da função de Green $\mathcal{G}_{j\sigma|j\sigma}^{\text{corr}}(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle \left\{ f_{0\sigma}(t), f_{0\sigma}^{\dagger}(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}}$. Com isso, tem-se

$$\delta\rho_{jl}(\omega) = -\frac{1}{\pi v_0^2} \sum_{\xi\xi'\sigma} \text{Im} \left[\Sigma_0^{\xi}(\omega) \tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|l\sigma}(\omega) \Sigma_0^{\xi'}(\omega) \right], \quad (55)$$

expressa nos termos da GF

$$\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|l\sigma}(\omega) = g_{j\sigma|j\sigma}(\omega) \lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_0(\omega) \tilde{\mathcal{G}}_{l\sigma|l\sigma}(\omega), \quad (56)$$

que no domínio do tempo é definida por $\mathcal{G}_{j\sigma|l\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle \left\{ d_{j\sigma}(t), d_{l\sigma}^{\dagger}(0) \right\} \right\rangle_{\mathcal{H}}$ e representa os processos de interferência entre os átomos j e l ($j \neq l$) por meio da super rede de Moiré, com influencia da interação coulombiana local U_j pelo parâmetro $\lambda_j^{\bar{\sigma}}$. Portanto, se $\delta\rho_{jl}(\omega)$ é finita não localmente para $j \neq l$, apesar da ausência local de separação dos níveis atômicos em $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ ($j = 1, 2$), podemos ver que os átomos do dímero são livres localmente mas ainda formam uma molécula. Nesse cenário, observa-se uma ligação molecular incomum, que chamamos de atômica frustrada.

5 Resultados

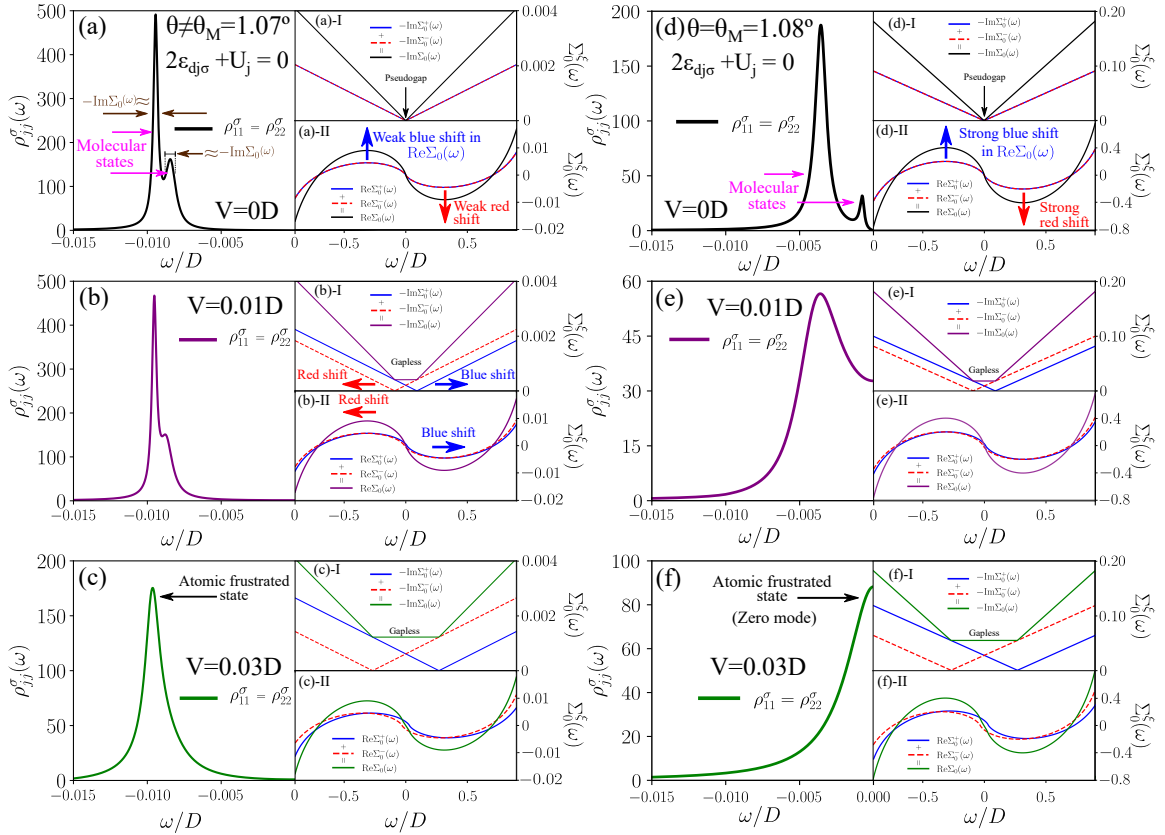


Figura 10: Painel (a)-(c): Curvas de densidade de estados $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ ($j = 1, 2$) para as impurezas com $\varepsilon_{dj\sigma} = -0.01D$ e com simetria partícula buraco ($2\varepsilon_{dj\sigma} + U_j = 0$) na condição próxima ao ângulo mágico $\theta = 1.07^\circ$. Painel (d)-(f): Densidades de estado para a condição de ângulo mágico $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$.

Para aplicação do modelo descrito, adota-se parâmetros na condição de simetria partícula buraco $2\varepsilon_{dj\sigma} + U_j = 0$, considerando $\varepsilon_{dj\sigma} = -0.01D$ com $D = 1eV$ e $v_0 = 0.1meV$. Nessas condições, as densidades de estado $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ ($j = 1, 2$), são espelhadas em torno do nível de Fermi e, portanto, serão somente apresentados os resultados abaixo do nível de Fermi. Isso significa que as bandas de Hubbard em torno de $\varepsilon_{dj\sigma} < 0$ e $\varepsilon_{dj\sigma} + U_j > 0$ estão igualmente distantes do nível de Fermi e apresentam os mesmos perfis espectrais.

Na Figura 10, é mostrada as curvas $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ em dois cenários. O primeiro cenário (Figuras 10(a)-(c)) o sistema está na condição de ângulo de torção $\theta = 1.07^\circ$ próxima do ângulo mágico e o segundo com a torção nesse ponto $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$. Com a simetria de inversão preservada, ($V = 0$), ambos os cenários apresentam características típicas nos cones de Dirac na primeira zona de Brillouin: emergência de estados moleculares ligante e antiligantes devido a divisão do nível atômico em $\varepsilon_{dj\sigma} = -0.01D$, mostrados pelas setas nas Figuras 10 (a) e (d). Apesar de terem essas características em comum, ambos os estados são alargados por $-\Im\{\Sigma_0^{\xi}(\omega)\}$, cujas posições dos picos de ressonância dependem de $\Re\{\Sigma_0(\omega)\}$, que varia com o ângulo de

torção θ .

$-\Im \{\Sigma_0(\omega)\}$ apresenta um pseudogap semimetálico, gerando baixas larguras nos estados em que $\varepsilon_{dj\sigma}$ tem valor próximo do nível de Fermi, que é a região em que o pseudogap é aberto pela diminuição da DOS. Essa característica permite a divisão de $\varepsilon_{dj\sigma} = -0.01D$ em estados moleculares presentes em $\rho_{jj}^\sigma(\omega)$.

$\Re \{\Sigma_0(\omega)\}$ possui magnitudes diferentes para os ângulos de torção, de acordo com os deslocamentos para o azul ($\Re \{\Sigma_0(\omega)\} > 0$) e vermelho ($\Re \{\Sigma_0(\omega)\} < 0$) indicados pelas setas verticais para os estados abaixo e acima do nível de Fermi respectivamente. A renormalização gerada por $\Re \{\Sigma_0(\omega)\}$ é mais intensa na condição de ângulo mágico $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$ quando a energia se aproxima do nível de Fermi. Como a $\Re \{\Sigma_0(\omega)\}$ é inversamente proporcional a velocidade de Fermi, a função aumenta substancialmente na condição de ângulo mágico.

É importante ressaltar que $\Re \{\Sigma_0^\xi(\omega)\}$ e $-\Im \{\Sigma_0^\xi(\omega)\}$ para os índices de vale $\xi = \pm 1$ são degenerados quando a simetria de inversão é preservada. Quebrando a simetria de aplicando o potencial no sistema $V \neq 0$, o perfil molecular em $\rho_{jj}^\sigma(\omega)$ muda drasticamente com a perda de degenerescência em $\Re \{\Sigma_0^\xi(\omega)\}$ e $-\Im \{\Sigma_0^\xi(\omega)\}$, que sofrem deslocamentos para o azul e o vermelho para $\xi = 1$ e $\xi = -1$ respectivamente. Particularmente nas Figuras 10(b) e (e)), observamos o colapso parcial dos estados moleculares com $V = 0.01D$. Para a Figura 10(b), o colapso é causado exclusivamente pelos deslocamentos para o azul e o vermelho em $-\Im \{\Sigma_0^\xi(\omega)\}$, que fecha o pseudogap em $-\Im \{\Sigma_0(\omega)\}$ e causa o alargamento dos estados moleculares mas não o suficiente para o colapso total.

Esse fenômeno constitui uma fase gapless da super rede de Moiré, com a emergência de um platô metálico em $-\Im \{\Sigma_0(\omega)\}$, em que sua amplitude define o alargamento dos picos moleculares, o que é observado em metais de Weyl, em que ocorre no fechamento do pseudogap da fase semimetálica de Dirac. Isso gera estados atômicos frustrados, que são mais visíveis com o aumento do potencial elétrico V , mostrado no pico de ressonância na Figura 10(c) com $V = 0.03D$. Da mesma forma, há um pico espelhado na parte positiva da energia.

No entanto, para a situação de ângulo mágico $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$ e $V = 0.03D$, o regime apresenta deslocamentos para o azul e o vermelho verticais fortes em $\Re \{\Sigma_0(\omega)\}$ que se provam suficientes para unir completamente os picos moleculares em um único pico ressonante localizado no nível de Fermi (Figura 10(f)). Os deslocamentos em $\Re \{\Sigma_0(\omega)\}$ localizados nos painéis (d)-II, (e)-II e (f)-II na Figura 10 são considerados acentuados em função de suas amplitudes elevadas, que são da ordem de $\approx 10^{-1}D$. Esses valores são 10 vezes maiores comparados aos encontrados na condição $\theta = 1.07^\circ$, mostradas nos painéis (a)-II, (b)-II e (c)-II da Figura 10.

Diferentemente dos metais de Weyl, esse pico tem origem na extinção do pseudogap junto com a forte renormalização descrita anteriormente, que é necessário para atingir o modo zero de energia. Esse mecanismo permite que os picos moleculares, encontrados abaixo e acima do nível de Fermi, se unam em um estado final centrado no nível de energia zero. Essa situação sugere que os átomos do dímero não constituem uma molécula e podem ser considerados desacoplados.

Apesar desses dados, a Figura 11 permite concluir que esse único pico não representa um estado atômico como mostra a densidade de estados local $\rho_{jj}^\sigma(\omega)$. Visto que a função de correlação molecular $\delta\rho_{jl}(\omega)$ ($j \neq l = 1, 2$) apresenta valores finitos, o sistema apresenta

característica molecular. Essa grandeza não local revela que a ligação entre as impurezas persiste e, por isso, o modo zero de energia encontrado é caracterizado como atômico frustrado.

A Figura 11(a) mostra um mapa de cores da densidade de estados local $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ como função de V e ω . O painel apresenta a progressão da curva a partir dos estados moleculares para o modo zero atômico frustrado. É possível ver 3 fases distintas: (I) Fase metálica de Moiré fraca onde é possível visualizar quatro estados moleculares vistos nas divisões das bandas em $\varepsilon_{dj\sigma} < 0$ e $\varepsilon_{dj\sigma} + U_j > 0$, (II) Fase metálica intermediária com dois estados atômicos frustrados bem estabelecidos como em metais de Weyl e (III) a fase metálica forte com a emergência do modo zero de energia. Pode-se perceber que o limiar de potencial elétrico para o modo zero é muito menor que o valor utilizado na Figura 10, sendo esse $V = 0.019D$ marcado no painel com o traçado rosa. Esse valor é esperado, visto que o sistema está no domínio de aproximação de dispersão linear e bandas chatas.

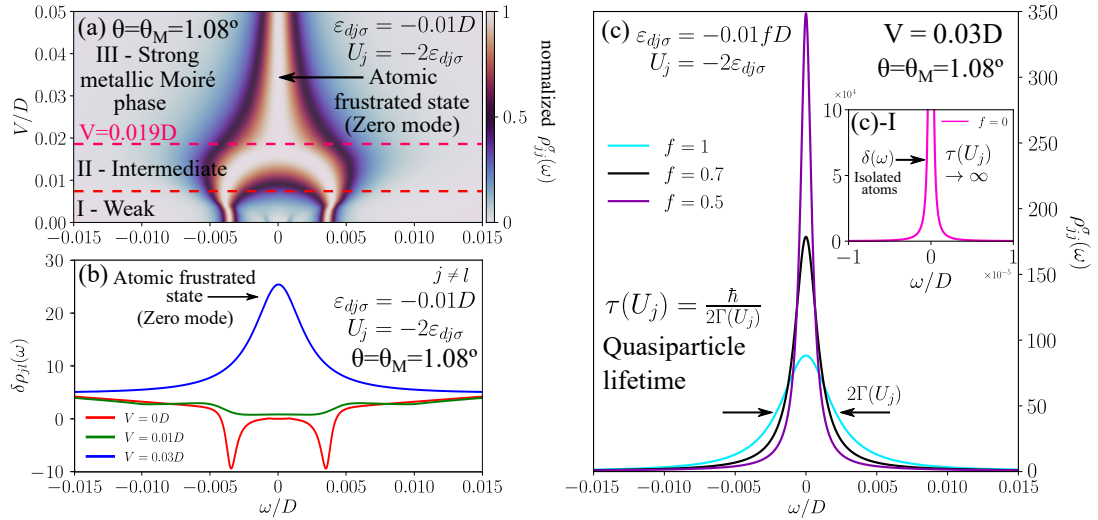


Figura 11: Painel (a): Evolução da curva de densidade de estados com o aumento do potencial elétrico entre as camadas. Painel (b): Curva de espalhamento intra-impurezas para diferentes valores de V .

Para explicar o motivo de não considerarmos a ausência da divisão dos níveis atômicos em $\rho_{jj}^{\sigma}(\omega)$ como estados atômicos isolados, é necessário analisar a função de correlação molecular $\delta\rho_{jl}(\omega)$. Na Figura 11 (b), a curva vermelha representa a correlação molecular com o potencial elétrico nula ($V = 0$), correspondente a Figura 10 (d) que mostra a divisão dos picos em ligantes e antiligantes esperados para uma ligação molecular. Os valores da curva são finitos, indicando ligação molecular e confirmando o resultado mostrado pela DOS. O mesmo ocorre para $V = 0.01D$ (curva verde) e $V = 0.03D$ (Curva azul). No entanto, essa última situação leva a formação de um único pico ressonante em $\omega = 0$, que indica átomos desacoplados resultando em estados atômicos. Como as funções de correlação são finitas mesmo com $V = 0.03D$, a super rede de Moiré é o intermédio entre a conexão dos átomos, mantendo a ligação das impurezas. Essa interação é assistida pela interação coulombiana U_j , como pode-se verificar pelo termo $\lambda_j^{\bar{\sigma}}\Sigma_0(\omega)g_{(j\sigma|l\sigma)}(\omega)\lambda_l^{\bar{\sigma}}\Sigma_0(\omega)$ ($j \neq l = 1, 2$) na Equação (49). A interação intermediada pela super rede de Moiré aparece na condição de ângulo mágico $\theta = \theta_M = 1.08^\circ$

junto com a interação coulombiana e a quebra de simetria de inversão nos cones de Dirac pelo potencial elétrico V .

6 Conclusão

Demonstramos teoricamente que o sistema grafeno bicamada torcido é um candidato promissor para hospedar um estado atômico frustrado com um modo zero de energia, considerando moléculas diatômicas com simetria de carga espelhada. Para isso, o sistema deve ser levado a uma forte fase metálica na condição do primeiro ângulo mágico, com a quebra de simetria de inversão dos cones de Dirac das mini zonas de Brillouin da super rede de Moiré. Isso pode ser feito aplicando potencial elétrico perpendicular as camadas de grafeno.

Essa configuração leva a intensificação de desvios para o azul e vermelho nos níveis moleculares que, considerando a correlação de Coulomb, permitem a fusão completa desses picos moleculares em um modo zero de energia nos átomos do dímero, devido apenas à mudança do potencial elétrico. Esses estados constituem um único pico espectral, que sugere o desacoplamento dos átomos. No entanto, a função de correlação molecular é finita nesse caso, revelando natureza molecular dessa ligação, que é mediada pela super rede de Moiré. Isso leva ao conceito de frustração atômica em moléculas. Resumindo, as descobertas levam a concluir que a super rede de Moiré pode ser considerada uma nova plataforma para construir ligações moleculares não convencionais por meio twistrônica.

Apêndice A - Densidade de Estados das Impurezas

A análise da densidade de estados da impureza é realizada por meio do formalismo das funções de Green, utilizando a técnica da equação de movimento. A seguir, serão demonstrados os resultados matemáticos obtidos nesse trabalho. Os cálculos realizados foram feitos em notação de Zubarev, portanto

$$\tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|l\sigma'}(\omega) = \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (57)$$

Aplicando a Função de Green das impurezas na Equação da EOM

$$\begin{aligned} \omega^+ \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \left\langle \left[d_{j\sigma}, d_{l\sigma'}^\dagger \right]_+ \right\rangle + \left\langle \left\langle [d_{j\sigma}, H]; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle, \\ &= \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + \left\langle \left\langle [d_{j\sigma}, H]; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \end{aligned} \quad (58)$$

Em que o Hamiltoniano do sistema é

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{+\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) c_{\sigma'\xi}(k) + \sum_{j\sigma'} \varepsilon d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \\ &+ \sum_{j\sigma'} U d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma'} + \text{H.c.} \end{aligned}$$

Utilizando o Hamiltoniano do modelo teórico na expressão do comutador, pode-se separar os termos e resolvê-los separadamente

$$\begin{aligned} [d_{j\sigma}, H] &= \left[d_{j\sigma}, \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{+\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) c_{\sigma'\xi}(k) \right], \\ &+ \left[d_{j\sigma}, \sum_{j\sigma'} \varepsilon d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \right] \\ &+ \left[d_{j\sigma}, \sum_{j\sigma'} U d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \right] \\ &+ \left[d_{j\sigma}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma'} \right] \\ &+ \left[d_{j\sigma}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \right] \end{aligned} \quad (59)$$

Obtendo os valores de comutador,

$$\begin{aligned}
\left[d_{j\sigma}, \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma} \right] &= d_{j\sigma} \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} - \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} \\
&= d_{j\sigma} \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} + \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} \\
&= d_{j\sigma} \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma'} + \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j'\sigma'} (\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} - d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger) d_{j'\sigma'} \\
&= \sum_{j'\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} d_{j'\sigma'} \\
&= \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma}
\end{aligned} \tag{60}$$

$$\begin{aligned}
\left[d_{j\sigma}, \sum_j U_{j'} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} \right] &= \sum_{j'} U_{j'} \left(d_{j\sigma} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} \right) \\
&= \sum_{j'} U_{j'} \left((\delta_{\sigma\uparrow} \delta_{jj'} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} \right) \\
&= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{\sigma\uparrow} \delta_{jj'} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} + d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j\sigma} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
&= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{\sigma\uparrow} \delta_{jj'} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} + d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} (\delta_{\sigma\downarrow} \delta_{jj'} - d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j\sigma}) d_{j'\downarrow} \\
&\quad - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
&= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{\sigma\uparrow} \delta_{jj'} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} + \delta_{\sigma\downarrow} \delta_{jj'} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow} \\
&\quad + d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma} - d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} d_{j\sigma}) \\
&= \sum_{j'} U_{j'} (\delta_{\sigma\uparrow} \delta_{jj'} d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} + \delta_{\sigma\downarrow} \delta_{jj'} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}) \\
&= U_j (\delta_{\sigma\uparrow} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} + \delta_{\sigma\downarrow} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}) \\
&= U_j (\delta_{\sigma\uparrow} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} - \delta_{\sigma\downarrow} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\downarrow} d_{j\uparrow}) \\
&= U_j (\delta_{\sigma\uparrow} d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} - \delta_{\sigma\downarrow} d_{j\downarrow} d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow}) \\
&= U_j (d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}})
\end{aligned} \tag{61}$$

$$\left[d_{j\sigma}, \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk (\hbar \tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) c_{\sigma'\xi}(k) \right] = 0, \tag{62}$$

$$\left[d_{j\sigma}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \left(\frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma'} \right) \right] = 0 \tag{63}$$

$$\begin{aligned}
\left[d_{j\sigma}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \right] &= d_{j\sigma} \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \\
&\quad - \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) d_{j\sigma} \\
&= d_{j\sigma} \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \\
&\quad + \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} c_{\sigma'\xi}(k) \\
&= \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'}) c_{\sigma'\xi}(k) \\
&= \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} c_{\sigma\xi}(k)
\end{aligned} \tag{64}$$

$$[d_{j\sigma}, H] = \varepsilon_{j\sigma} d_{j\sigma} + U_j d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} + \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} c_{\sigma\xi}(k) \tag{65}$$

Aplicando na Função de Green

$$\begin{aligned}
\omega^+ \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle &= \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + \varepsilon_{j\sigma} \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle + U_j \langle \langle d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
&\quad + \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \langle \langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle
\end{aligned} \tag{66}$$

$$(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma}) \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle = \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + U_j \langle \langle d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle + \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \langle \langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \tag{67}$$

Pode-se perceber pela Equação (67) que tem-se os termos adicionais na Função de Green $\langle \langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle$ e $\langle \langle d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle$. Da mesma forma que foi feito anteriormente, é possível obter as expressões dessas Funções de Green pelo método da EOM.

- Calculando $\langle \langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle$

$$\omega^+ \langle \langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle = \left\langle \left[c_{\sigma\xi}(k), d_{l\sigma'}^\dagger \right]_+ \right\rangle + \langle \langle [c_{\sigma\xi}(k), H]; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle, \tag{68}$$

O primeiro termo do lado esquerdo da Equação é nulo, portanto resta determinar a expressão do segundo termo. Separando o comutador e resolvendo cada um separadamente tem-se,

$$\begin{aligned}
[c_{\sigma\xi}(k), H] = & \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] \\
& + \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{j'\sigma'} \varepsilon d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] \\
& + \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \right] \\
& + \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j'\sigma'} \right] \\
& + \left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right]
\end{aligned} \tag{69}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) \\
&\quad \times (c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&\quad - c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k)) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) \\
&\quad \times (c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&\quad + c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}(k')) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) \\
&\quad \times \delta(k - k') \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} c_{\sigma'\xi'}(k') \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk' (\hbar\tilde{v}_F k' + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma\xi}(k)
\end{aligned} \tag{70}$$

$$\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{j'\sigma'} \varepsilon d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] = 0 \tag{71}$$

$$\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_j U_j d_{j\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow} \right] = 0 \tag{72}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k) d_{j'\sigma'} \right] &= c_{\sigma\xi}(k) \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j'\sigma'} \\
&\quad - \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j'\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k) d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 (c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j'\sigma'} \\
&\quad + c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma\xi}(k) d_{j'\sigma'}) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k) d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 \delta(k - k') \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} d_{j'\sigma'} \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k) d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{j'} \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma}
\end{aligned} \tag{73}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= c_{\sigma\xi}(k) \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&\quad - \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 (c_{\sigma\xi}(k) d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&\quad - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k)) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 (-d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&\quad - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k)) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 (d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) \\
&\quad - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k)) \\
\left[c_{\sigma\xi}(k), \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k'|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= 0
\end{aligned} \tag{74}$$

Com o valor do comutador determinado, pode-se aplicar na Função de Green $\langle\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \rangle\rangle$.

$$\begin{aligned}
\omega^+ \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \left\langle \left\langle [c_{\sigma\xi}(k), H]; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
\omega^+ \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle + \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (75) \\
\left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \sum_j \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi(\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_j^0 \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle
\end{aligned}$$

- Calculando $\left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$.

$$\omega^+ \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, d_{l\sigma'}^\dagger \right]_+ \right\rangle + \left\langle \left\langle [d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, H]; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle, \quad (76)$$

Resolvendo para o primeiro termo.

$$\begin{aligned}
\left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, d_{l\sigma'}^\dagger \right]_+ &= d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} d_{l\sigma'}^\dagger + d_{l\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} \\
&= n_{jd\tilde{\sigma}} d_{j\sigma} d_{l\sigma'}^\dagger + d_{l\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} \\
&= n_{jd\tilde{\sigma}} \left(\delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} - d_{l\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} \right) + d_{l\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} \\
&= n_{jd\tilde{\sigma}} \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} - n_{jd\tilde{\sigma}} d_{l\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} + d_{l\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} \\
&= n_{jd\tilde{\sigma}} \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + d_{l\sigma'}^\dagger n_{jd\tilde{\sigma}} d_{j\sigma} - d_{l\sigma'}^\dagger n_{jd\tilde{\sigma}} d_{j\sigma} \\
&= n_{jd\tilde{\sigma}} \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'}
\end{aligned} \quad (77)$$

Resolvendo o comutador do segundo termo separadamente.

$$\begin{aligned}
[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, H] &= \left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) c_{\sigma'\xi}(k) \right] \\
&+ \left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{j\sigma'} \varepsilon d_{j\sigma'}^\dagger d_{j\sigma'} \right] \\
&+ \left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_j U_{j'} d_{j'\uparrow}^\dagger d_{j'\uparrow} d_{j'\downarrow}^\dagger d_{j'\downarrow} \right] \\
&+ \left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma'} \right] \\
&+ \left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \right]
\end{aligned} \quad (78)$$

Separadamente:

[illegible]

$$\begin{aligned}
\left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 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 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) (d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} d_{j'\sigma'} \\
&\quad - d_{j'\sigma'} d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 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 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) (d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} d_{j'\sigma'} \\
&\quad + d_{j\sigma} d_{j'\sigma'} d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 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 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) (d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} d_{j'\sigma'} \\
&\quad + d_{j\sigma} (\delta_{\sigma'\tilde{\sigma}} \delta_{jj'} - d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'}) d_{j\tilde{\sigma}}) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 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 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) (d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}} d_{j'\sigma'} \\
&\quad + d_{j\sigma} \delta_{\sigma'\tilde{\sigma}} \delta_{jj'} d_{j\tilde{\sigma}} - d_{j\sigma} d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}} d_{j'\sigma'}) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 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 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) (d_{j\sigma} \delta_{\sigma'\tilde{\sigma}} \delta_{jj'} d_{j\tilde{\sigma}}) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma'} \right] &= \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 c_{\tilde{\sigma}\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma} d_{j\tilde{\sigma}}
\end{aligned} \tag{81}$$

$$\begin{aligned}
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} 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*} \\
&\times \left(d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) - d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} \right) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} 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*} \\
&\times \left(d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger + d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) c_{\sigma'\xi}(k) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} 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*} \\
&\times \left(d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger + (\delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} - d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) c_{\sigma'\xi}(k) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} 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*} \\
&\times (d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger + \delta_{j'j} \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&- d_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) c_{\sigma'\xi}(k) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} 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*} \\
&\times (d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger + \delta_{j'j} \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&+ d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) c_{\sigma'\xi}(k) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} 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*} \\
&\times (d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger + \delta_{j'j} \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&+ d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger (\delta_{\sigma'\bar{\sigma}} \delta_{jj'} - d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger) c_{\sigma'\xi}(k) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} 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*} \\
&\times (d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger + \delta_{j'j} \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&+ d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} \delta_{jj'} - d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger) c_{\sigma'\xi}(k)
\end{aligned} \tag{82}$$

$$\begin{aligned}
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \right] &= \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \\
&\quad \times \left(\delta_{j'j} \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} \delta_{jj'} \right) c_{\sigma'\xi}(k) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \right] &= \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \\
&\quad \times \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma\xi}(k) + c_{\bar{\sigma}\xi}(k) d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \right) \\
\left[d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j'} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi}(k) \right] &= \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \\
&\quad \times \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma\xi}(k) + d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\sigma}\xi}(k) \right)
\end{aligned}$$

Aplicando os resultados encontrados na Função de Green

$$\begin{aligned}
\omega^+ \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle \\
&+ \varepsilon_{j\sigma} \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle + U_j \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&- \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left\langle \left\langle c_{\bar{\sigma}\xi}^\dagger(k) d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&+ \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&+ \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle \left\langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\sigma}\xi}(k) d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle
\end{aligned} \tag{83}$$

Para os novos termos da Função de Green, aplica-se a aproximação Hubbard-I.

$$\begin{aligned}
\omega^+ \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle \\
&+ \varepsilon_{j\sigma} \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle + U_j \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&- \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 < c_{\tilde{\sigma}\xi}^\dagger(k) d_{j\tilde{\sigma}} > \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&+ \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&+ \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} < d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger c_{\tilde{\sigma}\xi}(k) > \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle
\end{aligned}$$

Visto que $< c_{\tilde{\sigma}\xi}^\dagger(k) d_{j\tilde{\sigma}} > = < d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger c_{\tilde{\sigma}\xi}(k) >$, por serem hermitianos conjugados, e $v_j^0 \in \mathbb{R}$, os termos da GF acima se anulam, resultando em

$$(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle + \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (84)$$

- Calculando $\left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$

$$\omega^+ \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left[c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right]_+ \right\rangle + \left\langle \left\langle \left[c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}, H \right]; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (85)$$

O primeiro termo é nulo, portanto calcula-se o segundo termo separando o comutador.

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, H \right] &= \left[c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi'}(k') \right] \\
&= \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \\
&\quad \times \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi}(k') - d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma'\xi}^\dagger(k') c_{\sigma'\xi}(k') c_{\sigma\xi}(k) \right) \\
&= \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \\
&\quad \times d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \left(c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) c_{\sigma'\xi}(k) + c_{\sigma'\xi}^\dagger(k') c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi}(k') \right) \\
&= \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \\
&\quad \times d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \left(c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) c_{\sigma'\xi}(k) + (\delta(k-k') \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} - c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi}^\dagger(k)) c_{\sigma'\xi}(k') \right) \\
&= \sum_{\xi\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} dk (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \delta(k-k') \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma'\xi}(k') \\
&= (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) c_{\sigma'\xi}(k') d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}
\end{aligned} \tag{86}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} \right] &= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} \left(c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} c_{\sigma\xi}(k) \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} c_{\sigma\xi}(k) \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} c_{\sigma\xi}(k) \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} - d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} c_{\sigma\xi}(k) \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} c_{\sigma\xi}(k) (d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} \\
&\quad - d_{j'\sigma'}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} c_{\sigma\xi}(k) (d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\bar{\sigma}} \\
&\quad + d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{j\sigma'} \varepsilon_{j\sigma} c_{\sigma\xi}(k) \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} - d_{j'\sigma'}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= \varepsilon_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma\xi}(k) \left(d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} - d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{87}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, \sum_{\xi\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 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 \\
&\times (c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j'\sigma'} \\
&- c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 \\
&\times (c_{\sigma\xi}(k) c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma'} \\
&- c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') d_{j\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 \\
&\times ((\delta(k-k') \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} \\
&- c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma\xi}(k)) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} \\
&- c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 \\
&\times (\delta(k-k') \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'} \\
&+ c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k') c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j'\sigma'} d_{j\bar{\sigma}} \\
&- c_{\sigma'\xi'}^\dagger(k) d_{j'\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 \\
&\times (\delta(k-k') \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma'} \\
&+ c_{\sigma'\xi}^\dagger(k') c_{\sigma\xi}(k) (\delta_{jj'} \delta_{\bar{\sigma}\sigma'} - d_{j\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger) d_{j\bar{\sigma}} \\
&- c_{\sigma'\xi}^\dagger(k) d_{j\sigma'} c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi\sigma'j} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^0 \\
&\times (\delta(k-k') \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\xi\xi'} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j\sigma'} \\
&+ c_{\sigma'\xi}^\dagger(k') c_{\sigma\xi}(k) \delta_{jj'} \delta_{\bar{\sigma}\sigma'} d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{j'} \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&- \sum_{\xi'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 c_{\bar{\sigma}\xi}^\dagger(k') d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma\xi}(k)
\end{aligned} \tag{89}$$

$$\begin{aligned}
\left[c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \right] &= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} \\
&\times (c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&- d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} \\
&\times (c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&- d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} \\
&\times (c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger (\delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} - d_{j'\sigma'}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&- d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} \\
&\times (c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&+ d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \\
&- d_{j'\sigma'}^\dagger c_{\sigma'\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\xi'\sigma'j'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_{j'}^{0*} c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger \delta_{jj'} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} c_{\sigma'\xi'}(k') \\
&= \sum_{\xi'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\sigma}\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k)
\end{aligned} \tag{90}$$

Aplicando os termos calculados na função de Green

$$\begin{aligned}
\omega^+ \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= (\hbar\tilde{v}_F k + \xi Q_0) \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&+ \sum_{j'} \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left\langle \left\langle d_{j'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle - \\
&- \sum_{\xi'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left\langle \left\langle c_{\bar{\sigma}\xi'}^\dagger(k') d_{j\bar{\sigma}} c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&+ \sum_{\xi'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle \left\langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\sigma}\xi'}(k') c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle
\end{aligned} \tag{91}$$

Por meio da aproximação de Hubbard-I, pode-se simplificar a função de Green.

$$\begin{aligned}
(\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0) \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \sum_{j'} \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left\langle \left\langle d_{j'\sigma} d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&\quad - \sum_{\xi'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^0 \left\langle c_{\tilde{\sigma}\xi'}^\dagger(k') d_{j\tilde{\sigma}} \right\rangle \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&\quad + \sum_{\xi'} \int dk' \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger c_{\tilde{\sigma}\xi'}(k') \right\rangle \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
\left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \sum_{j'} \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi (\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_j^0 \left\langle \left\langle d_{j'\sigma} d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle
\end{aligned} \tag{92}$$

- Retornando a Função de Green $\left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$.

$$(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle + \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k) d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \tag{93}$$

Aplicando a Equação (50),

$$\begin{aligned}
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle \\
&\quad + \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \times \\
&\quad \times \sum_{j'} \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi (\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_{j'}^0 \left\langle \left\langle d_{j'\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle \\
&\quad + \sum_{\xi} \sum_{j'} \int dk \frac{\Omega}{4\pi} \frac{|k|}{(\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_j^{0*} v_{j'}^0 \left\langle \left\langle d_{j'\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle
\end{aligned} \tag{94}$$

Definindo a Auto-Energia como

$$\Sigma_{jj'}^\xi = \int dk \frac{\Omega}{4\pi} \frac{|k|}{(\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_j^{0*} v_{j'}^0 \tag{95}$$

Dessa forma, a função de Green $\left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$ é

$$\begin{aligned}
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle + \sum_{\xi} \sum_{j'} \Sigma_{jj'}^{\xi} \left\langle \left\langle d_{j'\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle + \sum_{\xi} \Sigma_{jj'}^{\xi} \left\langle \left\langle d_{j'\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle + \\
&\quad + \sum_{\xi} \Sigma_{j\bar{j}}^{\xi} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle + \tilde{\Sigma}_{jj} \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
&\quad + \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj}) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle + \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma} d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj}) \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle + \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \left\langle d_{j\tilde{\sigma}}^\dagger d_{j\tilde{\sigma}} \right\rangle \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (96)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \frac{\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj} \right)} \\
&\quad + \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \langle n_{jd\tilde{\sigma}} \rangle}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj} \right)} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (97)
\end{aligned}$$

• Retornando a Função de Green $\left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$

$$(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma}) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + U_j \left\langle \left\langle d_{j\sigma} n_{jd\tilde{\sigma}}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle + \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega |k| \pi}}{2\pi} v_j^{0*} \left\langle \left\langle c_{\sigma\xi}(k); d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (98)$$

Aplicando as equações (75) e (96) na função de Green

$$\begin{aligned}
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma}) \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle &= \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{U_j \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \\
&+ \frac{U_j \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \langle \langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
&+ \sum_{\xi} \int dk \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi} v_j^{0*} \sum_{j'} \frac{\sqrt{\Omega|k|\pi}}{2\pi(\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_{j'}^0 \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma}) \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle &= \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{U_j \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \\
&+ \frac{U_j \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \langle \langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
&+ \sum_{\xi} \sum_{j'} \Sigma_{j'j}^{\xi} \langle \langle d_{j'\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma}) \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle &= \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{U_j \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \tag{99} \\
&+ \frac{U_j \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \langle \langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
&+ \sum_{\xi} \Sigma_{jj}^{\xi} \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle + \sum_{\xi} \Sigma_{\bar{j}\bar{j}}^{\xi} \langle \langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma}) \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle &= \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{U_j \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{jl} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \\
&+ \frac{U_j \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \langle \langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
&+ \tilde{\Sigma}_{jj} \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle + \tilde{\Sigma}_{\bar{j}\bar{j}} \langle \langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle \\
(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}) \langle \langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle &= \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} \left(1 + \frac{U_j \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \right) \\
&+ \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \left(1 + \frac{U_j \langle n_{jd\bar{\sigma}} \rangle}{(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - U_j - \tilde{\Sigma}_{jj})} \right) \langle \langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \rangle \rangle
\end{aligned}$$

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

$$\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}\right) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} + \tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (100)$$

A Equação (57) contém um sistema de 4 equações com variáveis $\left\langle \left\langle d_{1\sigma}; d_{1\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$, $\left\langle \left\langle d_{1\sigma}; d_{2\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$, $\left\langle \left\langle d_{2\sigma}; d_{1\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$ e $\left\langle \left\langle d_{2\sigma}; d_{2\sigma'}^\dagger \right\rangle \right\rangle$. Assumindo $\sigma = \sigma'$, pode-se definir as funções de Green das impurezas e os termos cruzados.

- Calculando as Funções de Green $\left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle$

Para $j = l$, tem-se

$$\left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}\right) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \lambda_j^{\tilde{\sigma}} + \tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (101)$$

Para $l = \bar{j} \neq j$,

$$\begin{aligned} \left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}\right) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{l\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\ \left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}\right) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{\bar{j}\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{\bar{j}\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \end{aligned}$$

Invertendo os índices de impureza,

$$\left(\omega^+ - \varepsilon_{\bar{j}\sigma} - \tilde{\Sigma}_{\bar{j}\bar{j}}\right) \left\langle \left\langle d_{\bar{j}\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \quad (102)$$

Aplicando a Equação (59) na Equação (58)

$$\begin{aligned} \left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}\right) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \lambda_j^{\tilde{\sigma}} + \frac{\tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{\bar{j}\sigma} - \tilde{\Sigma}_{\bar{j}\bar{j}}\right)} \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\ \left(\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj} - \frac{\tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{\bar{j}\sigma} - \tilde{\Sigma}_{\bar{j}\bar{j}}\right)}\right) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \\ \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \frac{\lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj} - \frac{\tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{\bar{j}\sigma} - \tilde{\Sigma}_{\bar{j}\bar{j}}\right)}} \\ \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \frac{\lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj} - \frac{\tilde{\Sigma}_{\bar{j}j} \lambda_j^{\tilde{\sigma}} \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}} \lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{\left(\omega^+ - \varepsilon_{l\sigma} - \tilde{\Sigma}_{ll}\right)}} \end{aligned} \quad (103)$$

Definindo

$$g_{j\sigma|j\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}} \quad (104)$$

A função de Green para as impurezas $j = 1, 2$

$$\left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle = \tilde{\mathcal{G}}_{j\sigma|j\sigma}(\omega) = \frac{\lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) - \tilde{\Sigma}_{lj}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}g_{l\sigma|l\sigma}^{-1}(\omega)\tilde{\Sigma}_{jl}\lambda_l^{\tilde{\sigma}}} \quad (105)$$

- Calculando as Funções de Green $\left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle$

Juntando as equações (105) e (102)

$$\begin{aligned} (\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}} \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle \\ (\omega^+ - \varepsilon_{j\sigma} - \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}} \frac{\lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) - \tilde{\Sigma}_{lj}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}g_{l\sigma|l\sigma}^{-1}(\omega)\tilde{\Sigma}_{jl}\lambda_l^{\tilde{\sigma}}} \\ g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}}{g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) - \tilde{\Sigma}_{lj}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}g_{l\sigma|l\sigma}^{-1}(\omega)\tilde{\Sigma}_{jl}\lambda_l^{\tilde{\sigma}}} \\ \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}g_{l\sigma|l\sigma}(\omega)}{g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) - \tilde{\Sigma}_{lj}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}g_{l\sigma|l\sigma}^{-1}(\omega)\tilde{\Sigma}_{jl}\lambda_l^{\tilde{\sigma}}} \end{aligned} \quad (106)$$

Invertendo os índices

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \frac{\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}g_{j\sigma|j\sigma}(\omega)}{g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega) - \tilde{\Sigma}_{jl}\lambda_l^{\tilde{\sigma}}g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega)\tilde{\Sigma}_{lj}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}} \\ \left\langle \left\langle d_{j\sigma}; d_{l\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle &= \frac{\tilde{\Sigma}_{lj}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}\lambda_l^{\tilde{\sigma}}g_{j\sigma|j\sigma}(\omega)}{g_{l\sigma|l\sigma}^{-1}(\omega) - \tilde{\Sigma}_{jl}\lambda_l^{\tilde{\sigma}}g_{j\sigma|j\sigma}^{-1}(\omega)\tilde{\Sigma}_{lj}\lambda_j^{\tilde{\sigma}}} \end{aligned} \quad (107)$$

Apêndice B - Auto-Energia

A análise da densidade de estados da impureza é realizada por meio do formalismo das funções de Green, utilizando a técnica da equação de movimento. A seguir, serão demonstrados os resultados matemáticos obtidos nesse trabalho. Os cálculos realizados foram feitos em notação de Zubarev, portanto

A Equação (95) define a Auto-Energia.

$$\Sigma_{jj'}^\xi = \int dk \frac{\Omega}{4\pi} \frac{|k|}{(\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_j^{0*} v_{j'}^0 \quad (108)$$

Definindo $\omega_k = \hbar\tilde{v}_F k$ e $\omega_\xi = \omega - \xi Q_0$

$$\begin{aligned} \Sigma_{jj'}^\xi &= \int dk \frac{\Omega}{4\pi} \frac{|k|}{(\omega^+ - \hbar\tilde{v}_F k - \xi Q_0)} v_j^{0*} v_{j'}^0 \\ \Sigma_{jj'}^\xi &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi} \int_{-D}^{+D} \frac{d\omega_k}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{1}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{|\omega_k|}{(\omega_\xi - \omega_k + i\eta)} \\ \Sigma_{jj'}^\xi &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi} \int_{-D}^{+D} \frac{d\omega_k}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{1}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{|\omega_k|}{(\omega_\xi - \omega_k + i\eta)} \frac{(\omega_\xi - \omega_k - i\eta)}{(\omega_\xi - \omega_k - i\eta)} \\ \Sigma_{jj'}^\xi &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi} \int_{-D}^{+D} \frac{d\omega_k}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{1}{\hbar\tilde{v}_F} \frac{|\omega_k|}{((\omega_\xi - \omega_k)^2 + \eta^2)} \frac{(\omega_\xi - \omega_k - i\eta)}{((\omega_\xi - \omega_k)^2 + \eta^2)} \\ \Sigma_{jj'}^\xi &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar\tilde{v}_F)^2} \int_{-D}^{+D} d\omega_k \left(\frac{|\omega_k| (\omega_\xi - \omega_k)}{((\omega_\xi - \omega_k)^2 + \eta^2)} - i \frac{|\omega_k| \eta}{((\omega_\xi - \omega_k)^2 + \eta^2)} \right) \end{aligned} \quad (109)$$

Dividindo a Equação em parte real e imaginaria,

$$\begin{aligned} \Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar\tilde{v}_F)^2} \int_{-D}^{+D} d\omega_k \frac{|\omega_k| (\omega_\xi - \omega_k)}{((\omega_\xi - \omega_k)^2 + \eta^2)} \\ \Sigma_{jj'}^{\xi I} &= -v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar\tilde{v}_F)^2} \int_{-D}^{+D} d\omega_k \frac{|\omega_k| \eta}{((\omega_\xi - \omega_k)^2 + \eta^2)} \end{aligned} \quad (110)$$

Como $\eta \rightarrow 0^+$, tem-se

$$\begin{aligned} \Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar\tilde{v}_F)^2} \int_{-D}^{+D} d\omega_k \frac{|\omega_k|}{(\omega_\xi - \omega_k)} \\ \Sigma_{jj'}^{\xi I} &= -v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar\tilde{v}_F)^2} \int_{-D}^{+D} d\omega_k |\omega_k| \pi \delta(\omega_\xi - \omega_k) \end{aligned} \quad (111)$$

Resolvendo a parte imaginaria por meio da propriedade da delta de Dirac

$$\begin{aligned} \Sigma_{jj'}^{\xi I} &= -v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar\tilde{v}_F)^2} \int_{-D}^{+D} d\omega_k |\omega_k| \pi \delta(\omega_\xi - \omega_k) \\ \Sigma_{jj'}^{\xi I} &= -v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar\tilde{v}_F)^2} \pi |\omega_\xi| \end{aligned} \quad (112)$$

Resolvendo a parte Real,

$$\begin{aligned}
\Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar \tilde{v}_F)^2} \int_{-D}^{+D} d\omega_k \frac{|\omega_k|}{(\omega_\xi - \omega_k)} \\
\Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar \tilde{v}_F)^2} \left(\int_0^{+D} d\omega_k \frac{\omega_k}{(\omega_\xi - \omega_k)} + \int_{-D}^0 d\omega_k \frac{-\omega_k}{(\omega_\xi - \omega_k)} \right) \\
\Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar \tilde{v}_F)^2} \left(-\omega_\xi \ln \left(\frac{|\omega_\xi - D|}{|\omega_\xi|} \right) - D + \omega_\xi \ln \left(\frac{|\omega_\xi|}{|\omega_\xi - D|} \right) + D \right) \\
\Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar \tilde{v}_F)^2} \left(-\omega_\xi \ln \left(\frac{|\omega_\xi - D|}{|\omega_\xi|} \right) + \omega_\xi \ln \left(\frac{|\omega_\xi|}{|\omega_\xi + D|} \right) \right) \\
\Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega}{4\pi (\hbar \tilde{v}_F)^2} \omega_\xi \ln \left(\frac{\frac{|\omega_\xi|}{|\omega_\xi - D|}}{\frac{|\omega_\xi - D|}{|\omega_\xi|}} \right) \\
\Sigma_{jj'}^{\xi R} &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega \pi}{(2\pi \hbar \tilde{v}_F)^2} \omega_\xi \ln \left(\frac{|\omega_\xi|^2}{|\omega_\xi^2 - D^2|} \right)
\end{aligned} \tag{113}$$

Dessa forma, a Auto-Energia é

$$\begin{aligned}
\Sigma_{jj'}^\xi(\omega) &= \Sigma_{jj'}^{\xi R} + i\Sigma_{jj'}^{\xi I} \\
\Sigma_{jj'}^\xi(\omega) &= v_j^{0*} v_{j'}^0 \frac{\Omega \pi}{(2\pi \hbar \tilde{v}_F)^2} \left(\omega_\xi \ln \left(\frac{|\omega_\xi|^2}{|\omega_\xi^2 - D^2|} \right) - i\pi |\omega_\xi| \right)
\end{aligned} \tag{114}$$

Referências

- [1] Cao, Yuan, et al. “Unconventional Superconductivity in Magic-Angle Graphene Superlattices.” *Nature*, vol. 556, no. 7699, 5 Mar. 2018, pp. 43–50, <https://doi.org/10.1038/nature26160>. *Nature* (London) 556, 43 (2018)
- [2] Cao, Yuan, et al. “Correlated Insulator Behaviour at Half-Filling in Magic-Angle Graphene Superlattices.” *Nature*, vol. 556, no. 7699, 5 Mar. 2018, pp. 80–84, <https://doi.org/10.1038/nature26154>. *Nature* (London) 556, 80 (2018).
- [3] Fidrysiak, M, et al. “Unconventional Topological Superconductivity and Phase Diagram for an Effective Two-Orbital Model as Applied to Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review B*, vol. 98, Aug. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevb.98.085436>.
- [4] Peltonen, Teemu J, et al. “Mean-Field Theory for Superconductivity in Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review B*, vol. 98, Dec. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevb.98.220504>.
- [5] Xu, Xiaoyan, et al. Kekulé Valence Bond Order in an Extended Hubbard Model on the Honeycomb Lattice with Possible Applications to Twisted Bilayer Graphene. Vol. 98, Sept. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevb.98.121406>.
- [6] Liu, Cheng-Cheng, et al. Chiral Spin Density Wave and $D + Id$ Superconductivity in the Magic-Angle-Twisted Bilayer Graphene. Vol. 121, Nov. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.121.217001>.
- [7] Ray, Sujay, et al. Wannier Pairs in the Superconducting Twisted Bilayer Graphene and Related Systems. Apr. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevb.99.134515>.
- [8] Dodaro, John F, et al. Phases of a Phenomenological Model of Twisted Bilayer Graphene. Vol. 98, Aug. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevb.98.075154>.
- [9] Padhi, Bikash, et al. “Doped Twisted Bilayer Graphene near Magic Angles: Proximity to Wigner Crystallization, Not Mott Insulation.” *Nano Letters*, vol. 18, Sept. 2018, pp. 6175–6180, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02033>.
- [10] Guo, Huaiming, et al. “Pairing Symmetry of Interacting Fermions on a Twisted Bilayer Graphene Superlattice.” *Physical Review B*, vol. 97, June 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevb.97.235453>.
- [11] Roy, Bitan, and Vladimir Juričić. “Unconventional Superconductivity in Nearly Flat Bands in Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review B*, vol. 99, Mar. 2019, <https://doi.org/10.1103/physrevb.99.121407>.
- [12] Po, Hoi Chun, et al. “Origin of Mott Insulating Behavior and Superconductivity in Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review X*, vol. 8, Sept. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevx.8.031089>.

- [13] Noah, and Liang Fu. Model for the Metal-Insulator Transition in Graphene Superlattices and Beyond. Vol. 98, no. 4, 3 July 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevb.98.045103>. 1
- [14] Xu, Cenke, and Leon Balents. “Topological Superconductivity in Twisted Multilayer Graphene.” *Physical Review Letters*, vol. 121, no. 8, 23 Aug. 2018, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.121.087001>.
- [15] Luican, Adina, et al. Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers. Vol. 106, no. 12, 21 Mar. 2011, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.106.126802>.
- [16] Miller, David, et al. Structural Analysis of Multilayer Graphene via Atomic Moiré Interferometry. Vol. 81, no. 12, 24 Mar. 2010, <https://doi.org/10.1103/physrevb.81.125427>.
- [17] Li, Guohong, et al. “Observation of van Hove Singularities in Twisted Graphene Layers.” *Nature Physics*, vol. 6, no. 2, 29 Nov. 2009, pp. 109–113, www.nature.com/articles/nphys1463.pdf, <https://doi.org/10.1038/nphys1463>.
- [18] Moon, Pilkyung, and Mikito Koshino. “Optical Absorption in Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review B*, vol. 87, no. 20, 2 May 2013, <https://doi.org/10.1103/physrevb.87.205404>.
- [19] Trambly de Laissardière, G., et al. “Numerical Studies of Confined States in Rotated Bilayers of Graphene.” *Physical Review B*, vol. 86, no. 12, 7 Sept. 2012, <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.125413>.
- [20] Moon, Pilkyung, and Mikito Koshino. “Energy Spectrum and Quantum Hall Effect in Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review B*, vol. 85, no. 19, 29 May 2012, <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.195458>.
- [21] Lopes dos Santos, J. M. B., et al. “Continuum Model of the Twisted Graphene Bilayer.” *Physical Review B*, vol. 86, no. 15, 25 Oct. 2012, <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.155449>. *Phys. Rev. B* 86, 155449 (2012).
- [22] Xian, Lede, et al. Effects of Electrostatic Fields and Charge Doping on the Linear Bands in Twisted Graphene Bilayers. Vol. 84, no. 7, 5 Aug. 2011, <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.075425>.
- [23] Kindermann, M., and P. N. First. “Local Sublattice-Symmetry Breaking in Rotationally Faulted Multilayer Graphene.” *Physical Review B*, vol. 83, no. 4, 31 Jan. 2011, <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.045425>.
- [24] Bistritzer, Rafi, and Allan H. MacDonald. “Moiré Bands in Twisted Double-Layer Graphene.” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 30, 26 July 2011, pp. 12233–12237, www.pnas.org/content/108/30/12233, <https://doi.org/10.1073/pnas.1108174108>.
- [25] Suárez Morell, E., et al. “Flat Bands in Slightly Twisted Bilayer Graphene: Tight-Binding Calculations.” *Physical Review B*, vol. 82, no. 12, 13 Sept. 2010, <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.121407>.

- [26] Trambly de Laissardière, G., et al. “Localization of Dirac Electrons in Rotated Graphene Bilayers.” *Nano Letters*, vol. 10, no. 3, 1 Feb. 2010, pp. 804–808, <https://doi.org/10.1021/nl902948m>.
- [27] Mele, E. J. “Commensuration and Interlayer Coherence in Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review B*, vol. 81, no. 16, 12 Apr. 2010, <https://doi.org/10.1103/physrevb.81.161405>.
- [28] Rozhkov, A. V., et al. “Electronic Properties of Graphene-Based Bilayer Systems.” *Physics Reports*, vol. 648, 23 Aug. 2016, pp. 1–104, www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0370157316301612, <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.003>. *Physics Reports*, 648, 1-104 (2016).
- [29] Lopes dos Santos, J. M. B., et al. “Graphene Bilayer with a Twist: Electronic Structure.” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 25, 19 Dec. 2007, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.99.256802>. *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007).
- [30] Phong, Vo Tien, and E. J. Mele. “Obstruction and Interference in Low Energy Models for Twisted Bilayer Graphene.” *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 17, 22 Oct. 2020, p. 176404, arxiv.org/abs/2003.00150, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.176404>.
- [31] Mizobata, W N, et al. Atomic Frustrated Impurity States in Weyl Metals. Vol. 102, no. 7, 14 Aug. 2020, <https://doi.org/10.1103/physrevb.102.075120>.
- [32] Marques, Y, et al. Antibonding Ground State of Adatom Molecules in Bulk Dirac Semimetals. Vol. 96, no. 4, 11 July 2017, <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.041112>.
- [33] Marques, Y., et al. “Chiral Magnetic Chemical Bonds in Molecular States of Impurities in Weyl Semimetals.” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, 11 June 2019, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44842-8>.
- [34] Flensberg, Karsten, et al. Engineered Platforms for Topological Superconductivity and Majorana Zero Modes. 9 Mar. 2021, arxiv.org/abs/2103.05548.
- [35] Jäck, Berthold, et al. Detecting and Distinguishing Majorana Zero Modes with the Scanning Tunneling Microscope. 24 Mar. 2021, arxiv.org/abs/2103.13210.
- [36] Wallace, P. R. “The Band Theory of Graphite.” *Physical Review*, vol. 71, no. 9, 1 May 1947, pp. 622–634, <https://doi.org/10.1103/physrev.71.622>.
- [37] Neto, Antonio Castro, et al. “Drawing Conclusions from Graphene.” *Physics World*, vol. 19, no. 11, Nov. 2006, pp. 33–37, <https://doi.org/10.1088/2058-7058/19/11/34>.
- [38] Geim, A. K., and K. S. Novoselov. “The Rise of Graphene.” *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, Mar. 2007, pp. 183–191, <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.

- [39] Novoselov, Kostya S. “Graphene: Materials in the Flatland (Nobel Lecture).” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 31, 5 July 2011, pp. 6986–7002, <https://doi.org/10.1002/anie.201101502>.
- [40] Anderson, P. W. “Localized Magnetic States in Metals.” *Physical Review*, vol. 124, no. 1, 1 Oct. 1961, pp. 41–53, <https://doi.org/10.1103/physrev.124.41>. *Phys. Rev.* 124, 41 (1961).
- [41] Li, Lin, et al. “The Kondo Effect of an Adatom in Graphene and Its Scanning Tunneling Spectroscopy.” *New Journal of Physics*, vol. 15, no. 5, 9 May 2013, p. 053018, <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/5/053018>.
- [42] Geim, A. K., and I. V. Grigorieva. “Van Der Waals Heterostructures.” *Nature*, vol. 499, no. 7459, 1 July 2013, pp. 419–425, www.nature.com/articles/nature12385, <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
- [43] Liu, Yuan, et al. “Van Der Waals Heterostructures and Devices.” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 9, 12 July 2016, <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>.
- [44] Wang, Yang, et al. Observing Atomic Collapse Resonances in Artificial Nuclei on Graphene. *Vol.* 340, no. 6133, 7 Mar. 2013, pp. 734–737, <https://doi.org/10.1126/science.1234320>.
- [45] Brihuega, I., et al. “Unraveling the Intrinsic and Robust Nature of van Hove Singularities in Twisted Bilayer Graphene by Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Analysis.” *Physical Review Letters*, vol. 109, no. 19, 8 Nov. 2012, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.109.196802>.
- [46] Cisternas, E., and J.D. Correa. “Theoretical Reproduction of Superstructures Revealed by STM on Bilayer Graphene.” *Chemical Physics*, vol. 409, Dec. 2012, pp. 74–78, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.09.021>.
- [47] Hubbard, J. “Electron Correlations in Narrow Energy Bands.” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 276, no. 1365, 26 Nov. 1963, pp. 238–257, <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>.
- [48] Hewson, Alexander Cyril. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, Cambridge, Cambridge University Press, 1993.
- [49] Zhang, Shuai, et al. Substrate Dopant Induced Electronic Inhomogeneity in Epitaxial Bilayer Graphene. *Vol.* 8, no. 3, 19 Mar. 2021, pp. 035001–035001, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abec24>.
- [50] Lee, Hoik, et al. “A Review of Doping Modulation in Graphene.” *Synthetic Metals*, vol. 244, Oct. 2018, pp. 36–47, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.001>.
- [51] Bruus, Henrik, and Karsten Flensberg. *Introduction to Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics*. 2002.

- [52] Odashima, Mariana M., et al. “Pedagogical Introduction to Equilibrium Green’s Functions: Condensed Matter Examples with Numerical Implementations.” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, no. 1, 22 Sept. 2016, arxiv.org/abs/1604.02499, <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2016-0087>.
- [53] Novoselov, K. S. “Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland.” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 3, 3 Aug. 2011, pp. 837–849, <https://doi.org/10.1103/revmodphys.83.837>. *Rev. Mod. Phys.* 83, 837 (2011).
- [54] A. H. Castro Neto, et al. “The Electronic Properties of Graphene.” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 1, 2009, pp. 109–162, www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/mesoscopic/publications/graphene/RMP_2009.pdf, <https://doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>. *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [55] Utermohlen, Franz. Tight-Binding Model for Graphene. 2018. (Unpublished document) September 12, 2018.
- [56] Mizobata, W N, et al. “Atomic Frustration-Based Twistronics.” *2D Materials*, vol. 8, no. 4, 1 Oct. 2021, pp. 045038–045038, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac277f>. *2D Mater.* 8 045038 (2021).
- [57] Seridonio, A.C. “Torção de Bicamada de Grafeno Gera Um Novo Tipo de Ligação Molecular.” AGÊNCIA FAPESP, 2022, agencia.fapesp.br/torcao-de-bicamada-de-grafeno-gera-um-novo-tipo-de-ligacao-molecular/38624/ Torção de bicamada de grafeno gera um novo tipo de ligação molecular, Agência FAPESP (2022).
- [58] Introdução à física do estado sólido / Ivan S. Oliveira, Vitor L. B. de Jesus. - 3. ed. - São Paulo : Editora Livraria da Física, 2017.