

# Задача Александра–Андерсона для двух атомов, адсорбированных на графене

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2012 г.)

С использованием предложенной ранее модельной плотности состояний графена получены функции Грина для задачи Александра–Андерсона. Рассмотрены как ферромагнитный, так и антиферромагнитный димеры. Показано, что для описания плотности состояний адатома димера может быть использована плотность состояний изолированного адатома с двумя сдвинутыми в противоположных направлениях положениями центра тяжести квазиуровня. Продемонстрировано, что приближенный метод получения функции Грина димера, предложенный нами ранее и состоящий в том, что в качестве затравочной берется функция Грина адатома, а не атома, дает тот же результат, что и подход Александра–Андерсона. В пределе малых энергий даны оценки зависимости косвенного взаимодействия адатомов димера от параметров задачи.

Работа выполнена в рамках программ президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и поддержана грантом РФФИ (проект № 12-02-00165а).

## 1. Введение

В работе [1] Александр и Андерсон рассмотрели взаимодействие двух примесных атомов, находящихся внутри металлической матрицы. Для описания случая, когда в матрице имеется только один примесный атом, использовался гамильтониан Андерсона [2]

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + E \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + \sum_{k,\sigma} V_{ak} (c_{k\sigma}^+ a_{\sigma} + a_{\sigma}^+ c_{k\sigma}) + U a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow}. \quad (1)$$

Здесь  $\epsilon_k$  — энергия электрона в металлической матрице, находящегося в состоянии  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$  — спиновый индекс;  $E$  — затравочная (до взаимодействия с матрицей) энергия электрона примесного атома в состоянии  $|a\sigma\rangle$ ;  $V_{ak}$  — энергия взаимодействия между состояниями  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$  и  $|a\sigma\rangle$ ;  $U$  — внутриатомное кулоновское отталкивание электронов примесного атома, находящихся в состояниях с противоположно направленными спинами;  $c_{k\sigma}^+$  ( $c_{k\sigma}$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона матрицы в состоянии  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ ;  $a_{\sigma}^+$  ( $a_{\sigma}$ ) — аналогичные операторы для электрона примесного атома в состоянии  $|a\sigma\rangle$ .

При нахождении функции Грина, отвечающей гамильтониану (1), использовалось расширенное приближение Хартри–Фока, заключающееся в замене последнего (корреляционного) члена в (1) на  $U(a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} n_{a\downarrow} + a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} n_{a\uparrow} - n_{a\uparrow} n_{a\downarrow})$ , где  $n_{a\sigma} = \langle a_{\sigma}^+ a_{\sigma} \rangle$  — число заполнения состояния  $|a\sigma\rangle$ ,  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по основ-

ному состоянию гамильтониана (1). При получении окончательных результатов использовалось также так называемое приближение бесконечно широкой зоны, когда плотность состояний матрицы  $\rho_m(\omega)$ , где  $\omega$  — энергетическая переменная, считалась константой. Это ограничение было снято в работе Халдейна и Андерсона [3], где в электронном спектре матрицы предполагалось наличие щели. К задаче об адсорбции одиночного атома гамильтониан (1) был впервые применен Ньюansom [4].

В задаче Александра и Андерсона [1] рассматривались два одинаковых примесных атома ( $E_1 = E_2 = E$ ), связанных прямым обменным взаимодействием вида

$$H_{12} = t \sum_{\sigma} (a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma}), \quad (2)$$

где  $t = t_{12} = t_{21}$  — энергия прямого обмена. Следует также учитывать, что для примесей, находящихся на расстоянии  $r_{12}$ , выполняется соотношение  $V_{1k} = \exp(i\mathbf{k}r_{12})V_{2k}$ . Таким образом, двухпримесная задача вновь описывалась гамильтонианом (1) с добавлением (2) и дополнительным суммированием в третьем члене по  $j = 1, 2$ . Отметим, что в работе [1] вновь использовалось приближение  $\rho_m(\omega) = \text{const}$ .

В настоящей работе рассматривается задача Александра–Андерсона для атомов, адсорбированных на поверхности графена. Ясно, что приближение бесконечно широкой зоны здесь (в общем случае) не проходит, так как плотность состояний графена  $\rho_g(\omega)$  далека от константы [5]. В дальнейшем, несмотря на величину расстояния  $r_{12}$ , будем именовать систему двух адатомов димером.

## 2. Плотность состояний димера, адсорбированного на графене (общие соотношения)

В работе [6] для описания локальной плотности состояний графена предложена простая модель ( $M$ -модель), согласно которой  $\rho_g(\omega)$  составляет  $2\rho_m|\omega|/\Delta$  при  $|\omega| < \Delta/2$ ;  $\rho_m\Delta/2|\omega|$  — при  $\Delta/2 < |\omega| < D/2$ ; нуль — при  $|\omega| > D/2$ . Здесь  $D/2$  — ширина  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зон проводимости графена, лежащих соответственно ниже и выше точки Дирака  $\omega = 0$ ,  $D/\Delta = 3$ ,  $\rho_m = 4/(1 + 2 \ln 3)\Delta$ . Для адсорбированного одиночного атома функция Грина равна

$$g_a^\sigma = (\omega - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega))^{-1}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{a\sigma} = E + Un_{a-\sigma}$ ,  $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega)$  — полуширина квазиуровня (зависимостью  $V_{ak}$  от  $k$  пренебрегаем);  $\Lambda(\omega)$  — функция сдвига квазиуровня. В приближении бесконечно широкой зоны  $\Gamma(\omega)$  переходит в константу, а функция сдвига  $\Lambda(\omega)$  обращается в нуль. Ясно, таким образом, что для использования результатов работы [1] в наших условиях мы должны к энергии  $\varepsilon_{a\sigma}$  добавить  $\Lambda(\omega)$  и учесть зависимость от энергии ширины квазиуровня адатома.

Рассмотрим для начала ферромагнитный димер, полагая, что  $n_{a1\sigma} = n_{a2\sigma} \equiv n_{a\sigma}$ . Отсюда легко показать, что  $\tilde{\varepsilon}_{a1\sigma} = \tilde{\varepsilon}_{a2\sigma} \equiv \tilde{\varepsilon}_{a\sigma}(\omega) = \varepsilon_{a\sigma} + \Lambda(\omega)$ . Тогда в соответствии с [1] для функций Грина образующих диполь адатомов  $G_{a1}^\sigma = G_{a2}^\sigma \equiv G_a^\sigma$  получим следующее выражение:

$$G_a^\sigma = \left( \omega - \tilde{\varepsilon}_{a\sigma}(\omega) + i\Gamma(\omega) - \frac{|T(\omega) + t|^2}{\omega - \tilde{\varepsilon}_{a\sigma}(\omega) + i\Gamma(\omega)} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где

$$T(\omega) = V^2 \sum_k \frac{\exp(i\mathbf{k}r_{12})}{\omega - \varepsilon_k + is}, \quad s = 0^+. \quad (5)$$

Взаимодействие  $T$  описывает косвенный обмен. В дальнейшем будем обозначать числитель последнего члена в выражении (4) как  $\Theta = |T(\omega) + t|$ .

Перепишем функцию Грина (4) в виде

$$G_a^\sigma = \frac{1}{2}(G_{a+}^\sigma + G_{a-}^\sigma), \quad (6)$$

где

$$G_{a\pm}^\sigma = (\omega - \tilde{\varepsilon}_{a\sigma}(\omega) + i\Gamma(\omega) \pm \Theta)^{-1}. \quad (7)$$

Поскольку плотность состояний на адатоме димера  $\tilde{\rho}_a^\sigma = \text{Im}G_a^\sigma$ , запишем

$$\tilde{\rho}_a^\sigma = \frac{1}{2}(\tilde{\rho}_{a+}^\sigma + \tilde{\rho}_{a-}^\sigma), \quad (8)$$

где

$$\tilde{\rho}_{a\pm}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_{a\sigma}(\omega) \pm \Theta)^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (9)$$

Таким образом, плотность состояний на адатоме димера (для одного направления спина) является суперпозицией двух пиков, центрированных около энергий, являющихся корнями уравнений  $\omega - \tilde{\varepsilon}_{a\sigma}(\omega) \pm \Theta \approx 0$ , где

знак приближенного равенства возникает из-за энергетической зависимости полуширины квазиуровня. Поэтому уже из выражения (9) следует, что плотность состояний димера (для одного спинового состояния) может иметь как один, так и два максимума.

Перейдем теперь к рассмотрению антиферромагнитного димера, для которого  $n_{a1\sigma} = n_{a2-\sigma} \equiv n_{a\sigma}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{a1\sigma} = \tilde{\varepsilon}_{a2-\sigma} \equiv \tilde{\varepsilon}_{a\sigma}(\omega) = \varepsilon_{a\sigma} + \Lambda(\omega)$ . Тогда в соответствии с [1] для функций Грина, образующих диполь адатомов, имеем  $G_{a1}^\sigma = G_{a2}^{-\sigma} \equiv G_a^\sigma$ , где  $G_a^\sigma$  по-прежнему определяется выражением (4) и может быть преобразована к виду (6), (7).

## 3. Частные случаи и аппроксимации

Для того чтобы избежать ненужных в данном случае усложнений, рассмотрим два предельных случая:  $U \rightarrow 0$  и  $U \rightarrow \infty$ . Первый из них приводит к тому, что  $n_{a\uparrow} = n_{a\downarrow} = \frac{1}{2}n_a$ . Это немагнитный случай, так как спиновая намагниченность  $m = n_{a\uparrow} - n_{a\downarrow} = 0$ . Второй случай магнитный. Действительно, если считать, например, уровень  $\tilde{\varepsilon}_{a\uparrow}$  заполненным, то уровень  $\tilde{\varepsilon}_{a\downarrow} = E + \Lambda + Un_{a\uparrow}$  лежит очень высоко и оказывается практически пустым.<sup>1</sup> Таким образом, в этом случае  $n_a \approx n_{a\uparrow} \approx m$ . В ферромагнитном случае значения  $m_1$  и  $m_2$  будут совпадать, в антиферромагнитном случае  $m_1 = -m_2$ . Следовательно, в обоих пределах для внутриатомного кулоновского отталкивания  $U$  у нас нет нужды решать систему двух связанных уравнений для определения чисел заполнения, и мы можем, опуская спиновый индекс, рассматривать энергию  $\tilde{\varepsilon}_a$  как независимый параметр задачи задачи.

Проанализируем выражение (5), приняв для спектра  $\varepsilon_k$  электронов аппроксимацию [5], справедливую при низких (по отношению к точке Дирака) энергиях:

$$\varepsilon_\pm(q) = \pm \frac{3}{2} t_g a |q|. \quad (10)$$

Здесь  $a = 1.42 \text{ \AA}$  — расстояние между ближайшими соседями в графене,  $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{k}$ , где волновой вектор Дирака  $\mathbf{K} = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$ ,  $t_g \sim 3 \text{ eV}$  — интеграл перехода между ближайшими соседями в графене, начало отсчета энергии помещено в точку Дирака, знак плюс относится к  $\pi^*$ -зоне ( $\omega > 0$ ), знак минус — к  $\pi$ -зоне ( $\omega < 0$ ). При вычислении  $T$  будем рассматривать ближнюю область, полагая  $qr_{12} \ll 1$ , и дальнюю область, где  $qr_{12} \gg 1$ .

Для ближней области ( $qr_{12} \ll 1$ ) положим  $\exp(qr_{12}) \approx 1$  и введем вектор обрезания  $\mathbf{q}_B$ . Тогда путем прямого вычисления получим

$$T_{\text{near}}(\omega) \approx \frac{2V^2}{\xi^2} \left( \mp \xi + \omega \ln \left| \frac{\omega}{\omega \mp \xi} \right| \right), \quad (11)$$

<sup>1</sup> Это рассуждение справедливо только в рамках расширенного приближения Хартри-Фока.

где энергия обрезания  $\xi = (3t_g a q_B/2)$ , верхний знак относится к области  $\omega > 0$ , нижний знак — к области  $\omega < 0$ . В пределе  $\omega \rightarrow 0$  получим

$$T_{\text{near}}(\omega) \approx \mp \frac{2V^2}{\xi}. \quad (12)$$

В дальней области ( $q_B r_{12} \gg 1$ ) при  $\omega \rightarrow 0$  получим

$$T_{\text{far}} \approx \mp \frac{2V^2}{\xi} \frac{\sin(q_B r_{12}/2)}{(q_B r_{12}/2)} \exp(iq_B r_{12}/2). \quad (13)$$

Интересно отметить, что при  $q_B r_{12} \ll 1$  выражение (13) переходит в (12), если приравнять мнимую экспоненту к единице. Причина такого соответствия состоит в том, что при выводе формулы (13) мы фактически не использовали предел  $q_B r_{12} \gg 1$ . Таким образом, мы можем применять выражение (13) в обеих областях. Отметим, что та же зависимость от  $r_{12}$  получена в [1]. Такая зависимость косвенного обмена от расстояния между двумя взаимодействующими атомами аналогична далекой асимптотике взаимодействия Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды (РККИ) в случае графена (см. далее).

В приведенных оценках мы пренебрегли зависимостью косвенного взаимодействия  $T$  от энергии  $\omega$ , что, по нашему мнению, не вносит серьезной ошибки. Так, например, в пределе  $\omega \rightarrow \pm \xi$  получим  $T_{\text{near}}(\omega) \approx \mp (2V^2/\xi)[1 - \ln(\xi/|\omega \mp \xi|)]$ , так что зависимость от  $\omega$  весьма слаба. В непосредственной близости от границ линейной области  $(-\xi, \xi)$  взаимодействие меняет знак.

Легко показать, что в случае (13) выражение  $\Theta^2 = |T(\omega) + t|^2$  является действительным. В пределе  $q_B r_{12} \gg 1$  интеграл перекрытия  $t \propto \exp(-2\alpha r_{12})$  (где  $\alpha$  — характерная обратная длина спада атомной волновой функции  $|a\rangle$ ) экспоненциально стремится к нулю, так что можем положить  $|T_{\text{far}}| \gg t$ . Таким образом, в дальней области

$$\Theta_{\text{far}} \approx \frac{2V^2}{\xi} \frac{\sin(q_B r_{12}/2)}{(q_B r_{12}/2)}. \quad (14)$$

Перейдем теперь к ближней области  $q_B r_{12} \ll 1$ . Поскольку для графена  $a = 1.42 \text{ \AA}$ , справедливо предположить, что и  $q_B a \ll 1$ .<sup>2</sup> Тогда из (12) следует, что  $|T_{\text{near}}| \sim (V^2/t_g)(q_B a)^{-1}$ . Полагая  $V \sim t \sim t_g$ , получаем неравенство  $|T_{\text{near}}|/t \gg 1$ . К тому же выводу приводит и рассмотрение предела  $\omega \rightarrow \pm \xi$ . Таким образом, создается впечатление, что при адсорбции на графене косвенный обмен в ближней области превалирует над прямым обменом. Поэтому в дальнейшем полагаем

$$\Theta_{\text{near}} \approx \frac{2V^2}{\xi}. \quad (15)$$

Далее используются безразмерные величины: плотности состояний  $R = \bar{\rho}_a(\Delta/2)$ ,  $R_{\pm} = \rho_{a\pm}(\Delta/2)$ ,  $f(x) = \rho_g/\rho_m$ ,

<sup>2</sup> Действительно, это справедливо даже в случае димера, составленного атомами водорода, когда  $r_{12} \sim 1 \text{ \AA}$ .

энергетическая переменная  $x = 2\omega/\Delta$ , энергия квазиуровня  $\eta = 2E/\Delta$ , параметр связи атом–графен  $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$ , параметр взаимодействия атомов димера  $\vartheta = 2\Theta/\Delta$ , функция сдвига  $\lambda(x) = \Lambda(x)/\rho_m V^2 = x \ln|x^2/(1-x^2)| + x^{-1} \ln|(1-x^2)/(1-(x/3)^2)|$  (см. [6]). Теперь выражения (8) и (9) можно переписать в следующем виде:

$$R(x) = \frac{1}{2}(R_+(x) + R_-(x)), \quad (16)$$

$$R_{\pm} = \frac{1}{\pi} \frac{\pi\gamma f(x)}{(x - \eta - \gamma\lambda(x) \pm \vartheta)^2 + (\pi\gamma f(x))^2}. \quad (17)$$

При  $\vartheta = 0$  выражение (16) с учетом (17) переходит в формулу для приведенной плотности состояний одиночного атома на графене (см. формулу (11) в [6]). Более того, заменив  $\eta_a$  из [6] на  $\eta_{\pm} = \eta \mp \vartheta$ , можем использовать для функций  $R_{\pm}(x)$  все результаты численных расчетов работы [6].

Интересно отметить следующее обстоятельство. В работе [7] задача о димере рассматривалась с помощью искусственного приема, предложенного нами много лет назад [8]. Используя в качестве затравочной функцию Грина  $G_a$ , совпадающую с (3) (в случае, когда  $U = 0$  и спиновый индекс опущен), и применяя уравнение Дайсона с учетом прямого обмена  $t$ , в [7] мы определили функцию Грина атома димера  $D$ , которая, как легко показать, совпадает с функцией Грина (6), (7) при замене  $t$  на  $\Theta$ . По-видимому, мы здесь имеем не столь уж редкий случай, когда приближенный метод дает точный результат. Как следствие, все результаты, полученные нами в работе [7], могут быть отнесены и к результатам задачи Александра–Андерсона.

#### 4. Взаимодействие РККИ для графена

Взаимодействие РККИ достаточно интенсивно исследуется для графена. В подавляющем большинстве работ рассматривается косвенное взаимодействие двух локализованных магнитных моментов (см., например, последние работы [9–12] и ссылки, приведенные в них). Во всех этих работах для дальней области получено осцилляционное взаимодействие, спадающее как  $r_{12}^{-3}$ , что, вообще говоря, необычно для стандартной двумерной системы. В работе [13] показано, однако, что с усилением электрон–электронного взаимодействия осцилляции подавляются, а в [14] продемонстрировано, что в допированном дырочном графене РККИ–взаимодействие магнитных моментов, локализованных на одной и той же подрешетке, пропорционально  $r_{12}^{-2} k_F \sin(2k_F r_{12}) [1 + \cos((K - K')r_{12})]$ , где  $K - K'$  — разность волновых векторов точек Дирака.

Собственно взаимодействию атомов посвящены работы [15–17]. В первых двух рассматривается роль неэквивалентных подрешеток графена, эффекты упорядочения атомов и отличие косвенного обмена от кубического спада с расстоянием. Последняя работа посвящена переходу Пайерлса, причем показано, что

при малых покрытиях (дальняя область) имеет место квадратичный спад РККИ-взаимодействия. Таким образом, лишь модель Александра–Андерсона приводит к зависимости вида  $\sin(\bar{\mathbf{k}}r_{12})/(\bar{\mathbf{k}}r_{12})$ , где  $\bar{\mathbf{k}}$  — некоторый волновой вектор из первой зоны Бриллюэна. С учетом изложенного выше следует отметить необходимость проведения дополнительных исследований.

## Список литературы

- [1] S. Alexander, P.W. Anderson. Phys. Rev. **133**, 6A, A1594 (1964).
- [2] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 1, 41 (1961).
- [3] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. Phys. Rev. B **13**, 6, 2553 (1976).
- [4] D.M. Newns. Phys. Rev. **178**, 3, 1123 (1969).
- [5] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 1, 109 (2009).
- [6] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. ФТТ **53**, 4, 608 (2011).
- [7] С.Ю. Давыдов. ФТП **46**, 3, 379 (2012).
- [8] С.Ю. Давыдов. ФТТ **20**, 6, 1752 (1978).
- [9] A.M. Black-Schaffer. arXiv: 1001.4024.
- [10] E. Kogan. arXiv: 1106.5151.
- [11] B. Lee, J. Kim, E.R. Mucciolo, G. Bouzerar, S. Ketteyman. arXiv: 1110.6272.
- [12] S.R. Power, F.S.M. Guimares, A.T. Costa, R.B. Muniz, M.S. Ferreira. arXiv: 1112.0205.
- [13] A.M. Black-Schaffer. Phys. Rev. B **82**, 073 409 (2010).
- [14] M. Sherafati, S. Satpathy. arXiv: 1106.1947.
- [15] V.V. Cheianov, O. Syljuasen, B.L. Altshuler, B. Fal'ko. Phys. Rev. B **80**, 233 409 (2009).
- [16] V.V. Cheianov, O. Syljuasen, B.L. Altshuler, B. Fal'ko. arXiv: 1002.2330.
- [17] D.A. Abanin, A.V. Shytov, L.S. Levitov. arXiv: 1004.3678.