



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
CÂMPUS DE RIO CLARO

Luiz Henrique Bugatti Guessi

**Efeitos das correlações inter-átomos adsorvidos na
densidade de estados do grafeno**

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, Câmpus de Rio Claro, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Antorino Carlos Ferreira Seridonio.

RIO CLARO – SP

2016

530 Guessi, Luiz Henrique Bugatti
G936e Efeitos das correlações inter-átomos adsorvidos na
 densidade de estados do grafeno / Luiz Henrique Bugatti
 Guessi. - Rio Claro, 2016
 83 f. : il., figs., gráfs.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Geociências e Ciências Exatas
 Orientador: Antonio Carlos Ferreira Seridonio

 1. Física. 2. Transporte quântico. 3. Grafeno. 4. Estrutura
 multiníveis. 5. Batimentos quânticos. 6. Scanning Tunneling
 Microscope. I. Título.

Luiz Henrique Bugatti Guessi

**Efeitos das correlações inter-átomos adsorvidos na
densidade de estados do grafeno**

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, Câmpus de Rio Claro, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Antorino Carlos Ferreira Seridonio.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio – UNESP Rio Claro

Prof. Dr. Leonardo Kleber Castelano – UFSCAR

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos – UNESP Rio Claro

RIO CLARO – SP

2016

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus e a Nossa Senhora, pois sem eles nenhuma das minhas conquistas seriam possíveis;

Ao meu orientador Antonio Carlos Ferreira Seridonio, pela orientação, pela confiança, pelos ensinamentos, pelas oportunidades e a todos as discussões físicas que tivemos desde a iniciação científica. Principalmente, por nunca ter medido esforços para complementar a minha formação.

Aos meus pais, Luiz Carlos Guessi e Maria de Lourdes Bugatti Guessi, por todo o apoio que me deram durante todos esses anos e pela confiança que sempre depositaram em mim;

A minha namorada Sibeli Ap. de Souza Cruz, pela paciência, confiança e por sempre estar presente em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis;

E por fim, aos colaboradores K. Kristinsson, M. de Souza, F. M. Souza, R. S. Machado e I. A. Shelykh que contribuíram diretamente para a elaboração desse trabalho.

Obrigado a todos!

Luiz Henrique Bugatti Guessi

Resumo

Foi discutido teoricamente a Densidade Local de Estados (LDOS) de uma folha de grafeno hospedando duas impurezas distantes localizadas no centro da célula hexagonal. Ao acoplar lateralmente a ponta do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM) sobre o átomo de carbono, dois novos notáveis efeitos foram detectados: i) uma estrutura de multiníveis na LDOS e ii) padrões de batimentos na LDOS induzida. Também foram mostrados que ambos os fenômenos ocorrem próximos aos pontos de Dirac e são altamente anisotrópicos. Além disso, foram propostos experimentos de condutância empregando o STM como uma sonda para a observação de tais manifestações exóticas na LDOS do grafeno induzida pela correlação entre as impurezas.

Palavras-chave: Grafeno, estrutura multiníveis, padrões de batimentos, STM
- Scanning Tunneling Microscope

Abstract

We discuss theoretically the Local Density of States (LDOS) of a graphene sheet hosting two distant adatoms located at the center of the hexagonal cells. By putting laterally a Scanning Tunneling Microscope (STM) tip over a carbon atom, two remarkable novel effects can be detected: i) a multilevel structure in the LDOS and ii) beating patterns in the induced LDOS. We show that both phenomena occur nearby the Dirac points and are highly anisotropic. Furthermore, we propose conductance experiments employing STM as a probe for the observation of such exotic manifestations in the LDOS of graphene induced by inter-adatoms correlations.

Keywords: Graphene, multilevel structure, beating patterns, STM - Scanning Tunneling Microscope.

Sumário

Lista de Figuras	vi
1 Introdução	1
2 Propriedades eletrônicas e estruturais do Grafeno	4
2.1 Cálculo tight-binding do Grafeno	4
2.2 Dispersão linear do Grafeno	10
3 O modelo de Anderson	14
3.1 O Hamiltoniano de Anderson	14
3.2 O efeito Kondo	18
3.3 O efeito Fano	20
4 Modelo teórico	23
4.1 O Hamiltoniano	23
4.2 O cálculo das Funções de Green e da LDOS	24
5 Auto-energias, parâmetro de Fano e oscilações de Friedel	30
5.1 Auto-energias diretas e cruzadas	30
5.1.1 Cálculo das auto-energias diretas	31
5.1.2 As auto-energias cruzadas	33
5.1.3 Parâmetro de Fano e oscilações de Friedel	38
6 Resultados e discussões	40
7 Conclusões	47
Referências	49

A O método da Equação de Movimento (EOM)	52
B Publicações	54

Lista de Figuras

1.1	(a) Duas impurezas rotuladas por 1 e 2 adsorvidas no centro da célula hexagonal a uma distância lateral $\mathbf{d}$ ao longo das direções zigzag e armchair. As impurezas sombreadas representam a separação entre as impurezas 1 e 2. Nos painéis (b) e (c), a LDOS do grafeno no sítio $\mathbf{r}_s$ ($s = A, B$) é sondada pela ponta do STM nas direções zigzag e armchair.	2
2.1	A rede hexagonal do grafeno. As esferas em azul e vermelho localizadas nos vértices dos hexágonos representam os átomos de carbono das sub-redes A e B e as linhas em preto indicam as ligações químicas σ dos orbitais sp^2 . $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ definem os vetores primários e o losango em cinza claro demarca a célula unitária da rede. Os vetores $\mathbf{x}_1 = a_0(\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$ e $\mathbf{x}_2 = a_0(\frac{2+\sqrt{3}}{2}, 0)$ indicam a posição de cada átomo de carbono dentro da célula.	5
2.2	Estrutura de bandas tight-binding do grafeno. (a) Relação de dispersão da energia dada pela Eq.(2.15) em função de k_x e k_y . (b) Relação de dispersão no limite de baixas energias em torno dos pontos de Dirac.	10
2.3	O hexágono externo ilustra a rede recíproca do grafeno. $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ são os vetores primários que delimitam a posição dos pontos da rede. O hexágono sombreado (cinza claro) descreve a primeira zona de Brillouin e em cada vértice do hexágono estão localizados os pontos de Dirac $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$	11
3.1	Representação de uma impureza adsorvida na superfície metálica. As esferas dourada e cinzas representam, respectivamente, a impureza e a superfície metálica. O parâmetro $\mathcal{V}$ modula a intensidade de hibridização entre a impureza e o metal hospedeiro.	15

3.2	a) Representação do modelo de Anderson de uma impureza no espaço das energias em uma banda de condução de largura $2D$ semi-preenchida com seu nível de Fermi ε_F , localizado exatamente no centro da banda. Os níveis de energias discretos da impureza $\varepsilon_{d\sigma}$ e $\varepsilon_{d\sigma} + \mathcal{U}$ são representados pelas linhas em preto. b) Densidade de estados da impureza adsorvida no metal hospedeiro. As ressonâncias em torno de $\mathcal{E}_{d\sigma}$ e $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$ são chamadas de picos de Hubbard.	17
3.3	(a) Estrutura de bandas de um metal hospedeiro semi preenchida de largura $2D$, onde D é a semi-largura da banda. As setas em verde apontando para cima e para baixo representam, respectivamente, a orientação dos elétrons desemparelhados no nível $\varepsilon_{d\sigma}$ acoplados de forma antiferromagnéticos com os elétrons próximos de ε_F . (b) Densidade de estados da impureza dentro do regime Kondo. Uma ressonância estreita e aguda em torno do nível de Fermi com semi-largura Γ_K emerge.	19
3.4	Representação espacial do modelo de Anderson de uma impureza na presença do STM (Scanning Tunneling Microscope). As linhas tracejadas demonstram os possíveis caminhos de tunelamento entre a ponta e o metal hospedeiro. Os índices t_c e t_d modulam, respectivamente, a amplitude de tunelamento da ponta para o metal e da ponta para a impureza. Esse dois possíveis caminho de tunelamento originam um efeito de interferência chamado interferência Fano extrínseco. As linhas tracejadas no metal representam os elétrons livres viajando por ele. Todavia, esses podem tunelar do metal para a impureza e da impureza para o metal. Esse processo de tunelamento também irá caracterizar um efeito de interferência chamada de Fano intrínseco.	21
5.1	Os painéis (a) e (b) representam, respectivamente, os contornos percorridos pelas integrais da Eq. 5.11 dependentes das funções $H_0^{(1)}$ e $H_0^{(2)}$	36
6.1	LDOS($\mathbf{r}_A$) em função da energia para a direção armchair, na sub-rede A . A reta tracejada em verde e a curva sólida vermelha representam, respectivamente, a densidade de estados do grafeno puro e na presença das impurezas. As impurezas adsorvidas no grafeno originam uma estrutura multiníveis descrita pelas oscilações presentes nas extremidades das retas. Em torno de $\mathcal{E} \sim -0.03D$ (não mostrada) e $\mathcal{E} \sim 0.03D$ (veja o inset), observa-se duas ressonâncias Fano devido a presença das impurezas e são chamados de picos de Hubbard.	41

6.2	LDOS($\mathbf{r}_A$) em função da energia para a direção armchair. As curvas em verde e vermelho representam, na sua devida order, a LDOS($\mathbf{r}_A$) do grafeno puro e com impurezas. As oscilações presentes na curva em vermelho representam a emergência de uma estrutura de multiníveis.	43
6.3	Padrões de batimentos na LDOS correspondente ao posicionamento das impurezas localizadas na direção armchair para as sub-redes A (painel (a)) e B (painel (b)). Os picos de Hubbard são representados pelas ressonâncias Fano localizados em torno de $\mathcal{E}_{d\sigma}$ e $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$	44
6.4	(a) Δ LDOS em função da energia para as impurezas localizadas na sub-rede A da geometria zigzag (painel (a)) e B (painel (b)). Note que embora a estrutura de multiníveis é observada claramente, os batimentos estão ausentes.	45

Capítulo 1

Introdução

O grafeno é um sistema bidimensional (2D) formado por átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal, semelhante a um favo de mel (1, 2, 3). Uma característica notável desse sistema é a existência de cones de Dirac na primeira zona de Brillouin em sua estrutura de bandas, similar aos que aparecem na dispersão de férmions relativísticos sem massa. Consequentemente, sistemas baseados em grafeno promovem condições adequadas para emular fenômenos relativísticos no domínio da Física da Matéria Condensada. Curiosamente, o aparecimento de férmions de Dirac quase-relativísticos sem massa também foram observados em condutores moleculares (4) e em isolantes topológicos (5). Experimentos recentes e trabalhos teóricos demonstraram a possibilidade de controle efetivo de adsorção de impurezas magnéticas individuais, os chamados adatoms, em uma única folha de grafeno (6, 7, 8). Para explorar as propriedades físicas dessas impurezas, bem como seus efeitos sobre as propriedades do hospedeiro, o Microscópio de Varredura por Tunelamento de elétrons (STM) tem sido reconhecido como a ferramenta experimental mais eficiente (9). O STM consiste em uma ponta metálica capaz de detectar a densidade local de estados (LDOS) via medidas de condutância diferencial.

Notavelmente, a ponta detecta um fascinante fenômeno envolvendo espalhamento eletrônico pelas impurezas, conhecido como oscilações de Friedel, que aparecem no sinal da condutância como padrões de oscilações amortecidas quando a posição da ponta é variada (10, 11). As propriedades magnéticas das impurezas

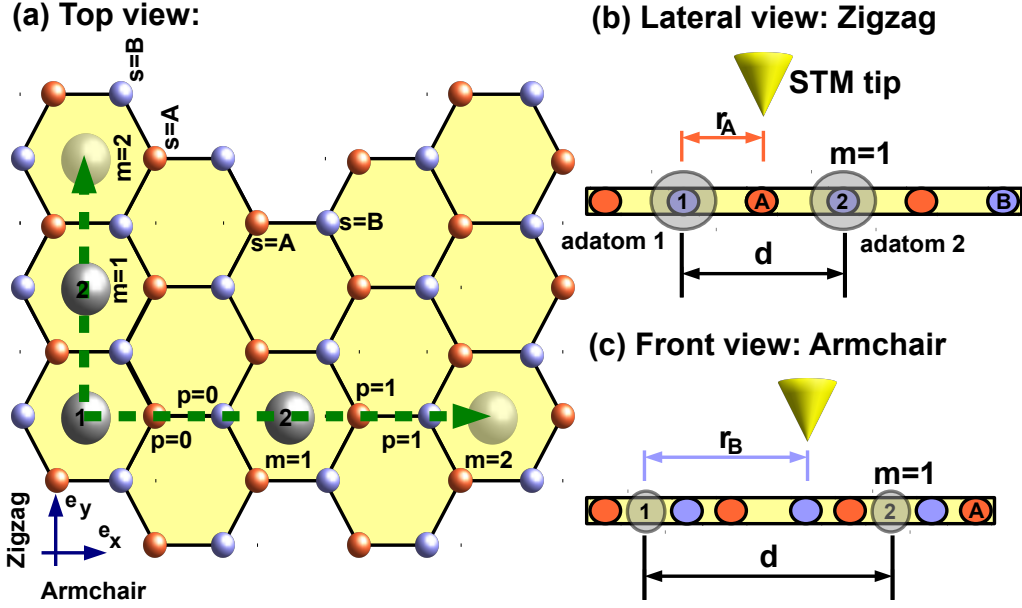


Figura 1.1: (a) Duas impurezas rotuladas por 1 e 2 adsorvidas no centro da célula hexagonal a uma distância lateral d ao longo das direções zigzag e armchair. As impurezas sombreadas representam a separação entre as impurezas 1 e 2. Nos painéis (b) e (c), a LDOS do grafeno no sítio $\mathbf{r}_s$ ($s = A, B$) é sondada pela ponta do STM nas direções zigzag e armchair.

em grafeno foram abordadas teoricamente dentro do modelo de uma única impureza, descrita pelo Hamiltoniano de Anderson (12) para dois contrastantes limites térmicos (T_K refere-se a temperatura de Kondo): i) $T \gg T_K$, onde a aproximação de campo médio de Hartree-Fock é aplicável (13, 14), e ii) $T \ll T_K$, o regime governado pela formação da nuvem Kondo, no qual os efeitos de forte correlação tornam-se cruciais (15, 16, 17). No último regime, adicionando uma segunda impureza no hospedeiro, um interessante efeito emerge: o efeito de acoplamento de troca entre spins localizados faz variar a orientação dos mesmos devido a distância de separação entre as impurezas. Isso ocorre porque a interação de troca entre os spins localizados é mediada pelos elétrons de condução submetidos as oscilações de Friedel. Tal mecanismo forma a base da interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), que no caso do grafeno torna-se altamente anisotrópico

(18, 19, 20, 21).

Neste trabalho, empregando duas impurezas de Anderson, foi prevista a formação de uma estrutura de multiníveis na densidade local de estados (LDOS) do grafeno e batimentos induzidos na LDOS nas vizinhanças dos pontos de Dirac, como resultado da correlação entre as impurezas mediada pelos elétrons de condução. Para garantir total ausência do efeito de correlação entre os spins provenientes da blindagem anti-ferromagnética do efeito Kondo, foi considerado o limite $T \gg T_K$. Nesse regime, pode-se seguramente afirmar que apenas as flutuações de carga entre as impurezas distantes no grafeno são relevantes, veja Fig. 6.1(a). Tais flutuações podem ser detectadas com a ponta do STM localizada sobre um sítio da sub-rede A ou B (veja Figs. 6.1(b) e (c)) que resultam em padrões de batimentos induzidos na LDOS, os quais serão discutidos abaixo. Devido à natureza discreta da rede do grafeno, foram definidos índices que descrevem os seguintes comprimentos característicos: m para a separação entre as impurezas e p designa a posição da ponta do STM (veja Fig. 6.1(a)). Foi observado que para obter uma estrutura de multiníveis e padrões de batimentos distintos, a restrição $m = 2p$ para $p \gg 1$ deve ser satisfeita. Além disso, foi observado que os padrões de batimentos são altamente anisotrópicos, tendo comportamentos distintos ao longo das direções zigzag e armchair. Os resultados apontam que a LDOS é sensível para impurezas separadas por grandes distâncias, revelando que o grafeno é um hospedeiro adequado para a observação de efeito de interação entre impurezas.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: No Capítulo 2 as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno via cálculo tight-binding são discutidas. No Capítulo 3 são apresentados o modelo de Anderson, o efeito Kondo e o efeito Fano. O desenvolvimento do modelo teórico, do cálculo das funções de Green via aproximação Hubbard I e da dedução da expressão analítica da LDOS são feitas no Capítulo 4. O cálculo das auto-energias são detalhados no Capítulo 5. Por meio dos cálculos realizados nos capítulos anteriores, a formação da estrutura multiníveis e dos padrões de batimentos quânticos são discutidos no Capítulo 6. Por último, as conclusões são apresentadas no Capítulo 7. Nos Apêndices encontram-se uma explicação detalhada do método da Equação do Movimento e os trabalhos publicados ao longo do mestrado.

Capítulo 2

Propriedades eletrônicas e estruturais do Grafeno

Neste capítulo serão abordadas as principais propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno. Inicialmente a formação da rede hexagonal e seus aspectos geométricos serão discutidos. Posteriormente, o cálculo da estrutura de bandas e o limite de dispersão linear do grafeno para baixas energias em torno dos pontos de Dirac serão estudados dentro da aproximação tight-binding.

2.1 Cálculo tight-binding do Grafeno

O grafeno é uma estrutura bidimensional formada por átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal. Essa rede do tipo favo de mel é originada graças aos orbitais híbridos sp^2 que são descritos pela teoria da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – Linear combination of atomic orbitals) e originados pela combinação linear entre os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ que formam uma geometria triangular planar no plano xy . Toda a estrutura geométrica e estabilidade da rede do grafeno são caracterizadas pelas ligações químicas σ entre os orbitais sp^2 . Já o orbital $2p_z$ faz ligações químicas do tipo π com seus primeiros vizinhos. Esses orbitais são os responsáveis pela condução eletrônica no grafeno, uma vez que as ligações químicas do tipo π são mais fracas e permitem que os elétrons tunelem de um carbono para outro. Assim, todas as propriedades eletrônicas do grafeno são

muito bem descritas considerando apenas o orbital $2p_z$ no cálculo tight-binding (3).

A rede de grafeno é ilustrada na Fig. (2.1). Sua geometria hexagonal é formada por duas sub-redes A e B , definidas pelas cores vermelha e azul. Para que o grafeno forme uma rede de Bravais, define-se uma célula unitária de modo que esta englobe dois átomos de carbono de sub-redes diferentes. Uma possível geometria é o losango definido na Fig. (2.1). Os vetores primários da rede são dados por $\mathbf{a}_1 = \sqrt{3}a_0(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$ e $\mathbf{a}_2 = \sqrt{3}a_0(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$, onde a_0 é a distância entre dois átomos de carbono de módulo $1,42 \text{ \AA}$, aproximadamente. Dessa forma, a rede é descrita apenas pelo movimento de translação da célula unitária, obtido pela combinação linear desses vetores.

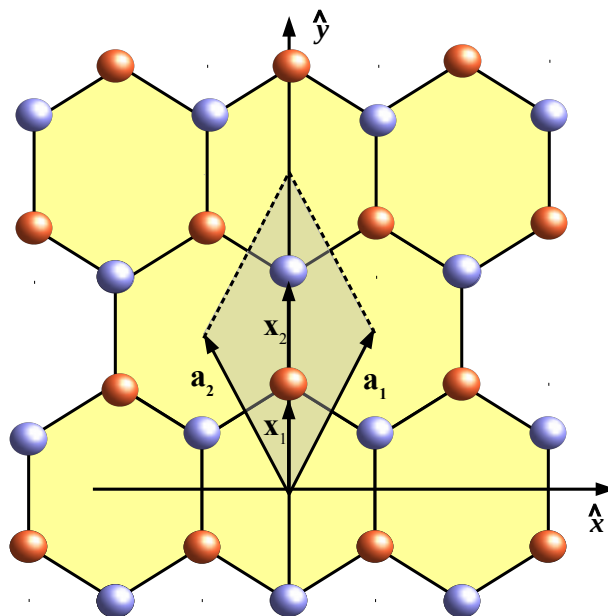


Figura 2.1: A rede hexagonal do grafeno. As esferas em azul e vermelho localizadas nos vértices dos hexágonos representam os átomos de carbono das sub-redes A e B e as linhas em preto indicam as ligações químicas σ dos orbitais sp^2 . $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ definem os vetores primários e o losango em cinza claro demarca a célula unitária da rede. Os vetores $\mathbf{x}_1 = a_0(\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$ e $\mathbf{x}_2 = a_0(\frac{2+\sqrt{3}}{2}, 0)$ indicam a posição de cada átomo de carbono dentro da célula.

Após discutir as propriedades geométricas da rede, o primeiro passo para descrever a estrutura de bandas do grafeno via aproximação tight-binding é definir o

Hamiltoniano de um elétron na presença do potencial da rede. Assim

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{R} \in G} [V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1 - \mathbf{R}) + V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2 - \mathbf{R})], \quad (2.1)$$

onde $\mathbf{P}$ e m_e são, respectivamente, o momento e a massa do elétron, $V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1 - \mathbf{R})$ e $V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2 - \mathbf{R})$ são os potenciais de cada átomo de carbono no sítio $\mathbf{R}$ e G é o conjunto de todos os vetores que descrevem a rede. Além disso, o Hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) + \\ &+ V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2) + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} [V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1 - \mathbf{R}) + V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2 - \mathbf{R})], \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde os dois primeiros termos descrevem o Hamiltoniano de um único átomo de carbono e é rotulado por $\mathcal{H}_{\text{at}}$. A última parte do Hamiltoniano é definida por $\mathcal{H}_{\text{cr}} = \Delta U$, isto é, pelo termo que contém todas as informações do potencial periódico da rede.

Deve ficar claro que a aproximação tight-binding só é válida para o caso em que

$$\mathcal{H}_{\text{at}} \gg \mathcal{H}_{\text{cr}}, \quad (2.3)$$

pois a hipótese fundamental da aproximação é que a sobreposição das funções de onda entre os átomos vizinhos sejam pequenas, de modo que apenas as interações entre primeiros vizinhos sejam levadas em consideração. Dessa forma, a energia do elétron nas proximidades do átomo de carbono será bem definida por $\mathcal{H}_{\text{at}}$ e a energia extra dada por $\mathcal{H}_{\text{cr}}$ será suficientemente pequena, permitindo que ela seja tratada de forma perturbativa (22). O grafeno pode ser descrito dentro dessa aproximação porque os orbitais $2p_z$ são localizados e os únicos responsáveis pelo transporte eletrônico na rede.

Para descrever a função de onda do elétron na rede, será considerado o seguinte

Ansatz:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R} \in G} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} \Phi(\mathbf{x} - \mathbf{R}), \quad (2.4)$$

onde $\Phi(\mathbf{x} - \mathbf{R})$ é a soma dos orbitais atômicos $2p_z$ do carbono. A função $\Phi(\mathbf{x})$ é caracterizada pela combinação linear dos orbitais $\Phi_1(\mathbf{x})$ e $\Phi_2(\mathbf{x})$, onde $\Phi_{1,2}(\mathbf{x})$ são as funções dos orbitais atômicos dos carbonos 1 e 2. Essa função de onda $\Psi_{\mathbf{k}}$ satisfaz perfeitamente o teorema de Bloch e é chamada de função de Wannier. Isto é, essa função descreve perfeitamente a periodicidade da rede de modo que a igualdade $|\Phi(\mathbf{x})|^2 = |\Phi(\mathbf{x} - \mathbf{R})|^2$ seja satisfeita, pois elas se diferem apenas por uma fase global (22).

Antes de resolver a equação de Schrodinger do sistema, será analisado como o Hamiltoniano da Eq. (2.2) atua separadamente em cada orbital atômico. Logo,

$$\mathcal{H}_{\text{at}_{1(2)}} \Phi_{1(2)}(\mathbf{x}) + \Delta U_{1(2)} \Phi_{1(2)}(\mathbf{x}) = (\epsilon_{1(2)} + \Delta U_{1(2)}) \Phi_{1(2)}(\mathbf{x}), \quad (2.5)$$

onde $\Delta U_{1(2)} = \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} [V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1 - \mathbf{R}) + V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2 - \mathbf{R})] + V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{2(1)})$ representa o potencial da rede e $\mathcal{H}_{\text{at}_{1(2)}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_{\text{at}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{1(2)})$ define o Hamiltoniano do átomo de carbono 1(2). Como a rede é formada apenas por átomos de carbono, seus autovalores $\epsilon_{1(2)}$ são iguais. Com o intuito de simplificar os cálculos, a origem do sistema é definida pelos autovalores $\epsilon_{1(2)}$. Logo,

$$\mathcal{H} \Phi_{1(2)}(\mathbf{x}) = \Delta U_{1(2)} \Phi_{1(2)}(\mathbf{x}). \quad (2.6)$$

Por meio dos autovalores obtidos na Eq. (2.6), o seguinte Hamiltoniano tight-binding foi definido

$$\mathcal{H} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = E(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (2.7)$$

que resulta em

$$E(\mathbf{k}) \langle \Phi_j | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = \langle \Phi_j | \Delta U_j | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.8)$$

Trabalhando inicialmente com $\langle \Phi_1 | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle$ e $\langle \Phi_2 | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle$, foram obtidos

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_1 | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle &= b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x}) \rangle + b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x}) \rangle \\
&+ e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} (b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle + b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle) \\
&+ e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)} (b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle + b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle) \\
&= b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x}) \rangle + b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x}) \rangle \\
&+ e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} (b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle + b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle) \\
&+ e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)} (b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle + b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle) \\
&= b_1 + b_2 \gamma_0 (1 + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)}) \tag{2.9}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_2 | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle &= b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x}) \rangle + b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x}) \rangle \\
&+ e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} (b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle + b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle) \\
&+ e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)} (b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle + b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle) \\
&= b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x}) \rangle + b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x}) \rangle \\
&+ e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} (b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle + b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_1) \rangle) \\
&+ e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)} (b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle + b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{a}_2) \rangle) \\
&= b_2 + b_1 \gamma_0 (1 + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)}) , \tag{2.10}
\end{aligned}$$

onde $\gamma_0 = \int \Phi_1^*(\mathbf{x}) \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d\mathbf{x} = \int \Phi_2^*(\mathbf{x}) \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d\mathbf{x}$. Os termos que descrevem a sobreposição das funções de onda com os segundos vizinhos são iguais a zero. Essas igualdades são válidas, pois as funções de onda são bem localizadas. Novamente, com o intuito de simplificar os cálculos, foi considerado $\gamma_0 = 0$, dado que $\gamma_0 \ll 1$.

O próximo passo é calcular $\langle \Phi_j | \Delta U_j | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle$, que resulta em

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_1 | \Delta U_1 | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle &= b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Delta U_1 | \Phi_1(\mathbf{x}) \rangle + b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Delta U_1 | \Phi_2(\mathbf{x}) \rangle \\
&+ \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} b_1 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Delta U_1 | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \rangle \\
&+ \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} b_2 \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Delta U_1 | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \rangle \\
&= b_2 \gamma_1 (1 + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)}) , \tag{2.11}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_2 | \Delta U_2 | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle &= b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Delta U_2 | \Phi_1(\mathbf{x}) \rangle + b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Delta U_2 | \Phi_2(\mathbf{x}) \rangle \\
 &+ \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} b_1 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Delta U_2 | \Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \rangle \\
 &+ \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} b_2 \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Delta U_2 | \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \rangle \\
 &= b_1 \gamma_1 (1 + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)}), \tag{2.12}
 \end{aligned}$$

onde $\gamma_1 = \langle \Phi_1(\mathbf{x}) | \Delta U_1 | \Phi_2(\mathbf{x}) \rangle = \langle \Phi_2(\mathbf{x}) | \Delta U_2 | \Phi_1(\mathbf{x}) \rangle$ e é chamado de termo de hopping. Esse parâmetro define a amplitude de tunelamento entre elétrons de átomos de carbono vizinhos. Nos próximos capítulos o termo de hopping γ_1 será rotulado por t . Os valores esperados dos potenciais $\langle \Phi_{1,2}(\mathbf{x}) | \Delta U_{1,2} | \Phi_{1,2}(\mathbf{x}) \rangle$ e $\sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \langle \Phi_{1,2}(\mathbf{x}) | \Delta U_{1,2} | \Phi_{1,2}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \rangle$ são nulos, pois apenas as sobreposições de onda local e entre primeiros vizinhos estão sendo consideradas no cálculo.

Substituindo os resultados obtidos nas Eq. (2.9), (2.10), (2.11) e (2.12) na equação Eq. (2.8), o problema de autovalores é formulado na notação matricial pela equação

$$\begin{pmatrix} E(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & E(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_1 \alpha(\mathbf{k}) \\ \gamma_1 \alpha^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}, \tag{2.13}$$

onde $\alpha(\mathbf{k}) = 1 + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)}$ e $\alpha^*(\mathbf{k})$ é o seu complexo conjugado. Portanto, os autovalores são obtidos pelo determinante da matriz da Eq. (2.13), que resulta em

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_1 |\alpha(\mathbf{k})|, \tag{2.14}$$

ou ainda

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)}, \tag{2.15}$$

onde $a = \sqrt{3}a_0$. A Fig. (2.2) (a) ilustra a estrutura de bandas do grafeno obtida

pelo cálculo tight-binding. As bandas de valência e condução são representadas pelas curvas inferior e superior ao nível de energia zero que representa o nível de Fermi. É importante ressaltar que as bandas não se tocam devido a existência de um gap pontual exatamente em zero, como mostra a Fig. (2.2) (b). Esses pontos são chamados de pontos de Dirac $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, e em torno deles, no limite de baixas energias, o grafeno possui uma relação de dispersão linear característica de férmions relativísticos sem massa (3). Nos próximos capítulos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ serão rotulados por $\mathbf{K}_{\pm}$. Mais detalhes serão discutidos na próxima seção.

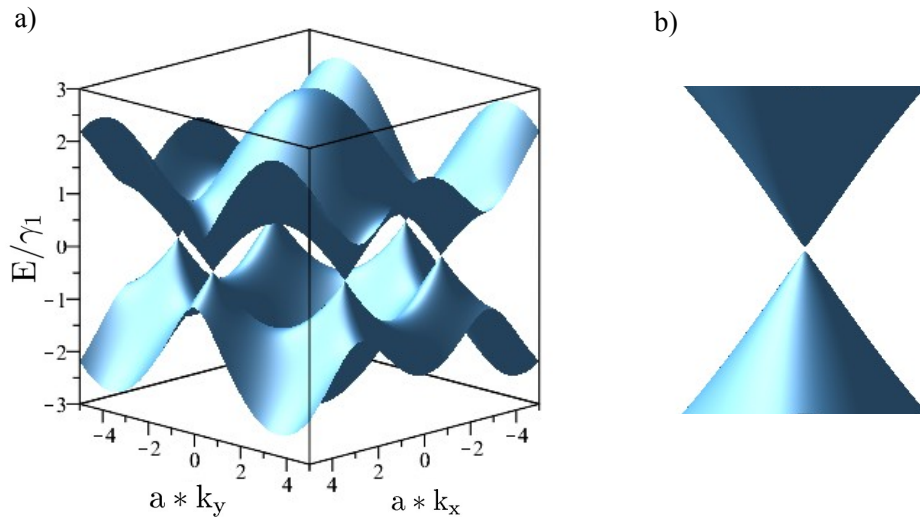


Figura 2.2: Estrutura de bandas tight-binding do grafeno. (a) Relação de dispersão da energia dada pela Eq.(2.15) em função de k_x e k_y . (b) Relação de dispersão no limite de baixas energias em torno dos pontos de Dirac.

2.2 Dispersão linear do Grafeno

A rede recíproca do grafeno é ilustrada na Fig. (2.3) e formada pelos vetores primários $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}(\sqrt{3}, 1)$ e $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}(-\sqrt{3}, 1)$. Note que a rede também possui um formato hexagonal. Os pontos em preto nos vértices e no centro do hexágono são os pontos da rede recíproca e o hexágono menor (cinza claro) delimita a primeira zona de Brillouin. Em cada vértice da primeira zona estão localizados os pontos de

Dirac $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, todavia, apenas um terço de cada um deles está dentro da primeira zona de Brillouin. Dessa forma, toda a física de baixas energias do grafeno dentro da primeira zona de Brillouin é descrita por dois cones de Dirac associados as sub-redes A e B .

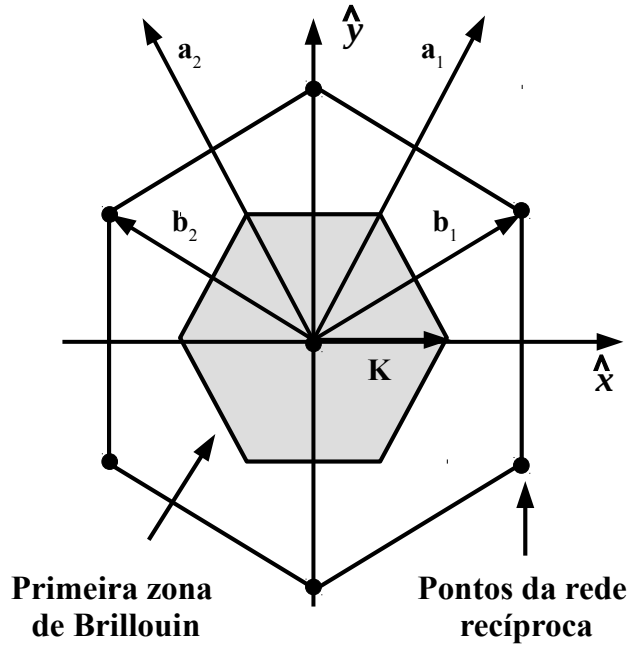


Figura 2.3: O hexágono externo ilustra a rede recíproca do grafeno. $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ são os vetores primários que delimitam a posição dos pontos da rede. O hexágono sombreado (cinza claro) descreve a primeira zona de Brillouin e em cada vértice do hexágono estão localizados os pontos de Dirac $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$.

A relação de dispersão linear do grafeno é obtida pela expansão em série de Taylor da energia total do grafeno em torno dos pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$. Como a Eq. (2.14) é proporcional a $\alpha(\mathbf{k})$, expandir a energia total será equivalente a expandir

$$\alpha(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \approx \alpha(\mathbf{K}) + \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}}, \quad (2.16)$$

onde $\mathbf{q} \ll |\mathbf{K}|$. Nesse caso, o ponto de Dirac escolhido para realizar a expansão

em série de Taylor foi

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a_0}(1, 0), \quad (2.17)$$

que é ilustrado na Fig. (2.3). Os demais pontos de Dirac são obtidos pela rotação do vetor $\mathbf{K}$. Então, o primeiro passo para obter $E(\mathbf{K} + \mathbf{q})$ é calcular o valor de $\alpha(\mathbf{k})$ em torno do ponto $\mathbf{K}$, sendo

$$\alpha(\mathbf{K}) = 1 + e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1)} + e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2)}. \quad (2.18)$$

Os produtos escalares acima entre os vetores $\mathbf{K}$, $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ resultam em

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{2}{3}\pi \quad (2.19)$$

e

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = -\frac{2}{3}\pi. \quad (2.20)$$

Então, substituindo as Eqs. (2.19) e (2.20) na expressão (2.18), o valor de $\alpha(\mathbf{K})$ será

$$\alpha(\mathbf{K}) = 1 + e^{-i(\frac{2}{3}\pi)} + e^{i(\frac{2}{3}\pi)} = 0. \quad (2.21)$$

O valor de $E(\mathbf{K}) = 0$ já era esperado, pois exatamente nos pontos de Dirac a energia é nula. Isso pode ser observado na Fig. (2.2).

Para obter o valor do segundo termo da expansão, inicialmente é necessário determinar os valores de $\nabla_{\mathbf{k}}\alpha(\mathbf{k})$ no ponto $\mathbf{k} = \mathbf{K}$. Assim, o gradiente resulta em

$$\nabla_{\mathbf{k}_j}\alpha(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} = -i(a_{1j}e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1)} + a_{2j}e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2)})\hat{e}_j, \quad (2.22)$$

onde $j = x, y$ e representa a orientação que o operador ∇ atua. Então, substituindo o resultado da Eq. (2.22) no segundo termo da Eq. (2.16) e com algumas

manipulações algébricas, é obtido

$$\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} = \frac{3}{2} a_0 (q_x + i q_y) e^{-i(\frac{\pi}{2})}. \quad (2.23)$$

Logo, o valor do módulo de $\alpha(\mathbf{K} + \mathbf{q})$ será

$$|\alpha(\mathbf{K} + \mathbf{q})| \approx \frac{3}{2} a_0 |\mathbf{q}| \quad (2.24)$$

e conseqüentemente,

$$E(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \approx \pm \frac{3}{2} a_0 \gamma_1 |\mathbf{q}| = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|, \quad (2.25)$$

onde $v_F = \frac{3}{2} \frac{a_0 \gamma_1}{\hbar}$ é a velocidade de Fermi e é aproximadamente $\frac{c}{300}$, sendo c a velocidade da luz. Logo, essa equação demonstra que o grafeno possui uma relação de dispersão linear característica de férmions relativísticos sem massa e promove condições apropriadas para emular fenômenos relativísticos no domínio da Física da Matéria Condensada (3).

Capítulo 3

O modelo de Anderson

O modelo de Anderson foi elaborado em 1961 por P. W. Anderson (12), com o objetivo descrever teoricamente a formação de momentos magnéticos localizados em metais de transição devido à presença de impurezas. O modelo descreve as impurezas de forma simples, de modo que essas sejam representadas por um único nível discreto de energia. O fato desse modelo descrever resultados teóricos muito próximos aos resultados experimentais faz com que ele seja aceito e utilizado até os dias de hoje pela comunidade científica. Desse modo, o modelo de Anderson será utilizado no trabalho para descrever as impurezas magnéticas no grafeno. Por simplicidade, neste capítulo será discutido o modelo de Anderson para uma impureza adsorvida em uma superfície metálica. Uma breve explanação do efeito Kondo e, posteriormente, do efeito Fano serão realizadas a luz desse modelo.

3.1 O Hamiltoniano de Anderson

O sistema físico ilustrado na Fig. (3.1) pode ser modelado teoricamente pelo Hamiltoniano de Anderson de uma impureza. Esse Hamiltoniano é descrito em segunda quantização no espaço dos momentos pela seguinte equação:

$$\mathcal{H}_{\text{SIAM}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \mathcal{U} d_{\uparrow}^\dagger d_{\uparrow} d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\mathcal{V} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \mathcal{V}^* d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}]. \quad (3.1)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano descreve o metal hospedeiro como um gás

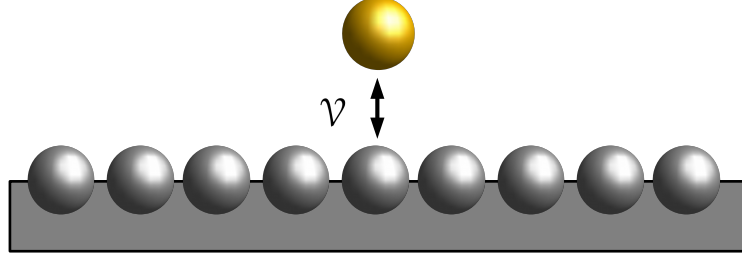


Figura 3.1: Representação de uma impureza adsorvida na superfície metálica. As esferas dourada e cinzas representam, respectivamente, a impureza e a superfície metálica. O parâmetro $\mathcal{V}$ modula a intensidade de hibridização entre a impureza e o metal hospedeiro.

de elétrons não interagente. Logo, o operador $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) cria (aniquila) elétrons na banda com uma dada energia $\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}$, onde $\mathbf{k}$ é o número de onda e σ é o spin do elétron.

O segundo termo do lado direito da Eq. (3.1) caracteriza a impureza adsorvida no metal hospedeiro, onde $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) cria (aniquila) elétrons com um dado spin σ no estado $\mathcal{E}_{d\sigma}$. Esse nível de energia discreto representa os orbitais atômicos d e f , respectivamente, para metais de transição e terras raras.

O terceiro termo do Hamiltoniano é o responsável por descrever a interação Coulombiana local $\mathcal{U}$ no sítio da impureza. Tal interação favorece a formação de um estado magnético localizado dentro do modelo, pois ela inibe a dupla ocupação da impureza. É importante enfatizar que a formação do momento magnético depende explicitamente da posição energética do estado $\mathcal{E}_{d\sigma}$ em relação ao nível de Fermi e da intensidade de hibridização. Tal discussão será realizada no decorrer desta seção. Logo, a interação Coulombiana pode ser descrita pela integral

$$\mathcal{U} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi_{d(f)}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{d(f)}(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (3.2)$$

com $\phi_{d(f)}$ sendo a função de onda do orbital atômico d (f) e os vetores $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ delimitam as posições dos elétrons no sítio da impureza (23).

O último termo da Eq. (3.1) é o responsável por descrever a hibridização

entre os elétrons da banda de condução e o estado $\mathcal{E}_{d\sigma}$. Os parâmetros $\mathcal{V}$ e $\mathcal{V}^*$ representam, respectivamente, a hibridização da impureza com o metal hospedeiro e seu complexo conjugado e $\mathcal{N}$ é o número total de estados do hospedeiro.

No modelo de Anderson, a sobreposição dos estados da banda com o estado discreto é dado em termos do parâmetro Γ , chamado de parâmetro de Anderson, onde $\Gamma = \pi|\mathcal{V}|^2\rho_0$ e ρ_0 é a densidade de estados do metal hospedeiro. Logo, esse parâmetro descreve a semi-largura do alargamento do estado $\mathcal{E}_{d\sigma}$, veja Fig. 3.2 (b). Ainda, o parâmetro de Anderson é inversamente proporcional ao tempo de vida do elétron no estado localizado e tal proporcionalidade é obtida pela regra de Ouro de Fermi dada por

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \frac{|\mathcal{V}|^2\rho_0}{\hbar} = \frac{2\Gamma}{\hbar}, \quad (3.3)$$

onde τ é o tempo de vida do elétron no estado $\mathcal{E}_{d\sigma}$ (23).

Como pode ser observado na discussão acima, toda a física descrita pelo modelo de Anderson será dada em termos dos parâmetros $\varepsilon_{d\sigma}$, $\mathcal{U}$ e Γ . Dessa forma, para $T \gg T_K$, os seguintes regimes podem ser explorados no modelo:

1. Quando $\mathcal{U} \gg \varepsilon_{d\sigma} \gg \Gamma$, isto é, a impureza está fracamente acoplada ao metal hospedeiro, a taxa de troca entre elétrons da banda e do estado localizado são baixas o suficiente para que ocorra a formação de um estado magnético localizado quando $\varepsilon_{d\sigma}$ e $\varepsilon_{d\sigma} + \mathcal{U}$ estão abaixo e acima do nível de Fermi. Todavia, se ambos os estados estiverem acima ou abaixo de ε_F a impureza se encontrará vazia ou duplamente ocupada (23).
2. Para o caso em que $\mathcal{U} \gg \Gamma \gg \varepsilon_{d\sigma}$, a impureza se encontra fortemente acoplada ao hospedeiro. Devido a intensidade do acoplamento, os estados da impureza e do contínuo se sobrepõem ao ponto de alargar os estados $\varepsilon_{d\sigma}$ e $\varepsilon_{d\sigma} + \mathcal{U}$. Logo, o número de elétrons contidos na impureza será dado em termos de uma ocupação média de elétrons com spins up e down. Entretanto, esse alargamento amplifica a taxa de troca entre os elétrons de condução e o estado $\varepsilon_{d\sigma}$, suprimindo assim a formação de um estado magnético, mesmo quando apenas o estado $\varepsilon_{d\sigma}$ é ocupado. Dessa forma, nesse regime chamado de valência intermediária, só ocorrerá a formação de um estado magnético quando a ocupação média entre elétrons de spins up e down forem diferentes.

Esse regime é ilustrado na Fig. 3.2 (a) (23).

É importante enfatizar que no trabalho apenas o segundo caso será estudado, pois as impurezas estarão fortemente acopladas ao grafeno.

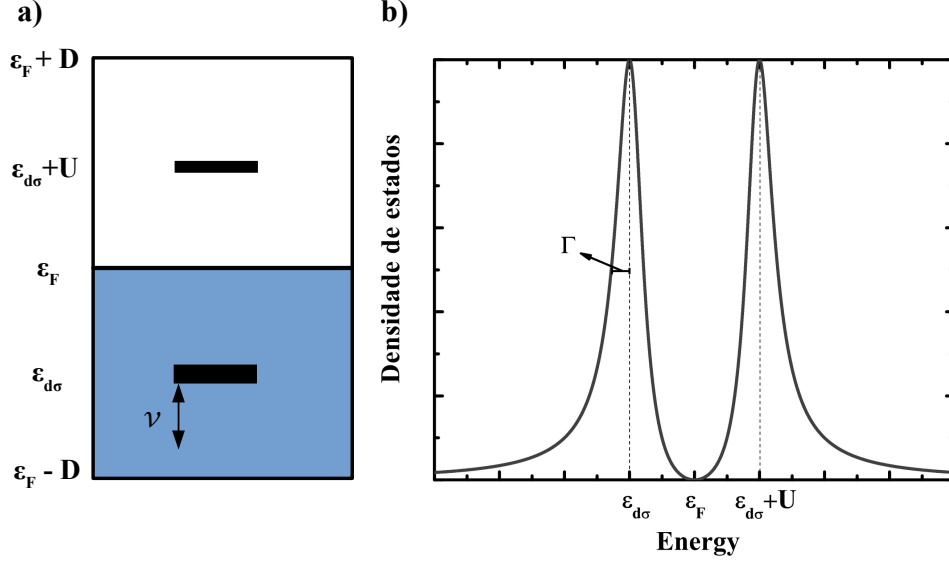


Figura 3.2: a) Representação do modelo de Anderson de uma impureza no espaço das energias em uma banda de condução de largura $2D$ semi-preenchida com seu nível de Fermi ϵ_F , localizado exatamente no centro da banda. Os níveis de energias discretos da impureza $\epsilon_{d\sigma}$ e $\epsilon_{d\sigma} + U$ são representados pelas linhas em preto. b) Densidade de estados da impureza adsorvida no metal hospedeiro. As ressonâncias em torno de $\epsilon_{d\sigma}$ e $\epsilon_{d\sigma} + U$ são chamadas de picos de Hubbard.

Uma quantidade física que deve ser observada no modelo é a densidade de estados (DOS) da impureza. A Fig. (3.2) (b) representa a DOS da impureza em função da energia do sistema. Logo, é possível observar na figura a formação de duas ressonâncias em torno de $\epsilon_{d\sigma}$ e $\epsilon_{d\sigma} + U$ de semi-largura Γ e altura Γ^{-1} . Note que as posições e a semi-largura das ressonâncias podem ser ajustadas de acordo com os parâmetros discutidos acima.

Outra quantidade física que deve ser explorada é a densidade local de estados (LDOS) do hospedeiro. Essa quantidade descreve basicamente todas as propriedades eletrônicas do material hospedeiro na presença de uma ou mais impurezas. Por meio dessa quantidade física medida pelo STM, é possível detectar fenômenos

de interferência quântica e de espalhamento. Uma discussão mais detalhada do cálculo da LDOS e desses fenômenos será realizada nos capítulos 5 e 6. É importante enfatizar no trabalho as quantidades físicas $\mathcal{U}$ e $\mathcal{V}$ serão tratadas como parâmetros do modelo, pois não serão realizados cálculos de primeiros princípios.

3.2 O efeito Kondo

O efeito Kondo surgiu com J. Kondo em 1964. Tal modelo tinha o intuito de explicar a existência do aumento da resistividade em metais na presença de impurezas magnéticas para baixas temperaturas, isto é, $T \ll T_K$. Tal efeito foi explicado pela primeira vez por uma teoria perturbação de segunda ordem em função de um termo de troca (“exchange”). Dessa forma, o aumento da resistividade foi explicado em função do espalhamento de elétrons com spins contrários entre a banda de condução e estado localizado na impureza. Mesmo essa teoria perturbativa conseguindo explicar a fenomenologia do efeito Kondo, ela se demonstrou falha no limite de baixas temperaturas, pois todo o formalismo deduzido até então divergia para baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$) (23).

Uma explicação fenomenológica mais palpável do problema Kondo pode ser obtida à luz do modelo de Anderson descrito na seção anterior. Para uma descrição quantitativa, o Hamiltoniano Kondo pode ser obtido por meio da transformação Schrieffer & Wolff da Eq. 3.1 (24). Todavia, neste Capítulo só será discutida a fenomenologia do problema Kondo.

O efeito Kondo emerge no modelo de Anderson quando as seguintes condições são satisfeitas: i) os parâmetros do modelo devem descrever uma impureza com um dado spin desemparelhado no nível de energia discreto; e ii) a temperatura do sistema deve ser $T \ll T_K$.

Inicialmente pode-se observar na Fig. (3.2) (a) que o modelo de Anderson descreve dois estados discretos $\varepsilon_{d\sigma}$ e $\varepsilon_{d\sigma} + \mathcal{U}$, respectivamente, abaixo e acima de ε_F . Todavia, para que ocorra a formação do efeito Kondo como imposto pela primeira condição, o estado $\varepsilon_{d\sigma}$ sempre estará ocupado com um dado spin up ou down, veja a Fig. (3.3). Dessa forma, no limite de baixas temperaturas, $T \ll T_K$, o elétron desemparelhado se acopla de forma antiferromagnética com os elétrons da banda de condução que possuem energia próxima do nível de Fermi.

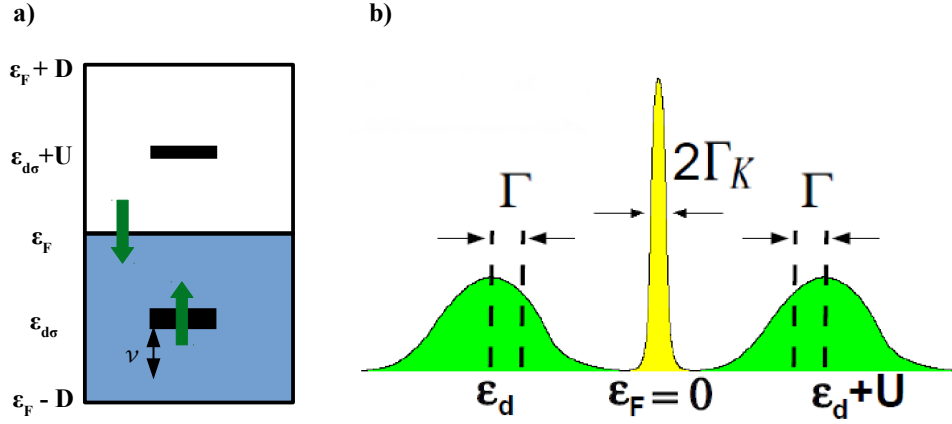


Figura 3.3: (a) Estrutura de bandas de um metal hospedeiro semi preenchida de largura $2D$, onde D é a semi-largura da banda. As setas em verde apontando para cima e para baixo representam, respectivamente, a orientação dos elétrons desemparelhados no nível $\epsilon_{d\sigma}$ acoplados de forma antiferromagnéticos com os elétrons próximos de ϵ_F . (b) Densidade de estados da impureza dentro do regime Kondo. Uma ressonância estreita e aguda em torno do nível de Fermi com semi-largura Γ_K emerge.

Na representação espacial, esses elétrons de spins contrários do metal se realocam em torno do momento localizado contido na impureza, de modo a formar uma nuvem Kondo e blindar esse momento magnético. É justamente essa interação entre os spins dos elétrons que originam a nuvem Kondo e faz com que a resistividade no metal aumente no limite de baixas temperaturas. Quando o elétron desemparelhado na impureza retorna para a banda de condução, um elétron com spin contrário contido na nuvem Kondo entra no estado localizado da impureza, invertendo assim toda a orientação dos spins contidos na nuvem. Esse efeito é chamado de spin “flip”. Esses efeitos de correlações entre os spins contrários levam a uma densidade de estados diferente da mostrada na Fig. (3.2) (b), pois como pode ser observado na Fig. (3.3) (b), existe uma ressonância estreita e aguda em torno do nível de Fermi. Tal ressonância é a marca registrada do efeito Kondo e é chamada de ressonância Kondo.

Neste trabalho não será estudado o efeito Kondo, pois a aproximação Hubbard I utilizada para truncar o sistema de funções de Green que serão apresentadas no Cap. 4 não descreve os efeitos de correlações entre spins contrários no sistema.

Logo, essa aproximação será válida no regime de baixas temperaturas, porém, essa não poderá ser menor que T_K .

3.3 O efeito Fano

O efeito Fano foi descoberto por U. Fano em 1961 (25). De forma simples e direta, esse efeito descreve a interferência entre os diferentes caminhos de tunelamento de elétrons entre um contínuo de energia e um estado discreto. Tal efeito pode ser estudado via modelo de Anderson.

Com o intuito de enriquecer a discussão física dessa seção, a ponta do STM será introduzida no modelo, veja a Fig. (3.4). Com isso, o Hamiltoniano será descrito por:

$$\mathcal{H}_{\text{Full}} = \mathcal{H}_{\text{SIAM}} + \mathcal{H}_{\text{Tip}} + \mathcal{H}_{\text{Tun}}. \quad (3.4)$$

O primeiro termo do lado direito do $\mathcal{H}_{\text{Full}}$ é o discutido na seção (3.1) dado pela Eq. (3.1). O segundo da Eq. (3.4) descreve a ponta do STM, que no caso é um metal e será descrito no modelo como um gás de elétrons livres. O último termo da equação acima descreve os possíveis caminhos de tunelamento entre a ponta e o metal. Logo,

$$\mathcal{H}_{\text{Tun}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [t_c c_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{0})] \psi_{\text{Tip}}^\dagger + t_d d_\sigma \psi_{\text{Tip}}^\dagger + \text{H.c.} \quad (3.5)$$

Assim, o operador $c_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{0})$ destrói um elétron no sítio do metal exatamente abaixo da ponta e $\psi_{\text{Tip}}^\dagger$ cria um elétron no sítio mais externo da ponta. Esse possível caminho de tunelamento possui uma amplitude t_c . Um segundo caminho de tunelamento é descrito pela amplitude t_d , onde d_σ destrói um elétron na impureza e cria um elétron na ponta do STM. H.c. descreve o hermitiano conjugado. Esses dois possíveis caminhos de tunelamento definem um padrão de interferência Fano dado pela razão $\frac{t_d}{t_c}$, definido por

$$q_{ex} = (\pi\Gamma\rho_0)^{-\frac{1}{2}} \frac{t_d}{t_c}, \quad (3.6)$$

onde ρ_0 é a densidade de estados do hospedeiro. Então, apenas variando o módulo

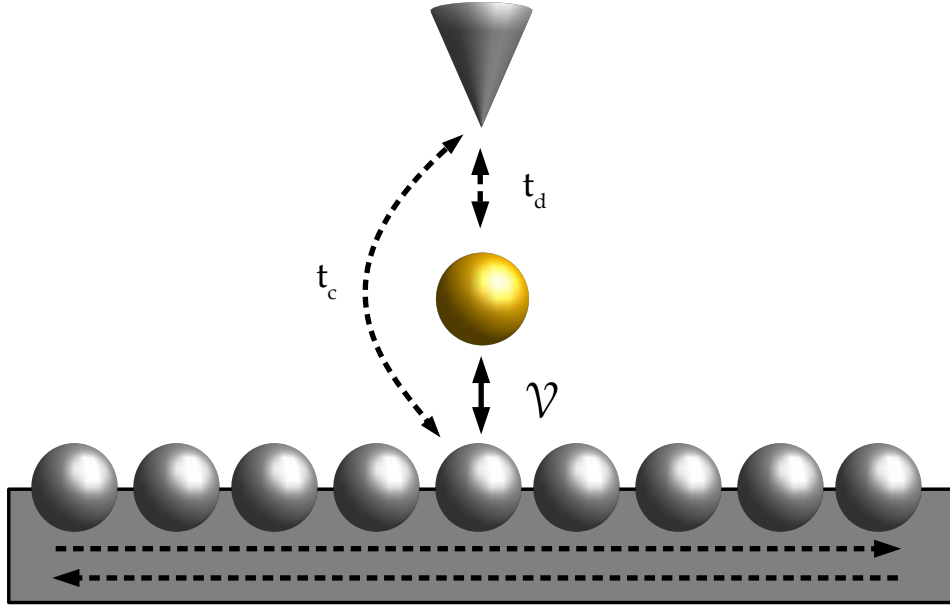


Figura 3.4: Representação espacial do modelo de Anderson de uma impureza na presença do STM (Scanning Tunneling Microscope). As linhas tracejadas demonstram os possíveis caminhos de tunelamento entre a ponta e o metal hospedeiro. Os índices t_c e t_d modulam, respectivamente, a amplitude de tunelamento da ponta para o metal e da ponta para a impureza. Esses dois possíveis caminhos de tunelamento originam um efeito de interferência chamado interferência Fano extrínseco. As linhas tracejadas no metal representam os elétrons livres viajando por ele. Todavia, esses podem tunelar do metal para a impureza e da impureza para o metal. Esse processo de tunelamento também irá caracterizar um efeito de interferência chamada de Fano intrínseco.

do parâmetro Fano é possível detectar os seguintes regimes físicos: i) quando $t_d \gg t_c$, isto é, $q_{ex} \rightarrow \infty$, a condutância medida pela ponta do STM detecta um padrão de interferência construtiva, sendo essa caracterizada por uma ressonância; e ii) quando $q_{ex} \rightarrow 0$, ou seja, $\frac{t_d}{t_c} \rightarrow 0$, a ponta do STM mede uma interferência Fano destrutiva ilustrada por uma anti-ressonância. Esse segundo caso ocorre quando a ponta do STM acopla com o sistema de forma perturbativa, fazendo com que a ponta atue como uma sonda. Apenas o segundo regime será discutido no trabalho, pois é nele que a condutância diferencial medida pela ponta é proporcional a LDOS.

O fator de interferência Fano intrínseco é definido quando uma análise dos caminhos descritos pelas setas tracejadas no metal e a hibridização V é realizada.

Isto é, esse fator de Fano descreve os padrões de interferência entre os elétrons que tunelam do metal para a impureza e os elétrons que viajam apenas pelo metal. Esse processo de interferência entre metal e a impureza pode ser descrito matematicamente por

$$q_{\text{int}} = \frac{1}{\Gamma} \text{Re} \left\{ \sum_{\text{auto-energia}} \right\}, \quad (3.7)$$

onde $\sum_{\text{auto-energia}}$ é a auto-energia do sistema. Para um metal, o fator de Fano intrínseco é nulo dentro do regime de banda larga. Todavia, nos Caps. (4) e (5) será mostrado que para o grafeno o q_{int} é diferente de zero e influencia fortemente nas medidas da LDOS.

Capítulo 4

Modelo teórico

Inicialmente será discutido o Hamiltoniano do grafeno na presença de duas impurezas adsorvidas exatamente no centro da célula hexagonal. Também serão apresentados os cálculos das funções de Green diretas e cruzadas das impurezas via aproximação Hubbard I (26, 27) e da densidade local de estados (LDOS). Essas expressões serão obtidas pelo método da Equação de Movimento (EOM) (28). Para mais detalhes sobre o método EOM veja o Apêndice A.

4.1 O Hamiltoniano

Para descrever teoricamente o sistema físico, o modelo é baseado no Hamiltoniano de Anderson de duas impurezas e desenvolvido na aproximação de Hubbard I. O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{2D} = & -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.}] + \sum_{j\sigma} \mathcal{E}_{jd\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \\ & + \sum_j \mathcal{U} n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} + \left[\sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} (\phi^*(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \right. \\ & \left. + \phi(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger) d_{j\sigma} + \text{H.c.} \right], \end{aligned} \quad (4.1)$$

onde $\phi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i}$, $\delta_1 = a\mathbf{e}_x$ e $\delta_{2,3} = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x \pm \sqrt{3}\mathbf{e}_y)$ são os vetores que descrevem os vizinhos mais próximos das impurezas localizadas no centro da célula

hexagonal e $a \sim 1.42 \text{ \AA}$, é o módulo da distância entre dois átomos de carbono. Os elétrons de condução que formam o hospedeiro são descritos pelos operadores $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($a_{\mathbf{k}\sigma}$) e $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($b_{\mathbf{k}\sigma}$) de criação (aniquilação) de elétrons no estado quântico rotulado pelo número de onda $\mathbf{k}$ e spin σ nas sub-redes A e B , respectivamente. Para as impurezas, $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) criam (aniquilam) elétrons com spin σ no estado $\mathcal{E}_{jd\sigma}$, com o índice $j = 1, 2$. O terceiro termo da Eq.(4.1) representa a interação de Coulomb $\mathcal{U}$ local, com $n_{d_j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$. Finalmente, o último termo hibridiza os estados do contínuo do grafeno com o nível discreto $\mathcal{E}_{jd\sigma}$. Essa hibridização com os sítios das impurezas ocorrem via acoplamento $\frac{v_j}{\sqrt{N}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$, sendo N o número total de estados referente à densidade local de estados (DOS) por partícula $\mathcal{D}_0 = \frac{\Omega_0}{2N\pi} \frac{|\mathcal{E}|}{(\hbar v_F)^2} = \frac{|\mathcal{E}|}{D^2}$ do grafeno, onde Ω_0 é a área da célula unitária, v_F é a velocidade de Fermi e D denota a largura da banda (13, 14).

4.2 O cálculo das Funções de Green e da LDOS

Para determinar a densidade de estados (DOS) das impurezas localizadas nos sítios $\mathbf{R}_j$ do hospedeiro, inicialmente calculam-se as funções de Green $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}$ ($j, l = 1, 2$) no domínio das energias, pois $\text{DOS}_{jj}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}})$. Para esse fim, a aproximação Hubbard I pode ser usada (26, 27). Essa aproximação fornece resultados confiáveis fora do regime Kondo. Empregando o método da equação de movimento (EOM) (veja o Apêndice A e a Ref. (28)) na função de Green retardada da impureza para uma única partícula no domínio do tempo, tem-se

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{l\sigma}(t), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (4.2)$$

onde $\theta(t)$ é a função degrau, ϱ_{2D} é a matriz densidade do sistema descrito pelo Hamiltoniano [Eq. (4.1)] e $[\cdots, \cdots]_+$ é o anticomutador entre os operadores dados no formalismo de Heisenberg. Utilizando um pouco de álgebra, obtém-se no domínio das energias:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} &= \delta_{lj} + \sum_{\tilde{l}} \Sigma_{\tilde{l}l} \tilde{\mathcal{G}}_{\tilde{l}\sigma}d_{j\sigma} \\ &+ \mathcal{U}\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{\tilde{l}\sigma}}, d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

4.2 O cálculo das Funções de Green e da LDOS

onde $\mathcal{E}^+ = \mathcal{E} + i0^+$ e a auto-energia é $\Sigma_{\tilde{l}l}(\mathbf{d}) = \frac{2\mathcal{V}_l\mathcal{V}_{\tilde{l}}}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{\mp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}} \frac{\mathcal{E}^+|\phi(\mathbf{k})|^2 - t\text{Re}[\phi(\mathbf{k})^3]}{\mathcal{E}^+ - t^2|\phi(\mathbf{k})|^2}$, e $\mathbf{d} = \mathbf{R}_{\tilde{l}} - \mathbf{R}_l$.

Na equação acima, $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$ denota a função de Green de duas partículas composta por quatro operadores fermiônicos, obtida pela transformada de Fourier da

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{l\sigma}(t)n_{d_l\bar{\sigma}}(t),d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (4.4)$$

onde $\bar{\sigma} = -\sigma$ e $n_{d_l\bar{\sigma}} = d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}$. Com o intuito de truncar o sistema de equações, foi realizado o método da EOM para a função de Green da Eq.(4.4), que resultou em

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} &= \delta_{lj} \langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle + \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \\ &\times \sum_{\mathbf{k}s} [-\phi_s|_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} + \phi_s^*|_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k})(\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\sigma}^\dagger d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \\ &\quad + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}^\dagger c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}})], \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde $s = A, B$ descreve a sub-rede, $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$ e $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$, $\phi_A|_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\phi^*(\mathbf{k})$ e $\phi_B|_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\phi(\mathbf{k})$, expressa em termos de novas funções de Green de mesma ordem que $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$ e

$$\langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{+D} n_F(\mathcal{E}) \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}}) d\mathcal{E}, \quad (4.6)$$

é o número médio de elétrons (ocupação eletrônica) no estado $\mathcal{E}_{jd\sigma}$, onde $n_F(\mathcal{E})$ é a função distribuição de Fermi-Dirac. Para truncar o sistema de funções de Green presente na Eq. (4.5), nós empregamos a aproximação de Hubbard I. Esta aproximação é realizada em dois estágios. O primeiro estágio consiste em tomar a média dos operadores de índice de spin contrário ao índice σ nas seguintes funções de Green:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} \quad (4.7)$$

e

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}, d_{j\sigma}}. \quad (4.8)$$

Ainda, a igualdade $\sum_{\mathbf{k}s} \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \sum_{\mathbf{k}s} \phi^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$ foi utilizada. Como resultado, foi encontrado

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} &= \delta_{lj} \langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle \\ &+ \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}s} \phi_s^* |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Para completar os cálculos, foi preciso determinar $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}$. Mais uma vez, empregando o método da EOM para $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}$, foi obtido

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^+ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} &= -t \phi_{\bar{s}} |_{\mathbf{R}_l=0}(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}^* |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{q}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\bar{j}} \frac{\mathcal{V}_{\bar{j}}}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_s |_{\mathbf{R}_{\bar{j}}}(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{j}\sigma} n_{d_l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \\ &- \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}} |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{q}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\sigma}, d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

onde $\bar{s} = A, B$ para $s = B, A$, respectivamente, para descrever simultaneamente sub-redes distintas, enquanto $\tilde{s} = A, B$ é arbitrário. Para truncar o novo o sistema de equações, o segundo estágio da aproximação Hubbard I é aplicado. Este estágio consiste em aproximar todas as funções de Green obtidas pelo método da EOM presentes na Eq. (4.10). Logo,

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}, d_{j\sigma}}, \quad (4.11)$$

4.2 O cálculo das Funções de Green e da LDOS

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{q}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\sigma}, d_{j\sigma}} \simeq \left\langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s\mathbf{q}\bar{\sigma}} \right\rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{j\sigma}} \quad (4.12)$$

e

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{d_l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \simeq \langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}. \quad (4.13)$$

Empregando essas médias na Eq. (4.10), que com as Eqs. (4.3) e (4.9) resulta em

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^\sigma}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}^\sigma}, \quad (4.14)$$

onde

$$\tilde{\Sigma}_{jj}^\sigma = \Sigma_{jj} + \lambda_j^\sigma \lambda_{\bar{j}}^\sigma \frac{\Sigma_{j\bar{j}}(\mathbf{d}) \Sigma_{\bar{j}j}(\mathbf{d})}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\bar{j}d\sigma} - \Sigma_{\bar{j}\bar{j}}} \quad (4.15)$$

é a auto-energia total, $\lambda_j^\sigma = [1 + \frac{U \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle}{(\epsilon^+ - \epsilon_{j\sigma} - U - \Sigma_{jj})}]$, com $\bar{j} = 1, 2$ para $j = 2, 1$, respectivamente, como índices que correlacionam impurezas distintas e

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{\bar{j}\sigma}} = \frac{\lambda_j^\sigma \Sigma_{\bar{j}j}(\mathbf{d})}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \Sigma_{jj}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{j}\sigma} d_{\bar{j}\sigma}} \quad (4.16)$$

representam as funções de Green cruzadas.

Na vizinhança dos pontos de Dirac $\mathbf{K}_\pm = 2\pi/3a(1, \pm 1/\sqrt{3})$, a igualdade $t|\phi(\mathbf{k})| = \hbar v_F k$ é válida e para impurezas igualmente acopladas ao grafeno hospedeiro ($\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}$), foram obtidas as seguintes auto-energias (14):

$$\begin{aligned} \Sigma_{11} = \Sigma_{22} = & -2 \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \left[\frac{\mathcal{E}}{t^2} (D^2 + \mathcal{E}^2 \ln \left| \frac{D^2 - \mathcal{E}^2}{\mathcal{E}^2} \right|) \right. \\ & \left. + i\pi \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} \theta(D - \mathcal{E}) \right] \end{aligned} \quad (4.17)$$

e

$$\Sigma_{12(21)}(\mathbf{d}) = (e^{\mp i\mathbf{K}_+ \cdot \mathbf{d}} + e^{\mp i\mathbf{K}_- \cdot \mathbf{d}}) \frac{\pi}{i} \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} H_0^{(1)} \left(\frac{\mathcal{E}|\mathbf{d}|}{\hbar v_F} \right), \quad (4.18)$$

onde $H_0^{(1)}$ representa a função de Hankel do primeiro tipo e de ordem zero definida

4.2 O cálculo das Funções de Green e da LDOS

por $H_0^{(1)}(x) = J_0(x) + iY_0(x)$ (29), onde $J_0(x)$ e $Y_0(x)$ são, na devida ordem, a função de Bessel e Neumann de ordem zero. A expressão é válida na região de baixas energias onde $|\mathcal{E}| \ll D$ e para impurezas distantes caracterizadas pela razão $|\frac{\mathcal{E}|\mathbf{d}|}{\hbar v_F}| \gg 1$ (10). Para obter a LDOS do hospedeiro sondada pela ponta do STM da Fig. 6.1, foi utilizada a função de Green dependente do tempo:

$$\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{r}_s, t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[\tilde{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}_s, t), \tilde{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_s, 0)]_+\} \quad (4.19)$$

com

$$\tilde{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}_s) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s} c_{s\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.20)$$

onde o operador de campo é representado pelo estado quântico do sítio do grafeno localizado abaixo da ponta, $s = A, B$ designa a sub-rede do sistema e $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$ e $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$. Portanto, a LDOS no sítio $\mathbf{r}_s$ do hospedeiro pode ser obtida por

$$\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\tilde{\mathcal{G}}_\sigma(\varepsilon^+, \mathbf{r}_s)], \quad (4.21)$$

onde $\tilde{\mathcal{G}}_\sigma(\varepsilon^+, \mathbf{r}_s)$ é a transformada de Fourier temporal da $\mathcal{G}_\sigma(t, \mathbf{r}_s)$. Então aplicando o método da equação de movimento (EOM) na Eq. (4.19), pode-se mostrar que $\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = \mathcal{D}_0 + \Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = \mathcal{D}_0 + \sum_{jl} \Delta\text{LDOS}_{jl}(\mathbf{r}_s)$, onde

$$\begin{aligned} \Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)_{jl} = & -(\pi\mathcal{V}^2\mathcal{D}_0^2) \text{Im}[(q_{jr} - i\mathcal{F}_{jr})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}} \\ & \times (q_{rl} - i\mathcal{F}_{rl})] \end{aligned} \quad (4.22)$$

descreve a renormalização da LDOS causadas pelas impurezas, isto é, descreve a LDOS induzida. Note que a Eq. (4.22) depende do sítio $\mathbf{r}_s$ como destacado na Figs. 6.1(b) e (c), onde $s = A, B$ denota o tipo de sub-rede do sistema. O $q_{jr} = \frac{1}{\pi\mathcal{V}^2\mathcal{D}_0} \text{Re}\Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j)$ descreve o parâmetro de interferência Fano (25) e $\mathcal{F}_{jr} = -\frac{1}{\pi\mathcal{V}^2\mathcal{D}_0} \text{Im}\Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j)$ dá origem às oscilações de Friedel na folha de grafeno, onde $\mathbf{d}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s$ e $\mathbf{r}_s \neq \mathbf{R}_j$. A LDOS($\mathbf{r}_s$) independe do spin, uma vez que o grafeno não é ferromagnético. Como resultado das substituições das Eqs. (4.14) e (4.15)

na Eq. (4.22), foi mostrado que o termo diagonal $l = j$ leva à

$$\Delta \text{LDOS}_{jj}(\mathbf{r}_s) = a(\mathbf{d}_j) \frac{|\frac{q_{jr}}{\mathcal{F}_{jr}}|^2 - 1 + 2\xi_j \text{Re}(\frac{q_{jr}}{\mathcal{F}_{jr}})}{\xi_j^2 + 1}, \quad (4.23)$$

que é resultado da contribuição da j -ésima impureza e obedece uma expressão do tipo Fano como na Ref. [(30)], no qual $a(\mathbf{d}_j) = \lambda_j^\sigma \frac{\pi \nu^2 \mathcal{D}_0^2}{\Delta_{jj}} |\mathcal{F}_{jr}|^2$, $\xi_j = \frac{\mathcal{E} - (\mathcal{E}_{jd\sigma} + \text{Re}\tilde{\Sigma}_{jj}^\sigma)}{\Delta_{jj}}$ e $\Delta_{jj} = -\text{Im}\tilde{\Sigma}_{jj}^\sigma$. Vale ressaltar que o par de equações Eqs. (4.22) e (4.23) constituem o principal resultado analítico encontrado neste trabalho: para impurezas distantes, o sinal da LDOS capturado pela ponta de STM é governado principalmente pela interferência entre o espalhamento das duas ondas descritas pela forma Fano dada na Eq. (4.23).

Capítulo 5

Auto-energias, parâmetro de Fano e oscilações de Friedel

Nesse capítulo, será discutido o cálculo detalhado das auto-energias, do parâmetro de Fano e das oscilações de Friedel obtidos no Capítulo 4. Essas quantidades são fundamentais para o trabalho, pois as funções de Green $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}$ e $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}$ e a LDOS($\mathbf{r}_s$) dependem explicitamente desses parâmetros.

5.1 Auto-energias diretas e cruzadas

Em poucas palavras, as auto-energias definidas nas Eqs.(4.17) e (4.18) renormalizam a energia dos elétrons do grafeno, devido a presença das impurezas. Essas auto-energias são definidas pela equação

$$\begin{aligned} \Sigma_{ll}(\varepsilon^+) &= \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\tilde{l}}}{N} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{k}} e^{\mp i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} \left(\frac{\varepsilon^+ |\phi(\mathbf{k})|^2 - t \Re \{ [\phi(\mathbf{k})]^3 \}}{(\varepsilon^+)^2 - t^2 |\phi(\mathbf{k})|^2} \right), \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde $\varepsilon^+ = \varepsilon + i\eta$, $\mathcal{V}_l^*$ e $\mathcal{V}_{\tilde{l}}$ definem a amplitude de hibridização entre as impurezas l e $\tilde{l}$ com o grafeno. Os vetores $\mathbf{K}_{\pm} = 2\pi/3a(1, \pm 1/\sqrt{3})$ são os pontos de Dirac e $\mathbf{R}_l$ e $\mathbf{R}_{\tilde{l}}$ descrevem as posições de cada impureza na rede.

Para resolver analiticamente a Eq.(5.1) dentro do regime de baixas energias,

a aproximação de dispersão linear do grafeno é tomada. Dessa forma, assume-se $t|\phi(\mathbf{k})| = \hbar v_F k$, como obtido pela Eq. 2.25. O termo $\Re[\phi(\mathbf{K} + \mathbf{k})^3]$ é desprezado, pois $\Re[\phi(\mathbf{K} + \mathbf{k})^3] \propto k^{\frac{3}{2}}$ e está fora do regime de dispersão linear do grafeno. Por último, a igualdade $(\varepsilon^+)^2 = (\varepsilon + i\eta)^2 = \varepsilon^2 + 2i\varepsilon\delta - \delta^2 = \varepsilon^2 + i\delta \operatorname{sgn}(\varepsilon)$ foi tomada. Após algumas manipulações algébricas, a equação Eq.(5.1) se reduz à

$$\begin{aligned} \Sigma_{\tilde{l}l}(\varepsilon^+) &= \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\tilde{l}}}{t^2 N} (e^{\mp i\mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i\mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{k}} e^{\mp i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} \frac{\varepsilon \hbar^2 v_F^2 k^2}{\varepsilon^2 - \hbar^2 v_F^2 k^2 + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

A expressão acima define a forma geral das auto-energias $\Sigma_{\tilde{l}l}$ e delimitam os seguintes regimes em função dos índices l e $\tilde{l}$: i) quando $l = \tilde{l}$ as auto-energias (Σ_{ll}) são chamadas de auto-energias diretas, pois elas descrevem separadamente a contribuição de cada impureza no sistema; e ii) as auto-energias cruzadas ($\Sigma_{\tilde{l}l}$) são obtidas para $l \neq \tilde{l}$ e representam as interações entre as impurezas 1 e 2.

5.1.1 Cálculo das auto-energias diretas

As auto-energias diretas são definidas pela equação

$$\Sigma_{ll}(\varepsilon^+) = \frac{2|\mathcal{V}_l|^2}{t^2 N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon \hbar^2 v_F^2 k^2}{\varepsilon^2 - \hbar^2 v_F^2 k^2 + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)}. \quad (5.3)$$

A soma definida na Eq. 5.3 pode ser aproximada por uma integral utilizando a seguinte equação

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \Omega_0 \int d^2\mathbf{k}, \quad (5.4)$$

onde Ω_0 é a área da célula unitária e $d^2\mathbf{k} = k dk d\theta$ é o diferencial de área no espaço $\mathbf{k}$. O primeiro passo para resolver essa integral é mudar a variável de integração k para ε_k . Em consequência dessa mudança, os limites de integração que antes eram definidos por $0 \leq k \leq k_F$, onde k_F é o número de onda de Fermi, passam a ser $0 \leq \varepsilon_k \leq D$, sendo 0 e D , respectivamente, o ponto de Dirac e o topo da banda. Essa parametrização foi tomada para que ε seja sempre positivo e $\operatorname{sgn}(\varepsilon) = 1$. Integrando a variável θ de $0 \leq \theta \leq 2\pi$ e separando as partes real e imaginária da

equação, é obtida

$$\begin{aligned}
 \Sigma_u(\varepsilon^+) &= \frac{\Omega_0 |\mathcal{V}_l|^2}{t^2 \pi N} \int_0^{k_F} \frac{\varepsilon \hbar^2 v_F^2 k^3}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} dk \\
 &= \frac{\Omega_0 |\mathcal{V}_l|^2}{t^2 \pi N} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar^2 v_F^2} \right) \int_0^D \frac{\varepsilon_k^3}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} d\varepsilon_k \\
 &= \frac{\Omega_0 |\mathcal{V}_l|^2}{t^2 \pi N} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar^2 v_F^2} \right) \left(\int_0^D \frac{\varepsilon_k^3 (\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2)}{(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2)^2 + \eta^2} \right. \\
 &\quad \left. - i \int_0^D \frac{\eta \varepsilon_k^3}{(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2)^2 + \eta^2} d\varepsilon_k \right) \\
 &= \frac{\Omega_0 |\mathcal{V}_l|^2}{t^2 \pi N} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar^2 v_F^2} \right) \left(\int_0^D \frac{\varepsilon_k^3 (\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2)}{(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2)^2 + \eta^2} d\varepsilon_k \right. \\
 &\quad \left. - i \int_0^D \frac{\eta \varepsilon_k^3}{(\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2)^2 + \eta^2} d\varepsilon_k \right). \tag{5.5}
 \end{aligned}$$

No limite em que $\eta \rightarrow 0^+$, a auto-energia resulta em

$$\Sigma_u(\varepsilon^+) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\Omega_0 |\mathcal{V}_l|^2}{t^2 \pi N} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar^2 v_F^2} \right) \left(- \int_0^D \frac{\varepsilon_k^3}{\varepsilon_k^2 - \varepsilon^2} d\varepsilon_k - i \int_0^D \pi \varepsilon_k^3 \delta(\varepsilon_k^2 - \varepsilon^2) d\varepsilon_k \right).$$

Utilizando a seguinte propriedade da função delta Dirac $\delta(\varepsilon_k^2 - \varepsilon^2) = \frac{1}{2|\varepsilon|} [\delta(\varepsilon_k - \varepsilon) + \delta(\varepsilon_k + \varepsilon)]$ e considerando $D^2 = \frac{2N\pi\hbar^2 v_F^2}{\Omega_0}$, as integrais resultam em

$$\Sigma_u(\varepsilon^+) = -2 \frac{|\mathcal{V}_l|^2}{D^2} \left[\frac{\varepsilon}{t^2} \left(D^2 + \varepsilon^2 \ln \left| \frac{D^2 - \varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right| \right) + i\pi \frac{|\varepsilon|^3}{t^2} \theta(D - \varepsilon) \right]. \tag{5.6}$$

É importante enfatizar que a função Σ_u presente na Eq. 5.6 é proporcional ao cubo da energia. Esse comportamento já foi observado na Ref. (13). Tal dependência aparece pelo fato das impurezas estarem exatamente adsorvidas no centro da célula hexagonal, pois nesse sítio o grafeno possui uma densidade de estados $\mathcal{D}_0 \propto |\varepsilon|^3$ como foi mostrado nas Refs. (31) e (32).

5.1.2 As auto-energias cruzadas

As auto-energias cruzadas são definidas pela equação

$$\begin{aligned} \Sigma_{\tilde{l}\tilde{l}}(\varepsilon^+) &= \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\tilde{l}}}{t^2 N} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{k}} e^{\mp i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} \frac{\varepsilon \hbar^2 v_F^2 k^2}{\varepsilon^2 - \hbar^2 v_F^2 k^2 + i \eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Seguindo a mesma linha de raciocínio da subseção 5.1.1, inicialmente a soma em $\mathbf{k}$ é aproximada para uma integral por meio da igualdade apresentada na Eq. 5.4. Logo,

$$\begin{aligned} \Sigma_{\tilde{l}\tilde{l}}(\varepsilon^+) &= \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\tilde{l}}}{t^2 N} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) \frac{\Omega_0}{(2\pi)^2} \times \\ &\times \int_0^{k_F} \frac{\varepsilon \hbar^2 v_F^2 k^2}{\varepsilon^2 - \hbar^2 v_F^2 k^2 + i \eta \operatorname{sgn}(\varepsilon)} k dk \int_0^{2\pi} e^{\mp i k |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}| \cos(\theta)} d\theta \end{aligned} \quad (5.8)$$

onde $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}) = k |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}| \cos(\theta)$. Da equação anterior (29),

$$\int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} e^{\mp i k |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}| \cos \theta} d\theta = J_0(k |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|), \quad (5.9)$$

e por meio da igualdade $\varepsilon_k = \hbar v_F k$, a auto-energia cruzada é reescrita como:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\tilde{l}\tilde{l}}(\varepsilon^+) &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)} \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\tilde{l}}}{t^2 N} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) \times \\ &\times \frac{\varepsilon}{(\hbar v_F)^2} \int_0^D J_0\left(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|\right) \frac{\varepsilon_k^3}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i \eta} d\varepsilon_k. \end{aligned} \quad (5.10)$$

É possível utilizar a igualdade $J_0(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|) = \frac{1}{2} [H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|) + H_0^{(2)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|)]$, onde $H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|) = J_0(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|) + i Y_0(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|)$ e $H_0^{(2)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|) = J_0(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|) - i Y_0(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|)$ são funções de Hankel (29) de ordem

zero e do tipo 1 e 2, respectivamente. Assim, a equação anterior é reescrita como

$$\begin{aligned} \Sigma_{ii}(\varepsilon^+) &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)} \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\bar{l}}}{t^2 N} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\bar{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\bar{l}})}) \frac{\varepsilon}{(\hbar v_F)^2} \times \\ &\times \frac{1}{2} \left(\int_0^D \frac{H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\bar{l}}|)}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} \varepsilon_k^3 d\varepsilon_k + \int_0^D \frac{H_0^{(2)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\bar{l}}|)}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} \varepsilon_k^3 d\varepsilon_k \right). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para resolver as integrais da Eq. (5.11), será utilizado o teorema de Resíduos. Basicamente, esse teorema permite que as integrais que estão no plano real possam ser resolvidas no plano complexo. No teorema, as integrais são reescritas como uma integral de caminho $\oint_C f(z) dz$, onde C é o contorno percorrido por elas. Nesse caso, o contorno C possui a forma de uma semi-circunferência e é composto por duas partes: sua base é definida no plano real e varia de $-R$ a R . Os semicírculos presentes no eixo complexo são parametrizados pelas equações $z = Re^{i\theta}$ e $z = Re^{-i\theta}$, sendo percorridos no sentido anti-horário e horário, respectivamente. Tal parametrização é utilizada para escolher a forma e o sentido do contorno que será utilizado na integral. Dessa forma, a integral de linha é reescrita como a soma de duas integrais

$$\oint_C f(z) dz = \int_{-R}^{+R} f(x) dx + \oint_{C_R} f(z) dz, \quad (5.12)$$

onde a primeira integral representa o contorno no plano real e a segunda no plano complexo. É importante enfatizar que nesse caso o teorema só é válido se a condição

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ \int_{-R}^{+R} f(x) dx + \oint_{C_R} f(z) dz \right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx, \quad (5.13)$$

for satisfeita. Logo,

$$\oint_C f(z) dz = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 2\pi i \text{Res} f(z), \quad (5.14)$$

sendo

$$\text{Res} f(z) = \lim_{z \rightarrow a} (z - a) f(z), \quad (5.15)$$

onde a são os pólos de cada função contidos dentro de cada caminho.

Então, para resolver as integrais, o primeiro passo é analisar os pólos de cada função. Como elas possuem denominadores iguais, seus pólos também serão iguais. Dessa forma, os pólos são obtidos pela igualdade $\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta = 0$, resultando em

$$\varepsilon_k = \pm \varepsilon \sqrt{1 + i \frac{\eta}{\varepsilon^2}}. \quad (5.16)$$

O segundo passo para resolver as integrais é analisar o limite assintótico das funções de Hankel 1 e 2, pois são eles que delimitam o contorno C de integração. De acordo com a Ref. (33), os limites assintóticos das $H_0^1(z)$ e $H_0^2(z)$ são aproximadamente

$$H_0^1(z) \sim \left(\frac{2}{\pi z}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i(z - \frac{1}{4}\pi)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-)^m * (0, m)}{(2iz)^m} \quad (5.17)$$

e

$$H_0^2(z) \sim \left(\frac{2}{\pi z}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-i(z - \frac{1}{4}\pi)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(0, m)}{(2iz)^m}, \quad (5.18)$$

onde

$$(0, m) = \frac{\Gamma(m + \frac{1}{2})}{m! \Gamma(-m + \frac{1}{2})}. \quad (5.19)$$

Nesse caso, as duas parametrizações $Z = Re^{i\theta}$ e $Z = Re^{-i\theta}$ devem ser analisadas. Note que para $Z = Re^{i\theta}$, apenas a Eq. 5.17 é zero quando o limite $R \rightarrow \infty$ é tomado. Já para a segunda parametrização dada por $Z = Re^{-i\theta}$, apenas a Eq. 5.18 tende a zero quando $R \rightarrow \infty$. Tais contornos e os pólos das integrais são ilustrados na Fig. 5.1 (a) e (b) para as duas funções de Hankel.

Para que o teorema de Resíduos possa ser aplicado na Eq. 5.11, a seguinte manipulação algébrica e aproximação física devem ser realizadas: (i) para que a Eq. 5.11 satisfaça as igualdades apresentadas nas Eqs. (5.13) e (5.14), a integral será multiplicada por meio e seus limites de integração serão substituídos por $-D \leq \varepsilon_k \leq D$. (ii) Como a largura de banda D está fora da região linear de energia, a aproximação $D \rightarrow \infty$ será válida. Essa aproximação restringe a validade

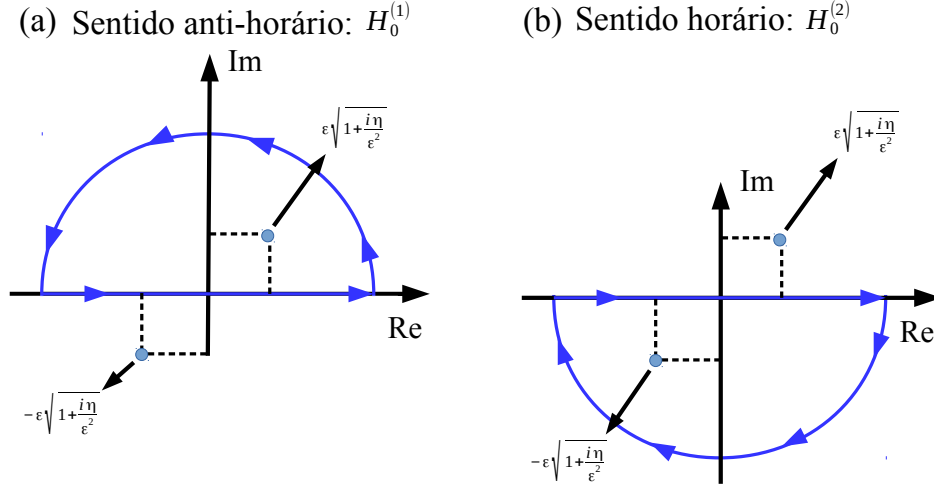


Figura 5.1: Os painéis (a) e (b) representam, respectivamente, os contornos percorridos pelas integrais da Eq. 5.11 dependentes das funções $H_0^{(1)}$ e $H_0^{(2)}$.

dessa expressão para $|\mathcal{E}| \ll D$ e $|\frac{\mathcal{E}|\mathbf{d}|}{\hbar v_F}| \gg 1$. Logo,

$$\begin{aligned} \Sigma_{\tilde{l}l}(\varepsilon^+) &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)} \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\tilde{l}}}{t^2 N} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) \frac{\varepsilon}{(\hbar v_F)^2} \times \\ &\times \frac{1}{4} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|)}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} \varepsilon_k^3 d\varepsilon_k + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_0^{(2)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|)}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} \varepsilon_k^3 d\varepsilon_k \right). \end{aligned} \quad (5.20)$$

Para calcular os resíduos das integrais apresentadas na Eq. (5.20), a igualdade $\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta = [(\varepsilon \sqrt{1 + \frac{i\eta}{\varepsilon^2}}) - \varepsilon_k][\varepsilon \sqrt{1 + \frac{i\eta}{\varepsilon^2}} + \varepsilon_k]$, a definição dada pela Eq. (5.15)

e os resíduos definidos na Eq. (5.16) são utilizados. Assim, é obtido

$$\begin{aligned}
 \text{Res}f(\varepsilon_k) &= \lim_{\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}} (\varepsilon_k - \varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}) \frac{H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|)}{[(\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}) - \varepsilon_k][\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}} + \varepsilon_k]} \varepsilon_k^3 \\
 &+ \lim_{\varepsilon_k \rightarrow -\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}} (\varepsilon_k + \varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}) \frac{H_0^{(2)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|)}{[(\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}) - \varepsilon_k][\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}} + \varepsilon_k]} \varepsilon_k^3 \\
 &= \lim_{\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}} -H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|) \frac{\varepsilon_k^3}{\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}} + \varepsilon_k} \\
 &+ \lim_{\varepsilon_k \rightarrow -\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}} H_0^{(2)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|) \frac{\varepsilon_k^3}{\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}} - \varepsilon_k} \\
 &= -H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|) \frac{(\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}})^2}{2} \\
 &\quad - H_0^{(2)}(\frac{-\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}}}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|) \frac{(\varepsilon\sqrt{1+\frac{i\eta}{\varepsilon^2}})^2}{2}, \tag{5.21}
 \end{aligned}$$

e tomando o limite em que $\eta \rightarrow 0^+$,

$$\text{Res}f(\varepsilon_k) = -\frac{\varepsilon^2}{2} H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|) - \frac{\varepsilon^2}{2} H_0^{(2)}(-\frac{\varepsilon}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|). \tag{5.22}$$

Todavia, como $H_0^{(2)}(-\frac{\varepsilon}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|) = H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|)$, o resíduo resultará em

$$\text{Res}f(\varepsilon_k) = -\varepsilon^2 H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|). \tag{5.23}$$

Portanto, a soma das integrais resultam em

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|)}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} \varepsilon_k^3 d\varepsilon_k + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_0^{(2)}(\frac{\varepsilon_k}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|)}{\varepsilon^2 - \varepsilon_k^2 + i\eta} \varepsilon_k^3 d\varepsilon_k = \\
 = -2\pi i \varepsilon^2 H_0^{(1)}(\frac{\varepsilon}{\hbar v_F}|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\bar{1}}|). \tag{5.24}
 \end{aligned}$$

Então, substituindo o resultado obtido na Eq. (5.24) na Eq. (5.20), é obtido

$$\begin{aligned}\Sigma_{\tilde{l}}(\varepsilon^+) &= \frac{\pi}{i} \frac{|\varepsilon|^3}{(\hbar v_F)^2} \frac{\Omega_0}{(2\pi)} \frac{\mathcal{V}_l^* \mathcal{V}_{\tilde{l}}}{t^2 N} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) \times \\ &\times H_0^{(1)}\left(\frac{\varepsilon}{\hbar v_F} |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|\right)\end{aligned}\quad (5.25)$$

e considerando que $D^2 = \frac{2N\pi\hbar^2 v_F^2}{\Omega_0}$, $\mathcal{V}_l = \mathcal{V}_{\tilde{l}}$ e $|\mathbf{d}| = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}}|$, a auto-energia cruzada resulta em (10):

$$\Sigma_{\tilde{l}}(\varepsilon^+) = \frac{\pi}{i} \frac{|\varepsilon|^3}{t^2} \frac{|\mathcal{V}_l|^2}{D^2} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{\tilde{l}})}) H_0^{(1)}\left(\frac{\varepsilon |\mathbf{d}|}{\hbar v_F}\right). \quad (5.26)$$

5.1.3 Parâmetro de Fano e oscilações de Friedel

O Parâmetro de Fano e as oscilações de Friedel foram definidas no Capítulo 4 como

$$q_{jr} = \frac{1}{\pi \mathcal{V}^2 \mathcal{D}_0} \text{Re} \Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j), \quad (5.27)$$

e

$$\mathcal{F}_{jr} = -\frac{1}{\pi \mathcal{V}^2 \mathcal{D}_0} \text{Im} \Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j), \quad (5.28)$$

onde $\Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j)$ é a expressão da auto-energia dada na Eq. (5.26) a menos dos índices l e $\tilde{l}$ que foram trocados por j e r . A dependência em r aparece justamente porque o fator de Fano e as oscilações de Friedel definem padrões de interferência e de espalhamento de elétrons dada por cada impureza em função da posição da ponta de STM. Então, para obter esses parâmetros, basta trocar o vetor $\mathbf{R}_{\tilde{l}}$ pelo vetor $\mathbf{R}$ que define a posição da ponta em relação a impureza j . Assim,

$$q_{jr} = \frac{1}{\mathcal{D}_0} \frac{|\varepsilon|^3}{t^2 D^2} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_j)} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_j)}) Y_0^{(1)}\left(\frac{\varepsilon}{\hbar v_F} |\mathbf{R} - \mathbf{R}_j|\right) \quad (5.29)$$

e

$$\mathcal{F}_{jr} = \frac{1}{\mathcal{D}_0} \frac{|\varepsilon|^3}{t^2 D^2} (e^{\mp i \mathbf{K}_+ \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_j)} + e^{\mp i \mathbf{K}_- \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_j)}) J_0^{(1)}\left(\frac{\varepsilon}{\hbar v_F} |\mathbf{R} - \mathbf{R}_j|\right), \quad (5.30)$$

onde $\mathbf{d}_j = |\mathbf{R} - \mathbf{R}_j|$.

Capítulo 6

Resultados e discussões

Por meio do sistema de equações obtido no capítulo anterior, foram investigados os efeitos de um par de impurezas correlacionadas na LDOS do grafeno. A aproximação utilizada é válida para $T \gg T_K$ e dentro de uma região de temperatura onde seguramente define-se a função degrau na Eq. 4.6 para a distribuição de Fermi Dirac $n_F(\mathcal{E})$. Essas hipóteses já foram consideradas anteriormente na Ref. (34). Um parâmetro relevante do modelo que afeta fortemente os padrões de batimentos em torno dos pontos de Dirac é a velocidade de Fermi, $v_F = \frac{3}{2} \frac{a_0 t}{\hbar}$ (2, 3). Para uma folha individual de grafeno no vácuo ela é aproximadamente igual à $c/300$, onde c denota a velocidade da luz. Note, entretanto, que recentemente foi proposto que a velocidade de Fermi pode ser alterada experimentalmente depositando a folha de grafeno em substratos com diferentes constantes dielétricas (35). Tal mudança afeta a posição energética dos batimentos presentes na LDOS em relação ao ponto de Dirac. A diminuição da velocidade de Fermi aproxima as oscilações do nível de Fermi, fazendo com que estes efeitos estejam dentro do regime de dispersão linear do grafeno. Para $v_F > \frac{c}{1200}$, as oscilações foram observadas fora do regime de dispersão linear. Nesse último regime, os resultados possuem apenas significado matemático e invalidaria todos os efeitos físicos discutidos neste capítulo. Dessa forma, nos cálculos foram adotados $\mathcal{V} = t = 0.1D$ (isso corresponde à $v_F \sim \frac{c}{1200}$), $\mathcal{E}_{1d\sigma} = \mathcal{E}_{2d\sigma} = \mathcal{E}_{d\sigma} = -0.09D$, e $\mathcal{U}_1 = \mathcal{U}_2 = \mathcal{U} = 0.18D$ sendo $D = 7\text{ eV}$ a largura da banda do grafeno (13, 14), $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$ e $\mathbf{R}_2 = \mathbf{d}$ para definir o deslocamento da segunda impureza com respeito a primeira utilizando o

parâmetro $\mathbf{d} = \sqrt{3}ma\mathbf{e}_y$ e $\mathbf{d} = 3ma\mathbf{e}_x$ para as direções zigzag e armchair, respectivamente, com $m = 1, 2, 3, \dots$ sendo apenas números inteiros. Nesse caso, para o deslocamento da ponta do STM ao longo da direção armchair, foi encontrado $\mathbf{r}_A = (1 + 3p)a\mathbf{e}_x$ para os sítios da sub-rede A e $\mathbf{r}_B = (2 + 3p)a\mathbf{e}_x$ para aqueles da sub-rede B . Uma análise similar para a direção zigzag leva à $\mathbf{r}_A = \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + 2p)a\mathbf{e}_y$ e $\mathbf{r}_B = \frac{\sqrt{3}}{2}(2p)a\mathbf{e}_y$ para as sub-redes A e B , na devida ordem. Em ambas as direções, definiu-se o índice $p = 0, 1, 2, \dots$. Foi observado que impondo a restrição $m = 2p$ para $p \gg 1$, a presença de duas impurezas extremamente distantes ainda afeta a LDOS originando uma estrutura de multiníveis anisotrópicos e padrões de batimentos. Nas seguintes análises, foi empregado o valor de $p = 35$. Tal escolha leva a $|\mathbf{d}| \sim 294 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_A| \sim 148 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_B| \sim 150 \text{ \AA}$ e $|\mathbf{d}| \sim 167 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_A| \sim 60 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_B| \sim 59.5 \text{ \AA}$ para as direções armchair e zigzag, respectivamente.

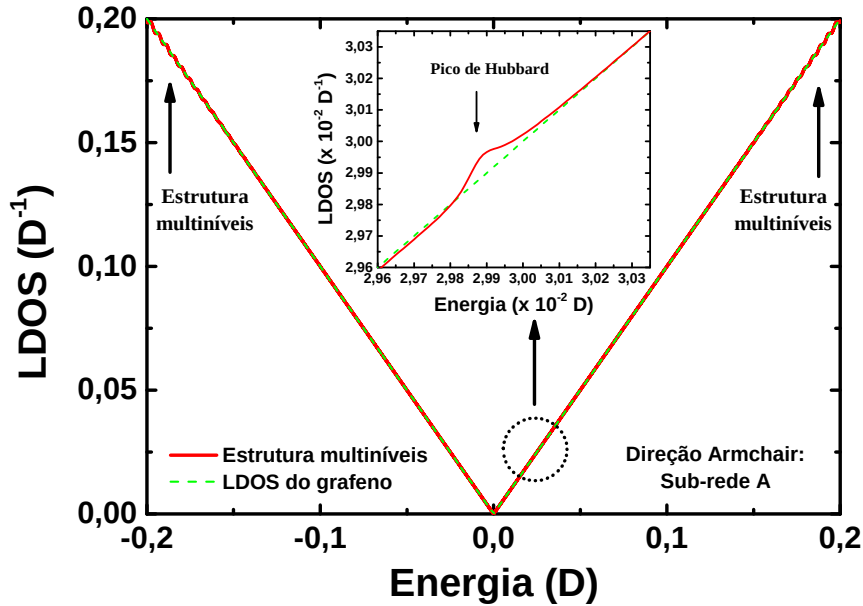


Figura 6.1: LDOS($\mathbf{r}_A$) em função da energia para a direção armchair, na sub-rede A . A reta tracejada em verde e a curva sólida vermelha representam, respectivamente, a densidade de estados do grafeno puro e na presença das impurezas. As impurezas adsorvidas no grafeno originam uma estrutura multiníveis descrita pelas oscilações presentes nas extremidades das retas. Em torno de $\mathcal{E} \sim -0.03D$ (não mostrada) e $\mathcal{E} \sim 0.03D$ (veja o inset), observa-se duas ressonâncias Fano devido a presença das impurezas e são chamados de picos de Hubbard.

A primeira quantidade física explorada no sistema “grafeno+impurezas” é a

LDOS($\mathbf{r}_A$) em função da energia. A curva tracejada em verde mostrada na Fig. 6.1 descreve a LDOS do grafeno puro dado por $\mathcal{D}_0 = \frac{|\mathcal{E}|}{D^2}$. Essa densidade de estados linear é válida no limite de baixas energias. Ao adsorvermos as impurezas no grafeno, o termo $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$ é somada na densidade $\mathcal{D}_0$. Tal densidade é descrita pela curva sólida em vermelho na Fig. 6.1. Dessa forma, observa-se a emergência de dois picos de Hubbard na LDOS($\mathbf{r}_A$) em torno de $\mathcal{E} \sim -0.03D$ (não mostrado) e $\mathcal{E} \sim 0.03D$ (inset da Fig. 6.1). Essas ressonâncias representam os estados $\mathcal{E}_{d\sigma}$ e $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$ das impurezas. Também foram observados ondulações na LDOS($\mathbf{r}_A$) com o aumento da energia. Estas demarcam o surgimento de uma estrutura multiníveis que será explorada na Fig. 6.2. Os gráficos da LDOS($\mathbf{r}_s$) para as demais direções e sub-redes são muito idênticas e não serão mostrados neste trabalho.

A Fig. 6.2 mostra o comportamento da LDOS($\mathbf{r}_A$) = $\mathcal{D}_0 + \Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$ para a direção armchair em função da energia $\mathcal{E}$ na sub-rede A . Acima e abaixo (não mostrado) de $\mathbf{K}_{\pm}$ (nível de Fermi), a LDOS total apresenta oscilações dadas pela curva em vermelho em torno da LDOS do grafeno puro, representada pela linha pontilhada verde, veja Fig. 6.2. As oscilações representam a formação de uma estrutura multiníveis, isto é, elas descrevem a formação de estados discretos devido a interferência Fano construtiva assistida pelas duas impurezas nesse intervalo de energia. Note ainda que essas oscilações possuem amplitudes pouco acentuadas. O amortecimento das oscilações na LDOS ocorre devido às oscilações de Friedel. O fato do STM estar afastado lateralmente das impurezas 1 e 2 influencia diretamente no sinal que a ponta detecta, sendo esse amortecido pelos efeitos de espalhamento. Também foi detectada a formação da estrutura multiníveis na sub-rede B da direção armchair, bem como nas sub-redes A e B da direção zigzag. Tais gráficos são muito similares ao apresentado na Fig. 6.2 e não estão presentes no trabalho.

Os ruídos dentro dos dados experimentais para a condutância diferencial relatados para o grafeno epitaxial com defeitos atômicos, é reconhecido como uma estrutura de multiníveis obtidas teoricamente neste trabalho (veja os painéis (j) até (m) da Fig.3 na Ref.(36)). No que diz respeito à configuração da Fig.6.1, o comportamento multiníveis é originado pela interferência Fano assistida pelo par de impurezas, sendo essa obtida pela LDOS($\mathbf{r}_s$) e a Eq. (4.23).

Então, subtraindo a contribuição de fundo $\mathcal{D}_0$ da LDOS($\mathbf{r}_A$), os padrões de

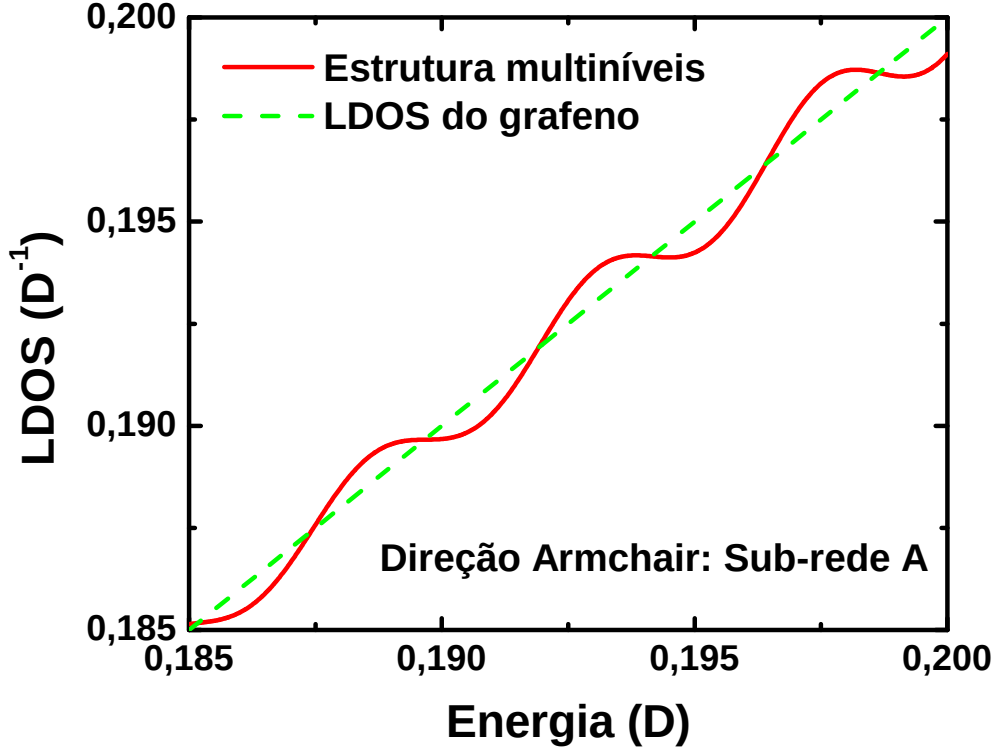


Figura 6.2: LDOS($\mathbf{r}_A$) em função da energia para a direção armchair. As curvas em verde e vermelho representam, na sua devida order, a LDOS($\mathbf{r}_A$) do grafeno puro e com impurezas. As oscilações presentes na curva em vermelho representam a emergência de uma estrutura de multiníveis.

batimentos compostos por pacotes de ondas são revelados na $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$ como mostrados na Fig. 6.3(a) para a direção armchair. Para a sub-rede B , os padrões de batimentos da $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_B)$ sempre exibem uma amplitude mais pronunciada como a mostrada na Fig. 6.3(b). Apesar da amplitude moderada dentro da $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ revelada pelas simulações, é importante enfatizar que a condutância diferencial $\Delta G \sim 2\frac{e^2}{h}\Gamma_{\text{tip}}\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ (14) é de fato a quantidade medida pela sonda STM, onde Γ_{tip} é o acoplamento grafeno-ponta. Ao mover verticalmente a ponta para a folha de grafeno, tal acoplamento aumenta e intensifica o sinal, permitindo então a detecção experimental. Além disso, a magnitude não pronunciada na LDOS relacionada no trabalho certifica a assinatura da perturbação de longa distância, induzida

pelos defeitos como observado anteriormente em um sistema similar composto por grafite e moléculas adsorvidas (37).

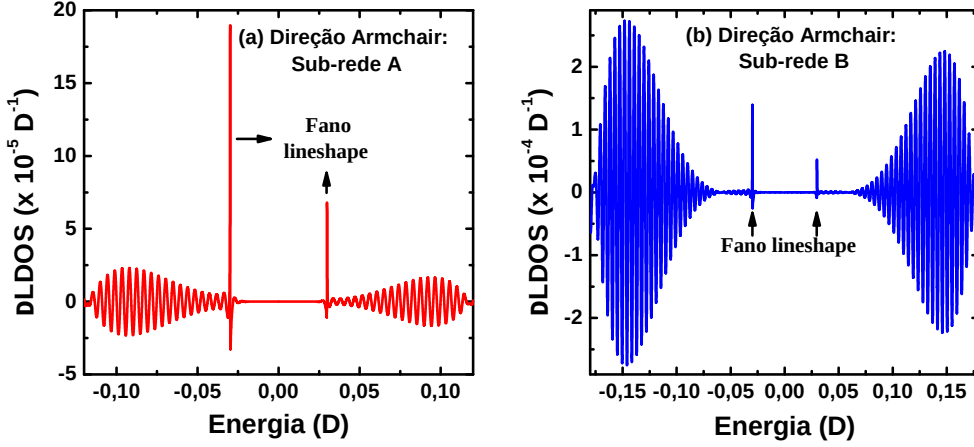


Figura 6.3: Padrões de batimentos na LDOS correspondente ao posicionamento das impurezas localizadas na direção armchair para as sub-redes A (painel (a)) e B (painel (b)). Os picos de Hubbard são representados pelas ressonâncias Fano localizados em torno de $\mathcal{E}_{d\sigma}$ e $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$.

Em ambas sub-redes consideradas na Fig. 6.1, os estados localizados $\mathcal{E}_{1d\sigma} = \mathcal{E}_{2d\sigma} = -0.09D$ são caracterizados pelo comportamento Fano, isto é, uma ressonância em torno dos níveis das impurezas. Notavelmente, a posição dos níveis localizados são renormalizados e são dados por $\tilde{\mathcal{E}}_{1d\sigma} = \tilde{\mathcal{E}}_{2d\sigma} = -0.03D$ devido ao deslocamento anômalo $\frac{\mathcal{E}_1^3}{t^2}$ dentro de $\Sigma_{11(22)}(\mathbf{d})$ (14). Para a direção zigzag, embora a estrutura de multiníveis seja claramente observada, os padrões de batimentos estão ausentes na $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$, veja Figs. 6.4(a) e (b). Tais observações sugerem que a formação de batimentos na $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ do grafeno é altamente anisotrópica. Esses fenômenos surgem da interação entre o alargamento anômalo $\frac{|\mathcal{E}_1|^3}{t^2}$ da $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ e das oscilações dentro de q_{jr} e $\mathcal{F}_{jr}$, providos pelos efeitos Fano e Friedel, respectivamente, que são amplificados por esse alargamento.

É importante enfatizar a existência de uma segunda ressonância nas Figs. 6.3 e Figs. 6.4 em torno da energia $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$ renormalizada ($\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U} = 0.03D$). Tal ressonância aparece devido à repulsão Coulombiana finita ($\mathcal{U} = 0.18D$) entre elétrons de spins contrários, introduzida no modelo pelo terceiro termo do lado direito da Eq. 3.1. Note ainda que os parâmetros do sistema satisfazem o regime Anderson

simétrico obtido quando a igualdade $2\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U} = 0$. Neste regime as posições e as amplitudes dos picos $\mathcal{E}_{d\sigma}$ e $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$ devem ser simétricos em relação ao nível de Fermi. Todavia, as Figs. 6.3 e Figs. 6.4 mostram que a simetria em relação à $\mathcal{E}_F$ existe apenas em relação à posição energética dos picos, pois a ressonância em $\mathcal{E}_{d\sigma}$ é muito mais acentuada que em $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$. Essa assimetria nas amplitudes das ressonâncias são originadas pelas oscilações presentes na Δ LDOS. Ao analisar separadamente as oscilações presentes nas auto-energias, no parâmetro de Fano e nas oscilações de Friedel, nota-se que elas estão defazadas de π quando observadas na banda de valência em relação à banda de condução. Logo, pode-se afirmar que a interferência Fano e as oscilações de Friedel amplificam e achatam, respectivamente, os estados ressonantes $\mathcal{E}_{d\sigma}$ e $\mathcal{E}_{d\sigma} + \mathcal{U}$.

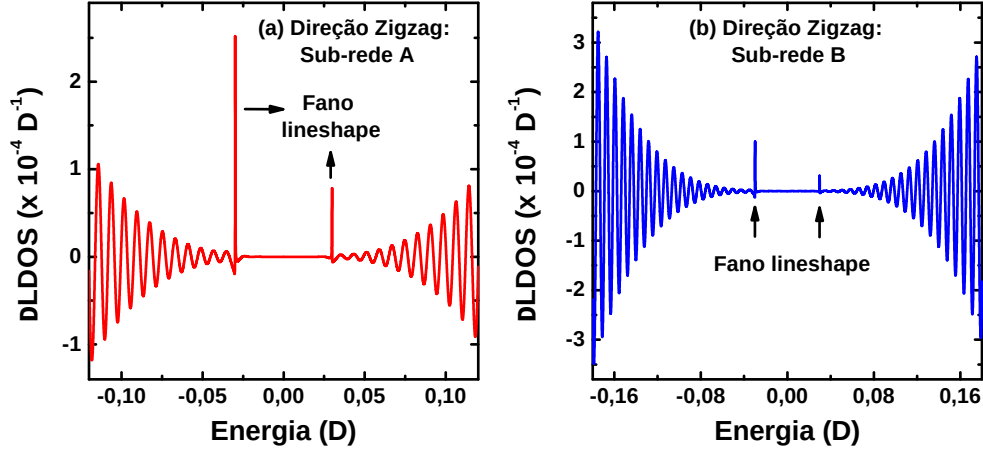


Figura 6.4: (a) Δ LDOS em função da energia para as impurezas localizadas na sub-rede *A* da geometria zigzag (painel (a)) e *B* (painel (b)). Note que embora a estrutura de multiníveis é observada claramente, os batimentos estão ausentes.

Além disso, no domínio de grande separação entre as impurezas como foi considerado ($m = 2p$ e $p \gg 1$), o amortecimento natural das oscilações de Friedel prevalece na LDOS e os termos diretos Δ LDOS $_{jj}(\mathbf{r}_s)$ superam os cruzados Δ LDOS $(\mathbf{r}_s)_{jl}$ quando $j \neq l$ na Eq. (4.22), resultando em uma Δ LDOS $(\mathbf{r}_s)$ diretamente determinada pela expressão Fano da Eq. (4.23). Assim, dependendo da direção no grafeno, as funções de ondas eletrônicas podem levar a padrões de batimentos e à estrutura de multiníveis, como consequência da interferência entre Δ LDOS $_{11}(\mathbf{r}_s)$

$$e \Delta \text{LDOS}_{22}(\mathbf{r}_s).$$

Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico da densidade de estados do grafeno na presença de duas impurezas adsorvidas no centro da célula hexagonal e afastadas lateralmente nas direções armchair e zigzag.

Como primeiro resultado foi mostrado que as impurezas estão correlacionadas mesmo estando separadas por grandes distâncias. Tal correlação de longo alcance surge pelo fato das impurezas estarem adsorvidas no centro da célula hexagonal. Essa geometria de adsorção faz com que as impurezas sintam o grafeno de forma diferente da ponta de STM, uma vez que foi mostrado nas Refs. (14) e (32) que a densidade de estados do grafeno no centro da célula hexagonal é proporcional ao módulo ao cubo da energia. Esta dependência cúbica aparece explicitamente nas auto-energias mostradas nas Eqs. (5.6) e (5.26), permitindo assim que as impurezas se correlacionem via banda no limite de grande distâncias.

Dada a correlação de longo alcance entre as impurezas, uma estrutura multiníveis emerge na LDOS. Este efeito surge graças as ondas espalhadas pelas impurezas na superfície do material hospedeiro. Logo, a estrutura multiníveis é formada pela interferência Fano construtiva entre estas ondas e amortecida pelos efeitos de espalhamento predito pelas oscilações de Friedel.

Um segundo efeito detectado pela ponta do STM foi a formação de batimentos quânticos na LDOS em função da energia. Tais batimentos são originados pela interferência entre as ondas espalhadas pelas impurezas e detectados na direção armchair. Mesmo as oscilações estando presente na Δ LDOS para a direção zigzag,

não foi detectada a formação de uma estrutura de batimentos.

Os resultados presentes neste trabalho se demonstraram fortemente dependentes da velocidade de Fermi do grafeno. Esta quantidade modifica a posição energética da estrutura multiníveis e dos padrões de batimentos em relação ao ponto de Dirac. Logo, pode-se esperar o surgimento de novos efeitos no grafeno modificando a velocidade de Fermi e a geometria de adsorção das impurezas (veja a Ref. (39)).

Em síntese, foi proposto uma configuração experimental baseada em uma monocamada de grafeno, na qual podem ser detectadas a correlação de longo alcance entre impurezas distantes. Também foi previsto que a interação entre os termos de Fano e Friedel próximos aos pontos de Dirac levam a uma estrutura de multiníveis e a padrões de batimentos anisotrópicos na LDOS que podem ser detectados por medidas de STM.

Como resultado dessa dissertação, publiquei o trabalho da Ref. (38). Depois, contribui diretamente com os trabalhos das Refs. (32) e (39) (veja o Apêndice B).

Referências

- [1] K. S. Novoselov, Rev. Mod. Phys. **83**, 837 (2011). 1
- [2] N. M. R. Peres, Rev. Mod. Phys. **82**, 2673 (2010). 1, 40
- [3] A. H. Castro Neto *et al.*, Mod. Phys. **81**, 109 (2009). 1, 5, 10, 13, 40
- [4] S. Katayama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054705 (2006). 1
- [5] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010). 1
- [6] T. Eelbo *et al.*, Rev. B **87**, 205443 (2013). 1
- [7] T. Eelbo *et al.*, Rev. Lett. **110**, 136804 (2013). 1
- [8] X. Liu *et al.*, Rev. B **83**, 235411 (2011). 1
- [9] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W.-D. Schneider, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 053001 (2009). 1
- [10] A. Bácsi, and A. Virosztek, Phys. Rev. B **82**, 193405 (2010). 1, 28, 38
- [11] C. Bena, Phys. Rev. B **79**, 125427 (2009). 1
- [12] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961). 2, 14
- [13] B. Uchoa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 026805 (2008). 2, 24, 32, 40
- [14] B. Uchoa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 206804 (2009). 2, 24, 27, 40, 43, 44, 47

- [15] Z. G. Zhu, and J. Berakdar, Phys. Rev. B **84**, 165105 (2011). 2
- [16] B. Uchoa, T. G. Rappoport, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **106**, 016801 (2011). 2
- [17] L. Lin *et al.*, New J. Phys. **15**, 053018 (2013). 2
- [18] M. Sherafati, and S. Satpathy, Phys. Rev. B **83**, 165425 (2011). 3
- [19] F. Parhizgar *et al.*, Rev. B **87**, 125402 (2013). 3
- [20] P. D. Gorman *et al.*, Rev. B **88**, 085405 (2013). 3
- [21] E. Kogan, Phys. Rev. B **84**, 115119 (2013). 3
- [22] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics* (Rinehart and Winston, New York, 1976). 6, 7
- [23] P. Phillips, Advanced Solid State Physics, second edition (Cambridge University Press, 2012). 15, 16, 17, 18
- [24] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, Phys. Rev. **149**, 2 (1966). 18
- [25] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, Rev. Mod. Phys. **82**, 2257 (2010). 20, 28
- [26] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A, **281**, 401 (1964). 23, 24
- [27] H. Haug, and A. P. Jauho, Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors, Springer series in Solid-State Sciences 123 (Springer, New York, 1996). 23, 24
- [28] H. Bruus and K. Flensberg, Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics, Oxford University Press (2012). 23, 24
- [29] H. J. Weber and G. B. Arfken, *Essential Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, San Diego, 2003). 28, 33
- [30] C.-Y. Lin, A. H. Castro Neto, and B. A. Jones, Phys. Rev. Lett. **97**, 156102 (2006). 29

- [31] B. Uchoa *et al.*, New J. Phys. **16**, 013045 (2014). 32
- [32] L. H. Guessi *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 045409 (2015). 32, 47, 48
- [33] G. N. Watson, A Treatise on the Theory of Bessel Functions, second edition (Cambridge, 1966). 35
- [34] A. C. Seridonio *et al.*, Rev. B **88**, 195122 (2013). 40
- [35] C. Hwang *et al.*, Sci. Rep. **2**, 590 (2012); D. A. Siegel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 146802 (2013). 40
- [36] G. M. Rutter *et al.* Science **317**, 219 (2007). 42
- [37] H. A. Mizes and J. S. Foster, Science **244**, 599 (1989). 44
- [38] A. C. Seridonio *et al.*, EPL **108**, 47006 (2014). 48
- [39] L. H. Guessi *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 245107 (2015). 48

Apêndice A

O método da Equação de Movimento (EOM)

Com o intuito de detalhar o método da Equação de Movimento apresentado inicialmente no Capítulo 4, por simplicidade, nós definimos uma função de Green retardada genérica expressada por

$$\mathcal{G}_{\mathcal{AB}}^{\sigma}(t, 0) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\mathcal{Z}^{-1} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [\mathcal{A}(t), \mathcal{B}^{\dagger}(0)]_+ | n \rangle, \quad (\text{A.1})$$

onde $\mathcal{A}(t)$ e $\mathcal{B}^{\dagger}(0)$ são operadores fermiônicos de criação e aniquilação de elétrons dependentes do tempo, respectivamente. Basicamente, o método pode ser resumido em dois passos: i) inicialmente nós evoluímos a função de Green no tempo, isto é, a derivada temporal da Eq. A.1 é tomada; e ii) tomamos a transformada de Fourier do resultado obtido no primeiro processo.

Dessa forma, derivando a Eq. A.1 no tempo, nós obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}_{\mathcal{AB}}^{\sigma}(t, 0) &= -\frac{i}{\hbar}\delta(t)\mathcal{Z}^{-1} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [\mathcal{A}(t), \mathcal{B}^{\dagger}(0)]_+ | n \rangle \\ &\quad -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\mathcal{Z}^{-1} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A}(t), \mathcal{B}^{\dagger}(0) \right]_+ | n \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde $\frac{\partial}{\partial t}\theta(t) = \delta(t)$ e

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{A}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{A}(t), \mathcal{H}]_+ \quad (\text{A.3})$$

dado pela equação de movimento de Heisenberg, sendo $[\mathcal{A}(t), \mathcal{H}]_+$ o anticomutador de $\mathcal{A}$ e $\mathcal{H}$, onde o último é o Hamiltoniano do sistema.

Logo, substituindo a Eq. A.3 na Eq. A.2, nós obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\mathcal{G}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^\sigma(t, 0) &= -\frac{i}{\hbar}\delta(t)\mathcal{Z}^{-1}\sum_n e^{-\beta E_n} \langle n| [\mathcal{A}(t), \mathcal{B}^\dagger(0)]_+ |n\rangle \\ &\quad -\frac{i}{\hbar}\mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma(t, 0) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

com $\mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\mathcal{Z}^{-1}\sum_n e^{-\beta E_n} \langle n| [[\mathcal{A}(t), \mathcal{H}]_+, \mathcal{B}^\dagger(0)]_+ |n\rangle$. Após evoluirmos a função de Green no tempo, a transformada de Fourier definidas pelas seguintes equações:

$$\mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma(\varepsilon) = \int dt \mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma(t) e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ t} \quad (\text{A.5})$$

e

$$\int dt \frac{\partial}{\partial t}\mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma(t) e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ t} = -\frac{i}{\hbar}\varepsilon^+ \mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma(\varepsilon^+), \quad (\text{A.6})$$

sendo $\varepsilon^+ = \varepsilon + i\eta$ e $\eta \rightarrow 0^+$ são aplicadas na Eq. A.4. Com essas duas propriedades acima, nós obtemos a função de Green retardada no domínio das energias dada por

$$(\varepsilon + i\eta)\mathcal{G}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^\sigma(\varepsilon) = \left\langle [\mathcal{A}(t), \mathcal{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle + \mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma(\varepsilon), \quad (\text{A.7})$$

que depende da nova função de Green $\mathcal{G}_{[\mathcal{A}, \mathcal{H}]_+ \mathcal{B}}^\sigma(\varepsilon)$. Assim, dada a relação de anticomutação, novas funções de Green irão surgir, de modo que, esse sistema de equações possuirá solução exata para sistemas físicos sem interação de Coulomb. Na presença da repulsão coulombiana, uma aproximação deve ser utilizada para que o sistema de funções de Green possa ser fechado.

Apêndice **B**

Publicações

Effect of inter-adatoms correlations on the local density of states of graphene

A. C. SERIDONIO^{1,2}, K. KRISTINSSON³, M. DE SOUZA¹, F. M. SOUZA⁴, L. H. GUESSI¹, R. S. MACHADO²
and I. A. SHELYKH^{3,5}

¹ *IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física - 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil*

² *Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista - 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil*

³ *Division of Physics and Applied Physics, Nanyang Technological University - 637371, Singapore*

⁴ *Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia - 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil*

⁵ *Science Institute, University of Iceland - Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland*

received 5 August 2014; accepted in final form 29 October 2014

published online 20 November 2014

PACS 72.80.Vp – Electronic transport in graphene

PACS 07.79.Cz – Scanning tunneling microscopes

PACS 72.10.Fk – Scattering by point defects, dislocations, surfaces, and other imperfections
(including Kondo effect)

Abstract – We discuss theoretically the local density of states (LDOS) of a graphene sheet hosting two distant adatoms located at the center of hexagonal cells. By putting laterally a scanning tunneling microscope (STM) tip over a carbon atom, two remarkable novel effects can be detected: i) a multilevel structure in the LDOS and ii) beating patterns in the induced LDOS. We show that both phenomena occur nearby the Dirac points and are highly anisotropic. Furthermore, we propose conductance experiments employing STM as a probe for the observation of such exotic manifestations in the LDOS of graphene induced by inter-adatoms correlations.

Copyright © EPLA, 2014

Introduction. – A graphene is a genuine two-dimensional (2D) monolayer system formed by carbon atoms packed into a hexagonal honeycomb lattice [1–3]. A remarkable feature of such a system is the existence of Dirac cones at the corners of the Brillouin zone in its band structure, similar to those appearing in the relativistic dispersion of a massless particle. Consequently, graphene-based systems provide appropriate conditions for emulation of relativistic phenomena in the domain of condensed-matter physics. Interestingly enough, the appearance of quasi-relativistic massless Dirac fermions has been reported also in bulk molecular conductors [4] and topological insulators [5]. Recent experimental and theoretical works demonstrated the possibility of effective controllable adsorption of single magnetic impurities, the so-called adatoms, by an individual graphene sheet [6–8]. To explore the physical properties of such adatoms as well as their effects on the properties of the host, the scanning tunneling microscope (STM) technique has been recognized as the most efficient experimental tool [9]. An STM setup consists of a metallic tip capable of detecting the local density of states (LDOS) via differential conductance measurements.

Notably, the tip perceives a fascinating phenomenon involving electronic scattering by impurities, known as Friedel oscillations, which appears in the conductance signal as a damped oscillatory pattern when the tip position is varied [10,11]. The properties of magnetic adatoms in graphene have been addressed theoretically within the framework of the single-impurity Anderson Hamiltonian [12] for two contrasting thermal limits (T_K refers to the Kondo temperature): i) $T \gg T_K$, where the mean-field Hartree-Fock approach is applicable [13,14], and ii) $T \ll T_K$, a regime governed by the formation of the Kondo cloud for which the role of strong correlation effects becomes crucial [15–17]. For the latter, by adding an extra adatom to the host, an interesting effect emerges: the effective exchange coupling of localized spins exhibits the swap of its sign as the inter-adatoms separation is changed. This is because the exchange between the localized spins is mediated by conducting electrons undergoing Friedel oscillations. Such mechanism forms the basis of the RKKY interaction, which in the case of graphene becomes strongly anisotropic [18–21].

In this letter, employing the two-impurity Anderson Hamiltonian, we predict the formation of a multilevel

structure in the local density of states (LDOS) of graphene and beats in the induced LDOS in the vicinity of the Dirac points as the aftermath of the inter-adatoms correlations mediated by conducting electrons. To ensure the full absence of spin-related phenomena provided by Kondo anti-ferromagnetic screening, we consider a non-magnetic host and work in the regime $T \gg T_K$. In doing so, we can safely focus on the regime where only charge fluctuations for the two adatoms placed far apart on the graphene sheet are relevant, cf. fig. 1(a). Such fluctuations can be probed with an STM tip placed over a site of the sublattice *A* or *B* (see figs. 1(b) and (c)) and result in the beating patterns in the induced LDOS to be discussed below. Given the discrete nature of the graphene lattice we can measure the characteristic lengths by employing discrete indices, as follows: m for inter-adatoms separations and p designating the STM tip position (see fig. 1(a)). We have found that to obtain the pronounced multilevel structure and distinct beating patterns, the constraint $m = 2p$ for $p \gg 1$ should be fulfilled [22]. Additionally, we have found that the beats are highly anisotropic, having different dependence along the zigzag and armchair directions. Our results point out that the LDOS is still sensitive to impurities separated by large distances, thus revealing that graphene is a suitable host for the observation of long-range interactions between adatoms.

The model. – To give a theoretical description of a such setup, the model based on the two-impurity Anderson Hamiltonian treated in frameworks of Hubbard-I approximation is developed. The Hamiltonian of the system reads

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{2D} = & -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.} \right] + \sum_{j\sigma} \mathcal{E}_{jd\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \\ & + \sum_j \mathcal{U} n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} + \left[\sum_{j=1}^2 \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} (\phi^*(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \right. \\ & \left. + \phi(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger) d_{j\sigma} + \text{H.c.} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

where $\phi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i}$, $\boldsymbol{\delta}_1 = a\mathbf{e}_x$ and $\boldsymbol{\delta}_{2,3} = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x \pm \sqrt{3}\mathbf{e}_y)$ are the nearest-neighbor vectors for adatoms placed at the center of the hexagonal cells and $a \sim 1.4\text{\AA}$ is the side length. The surface electrons forming the host are described by the operators $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($a_{\mathbf{k}\sigma}$) and $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($b_{\mathbf{k}\sigma}$) for the creation (annihilation) of an electron in a quantum state labeled by the wave number $\mathbf{k}$ and spin σ , respectively in the sublattices *A* and *B*. For the adatoms, $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) creates (annihilates) an electron with spin σ in the state $\mathcal{E}_{jd\sigma}$, with the index $j = 1, 2$. The third term in eq. (1) accounts for the on-site Coulomb interaction $\mathcal{U}$, with $n_{d_j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$. Finally, the last term mixes the host continuum of states of the graphene and the discrete levels $\mathcal{E}_{jd\sigma}$. This hybridization occurs at the impurity sites via the coupling $\frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}$, with N being the total number of states, connected to the density of states (DOS) per

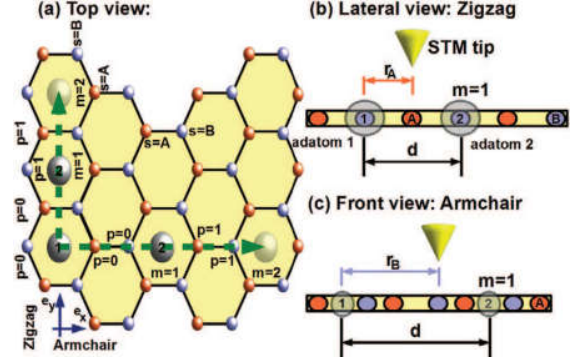


Fig. 1: (Color online) (a) Two adatoms labeled by 1 and 2 are placed far apart at the center of the hexagonal cells for a given inter-adatoms distance d along the zigzag and armchair directions. The shaded adatoms represent a larger separation between the adatoms 1 and 2. In panels (b) and (c), the graphene LDOS at $\mathbf{r}_s$ ($s = A, B$) can be probed by an STM tip in the zigzag and armchair directions.

particle for graphene $\mathcal{D}_0 = \frac{\Omega_0}{2N\pi} \frac{|\mathcal{E}|}{(v_F)^2} = \frac{|\mathcal{E}|}{D^2}$, where Ω_0 is the unit cell area, v_F is the Fermi velocity and D denotes the band-edge [13,14].

To determine the density of states (DOS) of the adatoms at the sites $\mathbf{R}_j$ in the host, we should calculate the Green's functions $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}$ ($j, l = 1, 2$), $\text{DOS}_{jj}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}})$. To this end, the Hubbard-I approximation can be used [23,24]. This approach provides reliable results away from the Kondo regime. We start employing the equation-of-motion (EOM) method to a single-particle retarded Green's function of an impurity in time domain

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{l\sigma}(t), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (2)$$

where $\theta(t)$ is the Heaviside function, ϱ_{2D} is the density matrix of the system described by the Hamiltonian (eq. (1)) and $[\cdots, \cdots]_+$ is the anticommutator between operators taken in the Heisenberg picture. Performing elementary algebra one obtains in the energy domain

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = & \delta_{lj} + \sum_i \Sigma_{li} \tilde{\mathcal{G}}_{i\sigma d_{j\sigma}} \\ & + \mathcal{U} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_i\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (3)$$

where $\mathcal{E}^+ = \mathcal{E} + i0^+$ and the self-energy given by $\Sigma_{li}(\mathbf{d}) = \frac{2\mathcal{V}_i\mathcal{V}_l}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{\mp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}} \frac{\mathcal{E}^+ |\phi(\mathbf{k})|^2 - t \text{Re}[\phi(\mathbf{k})^3]}{\mathcal{E}^+ - t^2 |\phi(\mathbf{k})|^2}$, with $\mathbf{d} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_i$.

In the equation above, $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_i\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}$ denotes a two-particle Green's function composed by four fermionic operators, obtained by Fourier transform of

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma} n_{d_i\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{l\sigma}(t) n_{d_i\bar{\sigma}}(t), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (4)$$

where $\bar{\sigma} = -\sigma$ and $n_{d_i\bar{\sigma}} = d_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{i\bar{\sigma}}$. In order to close the system of the dynamic equations, we obtain the EOM for

the Green's function given by eq. (4), which reads

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = \delta_{lj}\langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle + \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \times \sum_{\mathbf{k}s} [-\phi_s|\mathbf{R}_l(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} + \phi_s^*|\mathbf{R}_l(\mathbf{k})(\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}})], \quad (5)$$

where the index $s = A, B$ marks a sublattice, $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$ and $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$, $\phi_A|\mathbf{R}_l(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\phi^*(\mathbf{k})$ and $\phi_B|\mathbf{R}_l(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\phi(\mathbf{k})$, expressed in terms of new Green's functions of the same order of $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$ and the occupation number

$$\langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{+D} n_F(\mathcal{E}) \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}}) d\mathcal{E}, \quad (6)$$

where $n_F(\mathcal{E})$ is the Fermi-Dirac distribution. By employing the Hubbard-I approximation, we decouple the Green's functions on the right-hand side of eq. (5), as follows: $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}$ and $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}$, where we have used $\sum_{\mathbf{k}s} \phi(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \sum_{\mathbf{k}s} \phi^*(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$. As a result, we find

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = \delta_{lj}\langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle + \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}s} \phi_s^*|\mathbf{R}_l(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}}. \quad (7)$$

To complete the calculation, we need to determine $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}}$. Once again, employing the EOM approach for $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}}$, we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^+\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} &= -t\phi_{\bar{s}}|\mathbf{R}_l(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}^*|\mathbf{R}_l(\mathbf{q})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_j \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}|\mathbf{R}_j(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \\ &- \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}|\mathbf{R}_l(\mathbf{q})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{q}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}c_{s\mathbf{k}\sigma},d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (8)$$

where $\bar{s} = A, B$ respectively for $s = B, A$ as labels to correlate simultaneously distinct sublattices, while $\bar{s} = A, B$ runs arbitrarily. For the sake of simplicity, we take the limit $\mathcal{U} \rightarrow \infty$ and continue with the Hubbard-I scheme by making $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{j\sigma}}$, $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}c_{s\mathbf{k}\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{j\sigma}}$ and $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \simeq \langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}$ in eq. (8), which in combination with eqs. (3) and (7) results in

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{1 - \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}^\sigma}, \quad (9)$$

where

$$\tilde{\Sigma}_{jj}^\sigma = \Sigma_{jj} + \lambda_{j\bar{j}}^\sigma \frac{\Sigma_{j\bar{j}}(\mathbf{d})\Sigma_{\bar{j}j}(\mathbf{d})}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \Sigma_{j\bar{j}}^\sigma} \quad (10)$$

is the total self-energy, $\lambda_{j\bar{j}}^\sigma = (1 - \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle)(1 - \langle n_{d_{\bar{j}}\bar{\sigma}} \rangle)$, with $\bar{j} = 1, 2$ respectively for $j = 2, 1$ as indexes to correlate distinct adatoms and

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = (1 - \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle) \frac{\Sigma_{j\bar{j}}(\mathbf{d})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \Sigma_{j\bar{j}}^\sigma} \quad (11)$$

accounting for the crossed Green's function.

In the vicinity of the Dirac points $\mathbf{K}_\pm = 2\pi/3a(1, \pm 1/\sqrt{3})$ we obtain $t|\phi(\mathbf{k})| = \hbar v_F k$ and for adatoms equally coupled to the graphene host ($\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}$), we determine the following self-energies [14]:

$$\begin{aligned} \Sigma_{11} = \Sigma_{22} &= -2 \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \left[\frac{\mathcal{E}}{t^2} \left(D^2 + \mathcal{E}^2 \ln \left| \frac{D^2 - \mathcal{E}^2}{\mathcal{E}^2} \right| \right) \right. \\ &\quad \left. + i\pi \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} \theta(D - \mathcal{E}) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

and

$$\begin{aligned} \Sigma_{12(21)}(\mathbf{d}) &= (e^{\mp i\mathbf{K}_+ \cdot \mathbf{d}} + e^{\mp i\mathbf{K}_- \cdot \mathbf{d}}) \\ &\times \frac{\pi}{i} \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} H_0^{(1)} \left(\frac{\mathcal{E}|\mathbf{d}|}{\hbar v_F} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

where $H_0^{(1)}$ stands for the *zeroth-order* Hankel function of the first kind. The expression is valid in the range of small energies where $|\mathcal{E}| \ll D$ and for distant adatoms characterized by the ratio $|\frac{\mathcal{E}|\mathbf{d}|}{\hbar v_F}| \gg 1$ [10]. To obtain the host LDOS probed by the STM tip of fig. 1 we introduce the retarded Green's function in time coordinate, which reads

$$\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{r}_s, t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}\{\rho_{2D}[\tilde{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}_s, t), \tilde{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_s, 0)]_+\} \quad (14)$$

with

$$\tilde{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}_s) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_s} c_{s\mathbf{k}\sigma} \quad (15)$$

as the field operator accounting for the quantum state of the graphene site placed right beneath the tip, with $s = A, B$ designating the sublattices of the system, thus resulting in $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$ and $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$. Therefore, the LDOS at a site $\mathbf{r}_s$ of the host can be obtained as

$$\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\tilde{\mathcal{G}}_\sigma(\varepsilon^+, \mathbf{r}_s)], \quad (16)$$

where $\tilde{\mathcal{G}}_\sigma(\varepsilon^+, \mathbf{r}_s)$ is the time Fourier transform of $\mathcal{G}_\sigma(t, \mathbf{r}_s)$. Then by applying the EOM in eq. (14), one can show that $\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = \mathcal{D}_0 + \Delta \text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = \mathcal{D}_0 + \sum_{jl} \Delta \text{LDOS}_{jl}(\mathbf{r}_s)$, with

$$\begin{aligned} \Delta \text{LDOS}(\mathbf{r}_s)_{jl} &= -(\pi \mathcal{V}^2 \mathcal{D}_0^2) \text{Im}[(q_{jr} - i\mathcal{F}_{jr})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}} \\ &\quad \times (q_{rl} - i\mathcal{F}_{rl})] \end{aligned} \quad (17)$$

describing the renormalization of the LDOS by the adatoms. It depends on the graphene site $\mathbf{r}_s$ as outlined in figs. 1(b) and (c), where $s = A, B$ denotes the type

of sublattices of the system, $q_{jr} = \frac{1}{\pi v^2 D_0} \text{Re} \Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j)$ describes the Fano parameter of interference [25] and $\mathcal{F}_{jr} = -\frac{1}{\pi v^2 D_0} \text{Im} \Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j)$ gives rise to the Friedel oscillations in the graphene sheet, where $\mathbf{d}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s$ and $\mathbf{r}_s \neq \mathbf{R}_j$. The LDOS($\mathbf{r}_s$) is spin independent since graphene is not ferromagnetic. As a result of substituting eqs. (9) and (10) into eq. (17), we show that the diagonal term $l = j$ leads to

$$\Delta \text{LDOS}_{jj}(\mathbf{r}_s) = a(\mathbf{d}_j) \frac{\left| \frac{q_{jr}}{\mathcal{F}_{jr}} \right|^2 - 1 + 2\xi_j \text{Re} \left(\frac{q_{jr}}{\mathcal{F}_{jr}} \right)}{\xi_j^2 + 1} \quad (18)$$

as the contribution arising from the j -th adatom obeying the Fano-like expression of ref. [26], in which $a(\mathbf{d}_j) = (1 - \langle n_{d_j \bar{\sigma}} \rangle) \frac{\pi v^2 D_0^2}{\Delta_{jj}} |\mathcal{F}_{jr}|^2$, $\xi_j = \frac{\mathcal{E} - (\mathcal{E}_{jd\sigma} + \text{Re} \Sigma_{jj}^{\sigma})}{\Delta_{jj}}$ and $\Delta_{jj} = -\text{Im} \Sigma_{jj}^{\sigma}$. It is worth mentioning that the couple of eqs. (17) and (18) constitutes the main analytical findings of this work: *for two adatoms far apart, the LDOS signal captured by the STM probe is mainly ruled by the interference between two scattered waves shaped by Fano-like forms following eq. (18).*

Results and discussion. — The system of the dynamical equations we have obtained allows us to investigate the effect of a pair of correlated impurities on the LDOS of graphene host. Our approach is valid for $T \gg T_K$ and within a range of temperatures where we can safely define the Heaviside step function in eq. (6) for the Fermi-Dirac distribution $n_F(\mathcal{E})$. This assumption was previously considered in ref. [27]. The relevant parameter of the model which strongly affects the beating pattern is the Fermi velocity in the Dirac point, $v_F = \frac{3}{2} \frac{at}{\hbar}$ [2,3]. For an individual graphene sheet in vacuum it is equal approximately to $c/300$, where c denotes the speed of light. Note, however, that recently it was proposed that the tuning of the Fermi velocity can be achieved experimentally by changing the dielectric constant in the substrate of the graphene sheet [28]. In our calculations we have adopted $\mathcal{V} = t = 0.1D$ (it corresponds to $v_F \sim \frac{c}{1200}$) and $\mathcal{E}_{1d\sigma} = \mathcal{E}_{2d\sigma} = -0.09D$, with $D = 7\text{eV}$ as the graphene band-edge [13,14], $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$ and $\mathbf{R}_2 = \mathbf{d}$ to set the displacement of the second adatom with respect to the first by following $\mathbf{d} = \sqrt{3}ma\mathbf{e}_y$ and $\mathbf{d} = 3ma\mathbf{e}_x$, respectively for the zigzag and armchair directions, with $m = 1, 2, 3, \dots$ as an integer number. In the case of the displacement of the STM tip along the armchair direction, we have found $\mathbf{r}_A = (1 + 3p)a\mathbf{e}_x$ for sites in the sublattice A and $\mathbf{r}_B = (2 + 3p)a\mathbf{e}_x$ for those in the sublattice B. Similar analysis for the zigzag direction leads to $\mathbf{r}_A = \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + 2p)a\mathbf{e}_y$ and $\mathbf{r}_B = \frac{\sqrt{3}}{2}(2p)a\mathbf{e}_y$, respectively for sublattices A and B. In both directions, we have the index $p = 0, 1, 2, \dots$. We have found that by imposing the constraint $m = 2p$ for $p \gg 1$, the presence of two extremely distant adatoms still affects the graphene LDOS giving rise to an anisotropic multilevel structure and beating patterns. In our analysis, we have used the value $p = 35$. Such a choice leads to $|\mathbf{d}| \sim 294 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_A| \sim 148 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_B| \sim 150 \text{ \AA}$

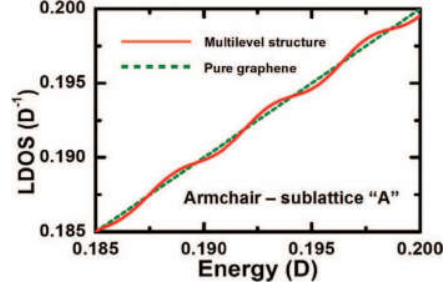


Fig. 2: (Color online) LDOS($\mathbf{r}_A$) as a function of energy for the armchair direction: a multilevel structure emerges.

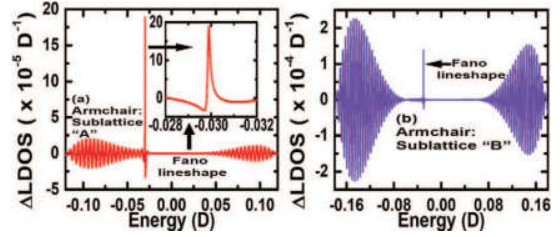


Fig. 3: (Color online) Beating pattern in the LDOS corresponding to the armchair placement of the impurities for sublattices A (panel (a)) and B (panel (b)). Note the presence of a sharp Fano lineshape corresponding to the presence of the localized states (inset of the panel (a)).

and $|\mathbf{d}| \sim 167 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_A| \sim 60 \text{ \AA}$, $|\mathbf{r}_B| \sim 59.5 \text{ \AA}$, respectively for the armchair and zigzag directions.

In fig. 2, we show the behavior of the $\text{LDOS}(\mathbf{r}_A) = D_0 + \Delta \text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$ for the armchair direction as a function of energy $\mathcal{E}$. Above and below (not shown) $\mathbf{K}_{\pm}$ (Fermi level), the total LDOS presents a resolved multilevel structure, cf. fig. 2. The LDOS for pure graphene is represented by the dotted green line. The corresponding profile for sublattice B as well as those in the zigzag direction are very similar to fig. 2 and are not presented here. Interestingly enough, the noise within the experimental data of the differential conductance reported for the epitaxial graphene embedding atomic defects is reminiscent of the multilevel structure obtained theoretically in the frame of this work (see panels (j) to (m) of fig. 3 in ref. [29]). Particularly for this system, the intervalley scattering is recognized by the authors as the underlying mechanism for this feature. In which concerns the setup of fig. 1, the multilevel behavior lies on the Fano interference assisted by a couple of adatoms as the expression for LDOS($\mathbf{r}_s$) and eq. (18) ensures.

Thus, by subtracting the background D_0 from $\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$, a beating pattern composed by a pair of wave packets is revealed in $\Delta \text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$ as shown in fig. 3(a) for the armchair direction. For sublattice B, the beating pattern of $\Delta \text{LDOS}(\mathbf{r}_B)$ exhibits even more pronounced amplitude as shown in fig. 3(b). Despite the moderate amplitude within $\Delta \text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ revealed by the simu-

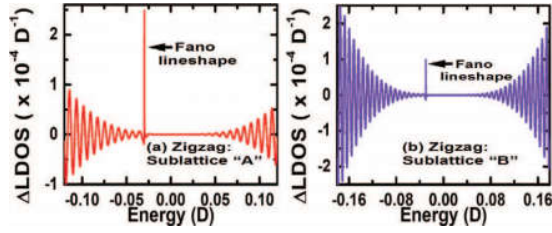


Fig. 4: (Color online) (a) $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$ as a function of energy for the zigzag placement of the impurities for sublattices A (panel (a)) and B (panel (b)). Note that, although the multilevel structure is clearly seen, the beats are absent.

lations, we stress that the differential conductance $\Delta G \sim 2\frac{e^2}{h}\Gamma_{\text{tip}}\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ [14] is indeed the quantity measured by the STM probe, where Γ_{tip} is the graphene-tip coupling. By moving vertically the tip towards the graphene sheet, such a coupling increases and leads to the enhancement of the signal, thus allowing its experimental detection. Additionally, we point out that the unpronounced magnitude of the LDOS reported here attests the signature of a long-range perturbation induced by defects as that previously observed in a similar system composed by graphite and adsorbed molecules [30].

In both sublattices of the system considered in fig. 1, the localized states $\mathcal{E}_{1d\sigma} = \mathcal{E}_{2d\sigma} = -0.09D$ of the adatoms are characterized by Fano lineshapes (see inset of fig. 3(a)). Remarkably, the position of localized levels becomes renormalized and are given by $\tilde{\mathcal{E}}_{1d\sigma} = \tilde{\mathcal{E}}_{2d\sigma} = -0.03D$ (inset of fig. 3(a)), due to the anomalous shifting $\frac{\mathcal{E}^3}{t^2}$ within $\Sigma_{11(22)}(\mathbf{d})$ [14]. As for the zigzag direction, although the multilevel structure is clearly observed, beating patterns are absent in $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$, see figs. 4(a) and (b). Such observations suggest that the formation of beats in the $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ of graphene is highly anisotropic. These phenomena arise from the interplay between the anomalous broadening $\frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2}$ of $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ and the oscillations within q_{jr} and $\mathcal{F}_{jr}$, provided by Fano and Friedel effects, respectively, which are enhanced by such a broadening.

Moreover, in the domain of large inter-adatoms separations as considered here ($m = 2p$ and $p \gg 1$), the damping nature of the Friedel oscillations prevails in the LDOS and the direct terms $\Delta\text{LDOS}_{jj}(\mathbf{r}_s)$ overcome the crossed $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)_{jl}$ when $j \neq l$ within eq. (17), thus resulting in patterns for $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ dictated by the superpositions of waves shaped by the Fano-like expression of eq. (18). Thereby, depending on the direction in graphene, such waves can yield beating patterns and a multilevel structure as the aftermath of the interference between $\Delta\text{LDOS}_{11}(\mathbf{r}_s)$ and $\Delta\text{LDOS}_{22}(\mathbf{r}_s)$, since $\Delta\text{LDOS}_{jj}(\mathbf{r}_s)$ encloses information on the electronic wave of the host scattered by the j -th adatom.

Conclusions. — In summary, we have proposed an experimentally friendly setup based on monolayer graphene in which the long-range correlations between distantly

placed adatoms can be detected. We predict that the interplay between Fano and Friedel terms nearby the Dirac points leads to a multilevel structure and anisotropic beating patterns in the LDOS, which can be detected by STM measurements.

This work was supported by the agencies CNPq, CAPES, PROPG-PROPE/UNESP, FAPEMIG, FP7 IRSES projects SPINMET and QOCaN. ACS thanks the University of Iceland and the Nanyang Technological University at Singapore for hospitality.

REFERENCES

- [1] NOVOSELOV K. S., *Rev. Mod. Phys.*, **83** (2011) 837.
- [2] PERES N. M. R., *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010) 2673.
- [3] CASTRO NETO A. H. *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **81** (2009) 109.
- [4] KATAYAMA S. *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 054705.
- [5] HASAN M. Z. and KANE C. L., *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010) 3045.
- [6] EELBO T. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 205443.
- [7] EELBO T. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 136804.
- [8] LIU X. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 235411.
- [9] TERNES M., HEINRICH A. J. and SCHNEIDER W.-D., *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 053001.
- [10] BÁCSI A. and VIROSZTEK A., *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 193405.
- [11] BENA C., *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 125427.
- [12] ANDERSON P. W., *Phys. Rev.*, **124** (1961) 41.
- [13] UCHOA B. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 026805.
- [14] UCHOA B. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 206804.
- [15] ZHU Z. G. and BERAKDAR J., *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 165105.
- [16] UCHOA B., RAPPOPORT T. G. and CASTRO NETO A. H., *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 016801.
- [17] LIN L. *et al.*, *New J. Phys.*, **15** (2013) 053018.
- [18] SHERAFATI M. and SATPATHY S., *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 165425.
- [19] PARHIZGAR F. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 125402.
- [20] GORMAN P. D. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **88** (2013) 085405.
- [21] KOGAN E., *Phys. Rev. B*, **84** (2013) 115119.
- [22] The constraint $m = 2p$ for $p \gg 1$ was determined numerically.
- [23] HUBBARD J., *Proc. R. Soc. Lond. A*, **281** (1964) 401.
- [24] HAUG H. and JAUHO A. P., *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors, Springer Series in Solid-State Sciences*, Vol. **123** (Springer, New York) 1996.
- [25] MIROSHNICHENKO A. E., FLACH S. and KIVSHAR Y. S., *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010) 2257.
- [26] LIN C.-Y., CASTRO NETO A. H. and JONES B. A., *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 156102.
- [27] SERIDONIO A. C. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **88** (2013) 195122.
- [28] HWANG C. *et al.*, *Sci. Rep.*, **2** (2012) 590; SIEGEL D. A. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 146802.
- [29] RUTTER G. M. *et al.*, *Science*, **317** (2007) 219.
- [30] MIZES H. A. and FOSTER J. S., *Science*, **244** (1989) 599.

Catching the bound states in the continuum of a phantom atom in graphene

L. H. Guessi,¹ R. S. Machado,² Y. Marques,² L. S. Ricco,² K. Kristinsson,³ M. Yoshida,¹ I. A. Shelykh,^{3,4,5} M. de Souza,^{1,*} and A. C. Seridonio^{1,2}

¹IGCE, Unesp–Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil

²Departamento de Física e Química, Unesp–Universidade Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil

³Division of Physics and Applied Physics, Nanyang Technological University 637371, Singapore

⁴Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107 Reykjavik, Iceland

⁵ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia

(Received 4 March 2015; revised manuscript received 13 May 2015; published 9 July 2015)

We explore theoretically the formation of bound states in the continuum (BICs) in graphene hosting two collinear adatoms situated at different sides of the sheet and at the center of the hexagonal cell, where a phantom atom of a fictitious lattice emulates the six carbons of the cell. We verify that in this configuration the local density of states near the Dirac points exhibits two characteristic features: (i) a cubic dependence on energy instead of a linear one for graphene as found in *New J. Phys.* **16**, 013045 (2014), and (ii) the formation of BICs as an aftermath of a Fano destructive interference assisted by the Coulomb correlations in the adatoms. For the geometry where adatoms are collinear to carbon atoms, we report an absence of BICs.

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.045409

PACS number(s): 72.80.Vp, 07.79.Cz, 72.10.Fk

I. INTRODUCTION

Graphene is a two-dimensional material consisting of an atomic monolayer where carbon atoms build a honeycomb lattice, which is characterized by a band structure exhibiting a massless relativistic dispersion relation in the vicinity of the Dirac cones situated at the corners of the Brillouin zone [1–3]. Recent experimental and theoretical works demonstrated the possibility of effective controllable adsorption of impurities, the so-called adatoms, by an individual graphene sheet [4–6]. These astonishing hallmarks have driven researchers toward a topic of electron tunneling through adatoms in a relativistic environment [7–9]. The variety of adatom geometries considered so far and novel effects predicted are quite broad. For instance, in a system composed of a couple of magnetic adatoms, the exchange coupling results in a highly anisotropic Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction [10,11].

In this context, the scanning tunneling microscope (STM) technique has been recognized as the most efficient experimental tool [12]. Its use allows us to probe the local density of state (LDOS) of the system. Interestingly enough, the latter is governed by the Fano interference effect [13] between direct tunneling from the STM tip to the host and that via the adatom. In addition, the Fano effect forms the basis of the appearance of the so-called bound states in the continuum (BICs).

BICs were first theoretically predicted by von Neumann and Wigner [14] as quantum states with localized square-integrable wave functions appearing above the threshold of a given stationary potential. The solutions of the corresponding Schrödinger equation are characterized by destructive interference between partial waves, which cancel the amplitude of the wave function at large distances from the potential core. Notably, the subject received a revival after the publication of the work of Stillinger and Herrick [15]. Since then, the appearance of BICs was predicted in optical and photonic systems [16–19], setups with peculiar chirality [20], Floquet-Hubbard states

induced by a strong oscillating electric field [21], and driven by ac fields [22], among others.

In the domain of carbon-based structures, graphene ribbons were proposed as appropriate candidates for the detection of BICs [23,24]. However, from the perspective of quantum transport, such states are difficult to see. Indeed, as electrons within BICs are not allowed to leak into the continuum, they become invisible in transport experiments. Hence, in order to prove the existence of BICs, novel experimental setups have been proposed that are suitable for their detection, and these setups are of fundamental interest.

In this article, we discuss theoretically the necessary conditions for the appearance of BICs in graphene-adatom systems. We show that such states appear if two collinear adatoms with Coulomb correlations are placed above and below the center of the hexagonal cell, as shown at Fig. 1.

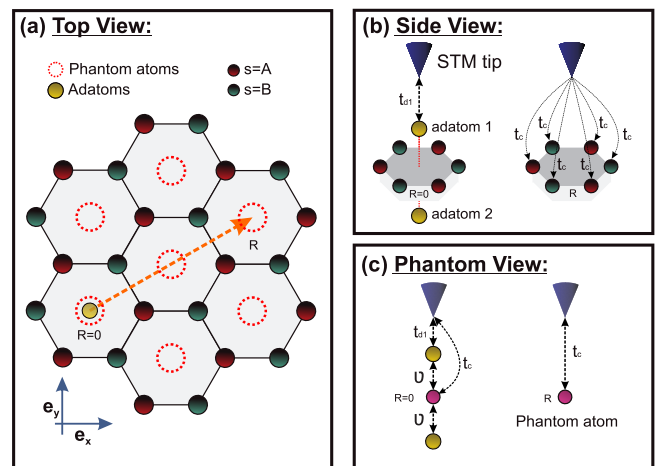


FIG. 1. (Color online) The geometry of the system we consider. (a) The dotted-red circles represent a fictitious lattice composed by phantom atoms in graphene. (b) At the position $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, the STM tip couples to the adatom 1 and the six atoms of carbon (only shown for an arbitrary $\mathbf{R}$). (c) Phantom atoms (shaded-red spheres) emulating the cells of (b).

*Present address: Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler University Linz, Austria.

The situation can be considered by means of the introduction of a fictitious or phantom atom located at the center of the hexagonal cell and coupled to the STM tip in the transport experiment. In this configuration, the formation of the BIC is assisted by a Fano interference mechanism. A similar process takes place in the optical and photonic systems described in Refs. [17] and [19]. The phantom atom belongs to a fictitious lattice composed of atoms of the same species, with the density of states (DOS) presenting a cubic energy dependency as was originally predicted by Uchoa *et al.* [8,9]. To make the BIC visible, one needs to introduce the mechanism of its coupling with the continuum, which can be done with use of a detuning between the energy levels of the adatoms.

II. THE MODEL

To provide a theoretical description of the setup presented in Fig. 1, we develop a model based on the two-impurity Anderson Hamiltonian treated in the frameworks of the Hubbard I approximation [25]. The system is described by the model Hamiltonian

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{2D} + \mathcal{H}_{\text{tip}} + \mathcal{H}_{\text{tun}}. \quad (1)$$

The first term of $\mathcal{H}_T$ represents the Anderson-like model,

$$\mathcal{H}_{2D} = \mathcal{H}_g + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_v, \quad (2)$$

where the first part corresponds to the free graphene sheet,

$$\mathcal{H}_g = -t \sum_{\langle \bar{m}, m \rangle \sigma} [\hat{\Psi}_{A\sigma}^\dagger(\mathbf{R}_{\bar{m}}) \hat{\Psi}_{B\sigma}(\mathbf{R}_m) + \text{H.c.}], \quad (3)$$

in which $\langle \bar{m}, m \rangle$ runs over the nearest neighbors of carbon atoms with hopping term $t \approx 2.8$ eV, $\hat{\Psi}_{s\sigma}^\dagger(\mathbf{R}_m)$ [$\hat{\Psi}_{s\sigma}(\mathbf{R}_m)$] is the creation (annihilation) fermionic operator of an electron for a given spin σ in a sublattice $s = A, B$,

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j\sigma} \mathcal{E}_{jd\sigma} n_{d_j\sigma} + \mathcal{U} \sum_j n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} \quad (4)$$

describes the adatoms ($j = 1, 2$), where $n_{d_j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$, $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) creates (annihilates) an electron with spin σ in the state $\mathcal{E}_{jd\sigma} = \mathcal{E}_d + (-1)^{1-j} \Delta\mathcal{E}$ with the index $j = 1, 2$ designating the upper and lower adatoms, respectively, $\Delta\mathcal{E}$ represents the possible detuning between the levels of the different adatoms, $\mathcal{U}$ accounts for the on-site Coulomb interaction, and

$$\mathcal{H}_v = \mathcal{V} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{\sigma} \{ [\hat{\Psi}_{A\sigma}(\delta_i) + \hat{\Psi}_{B\sigma}(-\delta_i)] d_{j\sigma}^\dagger + \text{H.c.} \} \quad (5)$$

hybridizes the six atoms of the hexagonal cell with the couple of adatoms as sketched in Fig. 1. $\delta_1 = a\mathbf{e}_x$ and $\delta_{2,3} = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x \pm \sqrt{3}\mathbf{e}_y)$ represent the nearest-neighbor vectors of carbon atoms, $a \sim 1.4$ Å is the distance between graphene atoms, and $\mathcal{V}$ is the hybridization strength, which is supposed to be the same for the six carbons of the hexagonal cell. This assumption holds for adatoms with orbital symmetry: s , f_{z^3} , and d_{z^2} (e.g., Co atoms) [9].

The second part of $\mathcal{H}_T$ is described by the Hamiltonian $\mathcal{H}_{\text{tip}}$, which corresponds to free electrons in the STM tip. The tunneling Hamiltonian, describing the tip-host coupling, can

be expressed as

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tun}} &= \sum_{\sigma} [t_c \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + t_{d1} d_{1\sigma}] \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger + \text{H.c.} \\ &= t_c \sum_{\sigma} \tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger + \text{H.c.}, \end{aligned} \quad (6)$$

where $\Psi_{\text{tip}\sigma}$ is the operator for the edge site of the tip, and

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 [\hat{\Psi}_{A\sigma}(\mathbf{R} + \delta_i) + \hat{\Psi}_{B\sigma}(\mathbf{R} - \delta_i)] \quad (7)$$

describes the six carbon atoms of the hexagonal cell with its center collinear to the STM tip position $\mathbf{R}$ as outlined at Fig. 1. The field operator

$$\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) = \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + (t_{d1}/t_c) d_{1\sigma} \quad (8)$$

accounts for the quantum interference between the direct electron tunneling through the carbons of such a cell and tunneling through the adatom 1 placed above the central site of the cell. Note that for the ratio $t_{d1}/t_c \rightarrow 0$, the coupling of the adatom 1 to the STM is negligible compared to the tip-host coupling. The achievement of this regime can be ensured by using an atom with a deeply localized orbital. Such an orbital is characterized by a wave function that is more compact than that of carbon atoms, thus preventing the hopping term t_{d1} from becoming dominant.

After some algebra [26], Eq. (7) can be reduced to

$$\begin{aligned} \Psi_{\sigma}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi \Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_{ns} \int \left(\frac{\hbar v_F k}{-t} \right) \sqrt{|k|} dk c_{nsk\sigma} \\ &\equiv \Psi_{\text{phantom}, \sigma}, \end{aligned} \quad (9)$$

which corresponds to the fermionic operator describing the quantum state of the fictitious or phantom atom placed in the center of the hexagonal cell, where n runs over the Dirac points $\mathbf{K}_{\pm} = 2\pi/3\mathbf{a}(\mathbf{1}, \pm \mathbf{1}/\sqrt{3})$.

By applying the linear-response theory, in which the STM tip is considered as a probe, it is possible to show that the differential conductance is determined by

$$G(\mathbf{R}) \sim \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_{\text{tip}} \text{LDOS}(\mathbf{R}), \quad (10)$$

where e is the electron charge, $\Gamma_{\text{tip}} = 4\pi t_c^2 \rho_{\text{tip}}$, ρ_{tip} is the DOS for the tip, and $\text{LDOS}(\mathbf{R})$ is the LDOS of the phantom atom perturbed by the adatoms, which, despite being a local property, accounts for the entire bath composed by the phantom atoms. It is worth mentioning that if one increases the ratio t_{d1}/t_c in Eq. (8), one should treat the coupling to STM on the same footing as the coupling in “graphene+adatoms” system, and as a result, the conductance is not simply proportional to the LDOS, as predicted by the linear-response theory [Eq. (10)]. For the regime of strong coupling between the adatom and the STM tip, the theoretical framework found in Ref. [9] can be applied for the calculation of the conductance. However, as we do not expect the appearance of the BICs in this situation, its detailed analysis is outside the scope of the current work.

To obtain such a LDOS, we first change the system Hamiltonian of Eq. (2) to the momenta domain by performing the transformation

$$\Psi_{s\sigma}(\mathbf{R}_m) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} c_{s\mathbf{k}\sigma}, \quad (11)$$

with $\mathcal{N}$ as the total number of states, $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$, and $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$, which yields the Hamiltonian

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2D} = & -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.}] + \sum_{j\sigma} \mathcal{E}_{jd\sigma} n_{dj\sigma} \\ & + \mathcal{U} \sum_j n_{dj\uparrow} n_{dj\downarrow} + \mathcal{V} \sum_{j\sigma} [\Psi_\sigma(\mathbf{R}=\mathbf{0}) d_{j\sigma}^\dagger + \text{H.c.}], \end{aligned} \quad (12)$$

where

$$\Psi_\sigma(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} [\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma} + \phi^*(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}] \quad (13)$$

and $\phi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i}$.

Next we introduce the retarded Green's function in time domain τ ,

$$\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{R}, \tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr} \{ \mathcal{Q}_{2D} [\tilde{\Psi}_\sigma(\mathbf{R}, \tau), \tilde{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{R}, 0)]_+ \}, \quad (14)$$

where $\theta(\tau)$ is the Heaviside function, $\mathcal{Q}_{2D}$ is the density matrix of the system described by the Hamiltonian of Eq. (2), and $[\dots]_+$ is the anticommutator between operators taken in the Heisenberg picture.

Therefore, the LDOS can be obtained as

$$\text{LDOS}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\mathbf{R}, \mathcal{E}^+) \right], \quad (15)$$

where $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\mathbf{R}, \mathcal{E}^+)$ is the time Fourier transform of $\mathcal{G}_{\sigma}(\mathbf{R}, \tau)$. Then by applying the equation of motion (EOM) to the $\mathcal{G}_{\sigma}(\mathbf{R}, \tau)$, one can show that near the Dirac points where $t|\phi(\mathbf{k})| = \hbar v_F k$, one has

$$\begin{aligned} \text{LDOS}(\mathbf{R}) &= 2\mathcal{D}_0 + \Delta \text{LDOS}(\mathbf{R}) \\ &= 2\mathcal{D}_0 + \sum_{jl} \Delta \text{LDOS}_{jl}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (16)$$

Here

$$\mathcal{D}_0 \equiv \mathcal{D}_0^{\text{phantom}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\Omega_0}{\pi (\hbar v_F)^2} \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} \quad (17)$$

corresponds to the DOS of the fictitious lattice of so-called phantom atoms as depicted in Fig. 1(a). It is worth noticing that such a DOS is spatially independent, as expected for a translational invariant system, thus revealing that the aforementioned lattice is periodic over a set of phantom atoms and encloses the entire energy continuum. This DOS is expressed in terms of the Fermi velocity v_F and the unit cell area Ω_0 .

The induced density of states reads

$$\begin{aligned} \Delta \text{LDOS}_{jl}(\mathbf{R}) &= -\Delta \mathcal{D}_0 \sum_{\sigma} \text{Im} \{ [q_j(\mathbf{R}) - i\mathcal{F}_j(\mathbf{R})] \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} \\ &\quad \times [q_l(-\mathbf{R}) - i\mathcal{F}_l(-\mathbf{R})] \}. \end{aligned} \quad (18)$$

It is coordinate-dependent, which is a clear consequence of the breaking of the periodicity of the phantom lattice due to the presence of the adatoms. Clearly, it depends on the Green's functions of the adatoms, namely $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}(j, l=1, 2)$, which can be obtained by determining the time Fourier transform of

$$\mathcal{G}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr} \{ \mathcal{Q}_{2D} [d_{j\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+ \}. \quad (19)$$

Equation (18) also depends on the position $\mathbf{R}$ of the phantom atom, the Anderson broadening $\Delta = \pi \mathcal{D}_0^{\text{phantom}} \mathcal{V}^2 \propto |\mathcal{E}|^3$, which according to Ref. [9] arises from adatoms with electronic orbitals obeying the C_{3v} group symmetry, such as, for instance, the cases s , f_{z^3} , and d_{z^2} , and

$$q_j(\mathbf{R}) = \frac{1}{\Delta} \text{Re} \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}) + \delta_{j1} (\pi \Delta \mathcal{D}_0)^{-1/2} (t_{d1}/t_c) \quad (20)$$

is the Fano factor that characterizes the interference between the direct adatom-host and STM-host paths [13] defined by the ratio t_{d1}/t_c . The factor $\mathcal{F}_j(\mathbf{R})$ reads

$$\mathcal{F}_j(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\Delta} \text{Im} \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}), \quad (21)$$

where

$$\Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}) = \frac{2\mathcal{V}^2}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathcal{E}^+ |\phi(\mathbf{k})|^2}{\mathcal{E}^+ - t^2 |\phi(\mathbf{k})|^2} \quad (22)$$

is the self-energy, which at $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ and near the Dirac points can be approximated by

$$\Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0}) = 2\mathcal{V}^2 \frac{\mathcal{E}}{D^2 t^2} \left(\mathcal{E}^2 \ln \left| \frac{\mathcal{E}^2}{D^2 - \mathcal{E}^2} \right| - D^2 \right) - i\Delta, \quad (23)$$

as was originally derived in Refs. [8] and [9] ($D \approx 7$ eV denotes the band edge).

From the point of view of the STM-host coupling, a phantom atom emulates a single site beneath the STM tip. Note that the $\mathcal{D}_0$ of Eq. (17) differs from the standard DOS of graphene in the situation of a single carbon connected to a tip, which is characterized by $\mathcal{D}_0^{\text{carbon}} = \Omega_0 |\mathcal{E}| / 2\mathcal{N} \pi (\hbar v_F)^2$. The cubic dependence $\sim |\mathcal{E}|^3$ at low energies for the phantom DOS arises from the quantum interference between the electron paths through the hexagonal cell: the straight aftermath of such a process is the modification of the band structure of graphene, thus distorting the well-known linear behavior for the DOS when the STM tip position coincides with the center of the hexagon.

To determine the density of states DOS_{jj} of the adatoms at the site $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ of the host, we should calculate the Green's functions $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}$:

$$\text{DOS}_{jj} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} \right). \quad (24)$$

Toward that end, the Hubbard I approximation can be used [25]. This approach provides reliable results away from the Kondo regime [27]. We start by employing the equation-of-motion (EOM) method to a single-particle retarded Green's function of Eq. (19) in the time domain for an adatom. Going

to the energy domain, one gets

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = \delta_{lj} + \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0}) \sum_{\bar{l}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} + \mathcal{U}\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}}, \quad (25)$$

with $\mathcal{E}^+ = \mathcal{E} + i0^+$. In the equation above, $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}}$ denotes a two-particle Green's function composed of four fermionic operators, obtained by the Fourier transform of

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\text{Tr}\{Q_{2D}[d_{l\sigma}(\tau)n_{d_{l\bar{\sigma}}}(\tau),d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (26)$$

where $\bar{\sigma} = -\sigma$ and $n_{d_{l\bar{\sigma}}} = d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}$. To close the system of the dynamic equations, we obtain the EOM for the Green's function $\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}}$, which reads

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}} = \delta_{lj}\langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{s}} \frac{\mathcal{V}}{\sqrt{\mathcal{N}}} [-\phi_s(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} + \phi_s^*(\mathbf{k})(\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma},d_{j\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}})], \quad (27)$$

where the index $s = A, B$ marks a sublattice, $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$ and $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$, $\phi_A(\mathbf{k}) = \phi^*(\mathbf{k})$ and $\phi_B(\mathbf{k}) = \phi(\mathbf{k})$, expressed in terms of Green's functions of the same order of $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}}$, and the occupation number can be determined as

$$\langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{+D} n_F(\mathcal{E}) \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}}) d\mathcal{E}, \quad (28)$$

with $n_F(\mathcal{E})$ as the Fermi-Dirac distribution.

Our approach holds for temperatures $T \gg T_K$ (above the Kondo temperature). However, the temperature should not be very high so that we can safely employ the Heaviside step function for the Fermi-Dirac distribution $n_F(\mathcal{E})$ [7]. By employing the Hubbard I approximation, we decouple the Green's functions on the right-hand side of Eq. (27) as follows: $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}$ and $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}$, where we have used $\sum_{\mathbf{k}\mathbf{s}} \phi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{s}} \phi^*(\mathbf{k})$. As a result, we find

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}} = \delta_{lj}\langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle + \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{s}} \phi_s^*(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma},d_{j\sigma}}. \quad (29)$$

To complete the calculation, we need to determine $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma},d_{j\sigma}}$. Once again, employing the EOM approach for $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma},d_{j\sigma}}$, we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^+ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma},d_{j\sigma}} &= -t\phi_s(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}\bar{\mathbf{s}}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_s^*(\mathbf{q})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\mathbf{s}}\mathbf{q}\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\bar{j}} \frac{\mathcal{V}_{\bar{j}}}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_s(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}} \\ &- \sum_{\mathbf{q}\bar{\mathbf{s}}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_s(\mathbf{q})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{\mathbf{s}}\mathbf{q}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\sigma},d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (30)$$

where $\bar{s} = A$ and B , respectively, for $s = B, A$ as labels to correlate simultaneously distinct sublattices, while $\bar{s} = A, B$ runs arbitrarily.

In a similar way, by using the Hubbard I scheme for Eq. (30), we have $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\mathbf{s}}\mathbf{q}\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\mathbf{s}}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{j\sigma}}$, $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{\mathbf{s}}\mathbf{q}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\mathbf{s}}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{j\sigma}}$, and $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}} \simeq \langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}$, which, in combination with Eqs. (25) and (29), results in

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma}}, \quad (31)$$

where $\lambda_j^{\bar{\sigma}} = (1 + \frac{\mathcal{U}\langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \mathcal{U} - \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0})})$, and

$$\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} = \Sigma(\mathbf{R}=\mathbf{0}) + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{[\Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0})]^2}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - [\Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0})]} \quad (32)$$

is the total self-energy, with $\bar{j} = 2, 1$, respectively, for $j = 1, 2$ for the indexes corresponding to distinct adatoms, and

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0})} \quad (33)$$

are mixed Green's functions, which describe the correlations between the adatoms and are responsible for the Fano destructive interference.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In the following discussion, we adopt the following set of system parameters: $t_{d1}/t_c = 10^{-6}$, which ensures the assumption of the STM tip acting as a probe of the “graphene + adatoms” system LDOS as discussed in Sec. II, $\mathcal{E}_d = -0.07D$, $\mathcal{U} = 0.14D$, $\mathcal{V} = 0.14D$, and $v_F \approx c/300$ [7].

Figure 2(a) shows a comparison between the linear LDOS of graphene (green curve) versus $\mathcal{D}_0^{\text{phantom}}$ with a cubic dependence characteristic of the phantom atom of Eq. (17) (blue curve). Figure 2(b) displays the densities of states of the adatoms $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$ defined by Eq. (24) with zero detuning ($\Delta\mathcal{E} = 0$), where two peaks labeled (1) and (2) are situated within the valence band ($\mathcal{E} < \mathcal{E}_F \equiv 0$) for the case of $\mathcal{U} \neq 0$ (red curve). Two extra peaks appear within the conduction band ($\mathcal{E} > \mathcal{E}_F \equiv 0$) as well (not shown), since we assumed the symmetric Anderson model with the constraint $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$ being fulfilled. In this regime, the graphene Hamiltonian with adatoms is invariant under particle-hole transformation, and all the properties of the peaks within the conduction band are the same as those within the valence band, thus we do not need to perform a separate analysis for them. Note that deviations from the condition $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$ will not change the presented results qualitatively, but the positions of the peaks in the conduction and valence bands will no longer be symmetric. For comparison, we also present the curve for $\mathcal{U} = 0$ (dark-dotted curve), characterized by a single peak labeled (3).

Figure 2(c) shows the contributions of the adatoms to the LDOS of graphene. For $\mathcal{U} \neq 0$, the diagonal term $\Delta\text{LDOS}_{jj} = \Delta\text{LDOS}_{11} = \Delta\text{LDOS}_{22}$ displays pronounced peaks at the same energies as the DOS of the adatoms shown at the panel (b). In contrast, the mixing term

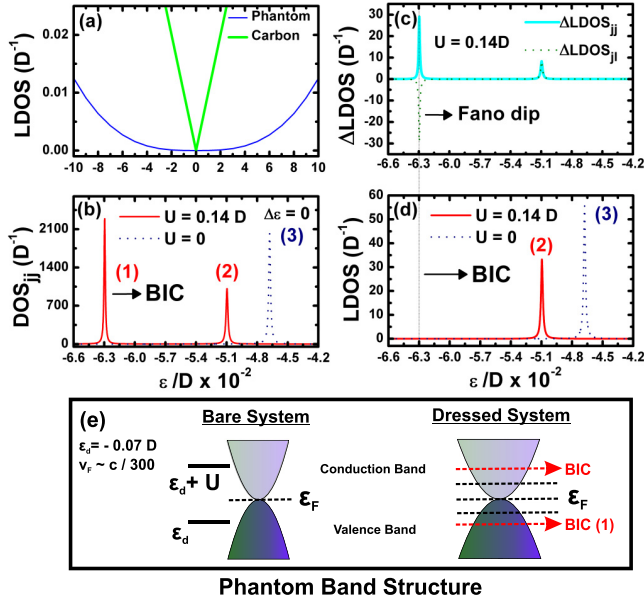


FIG. 2. (Color online) (a) LDOS of graphene coupled to the STM tip for two configurations: the tip above the carbon atom of graphene (labeled as carbon) and the tip in the center of the hexagonal lattice (labeled as phantom). (b) Density of states for the pair of adatoms $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ within the valence band. The parameters are $E_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $V = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta E = 0$. Two additional peaks in the conduction band are symmetrically placed if the condition $2E_d + U = 0$ is satisfied; those peaks are not shown. (c) Contributions to the LDOS of graphene from the adatom pair. The diagonal contribution shows two pronounced peaks, while the mixing term shows a single pronounced antiresonance. (d) Total LDOS revealing the BIC (marked by vertical line) at the position where the resonance of the diagonal term in the LDOS is compensated by the antiresonance in the mixing term. (e) Sketch of the energy diagram of the system. Left: energy levels without the dressing of the adatoms by conducting electrons. Right: the energy diagram accounting for the Coulomb dressing. The pair of BICs is indicated by red arrows. In both the right and left panels, the coupling of the graphene sheet to the STM tip turns the linear $|E|$ dependence within the density of states of the host into a cubic one ($|E|^3$).

$\Delta LDOS_{jl} = \Delta LDOS_{12} = \Delta LDOS_{21}$ exhibits a sharp Fano dip corresponding to the peak located around $E \approx -6.3 \times 10^{-2}D$. When all contributions to the LDOS are added, this antiresonance cancels exactly the corresponding resonance in the diagonal term. This means that peak (1) of panel (b) can be considered as a BIC arising from a Fano destructive interference assisted by Coulomb correlations: in the situation of a finite Coulomb potential U , $\Delta LDOS_{jl}$ for $j \neq l$ describes electronic waves that travel forth and back between the upper and lower adatoms, which, for a given energy E , become phase-shifted by π with respect to the waves scattered by the adatoms enclosed by $\Delta LDOS_{jj}$. In particular, at the sites of the adatoms where the BICs lie and with $E \approx -6.3 \times 10^{-2}D$, such a condition is fulfilled and is reflected by the peak and Fano dip, respectively, in $\Delta LDOS_{11} = \Delta LDOS_{22}$ and $\Delta LDOS_{12} = \Delta LDOS_{21}$, as found in Fig. 2(c).

We highlight the fact that the peak in the DOS marked peak (1) in Fig. 2(b) appearing around $E \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ in the red

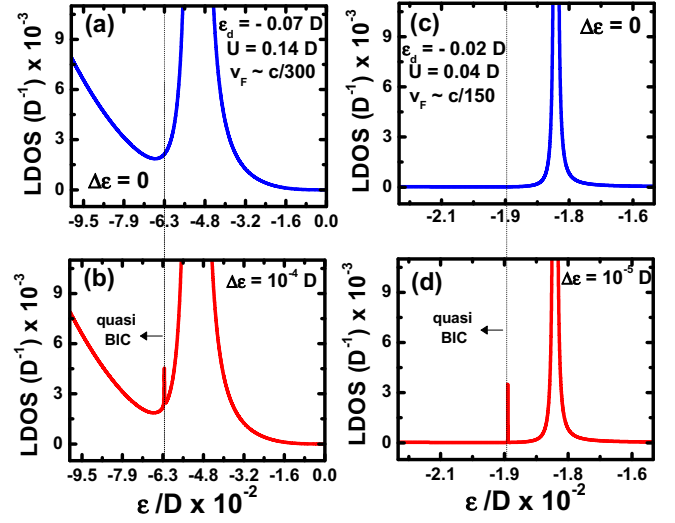


FIG. 3. (Color online) (a) $E_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $V = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta E = 0$: LDOS in the region around the position of the BIC. The latter lies at $E \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ and is invisible in the LDOS; its position is shown by a vertical line. (b) The LDOS in the region around the position of the BIC for nonzero detuning between the energies of the upper and lower adatoms $\Delta E = 10^{-4}D$; all other parameters are the same as in panel (a). One clearly sees that the BIC is reflected in the LDOS in the form of a tiny peak at $E \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ and thus should become detectable in transport measurements. (c) Same as panel (a), but for different values of the parameters: $E_d = -0.02D$, $U = 0.04D$, and $v_F \approx c/150$. (d) The LDOS in the region around the position of the BIC for nonzero detuning between the energies of the upper and lower adatoms $\Delta E = 10^{-5}D$; all other parameters are the same as in panel (c).

curve does not rise at the same position in the LDOS of panel (d) due to the Fano suppression mechanism, thus preventing the revealing of the BIC by a conductance measurement. This feature is made explicit by the vertical line crossing both panels (c) and (d) in Fig. 2, where the BIC position is marked. We checked that for $U = 0$, BICs do not appear. For reference purposes, we showed the corresponding peak labeled (3) in Figs. 2(b) and 2(d). In Fig. 2(e), the band structure of the phantom atoms in the presence of BICs is depicted.

In Fig. 3(a), we show the enlargement of the region wherein the peak around $E \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ is absent in the LDOS of Fig. 2(d), thus suggesting the existence of a BIC at this position. To make this BIC observable, one needs to introduce the coupling between it and the continuum states, which can be achieved by the introduction of a small detuning ΔE between the energies of the upper and lower adatoms. As a matter of fact, this detuning will appear automatically due to the hybridizations of the STM tip with the adatoms, in particular when the former is found closer to the latter. In Fig. 3(b), we plot the LDOS for $\Delta E = 10^{-4}D$. One clearly sees that a visible, although rather weak, peak appears at the energy corresponding to the BIC, in which a true BIC is transformed to a quasi-BIC detectable in transport experiments. Here we stress that within our theoretical framework, the role of the detuning ΔE is the emulation of nonperturbative values for the

ratio t_{d1}/t_c , which forces the leaking of the BIC into the system energy continuum as the aftermath of the renormalization made by the STM tip on the level of the upper adatom. We should emphasize that Eq. (16), which describes this energy continuum as well as the conductance G through the system via Eq. (10), encloses fingerprints arising from Eq. (24) for the adatoms, such as the quasi-BIC near $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ that is observed in Fig. 3(b). This narrow state corresponds to that denoted by the resonance labeled (1) in Fig. 2(b), which leaks into the continuum of the system.

In the opposite situation, in which $\Delta\mathcal{E} = 0$, such a decay of the BIC is prevented due to the mechanism of Fano destructive interference pointed out previously. Thus Eq. (16) contains just the background contribution of Eq. (17) at $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$, as Fig. 3(a) shows. In this case, the LDOS of the “graphene+adatoms” system behaves like that for the lattice of phantom atoms without adatoms. Thereby, if sharp resonances appear in both Eqs. (16) and (24) at the same position, they reveal the decay of the state within the adatoms into the energy continuum of the system: the sharp resonance appearing in the former equation is then considered a quasi-BIC. A quasi-BIC is characterized by a sharp resonance in Eq. (16) being detectable by the conductance G of Eq. (10), which indeed describes at $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ an electron that spends a long time in the vicinity of the adatom, whose wave function behaves like a Bloch state away from such a site.

Additionally, we clarify that a BIC is represented by the resonance belonging to the adatom under consideration since it appears via its DOS given by Eq. (24), but it is absent in Eq. (16), which determines the system conductance. It is worth noticing that despite the small but finite width $\Delta \propto |\mathcal{E}|^3$ of such a state in Eq. (24), which is visible around $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ in Fig. 2(b), the Fano destructive interference mechanism revealed in this work ensures that the state level is embedded in the continuum. This situation corresponds to electrons fully trapped within these adatoms in such a way that the decay rate $\sim \Delta/\hbar$ is suppressed.

On the other hand, the visibility of the quasi-BIC peak can be improved by approaching both levels $\mathcal{E}_d$ and $\mathcal{U}$ toward the Dirac points ($\mathcal{E}_d = -0.02D$ and $\mathcal{U} = 0.04D$) combined with the increasing of the Fermi velocity v_F ($v_F \approx c/150$) as shown in panels (c) and (d) of the same figure. From an experimental perspective, the tuning of the Fermi velocity can be performed by changing the dielectric constant in the substrate hosting the graphene sheet [28,29]. We should point out that the assumption of considering adatoms slightly off resonance, due to a detuning in energy levels for detection of quasi-BICs, was adopted in Ref. [23] for graphene ribbons. Here we apply the same procedure on our “graphene + adatoms” system in order to induce the decay of the BICs within the adatoms into the continuum of the aforementioned system.

In Fig. 4, we present the results for the case of the broken particle-hole symmetry, taking $\mathcal{U} = 0.035D$, $\mathcal{E}_d = -0.07D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta\mathcal{E} = 0$. By decreasing the Coulomb correlation energy from $\mathcal{U} = 0.14D$ to $0.035D$, it is possible to shift the peaks found within the conduction band ($\mathcal{E} > \mathcal{E}_F \equiv 0$) for the symmetric case $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$ into the valence band ($\mathcal{E} < \mathcal{E}_F \equiv 0$) as demonstrated in panel (a). Thus instead of the couple of peaks found in Fig. 2(b), four resonances appear within the valence band. Although the condition $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$

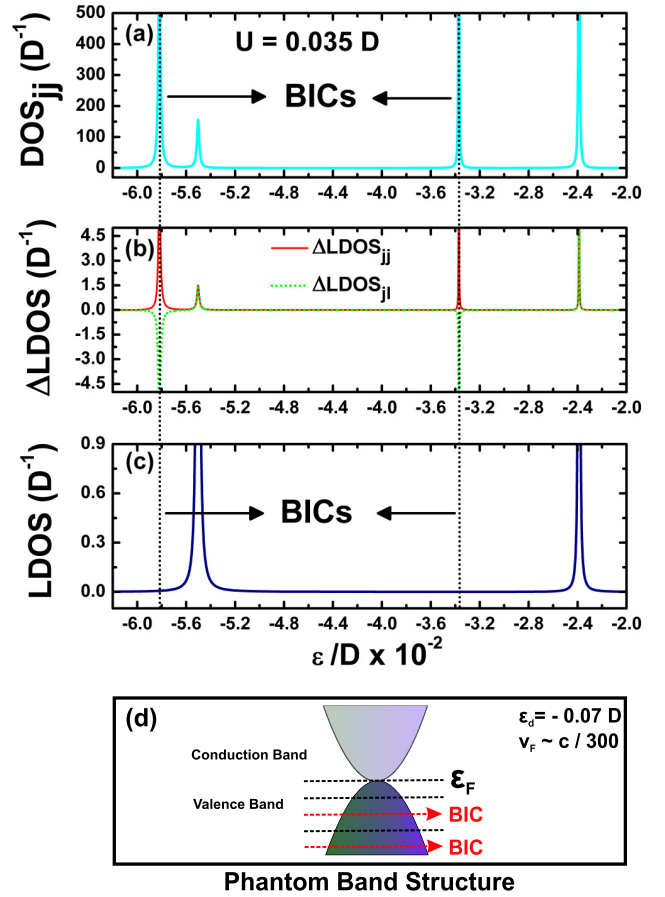


FIG. 4. (Color online) (a) Density of states for the pair of adatoms $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ within the valence band. The parameters are $\mathcal{E}_d = -0.07D$, $\mathcal{U} = 0.035D$, $\mathcal{V} = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta\mathcal{E} = 0$. Four peaks are present within the valence band, as $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} \neq 0$ particle-hole symmetry is broken. (b) Contributions to the LDOS of graphene from the adatom pair. The diagonal contribution shows four pronounced peaks, while the mixing term shows a couple of pronounced antiresonances. (c) Total LDOS revealing the BICs (marked by vertical lines) at positions where resonances of the diagonal term in the LDOS are compensated by the antiresonances in the mixing term. (d) Sketch of the energy diagram of the system.

is no longer satisfied, the underlying physics remains: BICs emerge due to Fano antiresonances in the mixing term of the LDOS that suppress the corresponding peaks found in the diagonal term [see panels (a), (b), and (c), in which BICs are identified by vertical lines]. Panel (d) shows the band structure in such a case.

Figure 5 depicts the analysis of the situation in which the adatoms are aligned with one of the carbon atoms of the lattice, as shown in panel (a). The parameters are the same as those employed in Fig. 2. One can find the expression for the LDOS using the field operator of a carbon atom [26],

$$\Psi_{\text{carbon},\sigma} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_n \int \sqrt{|k|} dk c_{nk\sigma}, \quad (34)$$

instead of the field operator of a phantom atom given by Eq. (9). The resulting LDOS is given by the same expressions

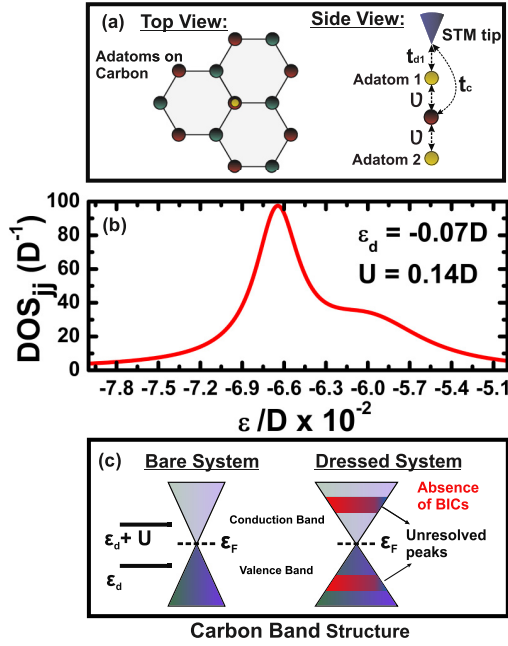


FIG. 5. (Color online) (a) Adatoms aligned with one of the carbon atoms. (b) $\epsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $V = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta\epsilon = 0$: $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ of the adatoms in which unresolved peaks emerge, thus attesting that BICs cannot be formed in such a geometry. (c) Dirac cones persist exhibiting unresolved resonances simultaneously within the valence and conduction bands.

of Eqs. (16) and (18), with the only difference being that now $D_0 \equiv D_0^{\text{carbon}} = \Omega_0 |\epsilon| / 2\mathcal{N}\pi(\hbar v_F)^2$, $\Delta = \pi D_0^{\text{carbon}} \mathcal{V}^2$, and

$$\Sigma_{\text{carbon}}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) = \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \epsilon \ln \left| \frac{\epsilon^2}{D^2 - \epsilon^2} \right| - i\Delta \quad (35)$$

stands for the self-energy [7] instead of that found in Eq. (23) for the phantom atom.

Figure 5(b) shows the DOS for the considered situation. One clearly sees that in contrast with the case of the phantom atom, BICs do not appear, since resolved peaks within $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ are absent, and a couple of broad merged resonances appears instead. To explain such a behavior, let us focus on the Anderson broadening Δ . For the case of a phantom atom, $\Delta \propto |\epsilon|^3$, and as the peaks at $\epsilon \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ and $\epsilon \approx -5 \times 10^{-2}D$ denoted by (1) and (2) in Fig. 2(b) are found near the Dirac points ($\epsilon = 0$), they are narrow enough in this region and can be easily resolved. For the case of the collinear alinement of the impurities with one of the carbon atoms, $\Delta \propto |\epsilon|$, thereby the broadening of the peaks in the vicinity of the Dirac points increases and they become unresolved, as seen in Fig. 5(b). Figure 5(c) displays a sketch of the Dirac cones in such a situation.

IV. CONCLUSIONS

In summary, we have demonstrated that BICs can appear in a system consisting of a graphene sheet and a collinear pair of adatoms placed above and below the center of the hexagonal cell, where a fictitious or phantom atom emulates the six carbon atoms of the cell. The effect is due to the destructive Fano interference assisted by Coulomb correlations in the adatoms. We have checked that BICs do not appear if Coulomb interaction is absent or if adatoms are collinear with one of the carbon atoms in the lattice.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the agencies CNPq, CAPES, 2014/14143-0 São Paulo Research Foundation (FAPESP), FP7 IRSES project QOCaN, and the Rannis project “Bose and Fermi systems for spintronics.” A.C.S. thanks the Nanyang Technological University at Singapore for hospitality.

- [1] K. S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011).
- [2] N. M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010).
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [4] T. Eelbo, M. Wasniowska, M. Gyamfi, S. Forti, U. Starke, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **87**, 205443 (2013).
- [5] T. Eelbo, M. Wasniowska, P. Thakur, M. Gyamfi, B. Sachs, T. O. Wehling, S. Forti, U. Starke, C. Tieg, A. I. Lichtenstein, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 136804 (2013).
- [6] X. Liu, C. Z. Wang, Y. X. Yao, W. C. Lu, M. Hupalo, M. C. Tringides, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **83**, 235411 (2011).
- [7] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026805 (2008).
- [8] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 206804 (2009).
- [9] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *New J. Phys.* **16**, 013045 (2014).
- [10] P. D. Gorman, J. M. Duffy, M. S. Ferreira, and S. R. Power, *Phys. Rev. B* **88**, 085405 (2013).
- [11] E. Kogan, *Phys. Rev. B* **84**, 115119 (2011).
- [12] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W.-D. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 053001 (2009).
- [13] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257 (2010).
- [14] J. von Neumann and E. Wigner, *Phys. Z.* **30**, 465 (1929).
- [15] F. H. Stillinger and D. R. Herrick, *Phys. Rev. A* **11**, 446 (1975).
- [16] C. W. Hsu, B. Zhen, J. Lee, S.-L. Chua, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, *Nature (London)* **499**, 188 (2013).
- [17] Y. Boretz, G. Ordonez, S. Tanaka, and T. Petrosky, *Phys. Rev. A* **90**, 023853 (2014).
- [18] Y. Plotnik, O. Peleg, F. Dreisow, M. Heinrich, S. Nolte, A. Szameit, and M. Segev, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 183901 (2011).
- [19] A. Crespi, L. Sansoni, G. Della Valle, A. Ciamei, R. Ramponi, F. Sciarrino, P. Mataloni, S. Longhi, and R. Osellame, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 090201 (2015).
- [20] J. Mur-Petit and R. A. Molina, *Phys. Rev. B* **90**, 035434 (2014).
- [21] G. Della Valle and S. Longhi, *Phys. Rev. B* **89**, 115118 (2014).

- [22] C. González-Santander, P. A. Orellana, and F. Domínguez-Adame, *Europhys. Lett.* **102**, 17012 (2013).
- [23] J. W. González, M. Pacheco, L. Rosales, and P. A. Orellana, *Europhys. Lett.* **91**, 66001 (2010).
- [24] W.-J. Gong, X.-Y. Sui, Y. Wang, G.-D. Yu, and X.-H. Chen, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 330 (2013).
- [25] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **281**, 401 (1964).
- [26] Z.-G. Zhu, K.-H. Ding, and J. Berakdar, *Europhys. Lett.* **90**, 67001 (2010).
- [27] L. Li, Y.-Y. Ni, Y. Zhong, T.-F. Fang, and H.-G. Luo, *New J. Phys.* **15**, 053018 (2013).
- [28] C. Hwang, D. A. Siegel, S.-K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Zettl, and A. Lanzara, *Sci. Rep.* **2**, 590 (2012).
- [29] D. A. Siegel, W. Regan, A. V. Fedorov, A. Zettl, and A. Lanzara, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 146802 (2013).

Quantum phase transition triggering magnetic bound states in the continuum in graphene

L. H. Guessi,¹ Y. Marques,² R. S. Machado,² K. Kristinsson,³ L. S. Ricco,² I. A. Shelykh,^{3,4,5} M. S. Figueira,⁶ M. de Souza,^{1,*} and A. C. Seridonio^{1,2}

¹*IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil*

²*Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil*

³*Division of Physics and Applied Physics, Nanyang Technological University 637371, Singapore*

⁴*Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland*

⁵*ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia*

⁶*Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-340, Niterói, RJ, Brazil*

(Received 13 July 2015; published 7 December 2015)

Graphene hosting a pair of collinear adatoms in the phantom atom configuration has density of states vanishing in the vicinity of the Dirac point which can be described in terms of the pseudogap scaling as cube of the energy, $\Delta \propto |\varepsilon|^3$, which leads to the appearance of spin-degenerate bound states in the continuum (BICs) [Phys. Rev. B **92**, 045409 (2015)]. In the case when adatoms are locally coupled to a single carbon atom the pseudogap scales linearly with energy, which prevents the formation of BICs. Here, we explore the effects of nonlocal coupling characterized by the Fano factor of interference q_0 , tunable by changing the slope of the Dirac cones in the graphene band structure. We demonstrate that three distinct regimes can be identified: (i) for $q_0 < q_{c1}$ (critical point) a mixed pseudogap $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$ appears yielding a phase with spin-degenerate BICs; (ii) near $q_0 = q_{c1}$ when $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ the system undergoes a quantum phase transition (QPT) in which the new phase is characterized by magnetic BICs, and (iii) at a second critical value $q_0 > q_{c2}$ the cubic scaling of the pseudogap with energy $\Delta \propto |\varepsilon|^3$ characteristic to the phantom atom configuration is restored and the phase with nonmagnetic BICs is recovered. The phase with magnetic BICs can be described in terms of an effective intrinsic exchange field of ferromagnetic nature between the adatoms mediated by graphene monolayer. We thus propose a new type of QPT resulting from the competition between two ground states, respectively characterized by spin-degenerate and magnetic BICs.

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.245107

PACS number(s): 72.80.Vp, 07.79.Cz, 72.10.Fk

I. INTRODUCTION

Graphene-based systems are promising candidates for the detection of the so-called bound states in the continuum (BICs) [1,2]. BICs were first theoretically predicted by von Neumann and Wigner in 1929 [3] as quantum states with localized square-integrable wave functions, but having energies within the continuum of delocalized states. The electrons within BICs do not decay into the system continuum; thus these states should be invisible in transport experiments.

The subject experienced revival after the work of Stillinger and Herrick in 1975 [4]. Since then, BICs were predicted to appear in a variety of electronic, optical, and photonic systems [1,5,6]. In these systems, effects of Fano interference [7] were proposed as the underlying mechanism for the emergence of BICs and their possible experimental observation. In particular, we recently proposed that BICs can be observed in the system of graphene with two collinear adatoms in the phantom atom configuration [1].

In this work, we show that the setup outlined in Fig. 1 for suspended graphene can undergo a quantum phase transition (QPT) into the state with magnetic BICs if nonlocal graphene-adatom couplings are taken into account. The phenomenon is a consequence of the particular scaling of the local density of states (LDOS) $\mathcal{D}_0$ on energy ε in the vicinity of the Dirac point. The latter is proportional to the quantity known as *pseudogap* Δ , related to the intensity of the scattering near the

Fermi energy [8,9]. Formation of the magnetic BICs becomes possible only if $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ similar to the transition reported in Ref. [8] for a pair of quantum dots coupled to metallic leads.

The QPT reported here is driven by a Fano factor of interference q_0 which can be thus considered as the natural control parameter of the system. It can be tuned by changing the slope of the Dirac cones in the graphene band structure [see Fig. 1(b)]. The magnetic BICs appear within the region inside the critical boundaries $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$, where the dominant scaling law for the pseudogap is quadratic ($\Delta \propto |\varepsilon|^2$). Outside this region, the mixed scaling $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$ for $q_0 < q_{c1}$ or cubic scaling $\Delta \propto |\varepsilon|^3$ for $q_0 > q_{c2}$ leads to the formation of spin-degenerate BICs. The transition towards the magnetic BIC state is triggered due to the onset of the effective intrinsic ferromagnetic exchange field $\mathcal{J}^{\text{exch}}$ between the adatoms mediated by the graphene monolayer.

II. MODEL

To give a theoretical description of the setup plotted in Fig. 1, we use the model based on the Anderson Hamiltonian [10,11]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2D} = & \sum_{s\sigma} \int dk (\hbar v_F k) c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{jd} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \\ & + \mathcal{U} \sum_j n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} + \sum_{j\sigma} \int dk \mathcal{V}_k (c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \text{H.c.}), \end{aligned} \quad (1)$$

*Current address: Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler University Linz, Austria.

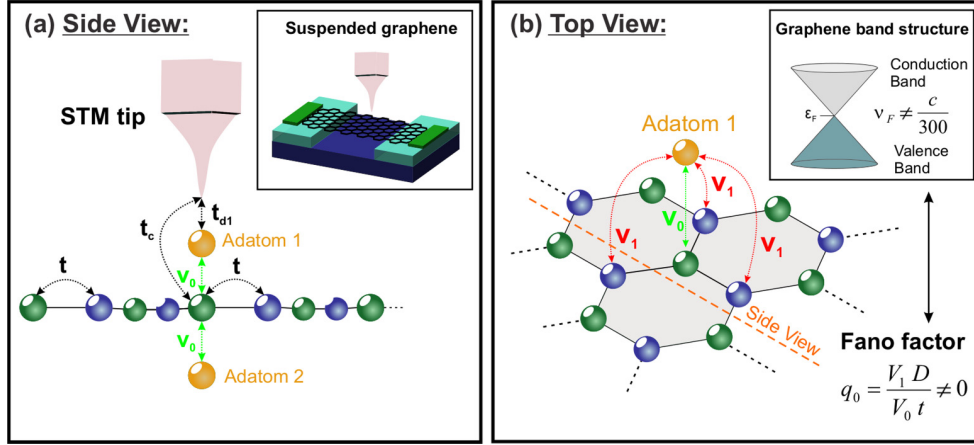


FIG. 1. (Color online) (a) Side view: two adatoms labeled by 1 (upper) and 2 (lower) placed collinear to a carbon atom beneath an STM tip in suspended graphene (inset). (b) Top view: the adatoms are coupled to the carbon atom beneath them and its nearest neighbors. The relative strength of these couplings define the Fano factor of interference q_0 playing the role of the natural control parameter of the system. It can be tuned by varying the slope of the Dirac cones in the graphene band structure (inset).

with v_F being Fermi velocity. The graphene monolayer is described by operators $c_{sk\sigma}^\dagger$ ($c_{sk\sigma}$) for creation (annihilation) of electrons in quantum states labeled by the wave number k , spin σ , and valley index $s = 1, 2$. For the adatoms, $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) creates (annihilates) an electron with spin σ with energy ε_{jd} , where $j = 1, 2$ correspond to the upper and lower adatoms, respectively. The third term in Eq. (1) accounts for the on-site Coulomb interaction $\mathcal{U}$, with $n_{d_j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$. Finally, the last term mixes the graphene and the levels ε_{jd} , wherein H.c. gives the Hermitian conjugate of the first part. This mixing is characterized by the coupling $\mathcal{V}_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} v_0 (1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D})$, where $\mathcal{N}$ is the number of conduction states, Ω_0 denotes the unit cell area, and

$$q_0 = \frac{v_1 D}{v_0 t} \quad (2)$$

is the Fano factor of interference defined according to the results of Ref. [12]. The parameter t stands for the coupling strength between carbon atoms, while v_0 and v_1 represent the host-adatom hybridizations outlined in Fig. 1 and $D = 7$ eV denotes the band edge for $v_F \sim c/300$. The Fano factor q_0 can be tuned assisted by a variation of v_F , which enters into $t = \frac{2\hbar}{3a} v_F$ [13] and $\frac{v_1 D}{v_0}$. The experimental tuning of v_F can be achieved, for instance, by means of modifying the carrier concentration in suspended graphene [14] [inset of Fig. 1(a)].

The situation $q_0 = 0$ corresponds to the scenario in which collinear adatoms are locally side-coupled to a single carbon atom (local coupling regime). Otherwise, $q_0 \neq 0$ denotes the hybridization of the adatoms with the three second neighbors of carbons as depicted in Fig. 1 (nonlocal coupling).

To analyze the transport properties of the geometry we consider and look for the existence of the BICS, we should focus on the local density of states of the host (LDOS) and those corresponding for the adatoms (DOS). The former defines the conductance of the device at zero temperature $T = 0$ [1]:

$$G \sim \frac{e^2}{h} \Gamma_{\text{tip}} \text{LDOS}, \quad (3)$$

with $\Gamma_{\text{tip}} = \pi t_c^2 \rho_{\text{tip}}$, ρ_{tip} as the STM tip density of states.

To obtain the value of LDOS probed by the STM tip of Fig. 1, we should consider the tunneling Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{tun}} = t_c \sum_{\sigma} \psi_{\text{tip},\sigma}^\dagger \Psi_{\sigma} + \text{H.c.}, \quad (4)$$

where $\psi_{\text{tip},\sigma}$ and Ψ_{σ} are respectively fermionic operators for the edge site of the STM tip and

$$\Psi_{\sigma} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \sqrt{|k|} \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D} \right) dk c_{sk\sigma} + \frac{t_{d_1}}{t_c} d_{1\sigma} \quad (5)$$

is the field operator accounting for the quantum state of the graphene site placed right beneath the tip with hopping terms (t_{d_1} and t_c); cf. Fig. 1. LDOS then can be computed as

$$\text{LDOS} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \text{Im}[\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+)] = 2\mathcal{D}_0 + \sum_{\sigma j l} \Delta \text{LDOS}_{jl\sigma}, \quad (6)$$

where $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+)$ is the time Fourier transform of the Green's function

$$\mathcal{G}_{\sigma} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\rho_{2D}[\Psi_{\sigma}(\tau), \Psi_{\sigma}^\dagger(0)]_+\} \quad (7)$$

and

$$\mathcal{D}_0 = \frac{|\varepsilon|}{D^2} \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D} \right)^2 \quad (8)$$

is the graphene DOS; $\Delta \text{LDOS}_{jl\sigma}$ stands for the part induced by the adatoms (see detailed derivation for it in the Appendix).

It is worth mentioning that $\Delta \text{LDOS}_{jl\sigma}$ for $j \neq l$ represents electronic waves of a given spin σ that travel forth and back between the upper and lower adatoms shown in Fig. 1(a), which for a specific energy ε become phase shifted by π (Fano dip) with respect to the waves scattered by the adatoms, which are described by $\Delta \text{LDOS}_{jj\sigma}$. As discussed in Ref. [1], such scattering process then provides a mechanism of the

emergence of BICs. This effect can be captured in the detailed derivation of LDOS appearing in the Appendix.

According to the Appendix, the evaluation of $\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}$ depends on the Green's functions $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}$ ($j = 1, 2$ and $l = 1, 2$) for the adatoms. Additionally, to perceive the BICs emergence in our system, we should know the density of states DOS_{jj}^σ of these adatoms, which are determined as follows:

$$\text{DOS}_{jj}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}). \quad (9)$$

Thus both $\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}$ and DOS_{jj}^σ can be found by employing the Hubbard I approach [15] at $T = 0$, since the determined Hubbard bands match with those obtained via the numerical renormalization group, in particular, for graphene with a single adatom [16]. As a result, we can safely extrapolate the Hubbard I method to our graphene system. We start employing the equation-of-motion method to a single particle retarded Green's function of an adatom in time domain $\mathcal{G}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\mathcal{Q}_{2D}[d_{l\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}$, where $\theta(\tau)$ is the Heaviside function, $\mathcal{Q}_{2D}$ is the density matrix of the system described by the Hamiltonian of Eq. (1), and $[\dots]_+$ is the anticommutator between operators taken in the Heisenberg picture. Performing elementary algebra one obtains in the energy domain

$$(\varepsilon^+ - \varepsilon_{ld})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = \delta_{lj} + \sum_{\bar{l}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{\bar{l}\sigma}} + \mathcal{U}\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{\bar{l}\sigma}},d_{j\sigma}}, \quad (10)$$

where $\varepsilon^+ = \varepsilon + i0^+$ and

$$\Sigma = \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_k \mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} = -\frac{v_0^2}{D^2} \varepsilon \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right)^2 \ln \left| \frac{D^2 - \varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right| + \frac{v_0^2}{D} q_0 \left(2 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right) - i\Delta \quad (11)$$

is the self-energy. Its imaginary part Δ is proportional to the scattering rate of the quasiparticles and is known as pseudogap. The latter is proportional to the local density of states of the host $\mathcal{D}_0$ given by Eq. (8), i.e., $\Delta = \pi v_0^2 \mathcal{D}_0$ [8,9]. Thus

$$\Delta = \frac{\pi v_0^2}{D^2} |\varepsilon| \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right)^2, \quad (12)$$

which depending on the value of the Fano parameter, the main contribution to the pseudogap can be linear, cubic, or quadratic. As we will see in the Discussion section, the latter situation is of particular interest, since magnetic BICs are formed in this case.

In Eq. (10) $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{\bar{l}\sigma}},d_{j\sigma}}$ is a two particle Green's function composed by four fermionic operators, obtained from the time Fourier transform of $\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_{\bar{l}\sigma}},d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\mathcal{Q}_{2D}[d_{l\sigma}(\tau), n_{d_{\bar{l}\sigma}}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}$, with $n_{d_{\bar{l}\sigma}} = d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma}$ and spin $\bar{\sigma}$ (opposite to σ). Thus we first calculate the time derivative of $\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_{\bar{l}\sigma}},d_{j\sigma}}$ and then its time Fourier transform, which leads to

$$\begin{aligned} (\varepsilon^+ - \varepsilon_{ld} - \mathcal{U})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{\bar{l}\sigma}},d_{j\sigma}} &= \delta_{lj} \langle n_{d_{\bar{l}\sigma}} \rangle + \sum_s \int dk \mathcal{V}_k (\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\sigma}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} \\ &\quad - \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}c_{s\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}), \end{aligned} \quad (13)$$

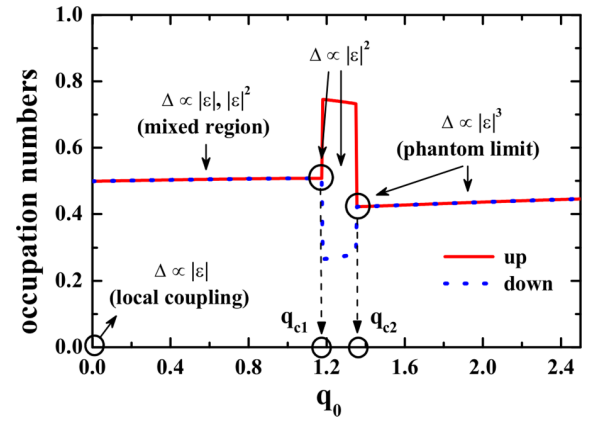


FIG. 2. (Color online) Occupation numbers given by Eq. (14) for spin-up and spin-down states of the adatoms as a function of q_0 .

expressed in terms of new Green's functions of the same order of $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_{\bar{l}\sigma}},d_{j\sigma}}$ and the occupation number $\langle n_{d_{\bar{l}\sigma}} \rangle$ determined by

$$\langle n_{d_{\bar{l}\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{\varepsilon_F=0} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{\bar{l}\sigma}}) d\varepsilon. \quad (14)$$

We highlight that, for the quadratic pseudogap, the self-consistent evaluation of Eq. (14) reveals a range of magnetic solutions with $\langle n_{d_{l\uparrow}} \rangle \neq \langle n_{d_{l\downarrow}} \rangle$ for the values of q_0 , lying in the range between two critical points q_{c1} and q_{c2} . Outside the magnetic region, i.e., for different scalings of the pseudogap ($\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$ for $q_0 < q_{c1}$ and $\Delta \propto |\varepsilon|^3$ for $q_0 > q_{c2}$), Eq. (14) has nonmagnetic solutions with $\langle n_{d_{l\uparrow}} \rangle = \langle n_{d_{l\downarrow}} \rangle$ only. This point will be addressed in detail in Sec. III of the paper (see in particular Fig. 2).

Furthermore, by employing the Hubbard I approximation, we decouple the Green's functions in the right-hand side of Eq. (13) as performed in Ref. [1]. This procedure enables us to solve the system of Green's functions within Eq. (10), leading to $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}^{\bar{\sigma}}}$, where $\lambda_j^{\bar{\sigma}} = (1 + \frac{\mathcal{U}\langle n_{d_{\bar{l}\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \mathcal{U} - \Sigma})$, and

$$\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}^{\bar{\sigma}} = \Sigma + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_{\bar{j}}^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma^2}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma} \quad (15)$$

is the total self-energy, with $\bar{j} = 2, 1$ respectively for $j = 1, 2$ in order to identify distinct adatoms and $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma}$ are mixed Green's functions.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In the simulations we adopt $T = 0$ and the set of parameters [1]: $\varepsilon_{jd} = \varepsilon_d = -0.07D$, which is feasible in suspended graphene [inset of Fig. 1(a)] [14] and $\mathcal{U} = v_0 = -2\varepsilon_d$. Additionally, to avoid that BICs decay into the continuum, we use $t_{d_1}/t_c = 0$; otherwise, it leads to experimental detection of BICs by means of the so-called quasi-BICs [1].

In Fig. 2 three distinct regions in the occupation numbers of Eq. (14) for $j = 1, 2$ appear identified by their corresponding pseudogaps Δ [Eq. (12)]: the nonmagnetic regions corresponding to small or big Fano factors appear to be divided by a magnetic central domain delimited by the critical values q_{c1} and q_{c2} . At critical values, abrupt jumps in the occupation

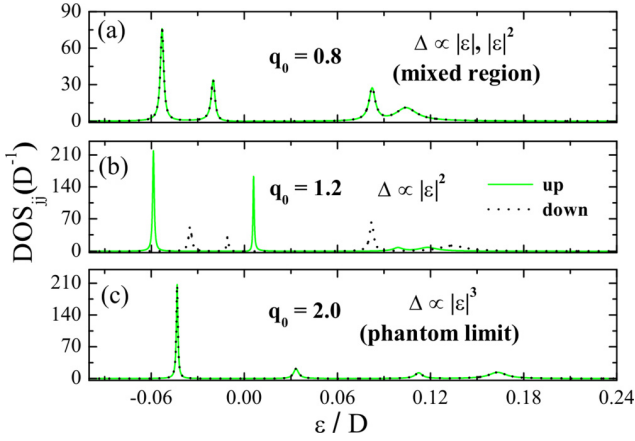


FIG. 3. (Color online) (a) DOS for the case $q_0 < q_{c1}$. Well resolved spin degenerate peaks are clearly visible. (b) DOS for the case $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ with break of spin degeneracy. (c) DOS for the case $q_0 > q_{c2}$ when spin degeneracy is recovered.

numbers point out the existence of a QPT connected with the spin degree of freedom. Panel (a) of Fig. 3 presents the DOS corresponding to the regime $q_0 = 0.8 < q_{c1}$ where one can clearly see resolved and spin-degenerate peaks in Eq. (9) for the DOS_{jj}^σ . In Fig. 3(b) spin-polarized peaks emerge when the Fano factor is placed within the boundaries $q_{c1} < q_0 = 1.2 < q_{c2}$, while in panel (c) the case of $q_0 = 2.0$ corresponds to the limit of the phantom atom considered in detail in Ref. [1] for which spin degeneracy is recovered.

To demonstrate that the system possesses BICs, we compare the density of states DOS_{jj}^σ for adatoms shown in Fig. 3 with the host local density of states $\Delta LDOS_{jj\sigma}$ depicted at Fig. 4. As one can see, both quantities reveal pronounced peaks (resonant states) placed at the same positions. Particularly in panels (a) and (b) of Fig. 4 with $q_0 = 0.8$, we observe as aftermath of Eq. (A13) degenerate spin-up and -down components for the Fano dips of $\Delta LDOS_{jl\sigma}$ ($l \neq j$) interfering destructively

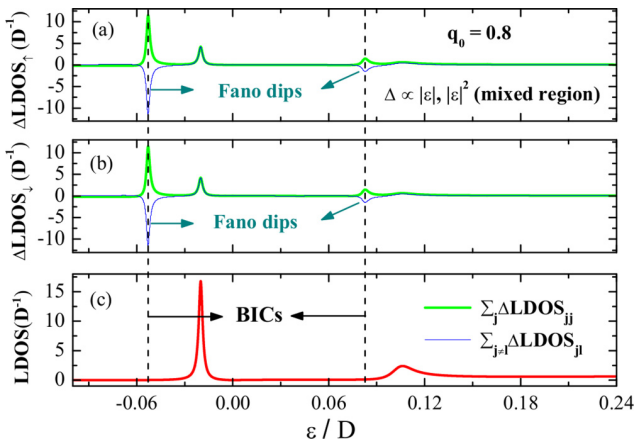


FIG. 4. (Color online) Host local density of states corresponding to the cases of nonmagnetic BICs [panels (a), (b), and (c)]. BICs appear when a peak in $\Sigma_j \Delta LDOS_{jj\sigma}$ is fully compensated by a Fano dip in $\Sigma_{j \neq l} \Delta LDOS_{jl\sigma}$. Positions of BICs are marked by vertical dashed lines. Panels (a) and (b) correspond to spin resolved $\Delta LDOS$. Lower panel (c) corresponds to total LDOS defining the conductance.

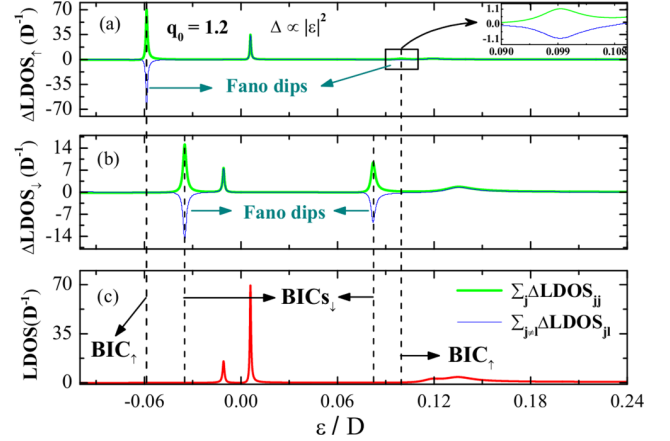


FIG. 5. (Color online) Host local density of states corresponding to the cases of magnetic BICs [panels (a), (b), and (c)].

with the peaks found in $\Delta LDOS_{jj\sigma}$. As this interference is completely perfect, BICs emerge at the positions marked by vertical lines crossing panels (a), (b), and (c) of this figure. In panel (c) of the same figure, the total LDOS of Eq. (6) reveals absence of peaks at those places in which such a destructive interference occurs within panels (a) and (b). The aforementioned positions without peaks in Fig. 4(c) thereby give rise to BICs: the total LDOS that determines the conductance does not catch the same peaks found in Fig. 3(a) for the adatoms. Thus the aforementioned invisibility of such resonant states points out that electrons with opposite spins stay equally trapped within these adatoms when $q_0 < q_{c1}$ and the pseudogap scales as $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$.

Panels (a), (b), and (c) of Fig. 5 correspond to the case $q_{c1} < q_0 = 1.2 < q_{c2}$ where magnetic solutions become possible, since the pseudogap is ruled by $\Delta \propto |\varepsilon|^2$. The position of magnetic BICs is denoted by vertical dashed lines. Consequently, in the domain $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$, the novelty due to a nonlocal coupling between graphene and collinear adatoms lies on the possibility of tuning the spin of the electrons trapped in the BICs of the adatoms. Such a feature yields an emerging *based suspended graphene spintronics*, in which a spin filter of BICs rises as a feasible application. Outside the critical domain, just spin-degenerate BICs exist.

Let us now present the physical arguments that elucidate the emergence of the reported magnetic BICs, which is indeed triggered by a QPT. Similar QPT appearing due to the quadratic scaling of the pseudogap $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ and related breaking of the spin degeneracy was discussed in Ref. [8], where a double dot system was explored. In regard of this dot setup, we highlight that the pseudogap $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ is only revealed to be present after performing a mapping of the original Hamiltonian into an effective model, in particular, under restricted constraints. On the other hand, we demonstrate that graphene emerges as the natural platform wherein the pseudogap of Eq. (12) includes not only the regime $|\varepsilon|^2$, but also $|\varepsilon|$, $|\varepsilon|^2$, and $|\varepsilon|^3$, just due to the nonlocal adatom-graphene coupling. These regimes are accessible by means of the tuning of the Fano factor q_0 , which here is proposed to be practicable by developing the Fermi velocity engineering [14]. Moreover, the nonlocal coupling assumption improves the emulation of the experimental reality,

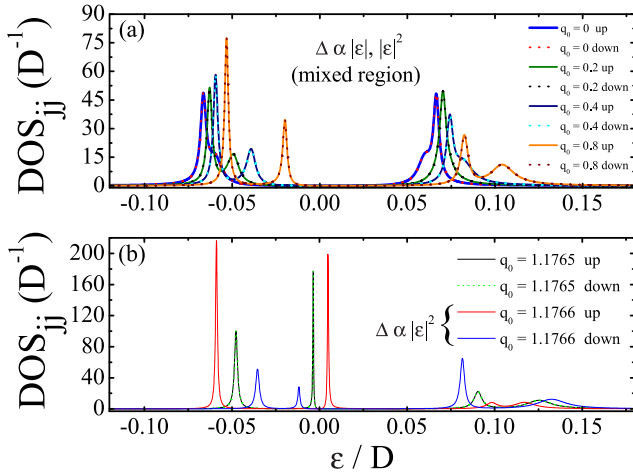


FIG. 6. (Color online) (a) Spin-degenerate crossover from merged peaks of Eq. (9) for the adatoms DOS towards the resolved peaks. (b) QPT due to an abrupt spin splitting of the peaks.

since the standard case of local coupling regime, which is widely employed in the literature, is indeed ideal and hides completely the reported QPT.

Figure 6 illustrates how spin-resolved DOS of the adatoms depend on the Fano parameter. The variation of q_0 in the wide range below the critical value $q_{c1} \approx 1.1766$ shifts the position of the peaks corresponding to opposite spin components equally, as it is shown in the upper panel. However, above the critical value the spin splitting abruptly appears as it is shown at the lower panel of the figure, which clearly indicates that the system undergoes a QPT. The abrupt appearance of the spin splitting is intimately connected with the steplike behavior observed in the occupation numbers shown in Fig. 2. Note that the increase of the Fano factor above the second critical value q_{c2} leads to the recovering of the spin degeneracy as the regime of the phantom atom with cubic scaling of the pseudogap $\Delta \propto |\epsilon|^3$ is achieved.

Within the critical boundaries $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$, the quantity $\text{Re}(\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} - \Sigma) \equiv \mathcal{J}^{\text{exch}}$ from Eq. (15) plays the role of a Zeeman-like splitting of the levels ϵ_d in the adatoms. This splitting arises from an intrinsic exchange field $\mathcal{J}^{\text{exch}}$ between the adatoms intermediated by the graphene monolayer. Its value is ruled by the system natural control parameter, namely the Fano factor q_0 , which drives the graphene system towards a QPT. As the upper and lower adatoms magnetize equally, cf. Fig. 2, the coupling between them is revealed as ferromagnetic. Note that the dependence of the effective field on the Fano parameter is nonmonotonous: it drops abruptly when $q_0 = q_{c2} \approx 1.3582$.

IV. CONCLUSIONS

In summary, we have proposed a setup based on the graphene-adatom system in which magnetic BICs are triggered by a quantum phase transition in the region of the quadratic scaling of the pseudogap with energy, $\Delta \propto |\epsilon|^2$. The control parameter which drives this transition is a Fano factor of interference tunable by changing the slope of the Dirac cones in graphene band structure.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CNPq, CAPES, No. 2014/14143-0 São Paulo Research Foundation (FAPESP), RISE Project No. 644076 CoExAN, FP7 IRSES project QOCaN, and Rannis project “Bose and Fermi systems for spintronics.” A.C.S. thanks the NTU at Singapore for hospitality.

APPENDIX: LDOS DERIVATION

To obtain the analytical expressions of the LDOS given by Eq. (6) appearing in the conductance of Eq. (3), we begin by applying the equation-of-motion approach to $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}[\varrho_{2D}[\Psi_{\sigma}(\tau), \Psi_{\sigma}^{\dagger}(0)]_+]$, with Eq. (5) rewritten as

$$\Psi_{\sigma} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi \Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \sqrt{|k|} \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D}\right) dk c_{sk\sigma} + (\pi \mathcal{D}_0 v_0) \sum_j \mathcal{C}_j d_{j\sigma}, \quad (\text{A1})$$

expressed in terms of $\mathcal{C}_j = (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^{-1} (t_{d1}/t_c) \delta_{j1}$. Substituting Eq. (A1) in $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}$, one finds

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\sigma} = & \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi \Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_{\tilde{s}\tilde{s}} \int \sqrt{|k|} \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D}\right) dk \\ & \times \sqrt{|q|} \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F q}{D}\right) dq \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}} + (\pi \mathcal{D}_0 v_0) \sum_{js} \mathcal{C}_j \\ & \times \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi \Omega_0}{\mathcal{N}}} \right) \int \sqrt{|k|} \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D}\right) dk \\ & \times (\mathcal{G}_{d_{j\sigma} c_{sk\sigma}} + \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} d_{j\sigma}}) + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{jl} \mathcal{C}_j \mathcal{C}_l \mathcal{G}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}, \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

with the new Green's functions $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}}$, $\mathcal{G}_{d_{j\sigma} c_{sk\sigma}}$, $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma} d_{j\sigma}}$, and $\mathcal{G}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}$ to be determined. To this end, we first consider $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}[\varrho_{2D}[c_{sk\sigma}(\tau), c_{\tilde{s}q\sigma}^{\dagger}(0)]_+]$, whose time derivative $\partial_{\tau} \equiv \frac{\partial}{\partial \tau}$ gives

$$\begin{aligned} \partial_{\tau} \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}} = & -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau) \text{Tr}[\varrho_{2D}[c_{sk\sigma}(\tau), c_{\tilde{s}q\sigma}^{\dagger}(0)]_+] \\ & - \frac{i}{\hbar} (\hbar v_F k) \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}} - \frac{i}{\hbar} \sum_j \mathcal{V}_j \mathcal{G}_{d_{j\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}}, \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

where we have used

$$\begin{aligned} i \hbar \partial_{\tau} c_{sk\sigma}(\tau) = & [c_{sk\sigma}, \mathcal{H}_{2D}] \\ = & (\hbar v_F k) c_{sk\sigma}(\tau) + \sum_j \mathcal{V}_j d_{j\sigma}(\tau). \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

In the energy domain after performing the time Fourier transform, we solve Eq. (A3) for $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}}$ and obtain

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}} = \frac{\delta(k-q) \delta_{\tilde{s}\tilde{s}}}{\epsilon^+ - \hbar v_F k} + \sum_j \frac{\mathcal{V}_j}{\epsilon^+ - \hbar v_F k} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{\tilde{s}q\sigma}}. \quad (\text{A5})$$

Notice that we also need to calculate the mixed Green's function $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}}$. We then define the advanced Green's function $\mathcal{F}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} = \frac{i}{\hbar}\theta(-\tau)\text{Tr}\{\mathcal{Q}_{2D}[d_{j\sigma}^\dagger(0), c_{sq\sigma}(\tau)]_+\}$, whose equation of motion reads

$$\partial_\tau \mathcal{F}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} = -\frac{i}{\hbar}\delta(\tau)\text{Tr}\{\mathcal{Q}_{2D}[d_{j\sigma}^\dagger(0), c_{sq\sigma}(\tau)]_+\} - \frac{i}{\hbar}(\hbar v_F q)\mathcal{F}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} - \frac{i}{\hbar}\sum_l \mathcal{V}_q \mathcal{F}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \quad (\text{A6})$$

where we have used once again Eq. (A4), interchanging $k \leftrightarrow q$. The Fourier transform of Eq. (A6) leads to

$$\varepsilon^- \tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} = (\hbar v_F q)\tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} + \sum_l \mathcal{V}_q \tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \quad (\text{A7})$$

with $\varepsilon^- = \varepsilon - i0^+$. Applying the property $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} = (\tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}})^\dagger$ on Eq. (A7), we show that

$$\varepsilon^+ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} = (\hbar v_F q)\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} + \sum_l \mathcal{V}_q \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \quad (\text{A8})$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{sq\sigma}} = \sum_l \frac{\mathcal{V}_q}{\varepsilon^+ - \hbar v_F q} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \quad (\text{A9})$$

and, analogously,

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sq\sigma}d_{j\sigma}} = \sum_l \frac{\mathcal{V}_q}{\varepsilon^+ - \hbar v_F q} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}. \quad (\text{A10})$$

Now we substitute Eq. (A9) into Eq. (A5) and the latter, together with Eqs. (A10) and (11) for the self-energy splitted

as

$$\Sigma = \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_k \mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} = \pi v_0^2 \mathcal{D}_0(\tilde{\mathcal{A}}_j - i\mathcal{B}_j), \quad (\text{A11})$$

into Eq. (A2) in the energy domain, which results in

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_\sigma = & \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi \Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D} \right)^2 k dk \frac{1}{\varepsilon^+ - \varepsilon_k} \\ & + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{jl} (\tilde{\mathcal{A}}_j - i\mathcal{B}_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}} (\tilde{\mathcal{A}}_l - i\mathcal{B}_l) \\ & + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{jl} \mathcal{C}_j (\tilde{\mathcal{A}}_l - i\mathcal{B}_l) (\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}) \\ & + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{jl} \mathcal{C}_j \mathcal{C}_l \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}. \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Thus after some algebra via the evaluation of $-\frac{1}{\pi} \sum_\sigma \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_\sigma)$, we determine Eq. (6) as the LDOS probed by the STM tip, with

$$\Delta \text{LDOS}_{jl\sigma} = -(\pi v_0^2 \mathcal{D}_0^2) \text{Im}[(\mathcal{A}_l - i\mathcal{B}_l) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} (\mathcal{A}_j - i\mathcal{B}_j)], \quad (\text{A13})$$

with $\mathcal{A}_j = \frac{1}{\pi v_0^2 \mathcal{D}_0} \text{Re} \Sigma + \delta_{j1} (\pi^2 v_0^2 \mathcal{D}_0^2)^{-1/2} (t_{d1}/t_c)$ and $\mathcal{B}_j = -\frac{1}{\pi v_0^2 \mathcal{D}_0} \text{Im} \Sigma$.

- [1] L. H. Guessi, R. S. Machado, Y. Marques, L. S. Ricco, K. Kristinsson, M. Yoshida, I. A. Shelykh, M. de Souza, and A. C. Seridonio, *Phys. Rev. B* **92**, 045409 (2015).
- [2] W.-J. Gong, X.-Y. Sui, Y. Wang, G.-D. Yu and X.-H. Chen, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 330 (2013).
- [3] J. von Neumann and E. Wigner, *Phys. Z.* **30**, 465 (1929).
- [4] F. H. Stillinger and D. R. Herrick, *Phys. Rev. A* **11**, 446 (1975).
- [5] Y. Boretz, G. Ordonez, S. Tanaka, and T. Petrosky, *Phys. Rev. A* **90**, 023853 (2014).
- [6] A. Crespi, L. Sansoni, G. D. Valle, A. Ciamei, R. Ramponi, F. Sciarrino, P. Mataloni, S. Longhi, and R. Osellame, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 090201 (2015).
- [7] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [8] L. G. G. V. Dias da Silva, N. P. Sandler, K. Ingersent, and S. E. Ulloa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 096603 (2006).

- [9] C. Gonzalez-Buxton and K. Ingersent, *Phys. Rev. B* **57**, 14254 (1998).
- [10] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [11] Z.-G. Zhu, K.-H. Ding, and J. Berakdar, *Europhys. Lett.* **90**, 67001 (2010).
- [12] A. C. Seridonio, M. Yoshida, and L. N. Oliveira, *Europhys. Lett.* **86**, 67006 (2009).
- [13] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [14] D. C. Elias, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, P. Blake, L. A. Ponomarenko, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea, and A. K. Geim, *Nat. Phys.* **7**, 701 (2011).
- [15] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. A* **281**, 401 (1964).
- [16] P. S. Cornaglia, G. Usaj, and C. A. Balseiro, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046801 (2009).