

Universidade Estadual Paulista
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - SP
Departamento de Física e Química

CAPTURANDO ESTADOS LIGADOS NO CONTÍNUO DE ÁTOMOS FANTASMAS NO GRAFENO

Yuri Policei Marques

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Mestrado

Ilha Solteira
2016



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Capturando estados ligados no contínuo de
átomos fantasmas no grafeno”**

YURI POLICEI MARQUES

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP
Fevereiro/2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M357c Marques, Yuri Policei.
Capturando estados ligados no contínuo de átomos fantasmas no grafeno /
Yuri Policei Marques. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
68 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada, 2016

Orientador: Antonio Carlos Ferreira Seridonio
Inclui bibliografia

1. Grafeno. 2. Estados ligados no contínuo. 3. Densidade local de estados. 4.
Microscópio de varredura por tunelamento de elétrons.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Capturando estados ligados no contínuo de átomos fantasmas no grafeno.

AUTOR: YURI POLICEI MARQUES

ORIENTADOR: ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. VIVALDO LEIRIA CAMPO JÚNIOR
Departamento de Física / CCET/Universidade Federal de São Carlos/São Carlos (SP)

Ilha Solteira, 16 de fevereiro de 2016

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Antonio C. F. Seridonio, por confiar em minhas ideias e capacidades, e pelas discussões que contribuíram não só para este trabalho, mas também, para a minha compreensão sobre a pesquisa em diversos âmbitos.

A meus pais, Evandro Marques Troncoso e Maria Tereza P. Marques, que me apoiaram incondicionalmente e pelas inúmeras conversas ao longo da minha vida.

À minha namorada, Janaina Apolinario Mendes, por seu carinho, sua força, alegria, e humildade que inspiram nosso amor.

E por fim, aos amigos, Fernando Dessoti, Robyson Machado, Luciano Ricco e Luiz Guessi que contribuíram diretamente para a realização deste trabalho.

DEDICO

à Janaina Mendes pelo amor e incentivo.

Resumo

Exploramos teoricamente a emergência de estados ligados no contínuo (*BICs: bound states in the continuum*) em um sistema formado por duas impurezas situadas em lados opostos da folha de grafeno e colineares com o centro da célula hexagonal, onde ambas impurezas estão acopladas aos seis carbonos desta mesma célula, ou ainda acopladas a apenas um átomo fantasma, localizado no centro da célula, que simula os seis carbonos. Verificamos que nesta configuração a densidade local de estados, perto dos pontos de Dirac, exibe aspectos característicos: i) uma densidade de estados com dependência cúbica na energia em vez da dependência linear do grafeno puro, assim como encontrado no New J. Phys. **16**, 013045 (2014) e ii) a formação de BICs como consequência de uma interferência Fano destrutiva assistida por uma correlação de Coulomb nas impurezas. Para a geometria em que as impurezas estão colineares com um átomo de carbono, observamos ausência de BICs.

Abstract

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 (LDOS) near the Dirac points exhibits two characteristic features: i) the cubic dependence on energy instead of the linear one for graphene as found in New J. Phys. **16**, 013045 (2014) and ii) formation of BICs as 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 absence of BICs.

Lista de Figuras

1.1	Representação de um potencial $V(x)$ arbitrário e as possíveis soluções para uma partícula em torno de x_0 . Para $E < 0$, a largura dos estados é nula, caracterizando tempo de vida infinito para partículas nestes estados. Enquanto para energias $0 < E < V_1$, os estados ressonantes apresentam uma largura finita.	2
1.2	(a) Esquema da geometria do sistema grafeno-impurezas-STM. (a) os círculos pontilhados em vermelho representam a rede fictícia composta pelos átomos fantasmas. (b) Na posição $R = 0$ a ponta de STM acopla com a impureza 1 e com os seis átomos de carbono (mostrada apenas para um R arbitrário). (c) Átomos fantasmas (esferas em rosa) simulando as células de (b).	3
1.3	(a) Esquema do sistema grafeno-impurezas-STM na geometria em que as impurezas estão alinhadas com um dos átomos de carbono da rede. (b) Nesta configuração a ponta de STM acopla com a impureza 1 e com o átomo de carbono abaixo da impureza.	3
2.1	(a) Estrutura de rede do grafeno é composta por duas subredes, formadas pelos vetores unitários ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$) no espaço real. δ_i ($i = 1, 2, 3$) são os vetores dos vizinhos mais próximos de qualquer carbono da rede. (b) Correspondente zona de Brillouin em que os pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ apresentam a posição dos cones de Dirac no espaço recíproco com seus vetores unitários representados por ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$). [3].	6
2.2	Estrutura de bandas do grafeno. (a) Relação de dispersão entre a energia ε e os vetores de onda k_x e k_y . (b) Estrutura de bandas do grafeno na vizinhança do ponto de Dirac com a banda de valência completa e a de condução vazia [4].	10
3.1	(a) Representação do modelo de uma impureza adsorvida em um metal hospedeiro proposto por Anderson. A intensidade de hibridização é dada pelo parâmetro $\mathcal{V}$ entre a impureza (esfera dourada) e a banda de condução.	13

- 3.2 (a) Esquema da banda de condução de largura $2D$ de um metal acoplado a uma impureza magnética, os picos de Hubbard da impureza ε_d e $\varepsilon_d + U$, o nível de Fermi ε_F e a amplitude acoplamento $\mathcal{V}$ entre a banda e a impureza. Nesta configuração, apenas o nível ε_d está preenchido. (b) Representação da curva da densidade de estados (DOS) em função da energia do sistema metal-impureza magnética no regime Kondo, em que a semi-largura dos picos de Hubbard é dada pelo alargamento de Anderson Γ , enquanto a semi-largura do pico de Kondo é dado por Γ_K 16
- 7.1 (a) LDOS do grafeno acoplado à ponta de STM para duas configurações: a ponta sobre um átomo de carbono da rede de grafeno (rotulado por carbon) e a ponta sobre o centro da célula hexagonal (rotulado por phantom). (b) Densidade de estados para um par de impurezas $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$ dentro da banda de valência. Os parâmetros são $\varepsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\varepsilon = 0$. (c) Contribuições para a LDOS do grafeno induzida pelo par de impurezas. (d) LDOS total revelando o BIC (evidenciado pela linha vertical). (e) Esquema do diagrama de energia do sistema na ausência das impurezas (esquerda) e na presença das mesmas com interação de Coulomb (direita). 36
- 7.2 (a) LDOS em torno da posição do BIC (invisível) localizado em $\varepsilon \approx -6.3 \times 10^{-2}D$. Os parâmetros adotados são: $\varepsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\varepsilon = 0$. (b) LDOS na região em torno do BIC para as impurezas fora de ressonância ($\Delta\varepsilon = 10^{-4}D$), mas com todos os outros parâmetros iguais aos do painel (a). (c) LDOS em torno da posição do BIC, mas para parâmetros: $\varepsilon_d = -0.02D$, $U = 0.04D$, $v_F \approx c/150$. (d) A LDOS em torno da posição do BIC para um $\Delta\varepsilon$ finito entre os níveis das impurezas ($\Delta\varepsilon = 10^{-5}D$), todos os outros parâmetros são iguais aos do painel (c). 37
- 7.3 (a) Densidade de estados das impurezas $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$. Os parâmetros são: $\varepsilon_d = -0.07D$, $U = 0.035D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\varepsilon = 0$. (b) Contribuição das impurezas para a LDOS total. A contribuição direta mostra quatro ressonâncias, enquanto a contribuição mista revela um par de antiressonâncias. (c) LDOS total revelando os BICs (assinalados pelas linhas verticais) nas posições onde as ressonâncias do termo direto são compensadas pelas antirressonâncias do termo misto. (d) Esquema da estrutura de banda do sistema neste caso. 38

- 7.4 (a) Impurezas alinhadas com um dos átomos de carbono da rede de grafeno. (b) $\varepsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\varepsilon = 0$: $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$ das impurezas revelando picos não resolvidos e por consequência a ausência de BICs. (c) Cones de Dirac exibindo picos não resolvidos tanto na banda de valência quanto na banda de condução. 39

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	PLANO DE GRAFENO	5
2.1	Hamiltoniano <i>tight-binding</i>	6
2.2	Dispersão eletrônica no grafeno	7
2.3	Operadores de campo	11
3	MODELO DE ANDERSON	13
3.1	Modelo de Anderson de uma impureza	14
3.2	Regimes do modelo de Anderson	15
3.3	Limite Kondo	16
4	FORMALISMO DAS FUNÇÕES DE GREEN	18
4.1	Funções de Green	19
4.2	Equação do movimento	20
5	MODELO TEÓRICO	22
5.1	Hamiltoniano do sistema grafeno-impurezas-STM	22
5.2	Densidade local de estados	24
5.3	Funções de Green das impurezas	28
6	AUTO-ENERGIAS	31
6.1	Impureza sobre o carbono	32
6.2	Impureza sobre o átomo fantasma	33
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
8	CONCLUSÕES	41
	Referências Bibliográficas	42

1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um material bidimensional composto por um plano onde os átomos de carbono formam células hexagonais, sua estrutura de bandas particularmente exibe uma relação de dispersão relativística na vizinhança dos cones de Dirac, os quais estão situados nos cantos da zona de Brillouin [1-4]. Com o surgimento deste novo material, diversos trabalhos demonstraram a possibilidade de controlar a adsorção de impurezas em folhas de grafeno [5-12].

Neste contexto, o Microscópio de Varredura por Tunelamento de Elétrons (*STM: scanning tunneling microscope*) é reconhecido como a ferramenta mais eficiente para medidas de densidade local de estados (*LDOS: local density of states*) de sistemas bidimensionais [13]. Curiosamente, a LDOS é governada pelo efeito de interferência Fano [14] entre o tunelamento direto da ponta de STM para o hospedeiro e o tunelamento via impureza, ou seja, tunelamento hospedeiro-impureza-STM.

Fundamentalmente, o efeito Fano ocorre devido a interferência entre duas amplitudes de espalhamento, uma em virtude do contínuo de estados do hospedeiro e a segunda devido a excitação eletrônica do estado discreto da impureza. Em outras palavras, é uma competição entre possíveis caminhos de espalhamento. Em sistemas STM-impureza-hospedeiro existem dois tipos de efeito Fano, extrínseco e intrínseco. O primeiro ocorre pela competição entre os possíveis caminhos de tunelamento para o elétron, um via impureza e outro diretamente para a ponta de STM. O segundo surge da multiplicidade de caminhos de espalhamento que existem apenas dentro do sistema hospedeiro-impurezas, de modo que a competição entre estes possíveis canais de espalhamento gera um perfil Fano, que vai desde ressonância à uma antiressonância. Notavelmente, este último é um dos principais ingredientes para o aparecimento dos chamados estados ligados no contínuo (*BICs: bound states in the continuum*).

Para explicitar o conceito de BICs, vamos supor um potencial $V(x)$ qualquer, como mostrado na figura 1.1. A solução da equação de Schrödinger para um elétron em torno de x_0 pode apresentar diferentes soluções: Se a energia deste elétron for negativa $E < 0$, as funções de onda que satisfazem a equação de Schrödinger serão quadrado integráveis, caracterizando estados ligados. Desta forma, o elétron terá energia bem definida e um tempo de vida infinito neste estado. Em um segundo cenário, o elétron pode ter energia $0 < E < V_1$ e estar preso entre as duas barreiras de potencial. Neste caso, o elétron possui uma probabilidade de tunelar estas barreiras, com curva de transmitância dada por uma

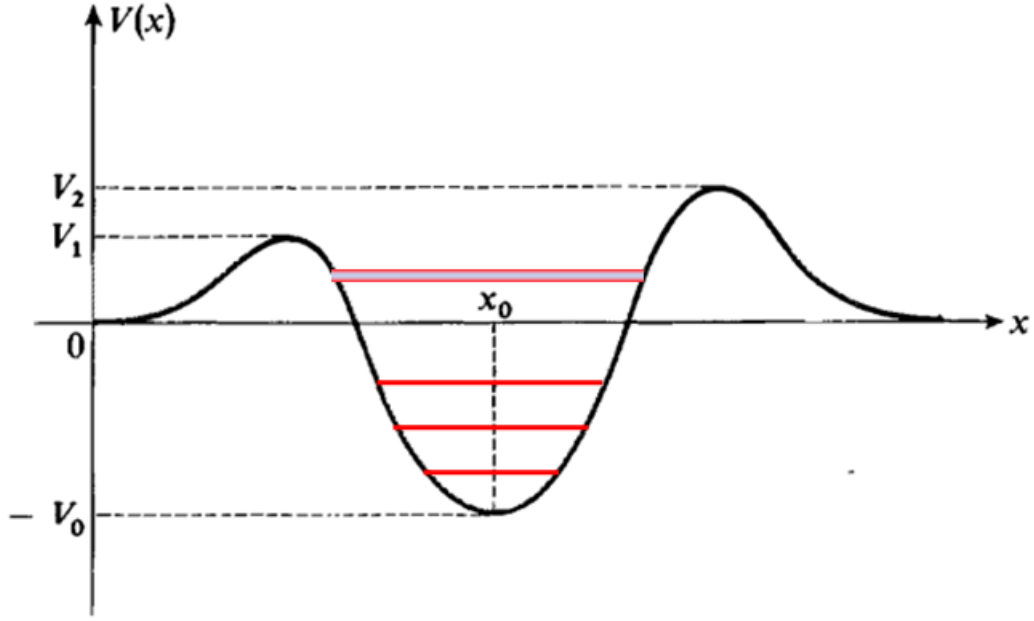


Figura 1.1: Representação de um potencial $V(x)$ arbitrário e as possíveis soluções para uma partícula em torno de x_0 . Para $E < 0$, a largura dos estados é nula, caracterizando tempo de vida infinito para partículas nestes estados. Enquanto para energias $0 < E < V_1$, os estados ressonantes apresentam uma largura finita.

ressonância, caracterizando assim, estados ressonantes. Diferentemente do primeiro caso, as funções de onda destes estados não são quadrado integráveis, portanto o elétron se mantém no estado por um tempo finito e eventualmente decai para o contínuo tunelando as barreiras. No terceiro caso, o elétron pode ser deslocado para uma posição longe do potencial ($x \rightarrow \infty$). Desta forma, o elétron não sente mais a ação do potencial, podendo ter qualquer energia positiva, característica de uma partícula livre com funções de onda que não são quadrado integráveis. Porém, von Neumann e Wigner em 1929 [15] mostraram que existe uma classe de potenciais, que torna as funções de onda do elétron quadrado integráveis mesmo para $x \rightarrow \infty$ devido a interferência destrutiva entre funções de ondas parciais. Desta forma, o estado possui um nível de energia discreto em uma posição onde a função de onda deveria descrever uma partícula com um espectro contínuo de energia, ou seja, um BIC.

Notavelmente, o assunto foi novamente abordado por Stillinger e Herrick em 1975 [16]. Desde então, o aparecimento de BICs foi verificado, por exemplo, em sistemas ópticos e fotônicos [17-20]. No contexto de estruturas formadas por átomos de carbono, as fitas de grafeno se mostraram apropriadas para a detecção de BICs [21, 22]. Todavia, da perspectiva de transporte quântico, tais estados ligados são difíceis de serem medidos. De fato, como os elétrons nos BICs não decaem para o contínuo, eles se tornam invisíveis em experimentos de transporte. Por isso, de modo a evidenciar a existência dos BICs, propos-

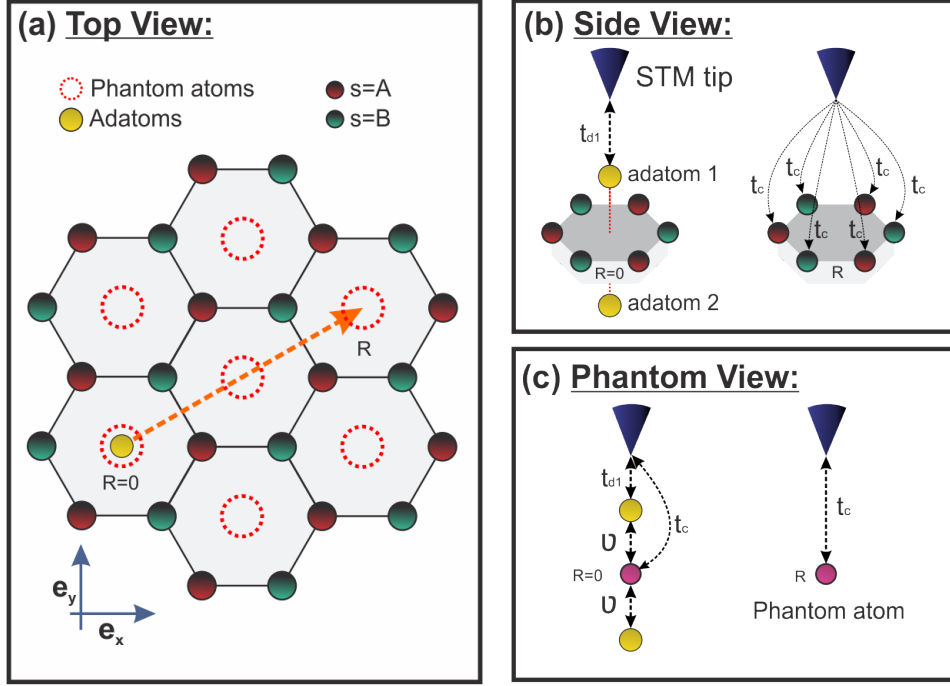


Figura 1.2: (a) Esquema da geometria do sistema grafeno-impurezas-STM. (a) os círculos pontilhados em vermelho representam a rede fictícia composta pelos átomos fantasmas. (b) Na posição $R = 0$ a ponta de STM acopla com a impureza 1 e com os seis átomos de carbono (mostrada apenas para um R arbitrário). (c) Átomos fantasmas (esferas em rosa) simulando as células de (b).

tas para novas configurações experimentais que visam sua detecção são de fundamental interesse.

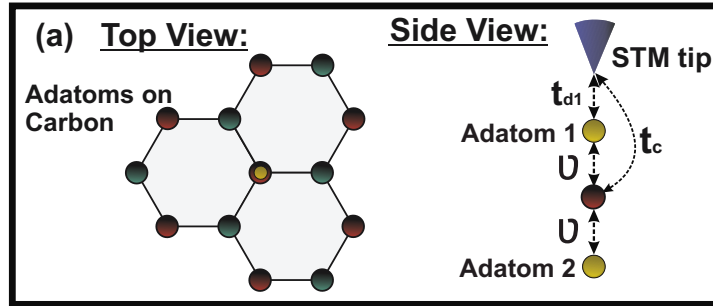


Figura 1.3: (a) Esquema do sistema grafeno-impurezas-STM na geometria em que as impurezas estão alinhadas com um dos átomos de carbono da rede. (b) Nesta configuração a ponta de STM acopla com a impureza 1 e com o átomo de carbono abaixo da impureza.

Portanto, neste presente trabalho, discutimos teoricamente as condições necessárias para o aparecimento de BICs em sistemas grafeno-impurezas-STM. Para tanto, organizamos este trabalho da seguinte forma: No Capítulo 2 realizamos introdução ao grafeno, assim como o cálculo da relação de dispersão para os elétrons em sua rede hexagonal,

sua densidade de estados e a descrição dos operadores de campo desta rede. Como este trabalho descreve impurezas adsorvidas em um hospedeiro, abordaremos o modelo de Anderson e seus regimes no Capítulo 3. O Capítulo 4 é destinado a uma breve introdução ao formalismo de funções de Green aplicado ao cálculo da equação do movimento. No Capítulo 5, apresentamos a descrição do Hamiltoniano em segunda quantização que descreve o sistema grafeno-impurezas-STM, apresentado na figura 1.2 e os cálculos para a LDOS. Em seguida, no Capítulo 6, calculamos as auto-energias não interagentes para as duas diferentes geometrias de adsorção das impurezas: (1) sobre o centro da célula hexagonal, que é simulada por um átomo fantasma situado exatamente no seu centro, e (2) sobre um átomo de carbono, representados nas figuras 1.2 e 1.3 respectivamente. No Capítulo 7, explicitamos os resultados e discussões sobre o sistema apresentado, e por fim, no Capítulo 8 obtemos as conclusões sobre o principal mecanismo para o aparecimento de BICs e as condições para que este efeito ocorra.

2 PLANO DE GRAFENO

O grafeno é um semimetal bidimensional constituído por átomos de carbono dispostos numa rede hexagonal. Desde 2004, quando foi obtido pela primeira vez [1], tem sido objeto de estudo em diversas áreas de pesquisa. Além disso, o grafeno foi o primeiro material cristalino bidimensional naturalmente obtido, possuindo assim uma baixa espessura.

No contexto de fenômenos de transporte eletrônico, o grafeno se torna interessante por exibir uma estrutura de banda composta por dois cones de Dirac localizados nos limites da zona de Brillouin, caracterizando uma dispersão eletrônica relativística análoga aos fótons [3], ou seja, na região dos cones de Dirac os elétrons livres do grafeno se comportam como férmions sem massa.

No espaço real, a estrutura do tipo favo de mel do grafeno não corresponde a uma rede de Bravais, ou seja, a menor subdivisão da sua rede (célula unitária) não conserva as características gerais da estrutura, não permitindo a reconstituição de toda a rede por meio de uma replicação da célula unitária. Desta forma, é preciso definir duas subredes A e B, representadas pelos vetores unitários ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$) e ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$) respectivamente. A figura 2.1(a) ilustra os vetores unitários destas novas subredes que definem a rede de Bravais do grafeno. Os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 na figura 2.1(a) descrevem a posição dos vizinhos mais próximos de qualquer carbono na rede hexagonal.

No espaço recíproco, ou espaço dos momentos, a primeira zona de Brillouin do grafeno apresenta uma forma hexagonal centrada em um carbono da rede. A figura 2.1(b) ilustra a geometria desta primeira zona de Brillouin, e os pontos de Dirac $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ situados em seus cantos.

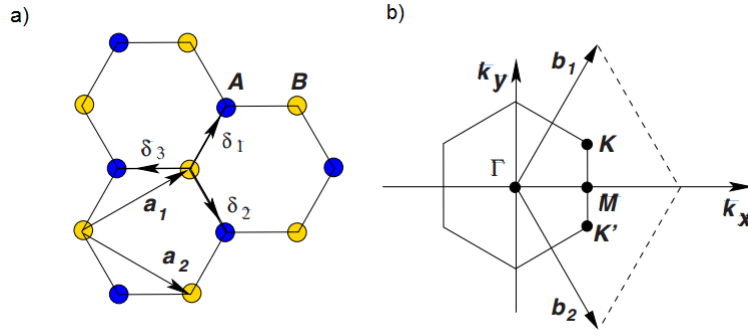


Figura 2.1: (a) Estrutura de rede do grafeno é composta por duas subredes, formadas pelos vetores unitários ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$) no espaço real. δ_i ($i=1, 2, 3$) são os vetores dos vizinhos mais próximos de qualquer carbono da rede. (b) Correspondente zona de Brillouin em que os pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ apresentam a posição dos cones de Dirac no espaço recíproco com seus vetores unitários representados por ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$). [3].

2.1 Hamiltoniano *tight-binding*

O Hamiltoniano de ligação forte (*tight-binding*) dos elétrons na rede hexagonal em segunda quantização é dado por

$$\mathcal{H}_G = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (a_{n\sigma}^\dagger b_{m\sigma} + H.c.), \quad (2.1)$$

em que t representa a amplitude de hibridização entre os vizinhos mais próximos na rede, o operador $a_{n\sigma}^\dagger$ ($a_{n\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com spin σ na posição R_n da subrede A, o operador $b_{m\sigma}^\dagger$ ($b_{m\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com spin σ na posição R_m da subrede B, e *H.c.* é abreviação de hermitiano conjugado.

Como a rede do grafeno descrita por duas subredes é periódica, podemos considerá-la invariante por translação e definir os operadores fermiônicos no espaço dos momentos como

$$a_{n\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \quad a_{n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.2)$$

$$b_{m\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \quad b_{m\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} b_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.3)$$

em que N_A (N_B) é o número de sítios disponíveis na subrede A (B). Esta definição nos leva a reescrever a equação (2.1) no espaço dos momentos

$$\mathcal{H}_G = -t \sum_{\langle nm \rangle \sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_m} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}'\sigma} + H.c. \right). \quad (2.4)$$

Os vetores que conectam o sítio da subrede A aos seus vizinhos mais próximos ($\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = \delta_i$) são:

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}, 0), \quad \delta_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}, 0), \quad \delta_3 = a (-1, 0, 0), \quad (2.5)$$

o que nos permite a escrever

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_G &= -t \sum_{\langle nm \rangle_\sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\delta_i + \mathbf{R}_m)} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_m} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}'\sigma} + H.c. \right) \\ &= -t \sum_{\langle nm \rangle_\sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i} e^{i\mathbf{R}_m \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}'\sigma} + H.c. \right). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Reconhecendo a seguinte relação

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} \sum_m e^{i\mathbf{R}_m \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')}, \quad (2.7)$$

obtemos o Hamiltoniano *tight-binding* dos elétrons na rede do grafeno

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_G &= -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + H.c. \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + H.c. \right), \end{aligned} \quad (2.8)$$

em que $\phi(\mathbf{k}) = -t \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i}$.

2.2 Dispersão eletrônica no grafeno

Uma vez definido o Hamiltoniano que descreve a forma com que os elétrons do grafeno interagem entre si, precisamos encontrar a relação de dispersão entre energia e momento resolvendo o problema de auto-valores para o grafeno isolado. Para isso, vamos reescrever a equação (2.8) da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_G = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + H.c. \right) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger & b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & \phi(\mathbf{k}) \\ \phi^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma} \\ b_{\mathbf{k}\sigma} \end{bmatrix}, \quad (2.9)$$

e resolver o problema de auto-valor para o Hamiltoniano acima

$$\text{Det}(\mathbf{H}_G - \mathbf{I}\varepsilon) = 0, \quad (2.10)$$

logo,

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & \phi(\mathbf{k}) \\ \phi^*(\mathbf{k}) & \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (2.11)$$

encontrando os seguinte auto-valores

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm |\phi(\mathbf{k})|, \quad (2.12)$$

em que o sinal de mais (menos) representa a banda superior (inferior) do grafeno.

Agora vamos analisar a função $\phi(\mathbf{k})$ apenas no limite de baixas energias, isto é, em torno dos pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$. Portanto, no modelo *tight-binding* $\phi(\mathbf{k} = \mathbf{K})$ pode ser escrita por

$$\phi(\mathbf{K}) = -t \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} = -t \left(e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_1} + e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_2} + e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_3} \right). \quad (2.13)$$

Os pontos de Dirac $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, estão posicionados em regiões de alta simetria do grafeno, correspondentes aos limites da zona de Brillouin. Seus vetores no espaço dos momentos são

$$\mathbf{K} = \left[\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right] \quad \mathbf{K}' = \left[\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right]. \quad (2.14)$$

Realizando o produto escalar entre os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 com um dos pontos de Dirac $\mathbf{K}$ ou $\mathbf{K}'$ (invariante por simetria de sub rede) encontramos

$$\mathbf{K} \cdot \delta_1 = \frac{2\pi}{3a} \times \frac{a}{2} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \times \frac{-\sqrt{3}a}{2} = \frac{2\pi}{3}, \quad (2.15)$$

$$\mathbf{K} \cdot \delta_2 = \frac{2\pi}{3a} \times \frac{a}{2} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \times \frac{-\sqrt{3}a}{2} = 0, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{K} \cdot \delta_3 = \frac{2\pi}{3a} \times (-a) = -\frac{2\pi}{3}, \quad (2.17)$$

substituindo na equação (2.13)

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{K}) &= -t \left(e^{i\frac{2\pi}{3}} + e^{i0} + e^{-i\frac{2\pi}{3}} \right) = -t \left(1 + 2\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \right) \\ &= -t \left(1 - 2 \times \frac{1}{2} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Como uma relação de dispersão nula não é desejável, expandimos $\phi(\mathbf{k})$ em torno do ponto de Dirac utilizando a expansão em série de Taylor apenas em primeira ordem [3] para $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ sendo $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$, obtemos:

$$\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \approx \phi(\mathbf{K}) + \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}}, \quad (2.19)$$

calculando o segundo termo da equação

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} &= \mathbf{q} \cdot \left\{ \frac{\partial \phi(\mathbf{k})}{\partial k_x} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \hat{x} + \frac{\partial \phi(\mathbf{k})}{\partial k_y} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \hat{y} \right\} \\
 &= \mathbf{q} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial k_x} \left(-t \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i} \right) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial k_y} \left(-t \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i} \right) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \hat{y} \right\} \\
 &= \mathbf{q} \cdot \left\{ -it \sum_{i=1}^3 \delta_{ix} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \hat{x} - it \sum_{i=1}^3 \delta_{iy} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} \hat{y} \right\} \\
 &= \mathbf{q} \cdot \left\{ -it \sum_{i=1}^3 \delta_{ix} e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} \hat{x} - it \sum_{i=1}^3 \delta_{iy} e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} \hat{y} \right\} \\
 &= \mathbf{q} \cdot \left\{ -it \sum_{i=1}^3 (\delta_{ix} \hat{x} + \delta_{iy} \hat{y}) e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} \right\} \\
 &= -it \sum_{i=1}^3 (q_x \delta_{ix} + q_y \delta_{iy}) e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} \\
 &= -it (q_x \delta_{1x} + q_y \delta_{1y}) e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_1} - it (q_x \delta_{2x} + q_y \delta_{2y}) e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_2} \\
 &\quad - it (q_x \delta_{3x} + q_y \delta_{3y}) e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_3} \\
 &= -it \left(q_x \frac{a}{2} + q_y \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) e^{\frac{2\pi}{3}i} - it \left(q_x \frac{a}{2} - q_y \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) e^0 \\
 &\quad - it \left(-q_x \frac{a}{2} + q_y 0 \right) e^{-\frac{2\pi}{3}i} \\
 &= -it \frac{a}{2} \left[(q_x + q_y \sqrt{3}) (-1 + i\sqrt{3}) - (q_x - q_y \sqrt{3}) \right. \\
 &\quad \left. - (-q_x) (-1 + i\sqrt{3}) \right] \\
 &= -it \frac{3a}{2} (q_x + iq_y) e^{i\frac{\pi}{3}}, \tag{2.20}
 \end{aligned}$$

como sabemos que $\phi(\mathbf{K}) = 0$, é possível escrever $\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q})$ como

$$\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \approx it \frac{3a}{2} (q_y - iq_x) e^{i\frac{\pi}{3}}, \tag{2.21}$$

com modulo dado por

$$|\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q})| \approx \frac{3}{2} ta |\mathbf{q}|. \tag{2.22}$$

Portanto, a relação de dispersão obtida na equação (2.12) pode ser reescrita por

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) = \pm \frac{3}{2} ta |\mathbf{q}| = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|, \tag{2.23}$$

em que $v_F = \frac{3ta}{2\hbar}$.

$$\varepsilon_k = \pm \hbar v_F |k| \tag{2.24}$$

$$v_F = \frac{c}{300} \quad (2.25)$$

A relação de dispersão encontrada na equação (2.2) estabelece a energia $\varepsilon(\mathbf{k})$ de um determinado elétron com número de onda $\mathbf{k}$ numa descrição *tight-binding* da rede do grafeno. Esta relação obtida é válida apenas para elétrons com energia menor que a energia de corte, ($D = \hbar v_F k_c \approx 7\text{eV}$) [3, 4]. Como a energia do elétron varia linearmente com seu momento para regiões de baixa energia (regiões próximas aos pontos de Dirac), podemos inferir que o elétron se comporta como um férmion de Dirac sem massa. A figura 2.2(a) ilustra a estrutura de banda completa para o grafeno [3, 4]. Enquanto a figura 2.2(b) é uma representação dos dois cones de Dirac situados nos cantos da zona de Brillouin.

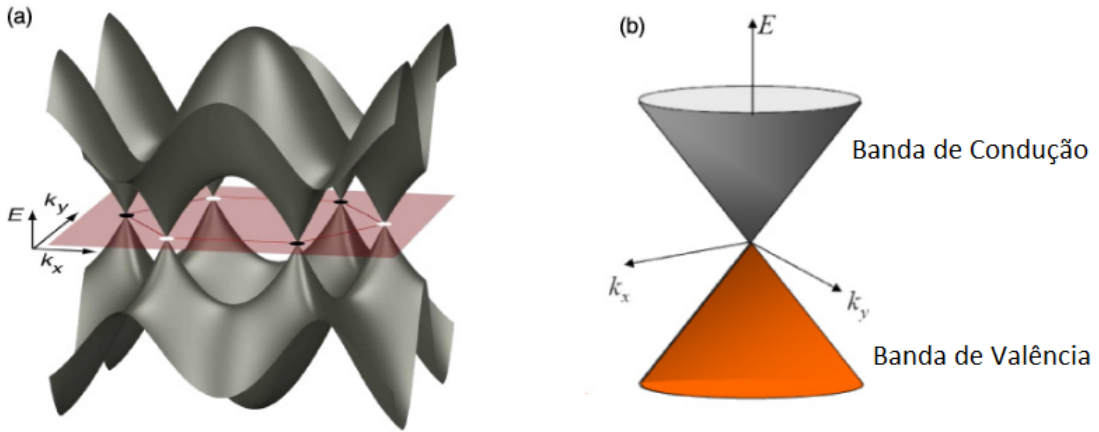


Figura 2.2: Estrutura de bandas do grafeno. (a) Relação de dispersão entre a energia ε e os vetores de onda k_x e k_y . (b) Estrutura de bandas do grafeno na vizinhança do ponto de Dirac com a banda de valência completa e a de condução vazia [4].

Sabendo a relação de dispersão para o grafeno, é possível calcular a sua densidade de estados a partir da soma sobre a ocupação dos níveis disponíveis, que é dada pela razão entre o a área do disco de Fermi e a área elementar no espaço dos momentos, assim

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \frac{\int d^2k}{\Delta\Omega_k} = \frac{\Omega_0}{4\pi^2} \int d^2k \\ &= \frac{\Omega_0}{4\pi^2} \int k dk d\theta = \frac{\Omega_0}{2\pi^2} \int k dk \\ &= \frac{\Omega_0}{2\pi^2} \int k \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (2.26)$$

sabemos que o número de estados disponíveis pode ser obtido por $\mathcal{N} = \int_{-D}^D \rho(\varepsilon) d\varepsilon$ com D sendo a semi-largura de banda, logo

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\Omega_0}{2\pi^2} k \frac{dk}{d\varepsilon}. \quad (2.27)$$

Substituindo a relação de dispersão, obtida na equação (2.23), obtemos a densidade de estados por partícula

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\Omega_0}{2\pi^2 \mathcal{N}} \frac{|\varepsilon|}{(\hbar v_F)^2} = \frac{|\varepsilon|}{D^2}, \quad (2.28)$$

com $D = \sqrt{\frac{2\pi\mathcal{N}}{\Omega_0}} \hbar v_F$ [3]. Esta densidade de estados do grafeno puro é especial, pois depende essencialmente da relação de dispersão relativística que é própria deste material. Vale ressaltar que para os metais bidimensionais, a relação de dispersão é quadrática ($\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$), levando portanto a uma densidade de estados constante ($\rho(\varepsilon) = \frac{1}{2D}$).

2.3 Operadores de campo

O Hamiltoniano descrito pela equação (2.1) pode ainda ser representado em termos de operadores de campo da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_g = -t \sum_{\langle n,m \rangle \sigma} [\hat{\Psi}_{A\sigma}^\dagger(\mathbf{R}_n) \hat{\Psi}_{B\sigma}(\mathbf{R}_m) + \text{H.c.}], \quad (2.29)$$

com $\langle n, m \rangle$ representando a soma sobre todos os vizinhos mais próximos dos átomos de carbono com acoplamento $t \approx 2.8 \text{ eV}$. Enquanto $\hat{\Psi}_{s\sigma}^\dagger(\mathbf{R}_i)$ ($\hat{\Psi}_{s\sigma}(\mathbf{R}_i)$) é o operador fermiônico de campo de criação (aniquilação) de um elétron com spin σ na subrede $s = A, B$. Ambos operadores são descritos por

$$\Psi_{s\sigma}(\mathbf{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} c_{s\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.30)$$

com $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$ e $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$. Além disso, podemos escrever estes operadores de campo que descrevem a subredes A e B como apenas um operador de campo, dado por

$$\Psi_\sigma(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma} + \phi^*(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}). \quad (2.31)$$

Na seção anterior, obtivemos a relação de dispersão no grafeno para baixas energias. Tal relação de dispersão é uma solução em que os vetores de onda k_x e k_y estão desacoplados. Desta forma, é possível transformar a rede não diagonal do grafeno, representada pelos operadores de subredes diferentes, em uma rede diagonal [23] representada por um único

operador de campo descrito para duas geometrias representadas nas figuras 1.2 e 1.3.

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{R} = 0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right)^m \sqrt{|k|} dk c_{sk\sigma}, \quad (2.32)$$

onde Ω_0 é a área da célula unitária. Quando $m = 0$, o operador de campo descreve apenas um único átomo de carbono, enquanto no caso $m = 1$, o operador descreve os seis átomos de carbono que formam uma célula hexagonal. Após esta transformação, a rede de grafeno se tornou um gás de elétrons livres semelhante a descrição dos metais. Entretanto, nos metais bidimensionais a relação de dispersão é proporcional ao quadrado do momento, enquanto no grafeno a relação de dispersão é proporcional ao momento ($\varepsilon_k = \hbar v_F k$).

Além disso, no caso $m = 1$ a rede de grafeno é descrita por uma rede fictícia composta somente por átomos fantasmas, que em outras palavras, quer dizer que cada célula hexagonal foi substituída por um átomo fantasma situado exatamente no centro desta célula, como mostrado na figura 1.2.

É importante ressaltar ainda, que o operador de campo é definido na posição $\mathbf{R} = 0$, porque tanto a ponta de STM quanto as impurezas estão situadas numa origem arbitrária do sistema e permanecem inertes.

3 MODELO DE ANDERSON

Uma impureza magnética é um átomo que apresenta os orbitais d ou f incompletos. Estas impurezas magnéticas diluídas (concentrações menores que um por cento) em metais não magnéticos podem originar momentos magnéticos locais. Tal efeito acontece porque, em certo regime, o orbital da impureza é ocupado por apenas um elétron, produzindo um desemparelhamento de momento magnético devido a orientação de spin. Até o início da década de 1960 experimentos já haviam mostrado o aparecimento destes momentos magnéticos locais (por exemplo, átomos de Cobalto adsorvidos por uma superfície de Cobre [24]).

Entretanto, foi apenas em 1961 que P. W. Anderson [25] apresentou o primeiro modelo que descrevia momentos magnéticos localizados em metais. No seu modelo, Anderson descreveu a impureza magnética como apenas um estado localizado, inferindo que apenas os orbitais mais externos participam de processos de transporte de carga. Ademais, o modelo considera a repulsão de Coulomb entre os elétrons de spins opostos que podem ocupar o nível da impureza. E é exatamente esta interação que torna este modelo especial.

Neste sentido, este capítulo é destinado a explicação do Hamiltoniano de Anderson para uma impureza, suas características e regimes, bem como o aparecimento de momento magnéticos locais e o efeito Kondo.

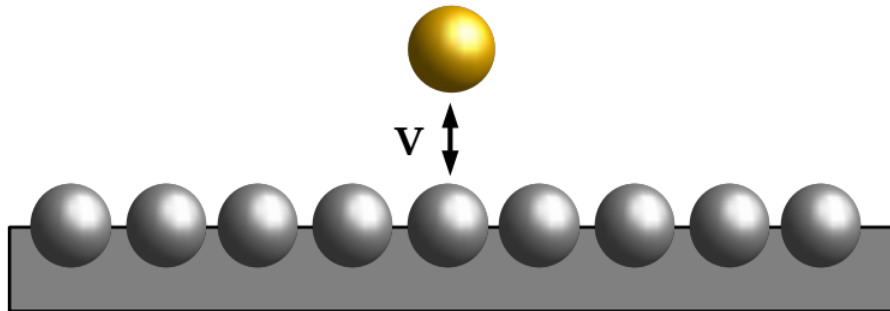


Figura 3.1: (a) Representação do modelo de uma impureza adsorvida em um metal hospedeiro proposto por Anderson. A intensidade de hibridização é dada pelo parâmetro V entre a impureza (esfera dourada) e a banda de condução.

3.1 Modelo de Anderson de uma impureza

Vamos nos concentrar em descrever com detalhes o modelo de Anderson de uma impureza (*SIAM: Single Impurity Anderson Model*). A figura (3.1) ilustra o sistema considerado por Anderson, que de modo geral pode ser expresso por

$$\mathcal{H}_{SIAM} = \mathcal{H}_{hosp} + \mathcal{H}_{imp} + \mathcal{H}_{hib}. \quad (3.1)$$

O primeiro termo representa a banda de condução do metal semi preenchida de meia largura D , descrita pelo Hamiltoniano de um gás de elétrons não interagentes com energia $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ e número de onda $\mathbf{k}$,

$$\mathcal{H}_{hosp} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (3.2)$$

onde $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger (c_{\mathbf{k}\sigma})$ cria (aniquila) um elétron com spin σ e número de onda $\mathbf{k}$ na banda de condução. A impureza isolada é descrita por apenas um único estado degenerado com energia ε_d que corresponde ao orbital d (ou f). Este estado pode ser ocupado por dois elétrons de spins opostos que interagem entre si via repulsão de Coulomb U . Tal repulsão é descrita pelo termo de quatro operadores na expressão abaixo

$$\mathcal{H}_{imp} = \sum_{\sigma} \varepsilon_{d\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + U d_{\uparrow}^\dagger d_{\uparrow} d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow}, \quad (3.3)$$

em que a correlação de Coulomb U pode ser obtida pela expressão

$$U = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi_d(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_d(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (3.4)$$

onde e é a carga do elétron e ϕ_d é a função de onda associada ao autoestado de um elétron na impureza em uma dada posição $\mathbf{r}$. Apesar desta dependência com as funções de onda que descrevem os elétrons, o termo de Coulomb é utilizado como um parâmetro no modelo de Anderson. No caso $U = 0$, o Hamiltoniano apresenta apenas operadores fermiônicos de segunda ordem e portanto é exatamente solúvel. Porém, quando $U \neq 0$, o termo de quatro operadores na equação 3.3 impossibilita uma solução exata do problema, sendo necessária a realização de uma aproximação. A aproximação utilizada nesta dissertação para tratar o caso de correlação Coulombiana finita é a aproximação de Hubbard I [26]. Neste cenário, há o aparecimento de duas ressonâncias na curva da densidade de estados do sistema, chamadas de picos de Hubbard $\varepsilon_{d\sigma}$ e $\varepsilon_{d\sigma} + U$, como mostra a figura (3.2).

O último termo da equação (3.1) descreve a hibridização com amplitude $\mathcal{V}$ dos elétrons da banda de condução com o estado localizado da impureza,

$$\mathcal{H}_{hib} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{V} (c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma} + H.c.). \quad (3.5)$$

Esta interação ocorre entre o orbital s da rede e d da impureza. De modo que a taxa de troca destes elétrons é dada pela regra de ouro de Fermi [27]

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \frac{|\mathcal{V}|^2 \rho_0}{\hbar} \equiv \frac{2\Gamma}{\hbar}, \quad (3.6)$$

em que τ é o tempo de vida do elétron num dado nível energético, ρ_0 é a densidade de estados do hospedeiro, e $\Gamma = \pi|\mathcal{V}|^2 \rho_0$ é o parâmetro de Anderson, responsável pela semi-largura dos picos de Hubbard. Portanto, quanto maior for Γ , mais largos serão os picos de Hubbard $\varepsilon_{d\sigma}$ e $\varepsilon_{d\sigma} + U$, e menor será o tempo de vida dos elétrons nestes estados.

3.2 Regimes do modelo de Anderson

Os parâmetros $\varepsilon_{d\sigma}$, U e $\mathcal{V}$ são determinantes para a Física que emerge do modelo de Anderson. Neste sentido, vamos analisar alguns casos interessantes que emergem deste formalismo.

O caso $\mathcal{V} = 0$ representa a situação em que a impureza está desacoplada do metal, impossibilitando qualquer taxa de troca de elétrons entre impureza e metal, ou seja, $\Gamma = 0$. Quando a condição $2\varepsilon_{d\sigma} + U = 0$ é satisfeita, o Hamiltoniano do modelo de Anderson se torna invariante sob a chamada transformação partícula-buraco, que corresponde trocar todos os operadores de criação por operadores de aniquilação e vice-versa. Desta forma, as propriedades físicas presentes na banda de valência são as mesmas da banda de condução.

Para o caso com $\mathcal{V} \neq 0$ e $U \neq 0$ existem quatro regimes de interesse para o sistema impureza-hospedeiro:

1. Se $\varepsilon_{d\sigma} > \varepsilon_F$, os elétrons da banda de condução não possuirão energia suficiente para ocupar os estados $\varepsilon_{d\sigma}$ e $\varepsilon_{d\sigma} + U$. Desta forma, os estados energéticos da impureza permanecerão vazios, não resultando no aparecimento de momento magnético local.
2. No segundo regime, os dois níveis da impureza estão ocupados, ou seja, $\varepsilon_{d\sigma} + U < \varepsilon_F$. Neste cenário, assim como no primeiro, não há um desemparelhamento de spins no sistema.
3. A terceira situação é chamada de regime de valência intermediária, que ocorre quando o nível $\varepsilon_{d\sigma}$ ou $\varepsilon_{d\sigma} + U$ estão próximos ao nível de Fermi, mas apenas $\varepsilon_{d\sigma}$ está ocupado. Esta ocupação simples permite que exista um elétron desemparelhado na impureza. Porém neste cenário, a taxa de troca de elétrons com a banda de condução é intensa, gerando uma flutuação de carga no estado. Desta forma, os estados são ocupados parcialmente por elétrons de spin up e down com a mesma probabilidade, impossibilitando o aparecimento de momento magnético local.
4. O regime que prediz o aparecimento de momentos magnéticos locais ocorre quando o nível $\varepsilon_{d\sigma}$ está abaixo do nível de Fermi, $\varepsilon_{d\sigma} + U$ está acima e $\mathcal{V}$ é muito pequeno,

de modo que a flutuação de carga não acontece com tanta intensidade. Nesta configuração, o nível abaixo de ε_F é ocupado por um elétron de determinado spin por um longo período de tempo, originando um momento magnético devido a orientação de spin do elétron que ocupou a impureza.

Assim, fica evidente a importância da repulsão de Coulomb no modelo de Anderson para a explicação do fenômeno de formação de momentos magnéticos localizados em metais na presença de impurezas magnéticas.

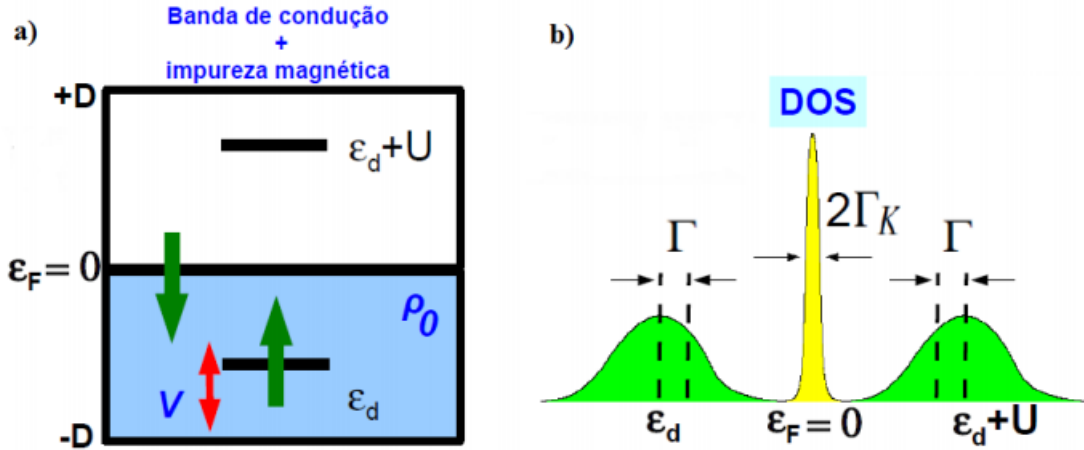


Figura 3.2: (a) Esquema da banda de condução de largura $2D$ de um metal acoplado a uma impureza magnética, os picos de Hubbard da impureza ε_d e $\varepsilon_d + U$, o nível de Fermi ε_F e a amplitude acoplamento $\mathcal{V}$ entre a banda e a impureza. Nesta configuração, apenas o nível ε_d está preenchido. (b) Representação da curva da densidade de estados (DOS) em função da energia do sistema metal-impureza magnética no regime Kondo, em que a semi-largura dos picos de Hubbard é dada pelo alargamento de Anderson Γ , enquanto a semi-largura do pico de Kondo é dado por Γ_K .

3.3 Limite Kondo

Como discutimos na seção anterior, os parâmetros do sistema são determinantes para o aparecimento do efeito Kondo. Nesta dissertação, não trabalharemos no limite Kondo por razões que ficarão explícitas no final desta seção. Porém, este fenômeno é amplamente discutido no contexto de impurezas magnéticas diluídas em metais [28]. Desta forma, faremos apenas uma breve discussão sobre este efeito e o motivo pelo qual podemos negligenciá-lo no nosso modelo.

Com propósito de estudar impurezas magnéticas diluídos, o modelo de Kondo obteve sucesso quando Jun Kondo [29] conseguiu explicar de forma satisfatória o aparecimento de uma divergência logarítmica próxima à origem na curva da resistividade elétrica em função

da temperatura para algumas ligas metálicas. Neste modelo, Kondo considera a existência de um momento magnético permanente na impureza, e que tal momento interage com os spins dos elétrons da banda de condução por uma interação de troca. É importante salientar que, enquanto no modelo de Anderson a formação do momento magnético é apenas um dos regimes possíveis, no modelo de Kondo é ponto de partida. Por este motivo o modelo Anderson é considerado um modelo mais geral que o modelo de Kondo. Além disso Schrieffer e Wolff [30] demonstraram a equivalência entre os Hamiltonianos de Anderson e Kondo.

A fenomenologia do efeito surge apenas em temperaturas menores do que a temperatura Kondo T_K . Quando este limite é atingido, os spins dos elétrons que estão na vizinhança do nível de Fermi se acoplam de forma antiferromagnética com o momento magnético da impureza. A assinatura de que este fenômeno está ocorrendo é o aparecimento de uma ressonância estreita e aguda bem próxima ao nível de Fermi na curva da densidade de estados, como mostrado na figura (3.2). Ademais, o efeito Kondo blinda o momento magnético local, uma vez que o momento magnético da impureza e dos elétrons da banda de condução se cancelam.

Nos metais bidimensionais, a densidade de estados no nível de Fermi $\rho_0(\varepsilon_F)$ é finita, e portanto existem elétrons disponíveis para realizar o acoplamento antiferromagnético com o momento da impureza, favorecendo o efeito Kondo. Entretanto, no grafeno, a densidade de estados avaliada no nível de Fermi é nula quando o regime Anderson simétrico é satisfeito, impossibilitando o surgimento do efeito.

Este trabalho visa estudar efeitos que envolvem os picos de Hubbard. Desta forma o efeito Kondo é negligenciado pela utilização da aproximação de Hubbard I nas funções de Green das impurezas.

4 FORMALISMO DAS FUNÇÕES DE GREEN

Os capítulos anteriores foram destinados à explicação do Hamiltoniano que descreve a rede de grafeno e do modelo de Anderson, que nos apontam a direção pela qual o nosso sistema será descrito. Neste sentido, o propósito desta dissertação é obter uma compreensão da condutância diferencial de um sistema formado por duas impurezas, um plano de grafeno e uma ponta de STM, que é a responsável pela medida experimental desta quantidade física. Entretanto, não é desejável que a ponta de STM interfira de forma determinante na física originada pelo sistema grafeno-impurezas. Portanto, utilizaremos a teoria de resposta linear, onde a ponta de STM pode ser tratada de forma perturbativa. Desta forma, a condutância diferencial é dada pela expressão [9]:

$$G(V, \mathbf{R}) \sim \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_{\text{tip}} \int d\varepsilon \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} f(\varepsilon - eV) \right] \rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{R}). \quad (4.1)$$

Como a temperatura do sistema é baixa, podemos aproximar a função de Fermi em uma função degrau, de modo que

$$G(V, \mathbf{R}) \sim \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_{\text{tip}} \int d\varepsilon \delta(\varepsilon - eV) \rho_{\text{LDOS}}(\varepsilon, \mathbf{R}), \quad (4.2)$$

e portanto

$$G(V, \mathbf{R}) \sim \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_{\text{tip}} \rho_{\text{LDOS}}(V, \mathbf{R}), \quad (4.3)$$

onde e é a carga do elétron,

$$\Gamma_{\text{tip}} = 4\pi t_c^2 \rho_{\text{tip}}, \quad (4.4)$$

ρ_{tip} é a densidade de estados (DOS) da ponta de STM e ρ_{LDOS} é a densidade local de estados do sistema.

Para se ter uma compreensão do perfil condutância diferencial, é preciso determinar a ρ_{LDOS} do sistema, tal expressão é definida pela parte imaginária da Função de Green retardada que descreve o tunelamento de elétrons no sistema

$$\rho_{\text{LDOS}}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}^{\mathcal{R}}(\varepsilon^+, \mathbf{R}) \right]. \quad (4.5)$$

A função de Green que descreve o tunelamento dos elétrons do sistema é escrita em termos dos operadores de campo de tunelamento. De modo a calcular esta quantidade, se faz necessária uma análise das principais características das funções de Green de uma partícula.

4.1 Funções de Green

As funções de Green representam um formalismo muito adequado na análise de sistemas de partículas em interação, permitindo o tratamento do problema de muitos corpos em mecânica quântica de uma maneira geral e que conduz a resultados coerentes em vários limites. É importante ficar claro que este formalismo tem uma aplicação ampla em diversas frentes da Física. Porém, como o propósito desta dissertação é descrever a propagação dos elétrons no sistema, utilizaremos as funções Green retardada e avançada para uma partícula definidas por [27]:

$$\mathcal{G}^{\mathcal{R}}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - \tau') \left\langle \left[\Psi(\mathbf{r}, \tau), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \right]_+ \right\rangle, \quad (4.6)$$

$$\mathcal{G}^{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = \frac{i}{\hbar} \theta(\tau' - \tau) \left\langle \left[\Psi(\mathbf{r}, \tau), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \right]_+ \right\rangle, \quad (4.7)$$

onde $\theta(\tau - \tau')$ é a função degrau, $[...]_+$ denota uma relação de anticomutação e $\langle \dots \rangle$ representa uma média térmica. Tal média térmica é obtida pela seguinte expressão

$$\left\langle \left[\Psi(\mathbf{r}', \tau'), \Psi^\dagger(\mathbf{r}, \tau) \right]_+ \right\rangle = \frac{1}{Z} T_r \left\{ e^{-\beta H} \left[\Psi(\mathbf{r}', \tau'), \Psi^\dagger(\mathbf{r}, \tau) \right]_+ \right\}, \quad (4.8)$$

em que a função partição é $Z = T_r \{ e^{-\beta H} \}$, H é o Hamiltoniano do sistema, T_r representa o traço e $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Definindo um estado $|n\rangle$ que é auto estado do Hamiltoniano ($H|n\rangle = E_n|n\rangle$), podemos mostrar que as funções de Green retardada e avançada são dadas em sua forma final por

$$\mathcal{G}^{\mathcal{R}}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - \tau') \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \langle n | \left[\Psi(\mathbf{r}, \tau), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \right]_+ | n \rangle, \quad (4.9)$$

$$\mathcal{G}^{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = \frac{i}{\hbar} \theta(\tau' - \tau) \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \langle n | \left[\Psi(\mathbf{r}, \tau), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', \tau') \right]_+ | n \rangle, \quad (4.10)$$

e satisfazem a seguinte relação

$$\mathcal{G}^{\mathcal{R}}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = \left[\mathcal{G}^{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') \right]^\dagger. \quad (4.11)$$

A diferença essencial entre as funções de Green avançada e retardada é a relação causa e efeito. A função de Green retardada é modulada pela função degrau $\theta(\tau - \tau')$, de modo que para $\tau < \tau'$, $\mathcal{G}^{\mathcal{R}}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') = 0$.

Como vimos, a função de Green é definida no domínio do tempo, mas de acordo com a equação (4.5), a LDOS é proporcional a parte imaginária de uma função de Green retardada no domínio das energias. Portanto, se faz necessária a utilização de uma transformada de Fourier do domínio do tempo para o domínio da energia. Essa transformação pode ser feita por meio do método da equação do movimento (*EOM: equation of motion*).

4.2 Equação do movimento

Para uma explicação do método da equação do movimento, vamos utilizar uma definição mais simples de uma função de Green retardada envolvendo dois operadores fermiônicos $\hat{A}$ e $\hat{B}$ na representação de Heisenberg

$$\mathcal{G}_{AB}^{\mathcal{R}}(\tau, 0) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - 0) \left\langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle, \quad (4.12)$$

onde a dependência espacial foi omitida e $\tau' = 0$. Realizando a transformada de Fourier, a função de Green pode ser reescrita no espaço das energias por

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{AB}^{\mathcal{R}}(\varepsilon) &= \frac{i\hbar}{(\varepsilon + i\eta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - 0) \left\langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle \right\} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\eta)\tau} \\ &= \frac{1}{(\varepsilon + i\eta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ \theta(\tau - 0) \left\langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle \right\} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\eta)\tau}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

sendo o infinitesimal $\eta \rightarrow 0^+$ necessário para que a expressão convirja nos limites. Realizando a derivada temporal,

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{AB}^{\mathcal{R}}(\varepsilon) &= \frac{1}{(\varepsilon + i\eta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{\partial}{\partial \tau} \theta(\tau - 0) \left\{ \left\langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle \right\} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\eta)\tau} \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \theta(\tau - 0) \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{A}(\tau), \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle \right\} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\eta)\tau}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

sabemos que $\frac{\partial}{\partial \tau} \theta(\tau - 0) = \delta(\tau - 0)$ e que, pela equação de Heisenberg, $\frac{d\hat{A}(\tau)}{d\tau} = \frac{i}{\hbar} [H, \hat{A}]$. Logo

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{AB}^{\mathcal{R}}(\varepsilon) &= \frac{1}{(\varepsilon + i\eta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \delta(\tau - 0) \left\{ \left\langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle \right\} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\eta)\tau} \\ &+ \frac{1}{(\varepsilon + i\eta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ \theta(\tau - 0) \left\langle \left[\frac{i}{\hbar} [H, \hat{A}], \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle \right\} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\eta)\tau}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

resolvendo a integral do primeiro termo, obtemos

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{G}}_{AB}^{\mathcal{R}}(\varepsilon) &= \frac{1}{(\varepsilon + i\eta)} \left\langle [\hat{A}(0), \hat{B}^\dagger(0)]_+ \right\rangle \\ &+ \frac{1}{(\varepsilon + i\eta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau - 0) \left\langle \left[\frac{i}{\hbar} [H, \hat{A}], \hat{B}^\dagger(0) \right]_+ \right\rangle \right\} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon + i\eta)\tau}, \quad (4.16)\end{aligned}$$

em que o segundo termo é, pela definição da equação (4.13), uma nova função de Green $\tilde{\mathcal{G}}_{[\mathcal{H}, \mathcal{A}]\mathcal{B}}^{\mathcal{R}}(\varepsilon)$. Portanto

$$(\varepsilon + i\eta)\tilde{\mathcal{G}}_{AB}^{\mathcal{R}}(\varepsilon) = \left\langle [\hat{A}, \hat{B}^\dagger]_+ \right\rangle + \tilde{\mathcal{G}}_{[\mathcal{H}, \mathcal{A}]\mathcal{B}}^{\mathcal{R}}(\varepsilon). \quad (4.17)$$

Em resumo, o EOM desenvolve uma hierarquia entre funções de Green, uma vez que o cálculo de $\tilde{\mathcal{G}}_{AB}^{\mathcal{R}}(\varepsilon)$ deu origem a uma nova função $\tilde{\mathcal{G}}_{[\mathcal{H}, \mathcal{A}]\mathcal{B}}^{\mathcal{R}}(\varepsilon)$. Assim, o cálculo desta última geraria o aparecimento de uma nova função de Green, e assim por diante. O cálculo só termina quando um conjunto de n equações e n funções de Green é obtido. Entretanto, em alguns casos esta hierarquia é infinita, se fazendo necessária uma aproximação. Mais especificamente, esta condição ocorre quando o Hamiltoniano apresenta termos não quadráticos, que é o caso desta dissertação.

5 MODELO TEÓRICO

Nesta dissertação é considerado um sistema composto por uma folha de grafeno, que desempenha o papel de hospedeiro. Duas impurezas, colineares entre si, adsorvidas em dois sítios distintos: (1) no centro da célula hexagonal e (2) sobre um átomo de carbono da rede representadas nas figuras 1.2 e 1.3 respectivamente. E uma ponta de STM, que é tratada de forma perturbativa, uma vez que o objetivo é prever a condutância do sistema grafeno-impurezas.

Para a formulação do Hamiltoniano, utilizamos as mesmas premissas consideradas no modelo de Anderson com o hospedeiro de grafeno descrito como um gás de elétrons livres não interagentes. Por mais que o metal e o grafeno possam ser descritos por um gás de elétrons, o metal apresenta uma densidade de estados constante enquanto o grafeno apresenta uma densidade de estados proporcional a energia.

Neste capítulo será apresentado o Hamiltoniano que descreve o sistema grafeno-impurezas-ponta de STM, como mostrado na figura 1.2. Os cálculos das funções de Green do sistema via método da equação de movimento, e o cálculo das funções de Green das impurezas, onde utilizamos a aproximação de Hubbard I [26].

5.1 Hamiltoniano do sistema grafeno-impurezas-STM

O Hamiltoniano que descreve este sistema é composto por três partes

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{2D} + \mathcal{H}_{\text{tun}} + \mathcal{H}_{\text{tip}}. \quad (5.1)$$

O primeiro termo de $\mathcal{H}_T$ é baseado no modelo de Anderson e descreve a rede do grafeno e as duas impurezas ($j = 1, 2$) [23]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2D} = & \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{jd\sigma} n_{dj\sigma} + \sum_j U_j n_{dj\uparrow} n_{dj\downarrow} \\ & + \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} (c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger c_{sk\sigma}), \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde a superfície eletrônica do hospedeiro é descrita pelos operadores $c_{sk\sigma}^\dagger$ ($c_{sk\sigma}$) que cria (aniquila) um elétron em um estado quântico rotulado pelo número de onda k , spin σ , $s = n, l$ com $n = A, B$ para as subredes e $l = \mathbf{K}, \mathbf{K}'$ para os pontos de Dirac. Ademais, $\varepsilon_k = \hbar v_F k$ revela a relação de dispersão dos elétrons no hospedeiro. O operador $n_{dj\sigma} =$

$d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$, $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) cria (aniquila) um elétron com spin σ no estado $\varepsilon_{jd\sigma} = \varepsilon_d + (-1)^{1-j}\Delta\varepsilon$, evidenciando que as impurezas que estão acima e abaixo do plano de grafeno apresentam uma diferença entre os níveis energéticos dado por $\Delta\varepsilon$. O termo de repulsão de Coulomb U_j é responsável pela repulsão entre os elétrons de spins opostos que podem ocupar os estados quânticos de uma mesma impureza. A amplitude de acoplamento entre as impurezas e a rede de grafeno $\mathcal{V}_{jk}^{(m)}$ é definida para duas situações distintas:

$$\mathcal{V}_{jk}^{(m)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} v_0 \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right)^m, \quad (5.3)$$

em que $m = 1$ representa a situação onde as impurezas hibridizam com um átomo fantasma que simula os seis átomos de carbono de uma mesma célula hexagonal. Enquanto $m = 0$ representa o caso em que as impurezas hibridizam com apenas um átomo de carbono.

De modo a realizar o acoplamento entre o hospedeiro e os elétrons livres na ponta do STM, definimos o Hamiltoniano de tunelamento, aqui expresso na forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tun}} &= \sum_{\sigma} \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger [t_c \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + t_{d1} d_{1\sigma}] + \text{H.c.} \\ &= t_c \sum_{\sigma} \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger \tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) + \text{H.c.}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

onde $\Psi_{\text{tip}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\vec{q}} b_{\vec{q}\sigma}$ é o operador da extremidade da ponta e

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right)^m \sqrt{|k|} dk c_{sk\sigma} \quad (5.5)$$

descreve as situações em que $m = 0, 1$. Portanto, o operador de campo de tunelamento, expresso por

$$\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) = \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + (t_{d1}/t_c) d_{1\sigma}, \quad (5.6)$$

é responsável pela interferência quântica entre o tunelamento eletrônico (t_c) através dos carbonos da rede de grafeno e o tunelamento (t_{d1}) pela impureza 1 localizada acima do hospedeiro. É importante mencionar que de acordo com as referências [31] e [32], estas amplitudes são integrais de superposição que hibridizam a ponta do STM com o sistema hospedeiro-impurezas. Assim, alterar estes parâmetros é o mesmo que deslocar verticalmente a ponta de STM.

Para descrever a condutância diferencial do sistema é preciso calcular a densidade local de estados (LDOS). Como foi discutido, esta LDOS é obtida pela parte imaginária da função de Green dos operadores de campo de tunelamento. Neste sentido, o primeiro estágio é obter esta função de Green de tunelamento em função das funções de Green das impurezas.

5.2 Densidade local de estados

Pela definição, a função de Green retardada temporal dos operadores de campo de tunelamento é descrita por

$$\mathcal{G}_\sigma(\tau) = -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[\tilde{\Psi}_\sigma(\tau), \tilde{\Psi}_\sigma^\dagger(0)]_+\}. \quad (5.7)$$

Substituindo a equação (5.6) na equação (5.7), obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_\sigma(\varepsilon^+) &= \left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}}\right)^2 \sum_{s\bar{s}} \int \sqrt{|k|} \left(\frac{\varepsilon_k}{-t}\right)^m dk \sqrt{|q|} \left(\frac{\varepsilon_q}{-t}\right)^m dq \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^\sigma(\varepsilon^+) \\ &+ \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}}(\pi\rho_0^{(m)}v_0) \sum_{js} q_j^{e(m)} \int \sqrt{|k|} \left(\frac{\varepsilon_k}{-t}\right)^m dk (\tilde{\mathcal{G}}_{d_jc_{sk}}^\sigma(\varepsilon^+) + \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk}d_j}^\sigma(\varepsilon^+)) \\ &+ (\pi\rho_0^{(m)}v_0)^2 \sum_{jl} q_j^{e(m)} q_l^{e(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_jd_l}^\sigma(\varepsilon^+), \end{aligned} \quad (5.8)$$

onde definimos o fator de Fano extrínseco

$$q_j^{e(m)} = (\pi\rho_0^{(m)}v_0)^{-1} \left(\frac{t_{dj}}{t_c}\right) \delta_{j1}. \quad (5.9)$$

Para obter $\mathcal{G}_\sigma(\varepsilon^+)$, é preciso calcular as funções de Green $\mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^\sigma(\varepsilon^+)$, $\mathcal{G}_{d_jc_{sk}}^\sigma(\varepsilon^+)$, $\mathcal{G}_{c_{sk}d_j}^\sigma(\varepsilon^+)$ e $\mathcal{G}_{d_jd_l}^\sigma(\varepsilon^+)$ utilizando o método da equação do movimento discutido no Capítulo 4. Assim, vamos aplicar a derivada temporal na definição da função de Green retardada $\mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^\sigma(\tau)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\tau}\mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^\sigma(\tau) &= -\frac{i}{\hbar}\delta(\tau)\frac{1}{Z}\sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^\dagger(0)]_+ | n \rangle \\ &- \frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\frac{1}{Z}\sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | \left[\frac{\partial}{\partial\tau}c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^\dagger(0)\right]_+ | n \rangle. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Pela equação de Heisenberg temos

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial\tau}c_{s'k'\sigma'}(\tau) &= [c_{s'k'\sigma'}(\tau), \mathcal{H}_{2D}] = \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k [c_{s'k'\sigma'}(\tau), c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma}] \\ &+ \sum_{j\sigma} \varepsilon_{jd\sigma} [c_{s'k'\sigma'}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}] + \sum_j U_j [c_{s'k'\sigma'}(\tau), n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow}] \\ &+ \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} [c_{s'k'\sigma'}(\tau), (c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger c_{sk\sigma})]. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Utilizando a relação de comutação para férmions, podemos calcular os termos separa-

damente

$$\begin{aligned}
 \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k \left[c_{s'k'\sigma'}, c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} \right] &= \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k \left(c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} - c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} c_{s'k'\sigma'} \right) \\
 &= \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k \left(c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} + c_{sk\sigma}^\dagger c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma} \right) \\
 &= \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k \left(c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma}^\dagger + c_{sk\sigma}^\dagger c_{s'k'\sigma'} \right) c_{sk\sigma} \\
 &= \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k \delta_{ss'} \delta(k - k') \delta_{\sigma\sigma'} c_{sk\sigma} \\
 &= \varepsilon_{k'} c_{s'k'\sigma'}, \tag{5.12}
 \end{aligned}$$

$$\sum_{j\sigma} \varepsilon_{jd\sigma} \left[c_{s'k'\sigma'}, d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] = 0, \tag{5.13}$$

$$\sum_j U_j \left[c_{s'k'\sigma'}, n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} \right] = 0, \tag{5.14}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_k^{(m)} \left[c_{s'k'\sigma'}, (c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger c_{sk\sigma}) \right] &= \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \left\{ \left[c_{s'k'\sigma'}, c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right] + \left[c_{s'k'\sigma'}, d_{j\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} \right] \right\} \\
 &= \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \left(c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} c_{s'k'\sigma'} \right) \\
 &\quad + \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \left(c_{s'k'\sigma'} d_{j\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} c_{s'k'\sigma'} \right) \\
 &= \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \left(c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + c_{sk\sigma}^\dagger c_{s'k'\sigma'} d_{j\sigma} \right) \\
 &\quad + \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \left(-d_{j\sigma}^\dagger c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} c_{s'k'\sigma'} \right) \\
 &= \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \left(c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma}^\dagger + c_{sk\sigma}^\dagger c_{s'k'\sigma'} \right) d_{j\sigma} \\
 &\quad - \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} d_{j\sigma}^\dagger (c_{s'k'\sigma'} c_{sk\sigma} + c_{sk\sigma} c_{s'k'\sigma'}) \\
 &= \sum_{js\sigma} \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \delta_{ss'} \delta(k - k') \delta_{\sigma\sigma'} d_{j\sigma} \\
 &= \sum_j \mathcal{V}_{jk'}^{(m)} d_{j\sigma'}, \tag{5.15}
 \end{aligned}$$

Desta forma, a relação de comutação se resume a

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{s'k'\sigma'}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \left(\varepsilon_{k'} c_{s'k'\sigma'}(\tau) + \sum_j \mathcal{V}_{jk'}^{(m)} d_{j\sigma'}(\tau) \right). \tag{5.16}$$

Substituindo a equação (5.16) na (5.10), obtemos

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau) &= -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau) \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^{\dagger}(0)]_+ | n \rangle \\
 &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_k \right) \frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^{\dagger}(0)]_+ | n \rangle \\
 &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \sum_j \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \right) \frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \\
 &\times \langle n | [d_{j\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^{\dagger}(0)]_+ | n \rangle
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

reconhecendo pela definição, as funções de Green $\mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau)$ e $\mathcal{G}_{d_jc_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau)$, podemos reescrever a equação acima como

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau) &= -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau) \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^{\dagger}(0)]_+ | n \rangle \\
 &+ \left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_k \right) \mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau) + \left(-\frac{i}{\hbar} \sum_j \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \right) \mathcal{G}_{d_jc_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau),
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

e tomar a transformada de Fourier, portanto

$$\begin{aligned}
 -\frac{i}{\hbar} (\varepsilon + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\varepsilon^+) &= \int d\tau \left(-\frac{i}{\hbar} \delta(\tau) \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [c_{sk\sigma}(t), c_{\bar{s}q\sigma}^{\dagger}(0)]_+ | n \rangle \right) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau} \\
 &+ \int d\tau \left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_k \right) \mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau} \\
 &+ \int dt \left(-\frac{i}{\hbar} \sum_j \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \right) \mathcal{G}_{d_jc_{\bar{s}q}}^{\sigma}(t) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau} \\
 &= -\frac{i}{\hbar} \left[\delta_{s\bar{s}} \delta(k-q) + \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\varepsilon^+) \varepsilon_k + \sum_j \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_jc_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\varepsilon^+) \right],
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

onde $\eta \rightarrow 0$ e a definição da transformada de Fourier foi reconhecida ($\mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\varepsilon^+) = \int d\tau \mathcal{G}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\tau) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon+i\eta)\tau}$). Desta forma,

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk}c_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\varepsilon^+) = \frac{\delta_{s\bar{s}} \delta(k-q)}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)} + \frac{\sum_j \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_jc_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\varepsilon^+)}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)}. \tag{5.20}$$

Na prática, esta é a aplicação do método da equação do movimento. Assim como esperado, o cálculo de uma função de Green levou ao aparecimento de outras funções de Green. No sentido de obter um sistema fechado de equações, aplicamos o mesmo procedimento para as demais funções de Green, obtendo

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_jc_{\bar{s}q}}^{\sigma}(\varepsilon^+) = \sum_l \frac{\mathcal{V}_{lq}^{(m)}}{(\varepsilon - \varepsilon_q + i\eta)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_l}^{\sigma}(\varepsilon^+), \tag{5.21}$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk}d_j}^\sigma(\varepsilon^+) = \sum_l \frac{\mathcal{V}_{lk}^{(m)}}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)} \mathcal{G}_{d_l d_j}^\sigma(\varepsilon^+). \quad (5.22)$$

Substituindo estas três funções de Green, dadas pelas equações (5.20), (5.21) e (5.22) na equação (5.7) e realizando um pouco de álgebra, encontramos

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\sigma^{(m)}(\varepsilon^+) &= \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int |k| \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right)^{2m} dk \left(\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta} \right) \\ &\quad + \left(\pi\rho_0^{(m)} v_0 \right)^2 \sum_{jl} (q_j - i\mathcal{F}_j) \mathcal{G}_{d_j d_l}^\sigma(\varepsilon) (q_l - i\mathcal{F}_l) \\ &\quad + (\pi\rho_0^{(m)} v_0)^2 \sum_{jl} q_l^{e(m)} (q_j - i\mathcal{F}_j) \left(\mathcal{G}_{d_j d_l}^\sigma(\varepsilon^+) + \mathcal{G}_{d_l d_j}^\sigma(\varepsilon^+) \right) \\ &\quad + (\pi\rho_0^{(m)} v_0)^2 \sum_{jl} q_j^{e(m)} q_l^{e(m)} \mathcal{G}_{d_j d_l}^\sigma(\varepsilon^+), \end{aligned} \quad (5.23)$$

onde definimos a auto-energia não interagente

$$\Sigma_{jl} = \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_{jk}^{(m)} \mathcal{V}_{lk}^{(m)}}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)} = \text{Re}(\Sigma_{jl}) - i\Gamma, \quad (5.24)$$

em que Γ é o parâmetro de Anderson. Além disso, o Fano intrínseco (q_j) e $\mathcal{F}_j$ podem ser obtidos respectivamente por

$$q_j = \frac{1}{\pi\rho_0^{(m)} v_0^2} \text{Re}(\Sigma_{jj}), \quad (5.25)$$

$$\mathcal{F}_j = -\frac{1}{\pi\rho_0^{(m)} v_0^2} \text{Im}(\Sigma_{jj}). \quad (5.26)$$

É possível notar que a função de Green do sistema ainda depende de $\mathcal{G}_{d_j d_l}^\sigma(\varepsilon^+)$, que é chamada de função de Green das impurezas e será calculada na próxima seção. Para obter a expressão da LDOS do sistema, utilizamos a equação (4.5)

$$\begin{aligned} \rho_{\text{LDOS}\sigma}^{(m)} &= 2\rho_0^{(m)} + \rho_0^{(m)} \Gamma \sum_{j=l} \left[(\mathcal{F}_j^2 - q_{Tj}^2) \text{Im}(\mathcal{G}_{d_j d_j}^\sigma) + (2\mathcal{F}_j q_{Tj}) \text{Re}(\mathcal{G}_{d_j d_j}^\sigma) \right] \\ &\quad + \rho_0^{(m)} \Gamma \sum_{j \neq l} \left[(\mathcal{F}_j \mathcal{F}_l - q_{Tj} q_{Tl}) \text{Im}(\mathcal{G}_{d_j d_l}^\sigma) + (q_{Tl} \mathcal{F}_j + q_{Tj} \mathcal{F}_l) \text{Re}(\mathcal{G}_{d_j d_l}^\sigma) \right], \end{aligned} \quad (5.27)$$

com $q_{Tj} = q_j + q_j^{e(m)}$ e parâmetro de Anderson $\Gamma = \pi\rho_0^{(m)} v_0^2$. O primeiro termo desta expressão representa a densidade de estados do hospedeiro sentida pela ponta de STM. Para $m = 0$, tal densidade de estados é igual a do grafeno puro ($\rho_0^{\text{carbon}} = \frac{|\varepsilon|}{D^2}$). Entretanto, no caso $m = 1$, esta quantidade é diferente ($\rho_0^{\text{phantom}} = 2\frac{|\varepsilon|^3}{D^2 t^2}$), sinalizando que quando a ponta de STM e as impurezas se acoplam com os seis átomos da célula hexagonal, a densidade de estado do grafeno é substancialmente alterada por conta da multiplicidade

de caminhos possíveis para o tunelamento dos elétrons [10].

O segundo termo da equação (5.27) é a LDOS diagonal induzida pela presença das impurezas, uma vez que existe apenas uma dependência com as funções de Green diretas. E por fim, o terceiro termo é chamado de LDOS mista induzida, por ser representada pelas funções de Green que descrevem a interação entre as duas impurezas. Por razões de simplicidade, podemos escrever a expressão da LDOS por

$$\rho_{\text{LDOS}\sigma}^{(m)} = 2\rho_0^{(m)} + \sum_j \Delta\text{LDOS}_{jj} + \sum_j \Delta\text{LDOS}_{jl}, \quad (5.28)$$

onde ΔLDOS_{jj} é o termo diagonal, enquanto ΔLDOS_{jl} o termo misto. É importante que estes termos fiquem separados desta forma, porque o principal resultado desta dissertação depende explicitamente do comportamento destas duas quantidades.

5.3 Funções de Green das impurezas

Agora é necessário calcular as funções de Green das impurezas. Por definição, tal função de Green é definida no domínio do tempo por

$$\mathcal{G}_{d_j d_l}^\sigma(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | [d_{j\sigma}(\tau), d_{l\sigma}(0)]_+ | n \rangle. \quad (5.29)$$

Aplicando o método da equação do movimento, obtemos a seguinte expressão

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_{jd\sigma} + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_j d_l}^\sigma(\varepsilon^+) &= \delta_{jl} + U_j \mathcal{G}_{d_{j\sigma} n_{d_{j\bar{\sigma}}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \\ &+ \sum_{\tilde{j}} \Sigma_{\tilde{j}l} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\tilde{j}} d_l}^\sigma(\varepsilon^+), \end{aligned} \quad (5.30)$$

que depende de uma função de Green de quarta ordem, cuja expressão, também obtida pelo mesmo método, é dada por

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_{jd\sigma} - U_j + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{d_{j\bar{\sigma}}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) &= \delta_{jl} \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle \\ &+ \sum_s \int dk \mathcal{V}_k^{(m)} \left(-\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}} c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \right) \\ &+ \sum_s \int dk \mathcal{V}_k^{(m)} \left(\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \right), \end{aligned} \quad (5.31)$$

onde consideramos $\mathcal{V}_{jk}^{(m)} = \mathcal{V}_k^{(m)}$, já que as duas impurezas são iguais. Além disso, a ocupação $\langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle$ é definida por

$$\langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^D n_F(\varepsilon) \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}} d_{j\bar{\sigma}}}) d\varepsilon, \quad (5.32)$$

em que $n_F(\varepsilon)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac. Como estamos em limites de baixas temperaturas, podemos seguramente considerar a função distribuição como uma função degrau.

Vimos que o cálculo do termo de quarta ordem deu origem a três novos termos, também de quarta ordem. O cálculo de cada um destes termos levaria ao aparecimento de uma hierarquia infinita de funções de Green. Portanto utilizaremos a aproximação de Hubbard I [26], que é muito adequada para sistemas em que a temperatura é muito maior que a temperatura Kondo ($T \gg T_K$), mas não muito alta a ponto de invalidar a aproximação da função de Fermi para a função degrau. Este método consiste em realizar uma aproximação de campo médio em apenas dois termos da seguinte forma:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle c_{sk\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}(\varepsilon^+), \quad (5.33)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\bar{\sigma}} d_{j\sigma}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) , \quad (5.34)$$

e calcular o terceiro termo via EOM, obtendo

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) &= \mathcal{V}_k^{(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) + \sum_{\tilde{j} \neq j} \mathcal{V}_k^{(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \\ &\quad - \sum_{\tilde{s}} \mathcal{V}_k^{(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}} c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \\ &\quad + \sum_{\tilde{s}} \mathcal{V}_k^{(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+), \end{aligned} \quad (5.35)$$

e para fechar o sistema de equações, aplicar a mesma aproximação para as funções de Green acima, ou seja,

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}(\varepsilon^+), \quad (5.36)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} d_{l\sigma}}(\varepsilon^+), \quad (5.37)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma} c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} d_{l\sigma}}(\varepsilon^+). \quad (5.38)$$

Com as equações acima, a equação (5.35) fica

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}}, d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) = \frac{\mathcal{V}_k^{(m)} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} n_{d_{j\bar{\sigma}}} d_{l\sigma}}(\varepsilon^+)}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)} + \sum_{\tilde{j} \neq j} \frac{\mathcal{V}_k^{(m)} \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}(\varepsilon^+)}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)}. \quad (5.39)$$

Em resumo, a aproximação de Hubbard I transformou uma dependência de quarta

ordem em uma dependência de segunda ordem seguindo a seguinte hierarquia:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{d_{j\bar{\sigma}}},d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \xrightarrow{\text{EOM}} \begin{cases} \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\sigma}d_{j\bar{\sigma}},d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle c_{sk\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\bar{\sigma}}d_{j\sigma},d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \\ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}},d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \xrightarrow{\text{EOM}} \begin{cases} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}},d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}c_{\bar{s}q\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma},d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle c_{\bar{s}q\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \\ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\bar{\sigma}},d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}q\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}d_{l\sigma}}(\varepsilon^+) \end{cases} \end{cases}$$

Como a dependência de quarta ordem foi suprimida, é possível obter as seguintes soluções para as funções de Green

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma}}, \quad (5.40)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\bar{\sigma}}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_{jj} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\bar{\sigma}}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd\sigma} - \Sigma_{jj}}, \quad (5.41)$$

onde definimos a auto-energia total por

$$\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} = \Sigma_{jj} + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{[\Sigma_{jj}]^2}{\varepsilon - \varepsilon_{j\bar{\sigma}d\sigma} - \Sigma_{jj}} \quad (5.42)$$

e

$$\lambda_j^{\bar{\sigma}} = \left(1 + \frac{U \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{jd\sigma} - U - \Sigma_{jj}}\right). \quad (5.43)$$

Desta forma, a densidade de estados das impurezas ($j = 1, 2$) pode ser obtida por

$$\text{DOS}_{jj} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} \right) \quad (5.44)$$

Estas expressões são o principal resultado dos cálculos realizados, e juntamente com a expressão da densidade de estados obtida na seção anterior, torna possível a análise do perfil da condutância via densidade local de estados.

Ainda assim, se faz necessário o cálculo da auto-energia não interagente que depende essencialmente do sítio de adsorção da impureza.

6 AUTO-ENERGIAS

Neste capítulo, vamos realizar os cálculos dos parâmetros definidos ao longo do capítulo anterior. Sem dúvida o termo mais importante é a auto-energia não interagente, que em certo sentido descreve a forma com que as impurezas sentem o sistema em que estão adsorvidas. Sua definição é dada pela equação (5.24)

$$\Sigma_{jl} = \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_{jk}^{(m)} \mathcal{V}_{lk}^{(m)}}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)}, \quad (6.1)$$

em que $\eta \rightarrow 0^+$. Podemos separar a equação acima em parte real e imaginária

$$\Sigma_{jl} = \sum_s \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \mathcal{V}_{lk}^{(m)} \left(\frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} - i \frac{\eta}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + \eta^2} \right), \quad (6.2)$$

reconhecendo a função delta de Dirac $\pi\delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \frac{\eta}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + \eta^2}$, obtemos

$$\Sigma_{jl} = \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_{jk}^{(m)} \mathcal{V}_{lk}^{(m)}}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} - i\pi \sum_s \int dk \mathcal{V}_{jk}^{(m)} \mathcal{V}_{lk}^{(m)} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k). \quad (6.3)$$

A amplitude de hibridização é dada pela equação (5.3)

$$\mathcal{V}_{jk}^{(m)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} v_0 \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right)^m, \quad (6.4)$$

e depende explicitamente do sítio de adsorção da impureza. Para a hibridização das impurezas com o centro da célula hexagonal, $m = 1$, enquanto para a hibridização com apenas um átomo de carbono $m = 0$ [23]. Vale ressaltar ainda, que consideramos as amplitudes de hibridização idêntica para ambas impurezas. Desta forma, podemos escrevê-la apenas por $\mathcal{V}_k^{(m)}$.

6.1 Impureza sobre o carbono

Para o caso em que as impurezas se acoplam a apenas um átomo de carbono, a amplitude de hibridização é dada por

$$\mathcal{V}_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} v_0, \quad (6.5)$$

em que $\varepsilon_k = \hbar v_F k$. Portanto, a auto energia não interagente pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \Sigma_{jl} &= \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int dk \frac{|k|}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\ &- i\pi \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int dk |k| \delta(\varepsilon - \varepsilon_k), \end{aligned} \quad (6.6)$$

escrevendo $\frac{dk}{d\varepsilon_k} = \frac{1}{\hbar v_F}$, obtemos

$$\begin{aligned} \Sigma_{jl} &= \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int_{-D}^D \frac{1}{\hbar v_F} d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{\hbar v_F} \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\ &- i\pi \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int_{-D}^D \frac{1}{\hbar v_F} d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{\hbar v_F} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\ &= \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \frac{1}{(\hbar v_F)^2} \sum_s \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\ &- i\pi \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \frac{1}{(\hbar v_F)^2} \sum_s \int_{-D}^D d\varepsilon_k |\varepsilon_k| \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\ &= \frac{v_0^2 \Omega_0}{4\pi \mathcal{N}} \frac{1}{(\hbar v_F)^2} \sum_s \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\ &- i\pi \frac{v_0^2 \Omega_0}{4\pi \mathcal{N}} \frac{1}{(\hbar v_F)^2} \sum_s |\varepsilon|. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Agora vamos aplicar a soma sobre os pontos de Dirac apenas ($\sum_s \rightarrow \sum_l \rightarrow 2$), uma vez que nesta geometria, apenas uma subrede hibridiza com as impurezas e com a ponta de STM. Reconhecendo $D = \sqrt{\frac{2\pi\mathcal{N}}{\Omega_0}} \hbar v_F$, ganhamos

$$\Sigma_{jl} = \frac{v_0^2}{D^2} \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} - i\pi \frac{v_0^2}{D^2} |\varepsilon|. \quad (6.8)$$

Resolvendo a integral da parte real separadamente

$$\begin{aligned}
 \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} &= \int_0^D d\varepsilon_k \frac{\varepsilon_k}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} - \int_{-D}^0 d\varepsilon_k \frac{\varepsilon_k}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\
 &= -\varepsilon \ln |\varepsilon_k - \varepsilon| - \varepsilon_k \Big|_0^D \\
 &\quad - \varepsilon \ln |\varepsilon_k - \varepsilon| - \varepsilon_k \Big|_{-D}^0 \\
 &= (-\varepsilon \ln |D - \varepsilon| - D) - (-\varepsilon \ln |-\varepsilon|) \\
 &\quad - (-\varepsilon \ln |-\varepsilon|) - (-\varepsilon \ln |-D - \varepsilon| + D) \\
 &= \varepsilon \ln \left| \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 - D^2} \right|. \tag{6.9}
 \end{aligned}$$

E substituindo na equação (6.8), encontramos a auto-energia não interagente para o caso em que as impurezas hibridizam apenas a um átomo de carbono

$$\Sigma_{jl} = \frac{v_0^2}{D^2} \varepsilon \ln \left| \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 - D^2} \right| - i\pi \frac{v_0^2}{D^2} |\varepsilon|. \tag{6.10}$$

6.2 Impureza sobre o átomo fantasma

Para o caso em que as impurezas se acoplam ao átomo fantasma, ou aos seis átomos de carbono da célula hexagonal. A amplitude de hibridização é dada por

$$\mathcal{V}_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} v_0 \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right). \tag{6.11}$$

Portanto, a auto energia não interagente pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{jl} &= \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int dk \frac{|k| \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right)^2}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\
 &\quad - i\pi \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int dk |k| \left(\frac{\varepsilon_k}{-t} \right)^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k), \tag{6.12}
 \end{aligned}$$

aplicando a soma sobre os pontos de Dirac e sobre as subredes ($\sum_s \rightarrow \sum_n \sum_l \rightarrow 4$), ganhamos

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{jl} &= 4 \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \int \frac{dk}{d\varepsilon_k} d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{\hbar v_F} \frac{\left(\frac{\varepsilon_k}{-t}\right)^2}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\
 &- 4i\pi \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \int \frac{dk}{d\varepsilon_k} d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|}{\hbar v_F} \left(\frac{\varepsilon_k}{-t}\right)^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\
 &= 4 \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \frac{1}{(\hbar v_F t)^2} \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|^3}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\
 &- 4i\pi \left(\frac{v_0}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \frac{1}{(\hbar v_F t)^2} \int_{-D}^D d\varepsilon_k |\varepsilon_k|^3 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\
 &= 4 \frac{v_0^2 \Omega_0}{4\pi \mathcal{N}} \frac{1}{(\hbar v_F t)^2} \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|^3}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\
 &- 4i\pi \frac{v_0^2 \Omega_0}{4\pi \mathcal{N}} \frac{1}{(\hbar v_F t)^2} |\varepsilon|^3, \tag{6.13}
 \end{aligned}$$

reconhecendo $D = \sqrt{\frac{2\pi\mathcal{N}}{\Omega_0}} \hbar v_F$, obtemos

$$\Sigma_{jl} = 2 \frac{v_0^2}{D^2 t^2} \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|^3}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} - 2i\pi \frac{v_0^2}{D^2 t^2} |\varepsilon|^3. \tag{6.14}$$

Resolvendo a integral da parte real separadamente,

$$\begin{aligned}
 \int_{-D}^D d\varepsilon_k \frac{|\varepsilon_k|^3}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} &= \int_0^D d\varepsilon_k \frac{\varepsilon_k^3}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} - \int_{-D}^0 d\varepsilon_k \frac{\varepsilon_k^3}{(\varepsilon - \varepsilon_k)} \\
 &= -\varepsilon^3 \ln |\varepsilon_k - \varepsilon| \Big|_0^D - \varepsilon_k \left(\varepsilon^2 + \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_k + \frac{1}{3} \varepsilon_k^2 \right) \Big|_0^D \\
 &- \left\{ -\varepsilon^3 \ln |\varepsilon_k - \varepsilon| \Big|_{-D}^0 - \varepsilon_k \left(\varepsilon^2 + \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_k + \frac{1}{3} \varepsilon_k^2 \right) \Big|_{-D}^0 \right\} \\
 &= -\varepsilon^3 (\ln |D - \varepsilon| - \ln |-\varepsilon|) - \left[\left(D\varepsilon^2 + \frac{1}{2} \varepsilon D^2 + \frac{1}{3} D^3 \right) - 0 \right] \\
 &- \left\{ -\varepsilon^3 (\ln |-\varepsilon| - \ln |-D - \varepsilon|) - \left[0 + D \left(\varepsilon^2 - \frac{1}{2} \varepsilon D + \frac{1}{3} D^2 \right) \right] \right\} \\
 &= -\varepsilon^3 \ln \left| \frac{\varepsilon - D}{\varepsilon} \right| - \left(D\varepsilon^2 + \frac{1}{2} \varepsilon D^2 + \frac{1}{3} D^3 \right) \\
 &- \left\{ -\varepsilon^3 \ln \left| \frac{\varepsilon}{D + \varepsilon} \right| - \left(D\varepsilon^2 - \frac{1}{2} \varepsilon D^2 + \frac{1}{3} D^3 \right) \right\} \\
 &= \varepsilon \left(\varepsilon^2 \ln \left| \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 - D^2} \right| - D^2 \right). \tag{6.15}
 \end{aligned}$$

E voltando à equação (6.14), temos a auto-energia não interagente para o caso $m = 1$

$$\Sigma_{jl} = 2 \frac{v_0^2}{D^2 t^2} \varepsilon \left(\varepsilon^2 \ln \left| \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 - D^2} \right| - D^2 \right) - 2i\pi \frac{v_0^2}{D^2 t^2} |\varepsilon|^3. \tag{6.16}$$

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, vamos apresentar o conjunto de resultados provenientes das equações obtidas nos capítulos anteriores. Em um primeiro momento adotamos o seguinte conjunto de parâmetros para as impurezas $\varepsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $v_0 = 0.1D$, $v_F \approx c/300$ e $t_{d1}/t_c = 10^{-6}$ [8]. Estes parâmetros satisfazem o regime Anderson simétrico ($2\varepsilon_d + U = 0$) discutido no Capítulo 3. Desta forma, as propriedades físicas da banda de condução ($\varepsilon > \varepsilon_F \equiv 0$) são exatamente iguais as propriedades da banda de valência ($\varepsilon < \varepsilon_F \equiv 0$), sendo desnecessária uma análise para cada banda.

Primeiramente, vamos analisar o caso em que tanto a ponta de STM quanto as impurezas se acoplam ao átomo fantasma. Na figura 7.1(a) observamos a LDOS linear do grafeno padrão ρ_0^{carbon} (curva verde) e ρ_0^{phantom} , com uma dependência cúbica característica do átomo fantasma (curva azul).

A figura 7.1(b) apresenta as densidades de estados $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$, definidas na equação (5.44), na situação em que as estão energeticamente em ressonância ($\Delta\varepsilon = 0$), com picos posicionados em (1) e (2) dentro da banda de valência para o caso $U \neq 0$ (curva vermelha). Para comparação, apresentamos também a curva para $U = 0$ (curva azul), caracterizada por um único pico rotulado por (3).

A figura 7.1(c) exibe a contribuição das impurezas para a LDOS do grafeno. Para $U \neq 0$, o termo diagonal $\Delta\text{LDOS}_{jj} = \Delta\text{LDOS}_{11} = \Delta\text{LDOS}_{22}$ exibe picos pronunciados nas mesmas posições de energia que os picos na DOS das impurezas mostradas no painel (b). Em contrapartida, o termo misto $\Delta\text{LDOS}_{jl} = \Delta\text{LDOS}_{12} = \Delta\text{LDOS}_{21}$ exibe uma antiressonância estreita localizada em $\varepsilon \approx -6.3 \times 10^{-2}D$. Quando todas as contribuições para a LDOS são totalizadas, esta antiressonância cancela completamente a ressonância proveniente do termo diagonal. Por conta disso, o pico na DOS rotulado por (1), em torno da posição $\varepsilon \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ na figura 7.1(b) não está refletido na LDOS do painel (d) devido a um mecanismo de supressão de Fano. Desta forma, este pico corresponde a um BIC, e sua posição é mostrada por uma linha vertical que cruza os painéis (c) e (d) da figura 7.1. Isto significa que este BIC é proveniente de uma interferência Fano destrutiva assistida por um potencial de Coulomb finito U . Salientamos ainda que não existem BICs na ausência do potencial de Coulomb ($U = 0$), uma vez que o pico rotulado por (3) presente no painel (b) não foi suprimido, contribuindo assim para a LDOS total, como mostrado no painel (d). Por fim, a figura 7.1(e) mostra a estrutura de bandas da rede de átomos fantasmas na presença dos BICs, evidenciando que LDOS do grafeno é

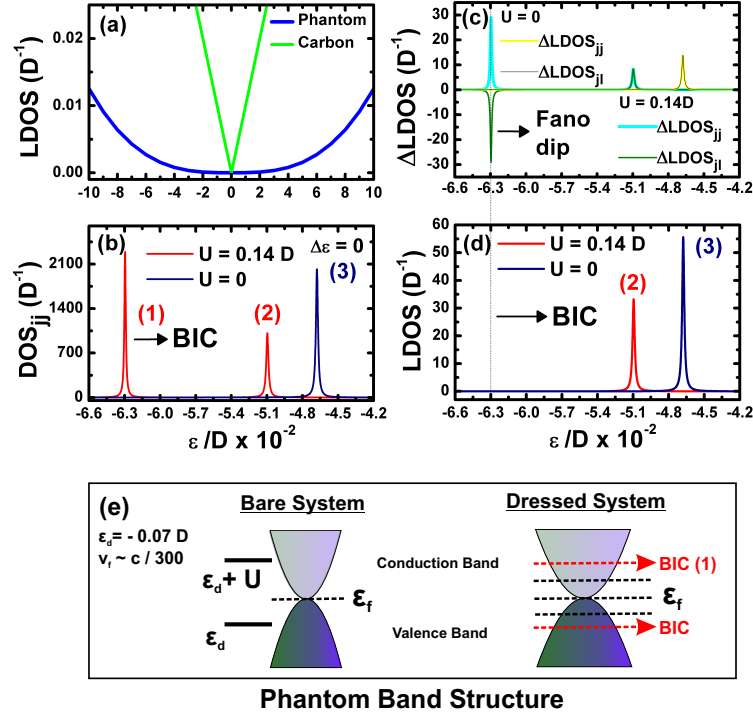


Figure 7.1: (a) LDOS do grafeno acoplado à ponta de STM para duas configurações: a ponta sobre um átomo de carbono da rede de grafeno (rotulado por carbon) e a ponta sobre o centro da célula hexagonal (rotulado por phantom). (b) Densidade de estados para um par de impurezas $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ dentro da banda de valência. Os parâmetros são $\epsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\epsilon = 0$. (c) Contribuições para a LDOS do grafeno induzida pelo par de impurezas. (d) LDOS total revelando o BIC (evidenciado pela linha vertical). (e) Esquema do diagrama de energia do sistema na ausência das impurezas (esquerda) e na presença das mesmas com interação de Coulomb (direita).

alargada pela presença das impurezas.

Como vimos, a condutância diferencial deste sistema apresentaria, se mostrada, um mesmo perfil que a LDOS. Nesta perspectiva, podemos entender que, por mais que exista um estado disponível para um elétron ocupar a impureza, este elétron não participa da condução de corrente elétrica pelo sistema. Portanto, o elétron que ocupou o nível da impureza se mantém preso por um tempo infinito neste estado. Impossibilitando assim, a observação de um BIC na medida de condutância.

De modo a tornar este estado observável, é necessário introduzir um acoplamento entre o estado de BIC e o contínuo de estados. Para tanto, é preciso inserir um pequeno valor $\Delta\epsilon$ entre as energias das impurezas, ou seja, tirá-las de ressonância. De fato, $\Delta\epsilon$ irá aparecer automaticamente devido a hibridização da ponta de STM com a impureza. Em particular, tal efeito ocorre quando a ponta se aproxima da impureza, uma vez que tal

aproximação renormalizaria o nível energético da impureza mais próxima do STM.

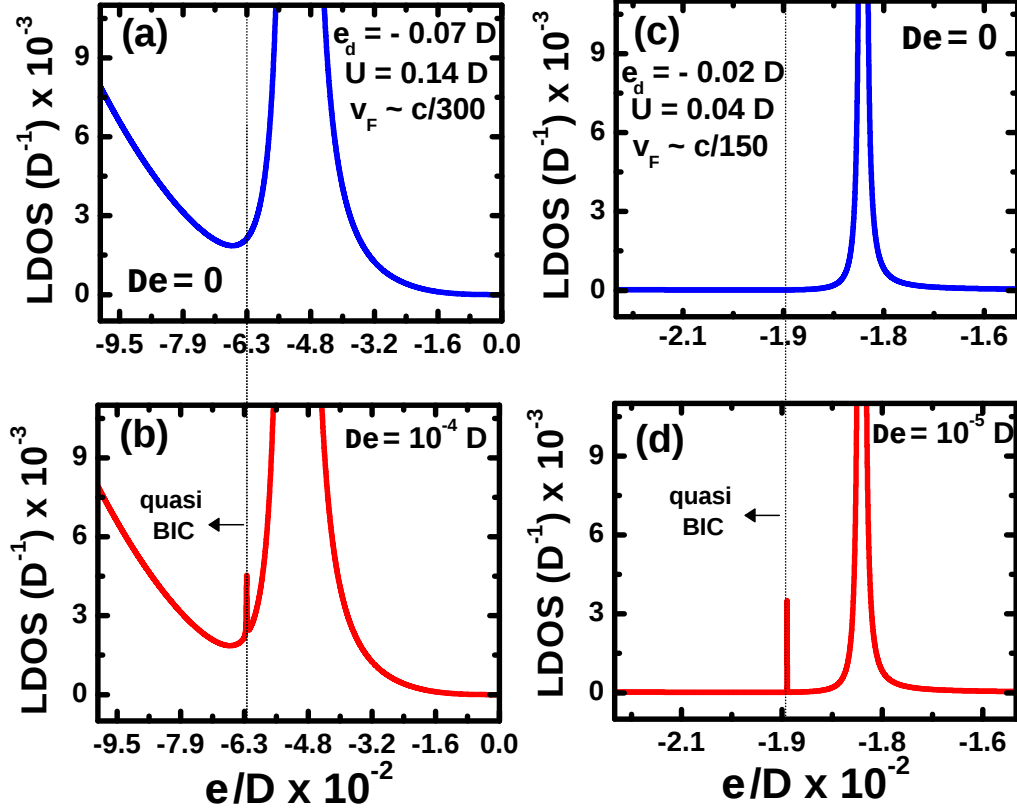


Figure 7.2: (a) LDOS em torno da posição do BIC (invisível) localizado em $\varepsilon \approx -6.3 \times 10^{-2}D$. Os parâmetros adotados são: $\varepsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\varepsilon = 0$. (b) LDOS na região em torno do BIC para as impurezas fora de ressonância ($\Delta\varepsilon = 10^{-4}D$), mas com todos os outros parâmetros iguais aos do painel (a). (c) LDOS em torno da posição do BIC, mas para parâmetros: $\varepsilon_d = -0.02D$, $U = 0.04D$, $v_F \approx c/150$. (d) A LDOS em torno da posição do BIC para um $\Delta\varepsilon$ finito entre os níveis das impurezas ($\Delta\varepsilon = 10^{-5}D$), todos os outros parâmetros são iguais aos do painel (c).

A figura 7.2 evidencia justamente o efeito do $\Delta\varepsilon$. O painel (a) destaca a região onde a LDOS da figura 7.1(d) revela um único pico rotulado por (2). No painel (b), apresentamos a LDOS para $\Delta\varepsilon = 10^{-4}D$. Notamos a emergência de um pico pouco pronunciado na mesma energia de um BIC, revelando que o BIC foi transformado em um quasi-BIC, sendo este último detectável em experimentos de transporte eletrônico. A visibilidade do quasi-BIC pode ser melhorada aproximando os níveis ε_d e U dos pontos de Dirac ($\varepsilon_d = -0.02D$ e $U = 0.04D$) combinado com o aumento da velocidade de Fermi v_F ($v_F \approx c/150$) como mostrado nos painéis (c) e (d) da mesma figura. Da perspectiva experimental, o ajuste da velocidade de Fermi pode ser realizado mudando o substrato que hospeda o plano de grafeno [32].

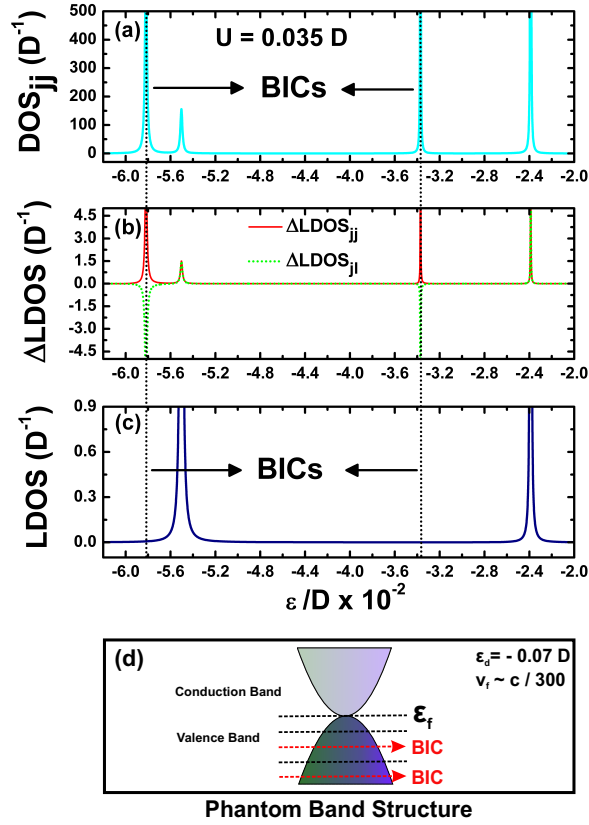


Figure 7.3: (a) Densidade de estados das impurezas $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$. Os parâmetros são: $\varepsilon_d = -0.07D$, $U = 0.035D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\varepsilon = 0$. (b) Contribuição das impurezas para a LDOS total. A contribuição direta mostra quatro ressonâncias, enquanto a contribuição mista revela um par de antirressonâncias. (c) LDOS total revelando os BICs (assinalados pelas linhas verticais) nas posições onde as ressonâncias do termo direto são compensadas pelas antirressonâncias do termo misto. (d) Esquema da estrutura de banda do sistema neste caso.

Na 7.3, apresentamos o resultado para o caso em que a simetria partícula-buraco é quebrada. Utilizando $\varepsilon_d = -0.07D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, $\Delta\varepsilon = 0$ e diminuindo o potencial de Coulomb de $U = 0.14D$ para $U = 0.035D$, é possível mostrar que os picos que estavam na banda de condução ($\varepsilon > \varepsilon_F \equiv 0$) no caso Anderson simétrico são deslocados para a banda de valência ($\varepsilon < \varepsilon_F \equiv 0$), como mostrado no painel (a). Desta forma, todas as quatro ressonâncias aparecem dentro da banda de valência, ao contrário dos casos anteriores, onde tínhamos duas ressonâncias em cada banda. Apesar da condição $2\varepsilon_d + U = 0$ não ser mais satisfeita, a física dos BICs permanece inalterada, uma vez que é possível notar a antirressonância Fano proveniente da LDOS mista suprimindo as ressonâncias da LDOS direta, como mostrado nos painéis (a), (b) e (c), em que os BICs estão identificados pelas linhas verticais. O painel (d) apresenta a estrutura de bandas para este caso de quebra de simetria partícula-buraco. Portanto, podemos inferir que os

BICs não ocorrem apenas quando a simetria partícula-buraco é satisfeita.

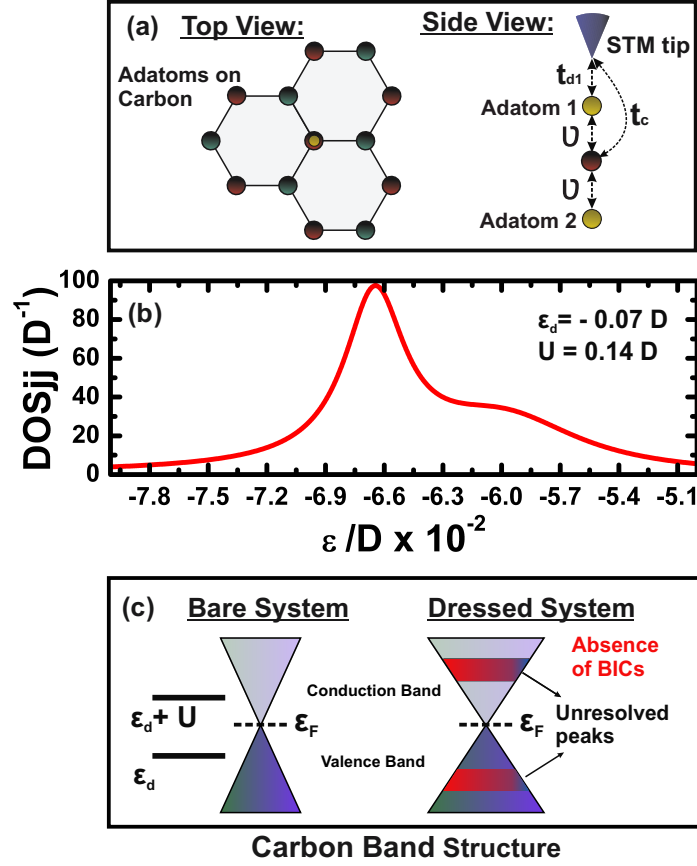


Figure 7.4: (a) Impurezas alinhadas com um dos átomos de carbono da rede de grafeno. (b) $\epsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $v_0 = 0.14D$, $v_F \approx c/300$ e $\Delta\epsilon = 0$: $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$ das impurezas revelando picos não resolvidos e por consequência a ausência de BICs. (c) Cones de Dirac exibindo picos não resolvidos tanto na banda de valência quanto na banda de condução.

A figura 7.4 ilustra a análise da situação em que ambas as impurezas estão alinhadas com um átomo de carbono da rede como mostrado no painel (a). Os parâmetros são os mesmos utilizados na figura 7.1.

O painel (b) da figura 7.4 mostra a DOS da situação mencionada. Podemos ver que diferentemente do caso dos átomos fantasmas os BICs não aparecem, uma vez que os picos das $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$ não estão resolvidos, ou seja, os picos estão fundidos. Para explicar este comportamento, vamos atentar para o alargamento de Anderson Γ , que é responsável pelo alargamento dos picos nas DOSs. No caso do átomo fantasma $\Gamma \propto |\epsilon|^3$, os picos em $\epsilon \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ e $\epsilon \approx -5 \times 10^{-2}D$, representados pelos rótulos (1) e (2) na figura 7.1, estão localizados próximos ao ponto de Dirac $\epsilon = 0$. Portanto, estes picos são estreitos o suficiente para estarem resolvidos. Para o caso de alinhamento colinear ao átomo de carbono, o alargamento de Anderson é dado por $\Gamma \propto |\epsilon|$, e por consequência, o

alargamento dos picos próximos aos pontos de Dirac é maior, os deixando fundidos como mostra a figura 7.4(b). E por fim, o painel (c) da figura 7.4 esquematiza os cones de Dirac para este caso.

8 CONCLUSÕES

Em síntese, mostramos que os BICs podem aparecer em um sistema que consiste em um plano de grafeno e um par de impurezas colineares colocadas acima e abaixo do centro da célula hexagonal, onde um átomo fantasma fictício simula os seis átomos desta célula. Este efeito ocorre devido a uma interferência Fano destrutiva assistida pelo potencial de Coulomb nas impurezas. Notamos que os BICs não aparecem se o potencial de Coulomb for negligenciado. Os presentes resultados encontram-se no Phys. Rev. B. **92**, 045409 (2015) [33]. Além disso, quando as impurezas estão colineares com um dos carbonos da rede de grafeno não observamos BICs devido a dependência linear do alargamento de Anderson com a energia.

Como refinamento deste trabalho, analisamos o caso em que as impurezas que estão colineares ao carbono também estão acopladas de forma não local ao plano de grafeno. Os resultados deste trabalho se encontram no Phys. Rev. B. **92**, 245107 (2015) [34].

Referências Bibliográficas

- [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] Eva Y Andrei et al, Rep. Prog. Phys. 75 056501 (2012)
- [5] T. Eelbo, M. Wasniowska, M. Gyam, S. Forti, U. Starke, and R. Wiesendanger, Phys.Rev.B 87, 205443 (2013).
- [6] T. Eelbo, M. Wasniowska, P. Thakur, M. Gyam, B. Sachs, T. O. Wehling, S. Forti, U. Starke, C. Tieg, A. I. Lichtenstein, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. 110, 136804 (2013).
- [7] 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).
- [8] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. 101, 026805 (2008).
- [9] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. 103, 206804 (2009).
- [10] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, New J. Phys. 16, 013045 (2014).
- [11] P. D. Gorman, J. M. Duffy, M. S. Ferreira, and S. R. Power, Phys. Rev. B 88, 085405 (2013).
- [12] E. Kogan, Phys. Rev. B 84, 115119 (2011).
- [13] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W.-D. Schneider, J. Phys.: Condens. Matter 21, 053001 (2009).
- [14] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, Rev. Mod. Phys. 82, 2257 (2010).
- [15] J. von Neumann and E. Wigner, Phys. Z. 30, 465 (1929).

- [16] F. H. Stillinger and D. R. Herrick, *Phys. Rev. A* 11, 446 (1975).
- [17] C. W. Hsu, B. Zhen, J. Lee, S.-L. Chua, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and M. Soljacic, *Nature (London)* 499, 188 (2013).
- [18] Y. Boretz, G. Ordonez, S. Tanaka, and T. Petrosky, *Phys. Rev. A* 90, 023853 (2014).
- [19] Y. Plotnik, O. Peleg, F. Dreisow, M. Heinrich, S. Nolte, A. Szameit, and M. Segev, *Phys. Rev. Lett.* 107, 183901 (2011).
- [20] 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).
- [21] J. W. González, M. Pacheco, L. Rosales, and P. A. Orellana, *Europhys. Lett.* 91, 66001 (2010).
- [22] W.-J. Gong, X.-Y. Sui, Y. Wang, G.-D. Yu, and X.-H. Chen, *Nanoscale Res. Lett.* 8, 330 (2013).
- [23] Z.-G. Zhu, K.-H. Ding, and J. Berakdar, *Europhys. Lett.* 90, 67001 (2010).
- [24] A. F. Otte, M. Ternes, K. V. Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, and A. J. Heinrich, *Nature Physics* 4, 847 (2008).
- [25] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 124, 41 (1961).
- [26] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 281, 401 (1964)
- [27] P. Phillips, *Advanced Solid State Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, England 2012).
- [28] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, (Cambridge University Press, Cambridge, England 1993).
- [29] J. Kondo. *Prog. of Theor. Phys.* 32, 37, (1964)
- [30] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* 149, pp. 491–492 (1966)
- [31] M. Plihal and J. W. Gadzuk, *Phys. Rev. B* 63, 85404 (2001).
- [32] C.-Y. Lin, A. H. Castro Neto, and B. A. Jones, *Phys. Rev. Lett.* 97, 156102 (2006).
- [33] L. H. Guessi et al *Phys. Rev. B* 92, 045409 (2015).
- [34] L. H. Guessi et al *Phys. Rev. B* 92, 245107(2015).

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.

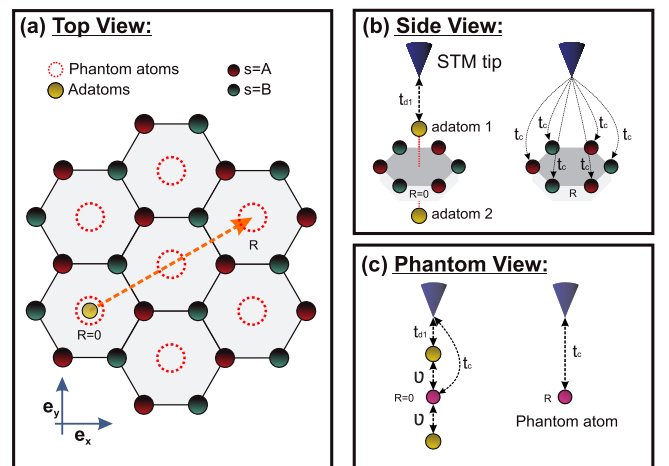


FIG. 1. (Color online) The geometry of the system we consider. (a) The dotted-red circles represent a fictitious lattice composed by phantom atoms in graphene. (b) At the position $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, the STM tip couples to the adatom 1 and the six atoms of carbon (only shown for an arbitrary $\mathbf{R}$).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

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

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

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

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

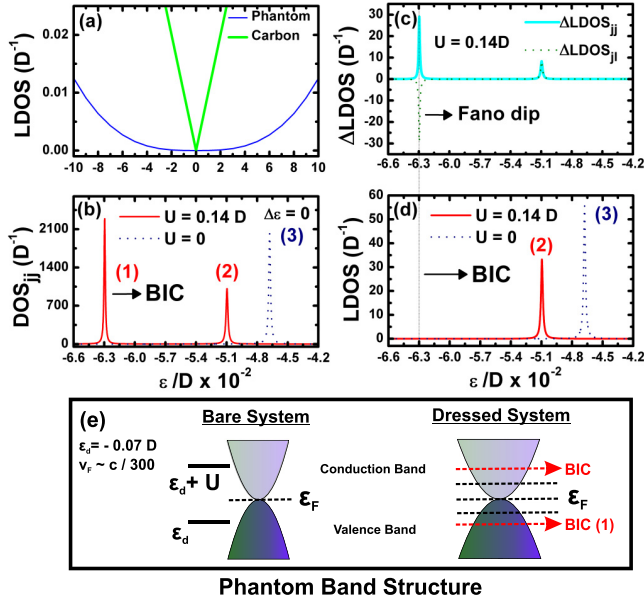


FIG. 2. (Color online) (a) LDOS of graphene coupled to the STM tip for two configurations: the tip above the carbon atom of graphene (labeled as carbon) and the tip in the center of the hexagonal lattice (labeled as phantom). (b) Density of states for the pair of adatoms $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ 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

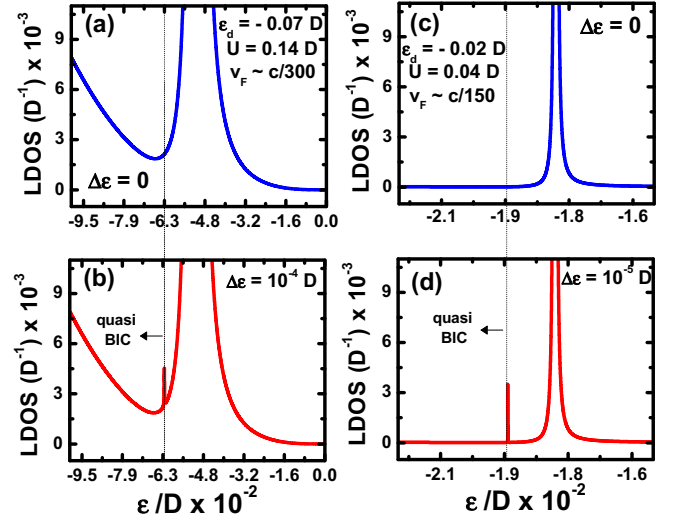


FIG. 3. (Color online) (a) $E_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $V = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta E = 0$: LDOS in the region around the position of the BIC. The latter lies at $E \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ and is invisible in the LDOS; its position is shown by a vertical line. (b) The LDOS in 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 $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$

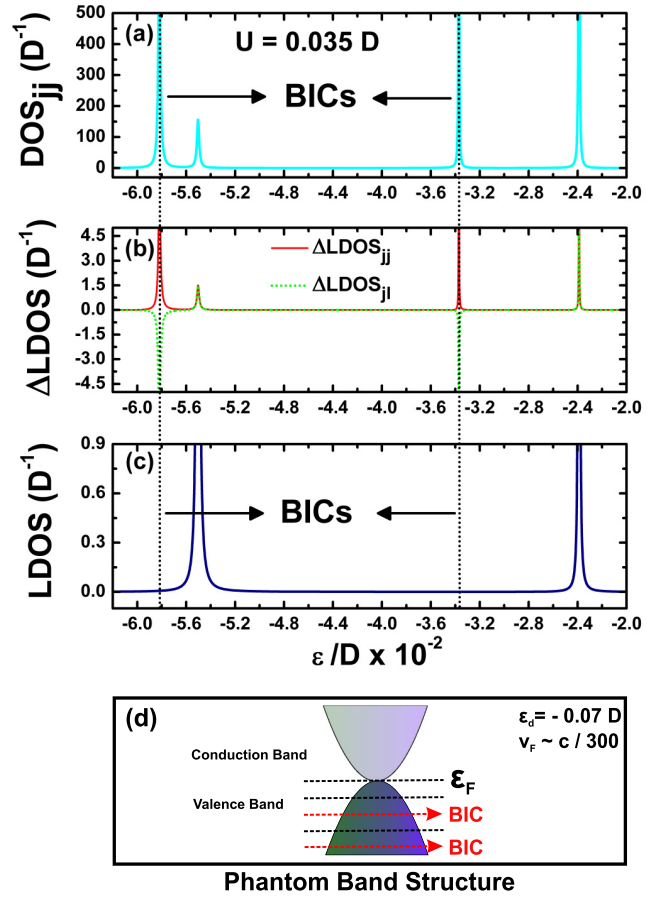


FIG. 4. (Color online) (a) Density of states for the pair of adatoms $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ within the valence band. The parameters are $\mathcal{E}_d = -0.07D$, $\mathcal{U} = 0.035D$, $\mathcal{V} = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta\mathcal{E} = 0$. Four peaks are present within the 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

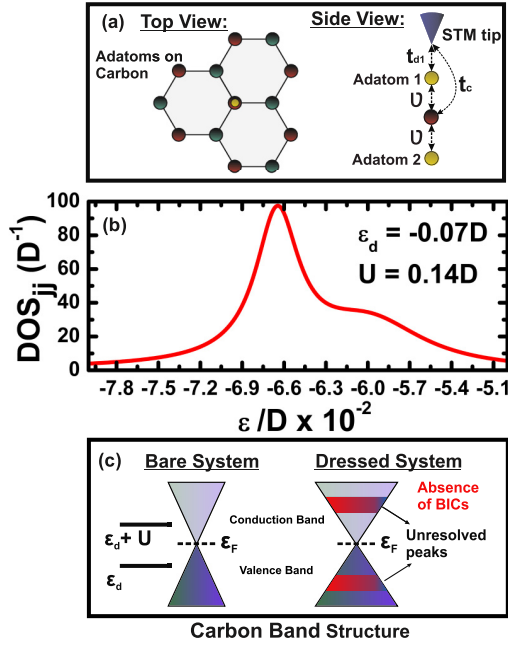


FIG. 5. (Color online) (a) Adatoms aligned with one of the carbon atoms. (b) $\epsilon_d = -0.07D$, $U = 0.14D$, $V = 0.14D$, $v_F \approx c/300$, and $\Delta\epsilon = 0$: $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$ of the adatoms in which unresolved peaks emerge, thus attesting that BICs cannot be formed in such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

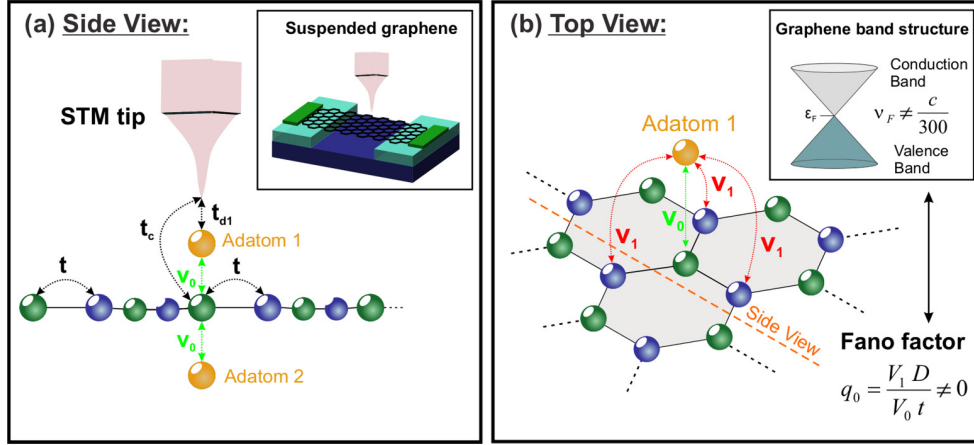


FIG. 1. (Color online) (a) Side view: two adatoms labeled by 1 (upper) and 2 (lower) placed collinear to a carbon atom beneath an STM tip in suspended graphene (inset). (b) Top view: the adatoms are coupled to the carbon atom beneath them and its nearest neighbors. The relative strength of these couplings 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

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

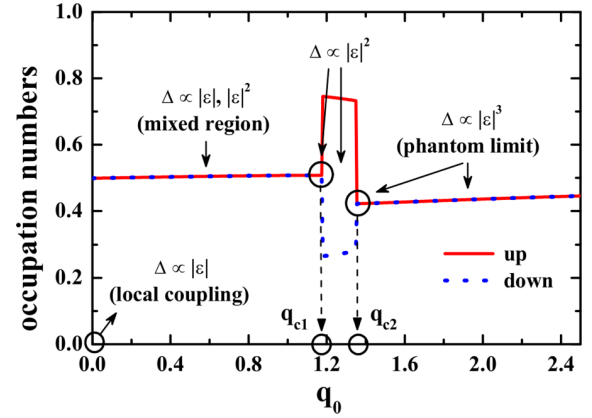


FIG. 2. (Color online) Occupation numbers given by Eq. (14) for spin-up and spin-down states of the adatoms as a function of q_0 .

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

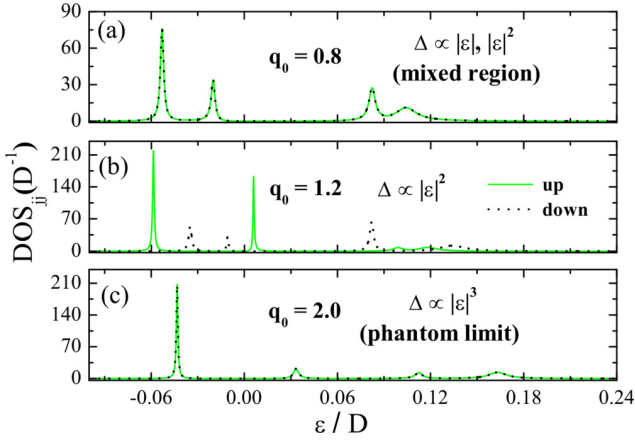


FIG. 3. (Color online) (a) DOS for the case $q_0 < q_{c1}$. Well resolved spin degenerate peaks are clearly visible. (b) DOS for the case $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ with break of spin degeneracy. (c) DOS for the case $q_0 > q_{c2}$ when spin degeneracy is recovered.

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

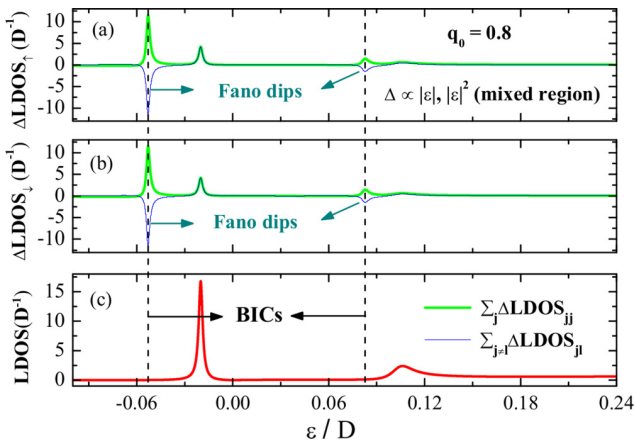


FIG. 4. (Color online) Host local density of states corresponding to the cases of nonmagnetic BICs [panels (a), (b), and (c)]. BICs appear when a peak in $\Sigma_j \Delta LDOS_{jj\sigma}$ is fully compensated by a Fano dip in $\Sigma_{j \neq l} \Delta LDOS_{jl\sigma}$. Positions of BICs are marked by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

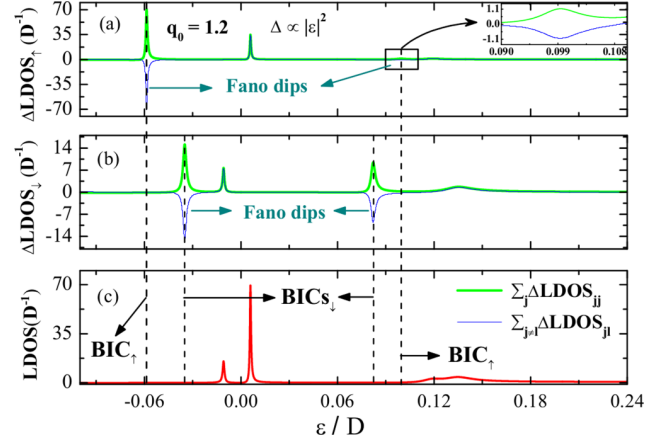


FIG. 5. (Color online) Host local density of states corresponding to the cases of magnetic BICs [panels (a), (b), and (c)].

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,

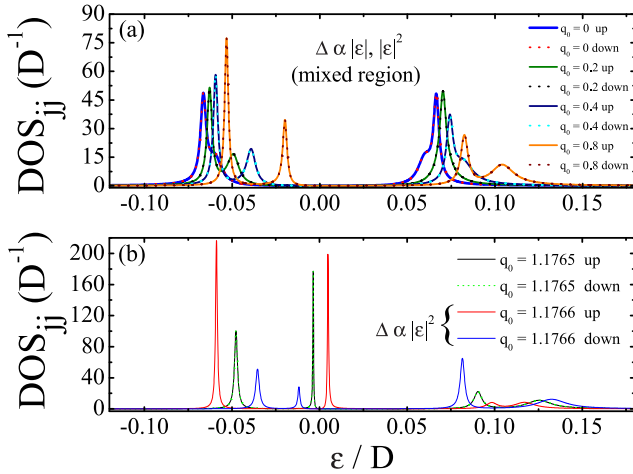


FIG. 6. (Color online) (a) Spin-degenerate crossover from merged peaks of Eq. (9) for the adatoms DOS towards the resolved peaks. (b) QPT due to an abrupt spin splitting of the peaks.

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

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

where we have used

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

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

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

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).