Međuvrpčana pobuđenja u heksagonalnim dvodimenzionalnim vodljivim sustavima

Rukelj, Zoran

Doctoral thesis / Disertacija

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:301918

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Zoran Rukelj

MEĐUVRPČANA POBUĐENJA U HEKSAGONALNIM DVODIMENZIONALNIM VODLJIVIM SUSTAVIMA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Zoran Rukelj

MEĐUVRPČANA POBUĐENJA U HEKSAGONALNIM DVODIMENZIONALNIM VODLJIVIM SUSTAVIMA

DOKTORSKI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Ivan Kupčić

Zagreb, 2017.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Zoran Rukelj

INTERBAND EXCITATIONS IN HEXAGONAL TWO-DIMENSIONAL CONDUCTING SYSTEMS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Assistant professor Ivan Kupčić

Zagreb, 2017.

Doktorski rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, na Zavodu za teorijsku fiziku kondenzirane tvari.

Mentor: doc. dr. sc. Ivan Kupčić

Doktorski rad ima: 93 stranice

Doktorski rad br.: _____

Zahvale

Zahvaljujem se svima koji su i na najmanji način doprinjeli da se ovaj doktorat privede kraju. Prijatelji, kolege, poznanici pa i slučajni prolaznici što ste u ovih šest godina zalutali u moj život te ga oplemenili i uljepšali; svima vama veliko hvala. No, valja spomenuti poimence one čije zasluge prelaze okvire njihovih dužnosti, one zbog kojih se zahvale i pišu. Profesor Slaven Barišić, koji mi je omogućio da postanem znanstveni novak u njegovoj grupi, mentor Ivan Kupčić koji me je vodio, usmjeravao i učio na ovom dugogodišnjem putu, majka Marija i otac Dragutin što mi drže vrata doma širom otvorena i naposlijetku Karla. Vele da si bogat koliko imaš prijatelja, to nije istina. Treba čovjeku jedan, ali vrijedan.

Čovjek je mjerilo svih stvari, postojećih da jesu, a nepostojećih da nisu.

Protagora

Sažetak

Nakon što je uspješno sintetiziran grafen, prvi dvodimenzionalni sustav debljine jednog atoma, eksperimentalno i teorijsko istraživanje dvodimenzionalnih sustava značajno se intezivirало. Posljedica je to velikih tehnoloških mogućnosti dvodimenzionalnih materijala koji su po svojim elektronskim karakteristikama vodiči (grafen) ili izolatori (heksagonalni borov nitrid i različiti dihalkogenidi s prijelaznim metalima). Stoga je vrlo važno razviti teorijski formalizam pomoću kojeg ćemo moći opisati najvažnija elektrodinamička svojstva ovih sustava. Na primjer, jednočestična pobuđenja koja imaju centralnu ulogu u objašnjenju električnog transporta, ili kolektivna pobuđenja, na primjer, plazmone i ekscitone. Sustavna formulacija teorijskih metoda uključuje nekoliko faza.

Prvo će biti potrebno odrediti elektronske disperzije koje čine temelj analize elektrodinamičkih svojstava. U ovom razmatranju ograničit ćemo se na nekoliko vrpci u blizini Fermijevog nivoa. Vrpce određujemo pomoću aproksimacije čvrste veze te ćemo vidjeti da je za opis grafena i hBN-a dovoljno uzeti dvije orbitale u bazi dok je broj orbitala potrebnih za opis $2DMoS_2$ znatno veći.

Zatim ćemo promotriti međudjelovanje elektrona i različitih bozonskih stupnjeva slobode. Prvo ćemo odrediti konstante elektron-fonon vezanja promatrajući promjenu matričnih elementa preskoka elektrona na prve susjede i promjenu energija atomskih orbitala uzrokovanih titranjem rešetke. Izračunat ćemo konstante elektron-fonon vezanja za akustične i optičke fonone i odrediti njihovu formu u dugovalnoj granici.

Vezanje elektrona i vanjskih elektromagnetskih polja opisati ćemo pomoću Peierlsove supstitucije u aproksimaciji čvrste veze u režimu linearnog odziva. Izvest ćemo standardne oblike interakcije nabojnih i strujnih gustoća s vanjskim skalarnim i vektorskim potencijalima i objasniti ulogu nabojnih, strujnih i dipolnih vršnih funkcija.

Transportna svojstva vodljivih elektrona studirati ćemo u režimu linearnog odziva razmatrajući semiklasične i kvantne transportne jednadžbe. U oba slučaja centralnu ulogu ima neravnotežna funkcija raspodjele koja se u semiklasičnim jednadžbama definira kao neravnotežna funkcija raspodjele za elektron impulsa $\hbar\mathbf{k}$ na položaju $\mathbf{r}$, dok je u kvantnim transportnim jednadžbama povezana s propagatorom elektron-šupljina para čiji su valni vektori $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ i $\mathbf{k}$. Dinamiku elektron-

šupljina para unutar kvantnih transportnih jednadžbi odrediti ćemo pomoću Heisenbergove jednadžbe, te ćemo pokazati da sva raspršenja elektrona, na drugim elektronima, na nečistoćama, i na fononima, možemo opisati preko tri doprinosa relaksacijskoj funkciji koju ćemo zvati memorijska funkcija.

Alternativa formalizmu jednadžbi gibanja za elektron-šupljina propagator su standardne perturbativne metode računa odzivnih funkcija. Na taj način obično defniramo različite korelacijske funkcije, koje nazivamo Kubo formule; na primjer, Kubo formula za naboj-naboj korelacijsku funkciju, za struja-struja korelacijsku funkciju, itd. Pomoću jednadžbe kontinuiteta i zahtjeva baždarne invarijatnosti pokazat ćemo veze između korelacijskih funkcija te pokazati da je tenzor vodljivosti zapravo struja-dipol korelacijska funkcija.

Izračunati ćemo istosmjernu i dinamičku vodljivost grafena i dopiranog 2DMoS_2, analizirati strukturu momentum distribucijske funkcije i njenu ulogu u računu istosmjerne vodljivosti u nedopiranom grafenu. Zatim razmatramo unutarvpčanu dinamičku vodljivost dopiranog grafena u slučaju kada u memorijskoj funkciji zadržavamo samo raspršenja na nečistoćama i fononima. Rezultati dobiveni na taj način su uspoređeni s rezultatima aproksimacije relaksacijskog vremena. Na kraju promatramo međuvrpčanu vodljivost dopiranog grafena. Ponovno promatramo dvije aproksimacije: aproksimaciju relaksacijskog vremena i aproksimaciju međuvrpčane memorijske funkcije.

Konačno, analizu kolektivnih pobuđenja vršimo razmatrajući dinamiku onog istog elektron-šupljina propagatora kojeg smo razmatrali u transportnim jednadžbama, no sada dugodosežnenu kulonsku interakciju uključujemo eksplicitno u Heisenbergovu jednadžbu.

U jednadžbama gibanja za elektron-šupljina propagator za generalni problem s više vrpci jasno ćemo razlikovati unutarvrpčana od međuvrpčanih kolektivnih pobuđenja. Pritom ćemo pokazati da se *ladder* i Fockov doprinos u unutarvpčanom kanalu međusobno dokidaju u vodećem članu. Preostaje RPA doprinos koji ponovno ulazi u definiciju makroskopskog električnog polja te Fockovi doprinosi višeg reda koji ulaze u doprinos memorijskoj funkciji koji je porijeklom od direktnih elektron-elektron interakcija, te ćemo odrediti diperziju plazmona.

U slučaju izolatora izvest ćemo jednadžbu gibanja za međuvrpčani elektron-šupljina propagator i pronaći energije kolektivnih modova, ekscitona, koje imaju slične karakteristike kao energije dvodimenzionalnog pozitronija. Tako dobivene energije slabo se slažu s eksperimentalnim podacima. Stoga će biti potrebno poopćiti model i uključiti elektron-šupljina korelacijske efekte koji dolaze od međuvrpčanih prijelaza. Te efekte uključujemo u jednadžbe preko zasjenjene kulonske interakcije.

Ključne riječi: grafen, heksagonalni borov nitrid, molibdenov disulfid, elektron-bozon interakcija, elektronske transportne jednadžbe, memorijska funkcija, tenzor

vodljivosti, plazmoni, ekscitoni

Rad ima 93 stranice, 32 slike, 1 tablicu i 37 literarnih navoda. Izvornik je napisan na hrvatskom jeziku.

Summary

CHAPTER 1

Experimental and theoretical research of two-dimensional materials is highly intensifying. This is due to their fascinating physical properties which are of technological importance. We shall give a simple overview of the history and physical properties of the three most important members of the two-dimensional materials, graphene, hexagonal boron nitride and molybdenum disulfide.

CHAPTER 2

Every thorough analysis of the electromagnetic properties of crystals begins with the calculation of electronic dispersions, which generally is not an easy task. Some approximations are necessary in order to find simple analytical expressions for electronic dispersions. The most important one is to focus our attention only to a few bands nearest to the Fermi level. We calculate these dispersions by using the tight binding approximation (TBA). We start from atomic orbitals or their linear combinations (hybrids), for which the hopping probability is highest. The choice of atomic orbitals is determined by crystal symmetry, which will be different for all three systems considered in this thesis: graphene, hexagonal boron nitride and molybdenum disulfide. We shall briefly introduce the hexagonal lattice with a basis, display the electronic dispersions of the valence bands in aforementioned systems for typical TBA parameters, and estimate the values of these parameters by comparison with ab initio calculations.

CHAPTER 3

In this chapter we study the interaction of conduction electrons with various bosonic modes. First, we determine the electron-phonon coupling constants by looking at how lattice vibrations change the hopping matrix elements between neighbouring sites and atomic energies on those sites. We calculate these constants for acoustic and optical phonons and find their long-wavelength forms.

The electron coupling to external electromagnetic fields is described by the Peierls substitution in the TBA, for a linear response regime. We shall derive the standard form of the interaction of the charge and current densities with external scalar and vector potentials and explain the role of charge, current and dipole

vertex functions. These coupling constants and vertex functions are naturally defined in the direct-space representation, or in the delocalised orbital representation. Therefore, we shall use the Fourier transformations to determine the corresonding contributions to the total Hamiltonian in the Bloch representation.

CHAPTER 4

Transport properties of conducting systems are usually studied in the linear response regime. This can be done using semi-classical transport equations or quantum transport equations. In both cases, the non-equilibrium distribution function has a central role. The semiclassical Boltzmann equations define it as a non-equilibrium distribution function for an electron of momentum $\hbar\mathbf{k}$ at a position $\mathbf{r}$, whereas in the quantum equations and their semiclassical regimes it is related to the propagator of an electron-hole pair with momenta $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ and $\mathbf{k}$. The Landau transport equations are a generalisation of Boltzmann equations, where electron-electron interactions are treated in a self-consistent way and the scattering from the static disorder and from phonons is included phenomenologially. We can reach the Landau equations following the usual Landau's procedure, or from the Heisenberg equations of motion for the electron-hole propagator. The advantage of the latter approach is that all electron scattering, from electrons, from disorder and from phonons, can be described in the same way, by studying the three contributions to the relaxation function, which will be called here the memory function. In this chapter we shall introduce the non-equilibrium distribution function $n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$, derive the semiclassical equations of motion, determine the structure of the memory function for the scattering by phonons and describe the role of its real and imaginary parts in the dynamical conductivity tensor.

CHAPTER 5

An alternative to the equations of motion approach from the previous chapter are the usual perturbative methods of calculating response functions. In this way various correlation functions are usually defined, named the Kubo formulae; for example, the Kubo formula for the charge-charge or current-current correlation functions, etc. There are two basic formalisms; the first one at $T = 0$ and the Matsubara finite-temperature formalism. The conductivity tensor, introduced in the previous chapter, represents the current-dipole correlation function, linking the current (response of the system) induced in the system by a macroscopic field (external perturbation). The external field couples to the dipole moment operator. In a similar manner, other response functions of interest can be defined. In this chapter, we shall use the $T = 0$ formalism where response functions represent the retarded correlation functions (the response follows the external perturbation). We shall define all correlation functions related to the conductivity tensor, derive their general relations, and make sure that these relations are satisfied in the lowest order, usually called the one fermion loop approximation. We shall study the

effects of phenomenologically introduced relaxation processes. We shall show that in general considerations, the continuity equation and Kramers-Kronig relations play an important role.

CHAPTER 6

In this chapter, we study the DC and dynamic conductivity of graphene and doped molybdenum disulfide, using the general expressions derived in chapters 4 and 5. First, we analyze the structure of the momentum distribution function and explain its role in the calculation of the DC conductivity of undoped graphene. Afterwards, we study the intraband dynamical conductivity of doped graphene, keeping in the memory function only the scattering by phonons by disorder. These results are compared with the relaxation-time approximation results. In the end, we consider the interband conductivity of doped graphene, once again in two approximations: the relaxation-time and interband memory function approach.

CHAPTER 7

In this chapter, we analyze elementary excitations in the electron subsystem. Unlike the transport equations studied in the third chapter, where long-range Coulomb interactions were taken into account implicitly through the macroscopic electric field, here we will include various electron-electron interaction contributions step by step. The primary interest here is to study the collective excitations in the electronic subsystem. In the electron-hole equations of motion for a general problem with multiple bands, we shall clearly distinguish the intraband and interband collective modes. We shall show that the "ladder" and Fock contributions cancel out in the intraband channel. What remains is the RPA contribution (being part of the macroscopic field definition) and higher order Fock contributions which lead to the electron-electron contribution to the memory functions. For the insulating case, we shall derive the equation of motion for the interband electron-hole propagator and find the energies of collective modes, excitons, which have energies similar to the 2D positronium. Energies calculated in this way do not agree well with experimental data, so it will be necessary to include electron-hole correlation effects. These effects are included in our equations by using screened Coulomb interaction instead of the bare one.

Keywords: graphene, hexagonal boron nitride, molybdenum disulphide, electron-boson interaction, electron transport equations, memory function, conductivity tensor, plasmons, excitons

The thesis contains 93 pages, 32 figures, 1 table and 37 references. Originally written in Croatian.

Sadržaj

1 Uvod **1**
1.1 Dvodimenzionalni materijali 2
1.2 Motivacija 3

2 Elektronske disperzije odabranih 2D sustava **4**
2.1 2D heksagonalna rešetka s bazom 4
2.2 Hibridizacija atomskih orbitala 5
2.3 Aproksimacija čvrste veze 6
2.4 Blochova reprezentacija 8
2.5 Struktura vrpci hBN-a i grafena 9
2.5.1 Određivanje parametra preskoka t_0 12
2.6 Elektronske disperzije $2DMoS_2$ 13
2.6.1 TBA matrični elementi 14
2.6.2 Vodljiva vrpca $2DMoS_2$ 17

3 Međudjelovanje elektrona i bozonskih modova **19**
3.1 Međudjelovanje elektrona i fonona u aproksimaciji čvrste veze . . . 19
3.1.1 Varijacija matričnih elemenata preskoka 20
3.1.2 Varijacija orbitalnih energija 21
3.1.3 Elektron-fonon hamiltonijan u Blochovoj reprezentaciji . . . 22
3.2 Međudjelovanje s elektromagnetskim poljima 23
3.2.1 Impulsna reprezentacija 24
3.2.2 Blochova reprezentacija 25
3.2.3 Makroskopsko električno polje 26

4 Landauova teorija Fermijevih tekućina **28**
4.1 Landau-Silinove jednadžbe gibanja 28
4.1.1 Režim idealne vodljivosti 30
4.1.2 Aproksimacija relaksacijskog vremena 31
4.2 Mikroskopski opis relaksacijskih procesa - memorijska funkcija . . . 32
4.2.1 Dinamička vodljivost 34
4.3 Viševerpčana memorijska funkcija 35

5 Kubo formula za odzivne funkcije **37**
5.1 4×4 struja-struja korelacijske funkcije 38
5.2 Jednadžba kontinuiteta i baždarna invarijantnost 39
5.3 Aproksimacija jedne petlje 41
5.4 Struja-struja korelacijska funkcija 42
5.5 Longitudinalna dielektrična funkcija 43

6 Dinamička i dc vodljivost odabranih 2D sustava **45**
6.1 Momentum distribucijska funkcija 45
6.2 DC vodljivost nedopiranog grafena - aproksimacija relaksacijskog vremena 47
6.3 Unutarvrpčane memorijske funkcije 49
6.3.1 Raspršenje na nečistoćama 49
6.3.2 Raspršenje na optičkim fononima 50
6.3.3 Raspršenje na akustičkim fononima 51
6.3.4 Unutarvrpčana vodljivost grafena 52
6.4 Međuvrpčana vodljivost grafena 52
6.5 Međuvrpčana vodljivost dopiranog 2DMoS_2 54
6.6 Unutarvrpčana vodljivost dopiranog 2DMoS_2 55

7 Kolektivna pobuđenja **58**
7.1 Operator elektronske gustoće 58
7.2 Jednadžba gibanja za operator gustoće 59
7.3 Plazmoni 60
7.3.1 Duljina propagacije plazmona 63
7.4 Ekscitoni 63
7.4.1 Kulonsko zasjenjenje 66
7.4.2 Ekscitoni u 2DMoS_2 i hBN-u 69

8 Zaključak **71**

Dodatak A Matrica transformacije U **73**

Dodatak B Strujne vršne funkcije **76**

Dodatak C Konstante elektron-fonon vezanja **78**

Dodatak D Derivacije faze i amplitude parametra preskoka u grafenu **79**

Dodatak E Korelacijske funkcije **80**

Dodatak F **Memorijska funkcija za raspršenje elektrona na nečistoćama** **82**

Dodatak G **Jednadžba gibanja za operator gustoće** **84**

Dodatak H **Vlastita energija elektrona** **88**

Literatura **89**

Životopis **92**

Poglavlje 1

Uvod

U fizici kondenzirane materije, novi milenij započeo je teorijskim i eksperimentalnim istraživanjem dvodimenzionalnih materijala. To su materijali koji poput svojih prethodnika kvazijednodimenzionalnih organskih spojeva i keramika, visokotemperaturnih supravodiča i teškofermionskih sustava, obiluju potencijalom koji je u mogućnosti pokrenuti novu tehnološku revoluciju. Dugi niz godina smatralo se da su dvodimenzionalni sustavi strukturno nestabilni. Peierls, Landau i Mermin [1, 2, 3] argumentirali su da velike fluktuacije u položaju konstituenata takvih sustava uništavaju uređeno kristalno stanje na konačnoj temperaturi. Kasnija, što numerička što teorijska razmatranja [4], govore da se dvodimenzionalna membrana naprosto zgužva nebi li tako minimizirala svoju energiju ili se pak zarola u sitne cijevčice [5]. Upravo zato iznenađenja nije manjkalo kad je Geimova grupa iz Manchestera uspjela sintetizirati dvodimenzionalni sustav debljine atoma [6, 7]. Riječ je naravno o grafenu; posljednoj u nizu alotropskih modifikacija ugljika. Način na koji su to izveli jednako je impresivan ponajviše zbog svoje jednostavnosti. Kako je grafit sazdan od grafenskih ravnina povezanih slabim van der Waalsovim silama bilo je dovoljno uzeti ljepljivu traku, odljepiti površinu grafita, zaljepiti za podlogu te ponoviti postupak dovoljan broj puta dok na podlozi ne ostane sloj ugljika monoatomne debljine. Taj jednostavan proces kojeg nazivamo eksfolijacijom postao je glavnom metodom sinteze 2D sustava. Isti dvojac razvio je i način provjere da se uistinu radi o monosloju grafena. Provjera se sastoji u promatranju kontrasta kad bi se površina supstrata obasjala svjetlošću u kojem bi tamnije područje odavalo više slojeva grafena, a svijetlije područje monosloj. Za konačnu potvrdu da se uistinu radi o monosloju koristi se pretražni tunelirajući mikroskop (STM). Karakterizacija elektronskih svojstava dopiranog grafena vršena je pomoću efekta električnog polja na sustavu koji sliči kapacitoru s umetnutim dielektrikom, a sastoji se od metala na kojem se nalazi izolator a na izolatoru grafen. U takvom sustavu naboj koji smo prenjeli na grafen je kapacitet takvog sustava pomnožen s razlikom potencijala. Ovaj postupak omogućio je dataljnu eksperimentalnu analizu elektronskih svojstava grafena, a i drugih stabilnih dvodimenzionalnih sustava.

1.1 Dvodimenzionalni materijali

Spomenimo nešto o fizikalnim karakteristikama pojedinih 2D materijala. Svima im je zajedničko da su u trodimenzionalnom stanju građeni od heksagonalnih kovalentno vezanih ravnina povezanim slabim van der Waalsovim silama dok se u dvodimenzionalnoj inačici kristaliziraju u heksagonalnoj rešetci sa dva ili tri atoma u bazi. Tako je primjerice najpoznatiji među njima grafen, sazdan od dva ugljikova atoma u primitivnoj ćeliji. Glavne fizikalne karakteristike grafena su da je on vodič s velikom mobilnošću vodljivih elektrona, te da posjeduje odlične mehaničke osobine [7]. Ta mehanička stabilnost grafena i njegova kemijska inertnost čine ga idealnim kandidatom za osnovu elektroničkih uređaja na mikroskali. Također, zanimljiva električna svojstva dijelomično su posljedica i linearnosti elektronskih disperzija oko Fermijevog nivoa [8]. Ova linearnost elektronskih disperzija pobudila je ogromni interes u teorijskom istraživanju grafena zbog sličnosti s relativističkom disperzijom elektrona i zbog predikcija koje iz nje slijede.

Nakon grafena interes je proširen i na druge materijale koji su bili pogodni za eksfolijaciju. Najpoznatiji su primjeri haksagonalni borov nitrid (hBN) [9, 10] i obitelj dihalkogenida prijelaznih metala od kojih je napoznatiji predstavnik molibdenov disulfid (MoS_2) [11, 12]. U dvodimenzionalnoj inačici su strukturno vrlo jednostavni. hBN sadrži dva atoma u primitivnoj ćeliji koji se nalaze u istoj ravnini, a mehaničke osobine i kemijska inertnost su mu slične grafenskim. To je posljedica jakih σ veza koje su odgovorne za stabilnost. Ovaj materijal je direktni izolator s optičkim procijepom oko 6 eV [10].

Dihalkogenidi prijelaznih metala sadrže tri atoma u primitivnoj ćeliji i imaju slojevitu strukturu oblika (X-M-X) gdje je prijelazni metal (M) usendvičen između dva atoma halkogenida (X). Zanimljivo je svostvo MoS_2 da je je on u svojoj trodimenzionalnoj inačici indirektni izolator. Ta karakteristika određuje tanke filmove MoS_2 sve do dva sloja. Tek je monosloj MoS_2 direktni izolator. Nakon što je eksperimentalno potvrđena [14] struktura vrpci koja je predviđena pomoću *ab initio* računa, započelo je intenzivno istraživanje elektronskih svojstava ovih materijala [15]. Nakon eksfolijacije, važno je provjeriti imamo li monosloj ili više slojeva MoS_2. To je prilično lako obzirom da je snaga fotoluminiscencije monosloja četiri reda veličine veća nego za dva ili više sloja MoS_2. Spomenimo i to da monosloj MoS_2 posjeduje dvije strukturne faze trigonalnu, izolatorsku fazu ($2H - MoS_2$) koja je strukturno stabilna na svim temperaturama i oktaedarsku, niskotemperaturnu metaličnu fazu ($1T - MoS_2$) koja je nestabilna te spontano prelazi u ($2H - MoS_2$) na $T \approx 200$ K [16].

1.2 Motivacija

U posljednjih desetak godina znatno je narastao broj znanstvenih radova, što teorijskih što eksperimentalnih, koji proučavaju elektronske karakteristike ovih dvodimenzionalnih materijala. Proučavano je gotovo sve; njihovo ponašanje na promjene vanjskih parametara poput električnog i magnetskog polja, temperature, mehaničkog naprezanja, sve u svrhu njihove implementacije kao gradivnih elemenata elektroničkih sustava, senzora, solarnih ćelija, baterija i tome slično.

Dvije velike klase problema koje ćemo studirati u ovome radu su problem električnog transporta i kolektivnih pobuđenja u dopiranom i nedopiranom grafenu, 2DMoS_2-u i hBN-u. U grafenu ćemo promatrati istosmjernu i dinamičku vodljivost. Rezultati koji su dosada bili temeljeni na jednostavnoj Drudeovoj formuli, koji su pak počivali na aproksimaciji frekventnog neovisnog relaksacijskog vremena, nisu mogli objasniti bogatu strukturu realnog dijela međuvrpčane vodljivosti [13]. Transportna svojstva ćemo razmatrati koristeći semiklasične Landauove transportne jednadžbe, te ćemo pokazati da se sva raspršenja elektrona, na drugim elektronima, na nečistoćama, i na fononima, mogu opisati na isti način preko tri doprinosa relaksacijskoj funkciji koju ćemo zvati memorijska funkcija. Ovakav pristup, u kojem je prirodno uključen zahtjev baždarne invarijantnosti omogućit će nam da opišemo releksacijske procese na konačnim energijama.

Kolektivna pobuđenja elektronskog podsustava razmatrat ćemo pomoću jednadžbi gibanja za elektron-šupljina propagator za generalni problem s više vrpci u prvom redu računa smetnje u kulonskoj interakciji. Analiza će uključiti unutarvpčane i međuvrpčane plazmone u grafenu i ekscitonske modove u dvodimenzionalnim izolatorima.

U slučaju izolatora izvest ćemo jednadžbu gibanja za međuvrpčani elektron-šupljina propagator i pronaći energije eksitonskih modova u aproksimaciji dvije vrpce. Pokazat ćemo sva bitna odstupanja ovakvog jednostavnog modela od eksperimentalnih rezultata za slučaj hBN-a i MoS_2-a. Da bismo poboljšali slaganje s eksperimentom poopćit ćemo model na način da uključimo zasjenjenje kulonskih interakcija.

Poglavlje 2

Elektronske disperzije odabranih 2D sustava

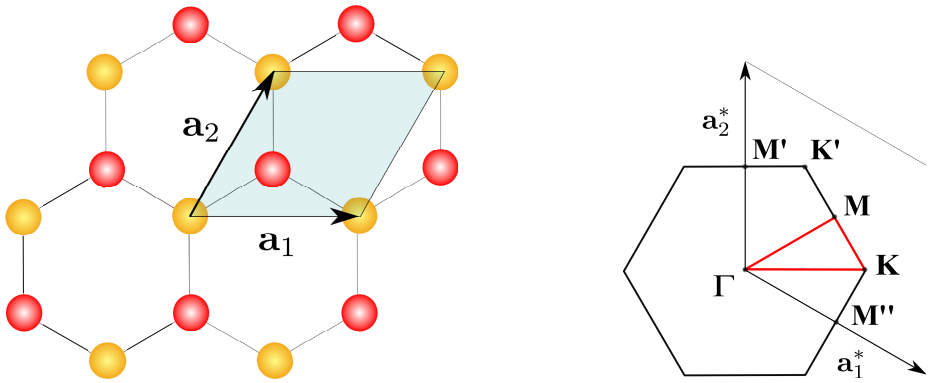
Svaka ozbiljna analiza elektrodinamičkih svojstava kristala započinje računom elektronskih disperzija, što generalno nije jednostavan zadatak. Da bismo pronašli jednostavni analitički opis elektronskih vrpci bit ćemo primorani napraviti neke aproksimacije. Najvažnija aproksimacija je da ćemo se u razmatranjima ograničiti na svega nekoliko vrpci u blizini Fermijevog nivoa. U ovome poglavlju vrpce određujemo pomoću aproksimacije čvrste veze. Polazište su atomske orbitale, ili njihove linearne kombinacije (hibridi), za koje su vjerojatnosti preskoka elektrona s jedne orbitale na neku drugu orbitalu najveće. Izbori atomskih orbitala određeni su kristalnom simetrijom i razlikuju se za tri sustava koja razmatramo u ovome radu: grafen, hBN i 2DMoS_2.

U ovom poglavlju spomenut ćemo neke osnovne pojmove o heksagonalnoj rešetci s bazom, prikazati elektronske disperzije valentnih vrpci u spomenutim sustavima za tipične vrijednosti TBA (engl. kratica od *tight binding approximation*) parametara te procijeniti te parametre usporedbom s rezultatima *ab initio* računa.

2.1 2D heksagonalna rešetka s bazom

Materijali koje razmatramo kristaliziraju u dvodimenzionalnoj heksagonalnoj rešetci s bazom. Grafen i hBN imaju po dva atoma, dok 2DMoS_2 ima tri atoma u bazi. Kasnije ćemo pokazati da je struktura baze 2DMoS_2-a analogna bazi grafena ili hBN-a. Dakle, u sva tri slučaja, dovoljno je razmotriti rešetku prikazanu na slici 2.1 (lijevo). Obojena plavo je primitivna ćelija u kojoj se nalaze žuti atom i crveni atom (ili crveni par atoma), a definiraju je primitivni vektori

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{e}}_x, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{e}}_x + \sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_y\right). \tag{2.1.1}$$



Slika 2.1: Lijevo: Shematski prikaz kristalne strukture 2D heksagonalnih materijala s dva atoma u bazi s označenom primitivnom ćelijom i primitivnim vektorima $\mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}_2$. Desno: Prikaz Brillouinove zone s njezinim ireducibilnim dijelom (crveni trokut), karakterističnim točkama visoke simetrije i primitivnim vektorima recipročne rešetke $\mathbf{a}_1^*$ i $\mathbf{a}_2^*$.

Iz (2.1.1) lako se može odrediti volumen primitivne ćelije $v_{pc} = \sqrt{3}a^2/2$ te konstruirati primitivne vektore recipročne rešetke

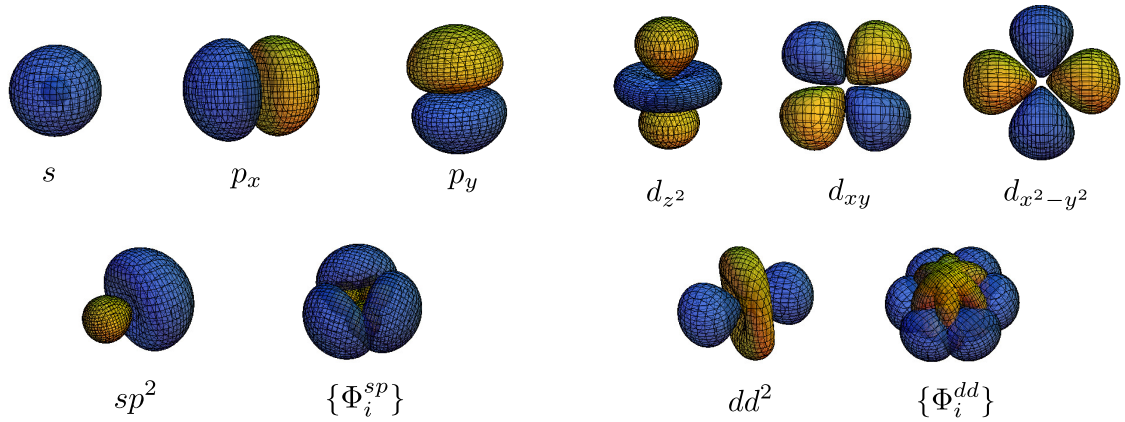
$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\left(\hat{\mathbf{e}}_x\sqrt{3} - \hat{\mathbf{e}}_y\right), \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\hat{\mathbf{e}}_y. \tag{2.1.2}$$

Na slici 2.1 (desno) prikazana je prva Brillouinova zona. Ona ima oblik šesterokuta, a definiraju je primitvni vektori recipročne rešetke (2.1.2). U prvoj Brillouinovoj zoni postoji nekoliko točaka visoke simetrije. Na primjer, vrhovi šesterokuta odgovaraju dvjema neekvivalentnim točkama $\mathbf{K}$ i $\mathbf{K}'$. Ostala četiri vrha možemo doseći translacijom točaka $\mathbf{K}$ i $\mathbf{K}'$ za primitivne vektore recipročne rešetke. Isto tako vidimo da šest polovišta dužina na rubu Brillouinove zone odgovara trima neekvivalnetnim točkama $\mathbf{M}$, $\mathbf{M}'$ i $\mathbf{M}''$. Crvenim trokutom označen je ireducibilni dio prve Brillouinove zone pomoću kojeg operacijama zrcaljenja možemo rekonstruirati cijelu zonu. Za buduće rasprave korisno je izabrati koordinatni sustav na način prikazan na slici 2.1 (desno) te zapisati položaje točaka visoke simetrije

$$\mathbf{\Gamma} = 0, \quad \mathbf{M} = \frac{\pi}{a\sqrt{3}}\left(\hat{\mathbf{e}}_x\sqrt{3} + \hat{\mathbf{e}}_y\right), \quad \mathbf{K} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\hat{\mathbf{e}}_x. \tag{2.1.3}$$

2.2 Hibridizacija atomskih orbitala

Standardna reprezentacija realnih atomskih orbitala $(s, p_\alpha, d_{\alpha\beta}, \dots)$ nije primjerena za opis elektronskih stupnjeva slobode u heksagonalnim rešetkama. Stoga u ovom radu primjenjujemo proceduru koju je razvio L. Pauling [17] da bi objasnio usmjerenost kovalentnih veza u molekulama i kristalima. U toj teoriji se od realnih kombinacija orbitala slobodnog atoma izgrađuju nove usmjerene elektronske



Slika 2.2: Prikaz relevantnih atomskih s, p_α i $d_{\alpha\beta}$ orbitala kao i njihovih hibrida konstruiranih unitarnom transformacijom (2.2.2). Plava i žuta boja označavaju područja u kojima je valna funkcija parna i neparna.

orbitale koje udovoljavaju zahtijevima simetrije kristala i koje su pogodne za formiranje kemijskih veza. Te nove orbitale nazivamo hibridima jer, kako i samo ime kaže, nastale su miješanjem realnih valnih funkcija slobodnog atoma. U slučaju naših materijala od interesa će biti planarni hibridi (u $\{x, y\}$ ravnini) koje možemo konstruirati preko unitarne transformacije [18]

$$\Phi_i = \sum_j R_{ij}\phi_j. \tag{2.2.1}$$

Ovdje su indeksi $\{i, j\} \in \{1, 2, 3\}$, a matrica transformacije je poznatog oblika

$$R = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & \sqrt{2/3} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \tag{2.2.2}$$

Atomske orbitale ϕ_i u (2.2.1) biramo na sljedeći način: za ϕ_1 uzimamo da je s ili d_{z^2}, a ostale dvije atomske orbitale $\{\phi_2, \phi_3\}$ su $\{p_x, p_y\}$ ili $\{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\}$. Koja će hibridizacija imati glavnu ulogu (sp^2 ili dd^2) ovisi o razlici energija atomskih orbitala te o njihovom relativnom položaju prema Fermijevom nivou. Na primjer, u grafenu i hBN-u glavnu ulogu imaju sp^2 hibridi, a u 2DMoS_2, zbog prisutnosti prijelaznog metala, imat ćemo i sp^2 i dd^2 hibride. Te dvije klase hibrida prikazane su na slici 2.2.

2.3 Aproksimacija čvrste veze

Aproksimacija čvrste veze (*tight binding approximation* (TBA)), pogodna je za opis elektronskih stupnjeva slobode u kristalima s kovalentnim i ionskim vezama.

U oba ta slučaja valentni elektroni su po pretpostavci čvrsto vezani za atome/ione, a kristalni potencijal uzrokuje njihove preskoke s jednog atoma/iona na neki drugi atom/ion. Dakle, kristalni potencijal ulazi u ukupni kristalni hamiltonijan kao smetnja. Da bismo formalno realizirali perturbativni račun u tom slučaju, definiramo kvantomehanički operator polja

$$\Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\ell\mathbf{R}} c^\dagger_{\ell\mathbf{R}} \phi^*_\ell(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \tag{2.3.1}$$

koji opisuje stvaranja čestice u prostornoj koordinati $\mathbf{r}$ prikazano u bazi lokaliziranih atomskih orbitala označenih s indeksom ℓ. Vektor $\mathbf{R}$ određuje apsolutni položaj orbitale ℓ u kristalu te ga možemo zapisati kao $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{r}_\ell$. Sa $\mathbf{R}_0$ označili smo vektor primitivne ćelije, a $\mathbf{r}_\ell$ je položaj ℓ-te atomske orbitale unutar te primitivne ćelije. Ovdje je prikladno uvesti Diracovu bra-ket notaciju pomoću koje možemo zapisati atomske orbitale kao projicirane vektore stanja $|\ell\mathbf{R}\rangle$ na direktni prostor: $\langle\mathbf{r}|\ell\mathbf{R}\rangle = \phi_\ell(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. Tu notaciju koristiti ćemo radi preglednog zapisivanja matričnih elemenata u ukupnom hamiltonijanu. Na primjer, zahtjev ortonormiranosti atomskih orbitala

$$\int d\mathbf{r}\phi^*_\ell(\mathbf{r}-\mathbf{R})\phi_{\ell'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}',\mathbf{R}}\delta_{\ell,\ell'} \tag{2.3.2}$$

u bra-ket notaciji ima oblik

$$\langle \ell\,\mathbf{R}|\ell'\,\mathbf{R}'\rangle = \delta_{\mathbf{R}',\mathbf{R}}\delta_{\ell,\ell'} \equiv \left\{c_{\ell\mathbf{R}\sigma}, c^\dagger_{\ell'\mathbf{R}'\sigma}\right\}. \tag{2.3.3}$$

Jednočestični dio hamiltonijana dan je generalnim izrazom

$$\hat{H} = \int d\mathbf{r}\Psi^\dagger(\mathbf{r})\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}). \tag{2.3.4}$$

Taj izraz vrijedi u slučaju kada nemamo dvočestičnih interakcija kao i kada su one zamijenjene efektivnim jednočestičnim interakcijama. U aproksimaciji čvrste veze riječ je o ovom drugom slučaju. Dakle, kristalni hamiltonijan $\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}_{at}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r})$ razdvajamo na atomski hamiltonijan $\hat{H}_{at}$ i na doprinose preostalih dvočestičnih interakcija u kristalu, koje opisujemo pomoću efektivne jednočestične interakcije koju nazivamo kristalni potencijal $\hat{V}$. Uvrstivši (2.3.1) u (2.3.4) dobivamo

$$\hat{H} = \sum_{\ell\ell'\mathbf{R}\mathbf{R}'\sigma} \langle \ell\,\mathbf{R}|H|\ell'\,\mathbf{R}'\rangle c^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma} c_{\ell'\mathbf{R}'\sigma}. \tag{2.3.5}$$

Prvi korak u TBA formulaciji elektronskog hamiltonijana je prepoznati najvažnije matrične elemenate. Za $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ te $\ell = \ell'$ pišemo

$$\langle\ell\mathbf{R}|\hat{H}|\ell\mathbf{R}\rangle = \varepsilon^0_\ell + \Delta\varepsilon^0_\ell = \varepsilon_\ell, \tag{2.3.6}$$

gdje je ε^0_ℓ energija ℓ-te atomske orbitale, a $\Delta\varepsilon^0_\ell$ je doprinos kristalnog potencijala energiji orbitale. Za $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$, oni su funkcija udaljenosti između dviju orbitala:

$\langle \ell\, \mathbf{R}|H|\ell'\, \mathbf{R}'\rangle \approx H^{\ell\ell'}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$. Zapravo, iz ortonormiranosti atomskih orbitala $|\ell\mathbf{R}\rangle$ i iz atomske Schrödingerove jednadžbe slijedi $\langle \ell\mathbf{R}|\hat{H}|\ell'\mathbf{R}'\rangle = \langle \ell\mathbf{R}|\hat{V}|\ell'\mathbf{R}\rangle$, gdje je $\langle \ell\mathbf{R}|\hat{V}|\ell'\mathbf{R}'\rangle$ matrični element preskoka između orbitala $|\ell\mathbf{R}\rangle$ i $|\ell'\mathbf{R}'\rangle$. Korisno je vektor $\mathbf{R}'$ zapisati na način $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \boldsymbol{\varrho}$. Tada matrični element preskoka ima oblik

$$\langle \ell\mathbf{R}|V|\ell'\mathbf{R} + \boldsymbol{\varrho}\rangle = t_{\ell\ell'}(\boldsymbol{\varrho}). \tag{2.3.7}$$

Dakle, sa $t_{\ell\ell'}(\boldsymbol{\varrho})$ ćemo u ovom radu označavati matrični element koji opisuje tuneliranje/preskok elektrona između orbitala ℓ i ℓ' na položajima koji su razmaknuti za vektor $\boldsymbol{\varrho}$. U reprezentaciji realnih atomskih orbitala on je realan, a predznak mu ovisi o parnosti funkcija $\phi_\ell(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ i $\phi_{\ell'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')$.

Drugi korak je zapisati hamiltonijan (2.3.5) u reprezentaciji delokaliziranih atomskih orbitala ($\{\ell\mathbf{k}\}$ reprezentacija). To činimo tako da fermionske operatore transformiramo na način

$$c^\dagger_{\ell\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma}. \tag{2.3.8}$$

Rezultat je hamiltonijan

$$\hat{H} = \sum_{\ell\ell'\mathbf{k}\sigma} H^{\ell\ell'}(\mathbf{k}) c^\dagger_{\ell\mathbf{k}\sigma} c_{\ell'\mathbf{k}\sigma}, \tag{2.3.9}$$

koji još uvijek nije dijagonalan. Matrični elementi $H^{\ell\ell'}(\mathbf{k})$ su elementi kvadratne matrice čija je dimenzija jednaka broju atomskih orbitala u bazi

$$H^{\ell\ell'}(\mathbf{k}) = \sum_{\boldsymbol{\varrho}} H^{\ell\ell'}(\boldsymbol{\varrho}) \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\varrho}}. \tag{2.3.10}$$

Zbog jednostavnosti u ovom izrazu smo formalno uključili i nulvektor $\boldsymbol{\varrho} = \mathbf{0}$. U tom slučaju možemo $H^{\ell\ell}(\mathbf{0})$ indentificirati sa (2.3.6), a elemente $H^{\ell\ell'}(\boldsymbol{\varrho} \neq 0)$ sa (2.3.7). Kao što ćemo se uvjeriti kasnije, matrični elementi $H^{\ell\ell'}(\mathbf{k})$ imaju važnu ulogu i u opisu vezanja valentnih elektrona s vanjskim poljima.

2.4 Blochova reprezentacija

Treći korak je dijagonalizacija hamiltonijana (2.3.9). Dakle, prelazimo iz reprezentacije delokaliziranih orbitala $\{\ell\mathbf{k}\}$ u dijagonaliziranu Blochovu reprezentaciju $\{L\mathbf{k}\}$. Operator stvaranja elektrona u stanju nekog valnog vektora $\mathbf{k}$ u vrpci opisanoj indeksom L, $c^\dagger_{L\mathbf{k}}$, može se prikazati preko operatora $c^\dagger_{\ell\mathbf{k}}$ na način

$$c^\dagger_{L\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\ell} U_{\mathbf{k}}(L,\ell) c^\dagger_{\ell\mathbf{k}\sigma}. \tag{2.4.1}$$

$U_{\mathbf{k}}(L,\ell)$ su elementi kvadratne matrice transformacije $\mathbf{U}$ koja povezuje vektore iz te dvije reprezentacije. Općenito oni su kompleksne funkcije valnog vektora

$\mathbf{k}$. Nužni uvjet koji moraju zadovoljavati elementi matrice $\mathbf{U}$ slijedi iz uvjeta ortonormiranosti Blochovih funkcija. Koristeći relacije (2.3.3), (2.3.8) i (2.4.1) dobivamo

$$\left\{c_{L\mathbf{k}\sigma}, c^{\dagger}_{L'\mathbf{k}'\sigma}\right\} = \delta_{L,L'}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \sum_{\ell} U^{*}_{\mathbf{k}}(L,\ell)U_{\mathbf{k}'}(L',\ell) \rightarrow \sum_{\ell} |U_{\mathbf{k}}(L,\ell)|^2 = 1. \quad (2.4.2)$$

Relacija (2.4.2) može biti zadovoljena samo ako je $U^{*}_{\mathbf{k}}(L,\ell) = U^{-1}_{\mathbf{k}}(\ell, L)$, što povlači unitarnost. Označimo li sa $U^{-1}_{\mathbf{k}}(\ell, L) = V_{\mathbf{k}}(\ell, L)$ inverznu transformaciju od (2.4.1), dobivamo

$$c^{\dagger}_{\ell\mathbf{k}\sigma} = \sum_{L} V_{\mathbf{k}}(\ell, L)c^{\dagger}_{L\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.4.3)$$

Elektronski hamiltonijan u dijagonalnoj reprezentaciji dobivamo neposrednim uvrštavanjem izraza (2.4.3) u (2.3.9). Rezultat je

$$\hat{H} = \sum_{L\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_L(\mathbf{k})c^{\dagger}_{L\mathbf{k}\sigma}c_{L\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.4.4)$$

Disperzijske relacije $\varepsilon_L(\mathbf{k})$ nazivamo također Blochove energije. Kao što ćemo vidjeti kasnije, relacija (2.4.3) igra važnu ulogu u računu koherentnih faktora u dijelu hamiltonijana koji opisuje vezanje s vanjskim poljima. To će nas dovesti do definicije veličina koje ćemo zvati strujni, dipolni i nabojni operatori gustoće.

Operativno najjednostavnije je odrediti disperziju $\varepsilon_L(\mathbf{k})$ i elemente matrice transformacije $U_{\mathbf{k}}(L,\ell')$ koristeći jednočestičnu Schrödingerovu jednadžbu prikazanu u matričnoj reprezentaciji

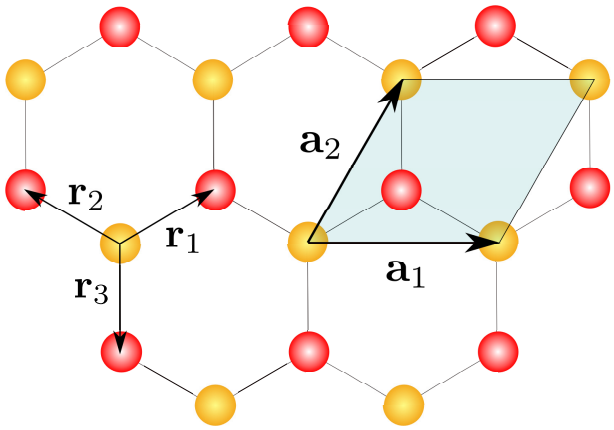
$$\sum_{\ell'} U_{\mathbf{k}}(L,\ell')\left\{H^{\ell\ell'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_L(\mathbf{k})\delta_{\ell,\ell'}\right\} = 0. \quad (2.4.5)$$

U sljedeća dva potpoglavlja ćemo koristiti tu proceduru da bismo odredili disperzije TBA vrpci u grafenu, hBN-u i 2DMoS_2-u.

2.5 Struktura vrpci hBN-a i grafena

Struktura hBN-a prikazana je na slici 2.3. U bazi se nalaze atom bora (crveno) i dušika (žuto). Atomske konfiguracije bora [He]$2s^2 2p^1$ i dušika [He]$2s^2 2p^3$ i heksagonalna koordinacija položaja iona bora i dušika impliciraju formiranje sp^2 hibrida s maksimiziranim preklopom susjednih hibridnih orbitala. Takva iznimno jaka veza naziva se σ vezom i prikazana je na slici 2.4. Zajedno s pripadnim $2p_z$ orbitalama, u primitivnoj ćeliji uzimamo u obzir 8 orbitala koje u aproksimaciji čvrste veze izgrađuju 8 valentnih vrpci.

Iz ARPES eksperimenata [8] slijedi da je za opis dviju vrpci u blizini Fermijevog nivoa dovoljno uzeti samo $2p_z$ orbitalu dušika i $2p_z$ orbitalu bora. Te orbitale ćemo označavati indeksom $\ell \in \{A, B\}$. Očigledno je ovdje riječ o π vezi, pa ove dvije



Slika 2.3: Shematski prikaz kristalne strukture hBN-a s atomom dušika (žuto) i bora (crveno) u bazi (plavo). Vektorima $\mathbf{r}_i$ označeni su položaji prvih susjeda u odnosu na referentni atom.

vrpce nazivamo π vrpcama i obično ih označavamo indeksima π^* i π. U ovom radu ćemo koristiti također generičke oznake P i M za te dvije vrpce (vidi izraz (2.5.5)). Promotrimo disperzije elektrona u te dvije vrpce u aproksimaciji prvih susjeda, gdje je elektronima dozvoljen preskok samo među najbližim susjednim orbitalama.

Prvo definiramo vektore položaja najbližih susjeda nekog proizvoljnog atoma (slika 2.3)

$$\mathbf{r}_1 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3, \quad \mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_2 - 2\mathbf{a}_1)/3, \quad \mathbf{r}_3 = (\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2)/3. \tag{2.5.1}$$

To nam omogućava matrične elemente preskoka između dvije susjedne orbitale pisati na način

$$\langle A\mathbf{R}|V|B\mathbf{R} + \mathbf{r}_j\rangle = -t_0, \tag{2.5.2}$$

gdje je index $j \in \{1, 2, 3\}$. Zbog jednostavnosti pretpostavljamo da je matrični element t_0 pozitivan. Sad smo u mogućnosti zapisati sve matrične elemente u hamiltonijanu (2.3.9) u $\{\ell\mathbf{k}\}$ reprezentaciji na način

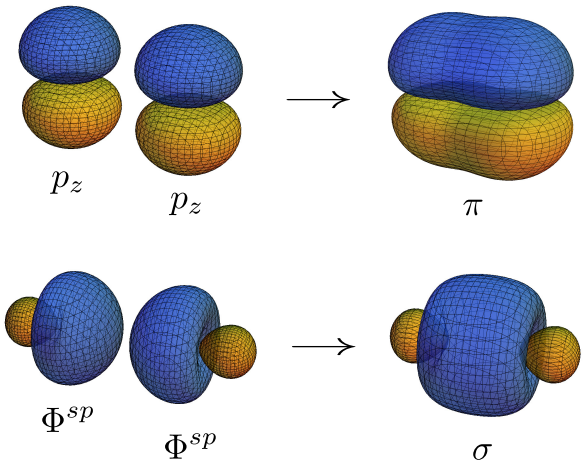
$$H^{AA}(\mathbf{k}) = \varepsilon_A, \;\; H^{AB}(\mathbf{k}) = t(\mathbf{k}), \;\; H^{BA}(\mathbf{k}) = t^*(\mathbf{k}), \;\; H^{BB}(\mathbf{k}) = \varepsilon_B. \tag{2.5.3}$$

Matrični element

$$t(\mathbf{k}) = -t_0 \sum_j \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \tag{2.5.4}$$

ulazi u disperzije dviju vrpci u oba slučaja: $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ (grafen) i $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$ (hBN).

Dijagonalizacija hamiltonijana (2.3.9) je jednostavna. Uvedemo li oznaku $2\Delta = \varepsilon_A - \varepsilon_B$ i definiramo položaj energetskog ishodišta tako da je $\varepsilon_A + \varepsilon_B = 0$, dobivamo



Slika 2.4: Shematski prikaz formiranja π i σ veza u kovalentnim kristalima.

$$\varepsilon_{P,M}(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}, \tag{2.5.5}$$

gdje je

$$|t(\mathbf{k})| = t_0\sqrt{3 + 2\cos k_x a + 4\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}}. \tag{2.5.6}$$

Elemente matrice $\mathbf{U}$ određujemo rješavanjem Schrödingerove jednadžbe (2.4.5). Njihov oblik dan je u dodatku A.

Grafenske disperzije slijede neposredno iz (2.5.5) uvrštavajući $\Delta = 0$, obzirom da u bazi imamo dvije p_z orbitale istih energija. Rezultat je

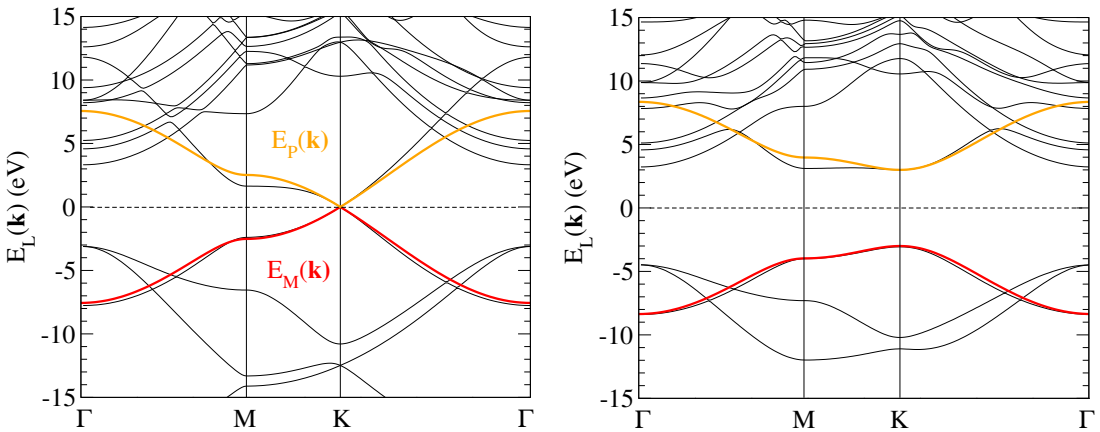
$$\varepsilon_{P,M}(\mathbf{k}) = \pm|t(\mathbf{k})|. \tag{2.5.7}$$

Iako su disperzije (2.5.7) prvi puta izvedene davne 1946. godine [19], tek devedesetih bivaju ponovno aktualizirane od strane japanskih fizičara koji su teorijski razmatrali transportna svojstava hipotetskog 2D grafita [20]. Disperzije (2.5.5) i (2.5.7) prikazane su i uspoređene s *ab initio* računima na slici 2.5. Slaganje TBA aproksimacije prvih susjeda i *ab initio* računa je jako dobro.

Za mnoga razmatranja korisno je odrediti oblik disperzija oko točaka visoke simetrije. Tako primjerice razvoj matričnog elementa $t(\mathbf{k})$ oko $\mathbf{K}$ točke po parametru $\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ daje

$$t(\mathbf{k} \approx \mathbf{K}) \approx \frac{at_0\sqrt{3}}{2}\left(\tilde{k}_x + i\tilde{k}_y\right), \tag{2.5.8}$$

što vodi na poznatu Diracovu linearnu disperziju



Slika 2.5: Vrpčana struktura grafena (lijevo) i hBN-a (desno) dobivena *ab initio* računima [21]. Na istim slikama crvenom i žutom bojom prikazane su TBA disperzije (2.5.7) i (2.5.5). Sa slika možemo potvrditi *Hückelovu aproksimaciju*, tj. da se π elektroni mogu promatrati odvojeno od σ elektrona [33].

$$\varepsilon_{P,M}(\mathbf{k}) = \pm|t(\mathbf{k} \approx \mathbf{K})| \approx \pm\frac{a\sqrt{3}}{2}t_0\sqrt{\tilde{k}_x^2 + \tilde{k}_y^2}. \tag{2.5.9}$$

Ona je odgovorna za linearnu ovisnost elektronske gustoće stanja o energiji u blizini Fermijevog nivoa. Slično, razvoj oko **M** točke daje

$$|t(\mathbf{k} \approx \mathbf{M})| \approx t_0 + \frac{t_0 a^2}{4}\left(3\tilde{k}_y^2 - \tilde{k}_x^2\right). \tag{2.5.10}$$

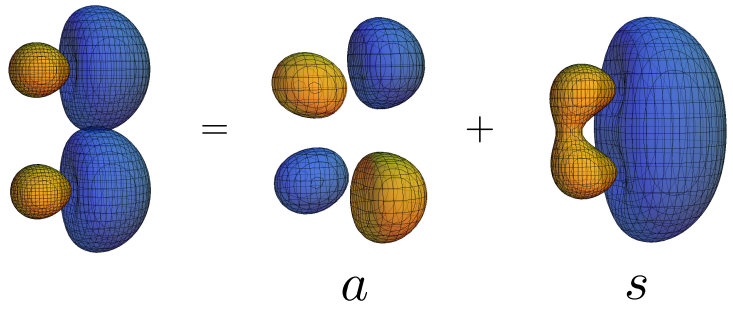
Ovakva hiperbolna disperzija vezana je s van Hooveovim singularitetom u gustoći stanja. Naposljetku, u okolini **Γ** točke disperzije su iste kao i u običnom slobodnom elektronskom plinu,

$$\varepsilon_{P,M}(\mathbf{k}) = \pm|t(\mathbf{k} \approx 0)| \approx \pm\left[3t_0 - \frac{t_0 a^2}{4}\left(k_x^2 + k_y^2\right)\right]. \tag{2.5.11}$$

2.5.1 Određivanje parametra preskoka t_0

U grafenu i hBN-u parametar preskoka elektrona t_0 i energetski procijep 2Δ su parametri čije vrijednosti možemo procijeniti iz *ab initio* rezultata (vidi sliku 2.5). Parametar preskoka je otprilike jednak za oba kristala te iznosi $t_0 \approx 2.5$ eV. Procijep u hBN-u je $2\Delta \approx 6$ eV. Postoje i alternativni načini da se odrede vrijednosti tih parametara. Na primjer, kombinirajući Fermijevu brzinu v_F iz transportnih mjerenja i Diracovu disperziju (2.5.8), dobivamo nešto veću vrijednost za parametar preskoka $t_0 = 3.6$ eV [13].

Drugi način je iskoristiti transverzalno pravilo suma koje daje gornju granicu za vrijednost parametra t_0, odnosno donju granicu za efektivnu masu elektrona



Slika 2.6: Shematski prikaz simetrične i antisimetrične kombinacije sp^2 hibrida gornjeg i donjeg atoma sumpora

m^* pri dnu ili vrhu vrpce, $m^* \geq m_e$. To pravilo je direktno primjenjivo u svim slučajevima u kojima stanja s dna (ili vrha) vrpce imaju kvadratnu disperziju i ne hibridiziraju sa stanjima iz drugih vrpci. U našem slučaju to je ispunjeno što se može vidjeti sa slika 2.5, a i iz činjenice da je simetrija Φ^{sp} hibrida i p_z orbitala takva da je $\langle \Phi^{sp} | p_z \rangle = 0$, to jest vrijedi tzv. *Hückelova aproksimacija*. Tenzor recipročne efektivne mase

$$\frac{1}{m^*_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_M(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \bigg|_{\mathbf{k}=0} \tag{2.5.12}$$

u tom slučaju je dijagonalan, a za heksagonalnu rešetku i izotropan. Koristeći relaciju (2.5.11) te konstantu rešetke $a = 2.46$ Å za grafen, dobivamo $t_0 \approx 2.5$ eV, što je već potvrđeno *ab initio* rezultatima na slici 2.5. U slučaju hBN-a situacija je nešto složenija zbog prisustva dodatnog parametra Δ. Pretpostavimo li da je pomak energija atomskih orbitala zbog djelovanja kristalnog potencijala puno manji od energija orbitala slobodnog atoma (dakle $\Delta\varepsilon^0_\ell \ll \varepsilon^0_\ell$) dobivamo $2\Delta \approx \varepsilon^0_{p^N_z} - \varepsilon^0_{p^B_z} \approx 6$ eV [22]. Taj iznos se slaže s gornjom procjenom. Za parametar primitivne ćelije $a = 2.51$ Å dobivamo $t_0 \approx 2.58$ eV, ponovno u dobrom slaganju s *ab initio* računima.

2.6 Elektronske disperzije 2DMoS$_2$

Kristalna struktura 2DMoS$_2$ složenija je od strukture grafena i hBN-a. Dva atoma sumpora smještena su jedan iznad drugoga na položaju A na slici 2.3 dok se molibden nalazi na položaju B u ravnini između dvije ravnine sa sumporovim atomima. Popunjenje vanjskih ljusci atoma sumpora [Ne]3s^{2}3p^4 i molibdena [Kr]4d^{5}5s^1 govori da će u kristalu doći do transfera elektrona s molibdena na sumpor, rezultat čega su ionske konfiguracije [Ne]3s^{2}3p^6 i [Kr]4d^2. Heksagonalna koordinacija kristalnih pozicija molibdena i sumpora ukazuje na važnu ulogu sp^2 hibridizacije na

sumporu te dd^2 hibridizacije na molibdenu, s velikim preklopom između susjednih hibrida. Dakle, očekujemo da će valentne vrpce biti izgrađene pretežno od molibdenovih $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{xy}$ i $4d_{z^2}$ i sumporovih $3s$, $3p_x$ i $3p_y$ orbitala. Kako se udaljujemo u energiji od Fermijeve energije postaju važne ostale molibdenove $4d_{\alpha\beta}$ orbitale i sumporova $3p_z$ orbitala.

Promotrimo sada na koji način simetrizacija sumporovih sp^2 hibrida ulazi u račun. U tu svrhu označimo sa φ_i^α tri sp^2 hibrida sumporovih $3s$, $3p_x$ i $3p_y$ atomskih orbitala definiranih u potpoglavlju 2.2 te sa Φ_i tri dd^2 hibrida molibdenovih $4d_{\alpha\beta}$ orbitala. Indeksom $\alpha \in \{T, B\}$ označimo na kojem se atomu sumpora hibrid nalazi, gornjem (T) ili donjem (B). Prirodno je zatim dva atoma sumpora spojiti u molekulu formirajući pritom tri simetrične i tri antisimetrične molekularne orbitale iz atomskih φ_i^α hibrida na način

$$\phi_i^{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_i^T \pm \varphi_i^B\right). \tag{2.6.1}$$

Na slici 2.6 prikazane su orbitale (2.6.1). Vidimo da će molibdenovi hibridi koji se nalaze u ravnini između atoma sumpora hibridizirati sa simetričnim molekularnim orbitalama, dok hibridizacija s antisimetričnim orbitalama iščezava zbog simetrije. Dakle, minimalni TBA model za stanja u blizini Fermijevog nivoa se sastoji od simetričnih molekularnih orbitala sumpora i molibdenovih dd^2 hibrida, što ukupno čini 6 orbitala po primitivnoj ćeliji.

2.6.1 TBA matrični elementi

Korisno je definirati operator $\Theta_{ij} = 1 - \delta_{ij}$. On će nam poslužiti za lakše pisanje intrahibridnih matričnih elemenata u TBA hamiltonijanu. Koristeći standardne kratice $\overline{\varepsilon}_\varphi = (1/3)\varepsilon_s + (2/3)\varepsilon_p$ i $\Delta\varepsilon_\varphi = (1/3)\varepsilon_s - (1/3)\varepsilon_p$, te oznake $t_\perp$ i $t_\angle$ za matrične elemente preskoka sa sp^2 hibrida gornjeg sumpora na sp^2 hibride donjeg sumpora, možemo pisati

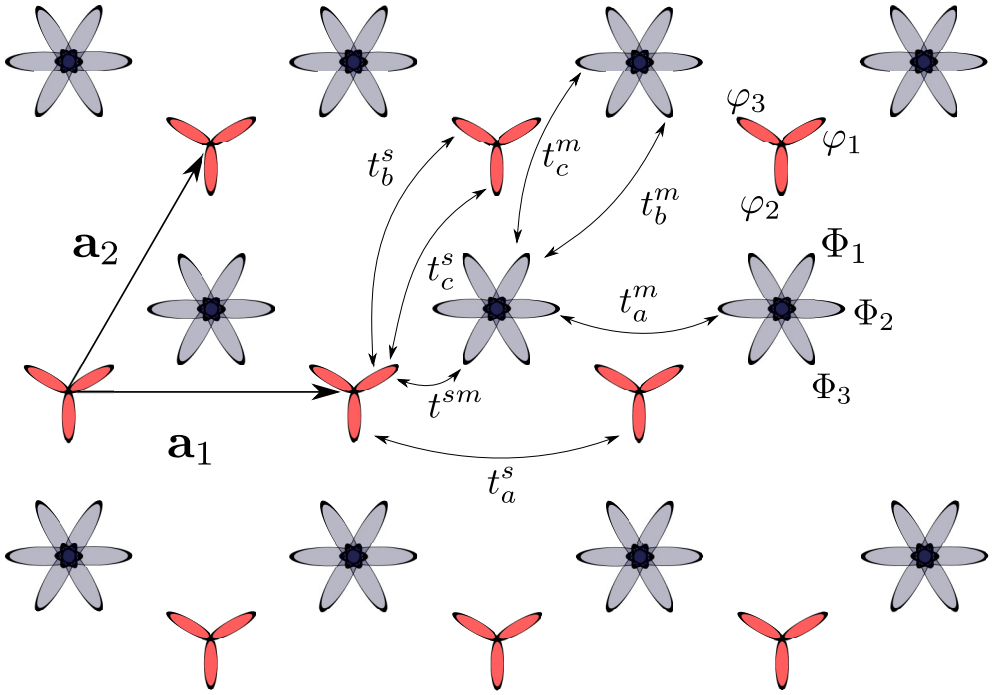
$$\begin{aligned}\langle\varphi_i^\alpha|\hat{H}|\varphi_j^\alpha\rangle &= \delta_{ij}\overline{\varepsilon}_\varphi + \Theta_{ij}\Delta\varepsilon_\varphi,\\ \langle\varphi_i^\alpha|\hat{H}|\varphi_j^{\underline{\alpha}}\rangle &= \delta_{ij}t_\perp + \Theta_{ij}t_\angle\end{aligned} \tag{2.6.2}$$

(ponovno $\alpha = T, B$, a $\underline{\alpha}$ je suprotno od α). Matrične elemente između simetriziranih sp^2 hibrida sada možemo zapisati na način

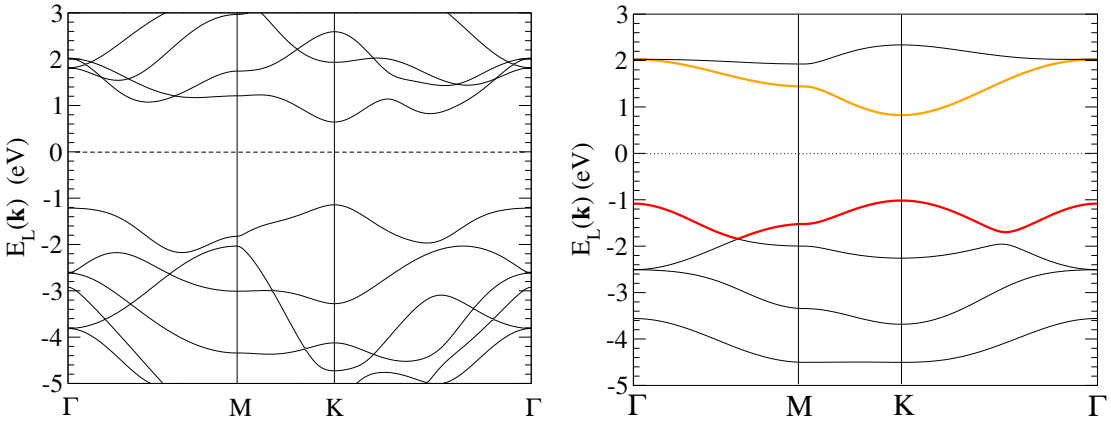
$$\begin{aligned}\langle\phi_i^S|\hat{H}|\phi_j^S\rangle &= \delta_{ij}\left(\overline{\varepsilon}_\varphi + t_\perp\right) + \Theta_{ij}\left(\Delta\varepsilon_\varphi + t_\angle\right),\\ \langle\phi_i^A|\hat{H}|\phi_j^A\rangle &= \delta_{ij}\left(\overline{\varepsilon}_\varphi - t_\perp\right) + \Theta_{ij}\left(\Delta\varepsilon_\varphi - t_\angle\right),\\ \langle\phi_i^S|\hat{H}|\phi_j^A\rangle &= 0.\end{aligned} \tag{2.6.3}$$

Na isti način određujemo matrične elemente koji povezuju dd^2 hibride na istom molibdenovom atomu

$$\langle\Phi_i|\hat{H}|\Phi_j\rangle = \delta_{ij}\overline{\varepsilon}_\Phi + \Theta_{ij}\Delta\varepsilon_\Phi, \tag{2.6.4}$$



Slika 2.7: Shematski prikaz ravnine 2DMoS_2 s atomima molibdena (plavo) i molekulama sumpora (crveno). Na svakom objektu prikazani su i relevantni hibridi kao i pripadni matrični elementi preskoka elektrona među hibridnim orbitalama.



Slika 2.8: Lijevo: Vrpčana struktura $2DMoS_2$ određena *ab initio* metodom [32]. Desno: Vrpčana struktura $2DMoS_2$ u TBA aproksimaciji. Sve vrijednosti su u eV: $\varepsilon_{d_{z^2}} = -2.5$, $\varepsilon_{d_{xy}} = 1.7$, $\varepsilon_p = -3.4$, $\varepsilon_s = -4.5$, $t_\perp = 1$, $t_\angle = -0.3$, $t_a^m = 0.3$, $t_b^m = 0.2$, $t_c^m = -0.05$, $t_a^s = 0$, $t_b^s = 0.25$, $t_c^s = -0.12$ i $t^{sm} = -0.35$.

gdje je $\bar{\varepsilon}_\Phi = (1/3)\varepsilon_{d_{z^2}} + (2/3)\varepsilon_{d_{xy}}$ i $\Delta\varepsilon_\Phi = (1/3)\varepsilon_{d_{z^2}} - (1/3)\varepsilon_{d_{xy}}$. Iako je matrični element $\Delta\varepsilon_\Phi$ u slobodnom atomu jednak nuli, u kristalnim sustavima čija je simetrija niža od kubične efekti kristalnog polja su dovoljno veliki da uklone degeneracije energija $4d_{z^2}$, $4d_{x^2-y^2}$ i $4d_{xy}$ orbitala. U $2DMoS_2$ rešetci vrijedi $\varepsilon^0_{d_{z^2}} \neq \varepsilon^0_{d_{xy}} = \varepsilon^0_{d_{x^2-y^2}}$, uz $\varepsilon^0_{d_{z^2}} - \varepsilon^0_{d_{xy}} \approx 3$ eV.

Na slici 2.8 (lijevo) vidimo da su *ab initio* disperzije vrpci u blizini Fermijevog nivoa vrlo složene. Dakle, želimo li ih prikazati pomoću jednostavnog TBA modela moramo uključiti u račun i preskoke među daljnjim susjedima. Na slici 2.7 prikazan je minimalni skup matričnih elemenata preskoka koji daje dobro slaganje s *ab initio* računima. Sveukupno imamo sedam matričnih elemenata preskoka koji su iz simetrijskih razloga različiti. Preskoci između simetričnih sp^2 hibrida sumpora su označeni sa

$$\begin{aligned} t_a^s &= \langle \varphi_2\mathbf{R}|\hat{V}|\varphi_2\mathbf{R} + \mathbf{a}_1\rangle, \\ t_b^s &= \langle \varphi_1\mathbf{R}|\hat{V}|\varphi_3\mathbf{R} + \mathbf{a}_2\rangle, \\ t_c^s &= \langle \varphi_1\mathbf{R}|\hat{V}|\varphi_2\mathbf{R} + \mathbf{a}_2\rangle. \end{aligned} \tag{2.6.5}$$

Preskoci između dd^2 hibrida molibdena su označeni sa

$$\begin{aligned} t_a^m &= \langle \Phi_2\mathbf{R}|\hat{V}|\Phi_2\mathbf{R} + \mathbf{a}_1\rangle, \\ t_b^m &= \langle \Phi_1\mathbf{R}|\hat{V}|\Phi_3\mathbf{R} + \mathbf{a}_2\rangle, \\ t_c^m &= \langle \Phi_1\mathbf{R}|\hat{V}|\Phi_2\mathbf{R} + \mathbf{a}_2\rangle, \end{aligned} \tag{2.6.6}$$

a preskoci između susjednih sp^2 i dd^2 hibrida sa

$$t^{sm} = \langle \varphi_3\mathbf{R}|\hat{V}|\Phi_2\mathbf{R} - \mathbf{a}_1\rangle. \tag{2.6.7}$$

Pored ovih sedam matričnih elemenata koji su eksplicitno zapisani postoji još čitav niz matričnih elemenata čiji je iznos t_a^s, t_b^s, itd. Na primjer, $\langle \Phi_3\mathbf{R}|\hat{V}|\Phi_3\mathbf{R}+\mathbf{a}_2\rangle$ je isto jednak t_a^s, kao i $\langle \Phi_1\mathbf{R}|\hat{V}|\Phi_3\mathbf{R}+\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2\rangle$. Treba primjetiti da je generalno $t_b^s \neq t_c^s$ te $t_b^m \neq t_c^m$. U najgrubljoj aproksimaciji možemo zanemariti razliku između b i c kanala preskoka. Nažalost vrijednosti tih parametara sa slike 2.8 (desno) govore da su oni ne samo različitog iznosa nego i suprotnog predznaka pa ih trebamo tretirati kao nezavisne parametre.

Cjelovitije TBA studije disperzija $2DMoS_2$ [23, 24] uključuju također preskoke na još udaljenije susjede te, jasna stvar, daju bolje slaganje s *ab initio* računima. Fizikalna opravdanost takvog pristupa je dvojbena jer se preskoci na daljnje susjede zapravo koriste kao matematički način da opišemo složene fizikalne procese koji se događaju na malim prostornim skalama (obično unutar jedinične ćelije) a koje smo ispustili ograničavajući se na model sa šest orbitala po bazi. Taj postupak sličan je metodi Fourierovih transformacija koju ćemo sada ukratko izložiti.

2.6.2 Vodljiva vrpca $2DMoS_2$

U kasnijim poglavljima analizirat ćemo električna svojstva dopiranog $2DMoS_2$ koristeći jednostavne semi-analitičke metode. Za to će nam trebati analitički oblik vodljive vrpce. Kako je model više vrpci jako složen, *ab initio* disperzije ćemo prikazati u Fourierovoj reprezentaciji. Ako nas zanima samo vodljiva vrpca možemo ispustiti indeks vrpce. Ta disperzija je parna funkcija valnog vektora $\mathbf{k}$, $\varepsilon(-\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k})$, i periodička $\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{K}) = \varepsilon(\mathbf{k})$ za svaki vektor $\mathbf{K}$ recipročne rešetke. Dakle, možemo je razviti preko konačnog broja vektora direktne rešetke $\mathbf{R}_n$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_n 2t\left(\mathbf{R}_n\right)\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n). \tag{2.6.8}$$

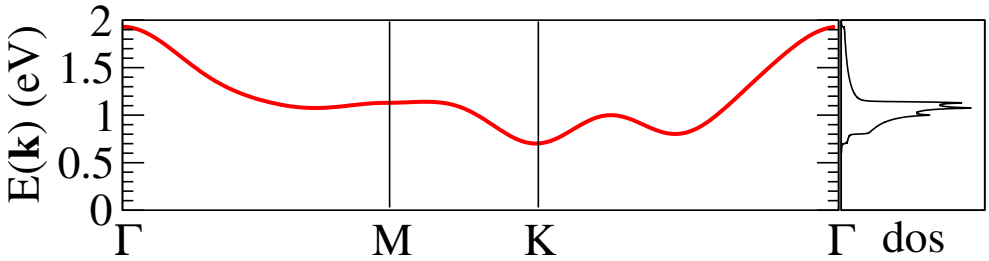
Koeficijenti preskoka u ovom Fourierovom razvoju $2t\left(\mathbf{R}_n\right)$ imaju istu funkciju kao i matrični elementi u TBA modelu, a određujemo ih na način

$$t\left(\mathbf{R}_n\right) = \iint\limits_{IBZ} \varepsilon(\mathbf{k})\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n)\, dk_x\, dk_y. \tag{2.6.9}$$

Za *ab initio* disperiju $\varepsilon(\mathbf{k})$ prikazanu na slici 2.8, transformacije (2.6.8) daju parametre $t\left(\mathbf{R}_n\right)$ prikazane u tablici 2.1. Slika 2.9 prikazuje efektivnu TBA disperziju vodljive vrpce te pripadnu gustoću stanja za te vrijednosti parametra $t\left(\mathbf{R}_n\right)$.

$\lvert\mathbf{R}_n\rvert$	a	$\sqrt{3}a$	$2a$	$\sqrt{7}a$	$3a$	$2\sqrt{3}a$	$\sqrt{13}a$	$4a$
$t(\mathbf{R}_n)$ (meV)	45	15	60	0	5	-35	5	15

Tablica 2.1: Parametri $t(\mathbf{R}_n)$ kao funkcija udaljenosti $|\mathbf{R}_n|$. Na primjer, na udaljenosti $|\mathbf{R}_n| = \sqrt{3}a$ od nekog referentnog atoma nalazi se šest atoma na položajima $\mathbf{R} = \pm(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1),\ \pm(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2),\ \pm(\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1)$.



Slika 2.9: Vodljiva vrpca 2DMoS_2 dobivena preko (2.6.8) i pripadna gustoća stanja.

Poglavlje 3

Međudjelovanje elektrona i bozonskih modova

U ovom poglavlju razmatramo međudjelovanje elektrona i različitih bozonskih stupnjeva slobode. Prvo ćemo odrediti konstante elektron-fonon vezanja promatrajući promjenu matričnih elementa preskoka elektrona na prve susjede i promjenu energija atomskih orbitala uzrokovanih titranjem rešetke. Izračunat ćemo konstante elektron-fonon vezanja za akustične i optičke fonone i odrediti njihovu formu u dugovalnoj granici.

Vezanje elektrona i vanjskih elektromagnetskih polja opisati ćemo pomoću Peierlsove supstitucije u aproksimaciji čvrste veze u režimu linearnog odziva. Izvest ćemo standardne oblike interakcija nabojnih i strujnih gustoća s vanjskim skalarnim i vektorskim potencijalima i objasniti ulogu nabojnih, strujnih i dipolnih vršnih funkcija. Ove konstante vezanja i ove vršne funkcije su prirodno definirane u direktnoj reprezentaciji, ili u reprezentaciji delokaliziranih orbitala. Dakle, da bismo dobili doprinose ukupnom hamiltonijanu koji opisuju ova međudjelovanja u Blochovoj reprezentaciji koristiti ćemo transformacije (2.4.3).

3.1 Međudjelovanje elektrona i fonona u aproksimaciji čvrste veze

Da bismo odredili konstante elektron-fonon vezanja promotrit ćemo utjecaj malih pomaka atoma iz ravnotežnih položaja na parametre TBA hamiltonijana. Ti pomaci dovode do promjene kristalnog potencijala u matričnim elementima preskoka elektrona i u orbitalnim energijama.

3.1.1 Varijacija matričnih elemenata preskoka

Trenutačni položaj ℓ-tog atoma pišemo na način $\mathbf{R}_{\mathbf{u}}^{\ell} = \mathbf{R}^{\ell} + \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{R})$, $\mathbf{R}^{\ell} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_{\ell}$. Ovdje je ponovno $\mathbf{R}$ vektor Bravaisove rešetke koji mjeri položaj baze kojoj atom pripada relativno prema izabranom ishodištu, a $\mathbf{r}_{\ell}$ je položaj tog atoma u bazi. Koristimo harmoničku aproksimaciju u kojoj pretpostavljamo da su pomaci $\mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{R}^{\ell}) \equiv \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{R})$ mali u usporedbi s međuatomskim udaljenostima. U tom slučaju matrični element preskoka (2.3.7) možemo razviti u Taylorov red

$$\langle \ell \mathbf{R}_{\mathbf{u}}^{\ell} | V | \ell' \mathbf{R}_{\mathbf{u}}^{\ell} + \mathbf{r}_j \rangle \approx t_{\ell\ell'}(\mathbf{r}_j) + \frac{\partial t_{\ell\ell'}(\mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \Big(\mathbf{u}_{\ell'}(\mathbf{R}^{\ell} + \mathbf{r}_j) - \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{R}^{\ell}) \Big) \tag{3.1.1}$$

(očigledno je $\mathbf{R}_{\mathbf{u}}^{\ell'} = \mathbf{R}_{\mathbf{u}}^{\ell} + \mathbf{r}_j$). Prvi član na desnoj strani je nesmetani dio elektronskog hamiltonijana koji ulazi u disperzije elektrona na način objašnjen u potpoglavlju 2.3, dok drugi dio opisuje interakciju s fononima. Derivaciju matričnog elemenata preskoka elektrona na prvog susjeda na položaju $\mathbf{R}^{\ell'} = \mathbf{R}^{\ell} + \mathbf{r}_j$ po $\mathbf{r}_j$ prikazujemo pomoću umnoška konstante γ/a_{cc} i vektora u smjeru $\mathbf{r}_j$. Konstanta a_{cc} je udaljenost između prvih susjeda, odnosno $a_{cc} = |\mathbf{r}_j|$, a konstanta γ ima dimenziju energije i određuje se *ab initio* računima.

U slučaju grafena te hBN-a vektori položaja najbližih susjeda proizvoljnog atoma su dani izrazima (2.5.1) (očigledno možemo izabrati da je $\mathbf{R}^A = \mathbf{R}$ te $\mathbf{R}^B = \mathbf{R} + \mathbf{r}_1$). Dakle, tipični doprinos u elektron-fonon hamiltonijanu je oblika

$$\hat{H}^{AB} = \frac{\gamma}{a_{cc}} \sum_{\mathbf{R}\sigma} \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \Big(\mathbf{u}^B(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j) - \mathbf{u}^A(\mathbf{R}) \Big) c^{\dagger}_{A\mathbf{R}\sigma} c_{B\mathbf{R}+\mathbf{r}_j\sigma} \tag{3.1.2}$$

(slično i za $\hat{H}^{BA}$). Prelaskom u impulsnu reprezentaciju dobivamo

$$\hat{H}^{AB} = \frac{\gamma}{a_{cc}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \Big(\mathbf{u}_{\mathbf{q}}^B \mathrm{e}^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} - \mathbf{u}_{\mathbf{q}}^A \Big) \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} c^{\dagger}_{A\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{B\mathbf{k}\sigma}. \tag{3.1.3}$$

Nadalje, Fourierove komponente amplitude pomaka atoma A i B prikazati ćemo u bazi ortogonalnih polarizacija. Jednostavnosti radi izabiremo da je fononski valni vektor usmjeren duž neke od kartezijevih osi $\mathbf{q} = q_{\alpha}\mathbf{e}_{\alpha}$. U tom slučaju razlikujemo longitudinalno gibanje ($\mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{\ell} \parallel \mathbf{q}$) od transverzalnog gibanja ($\mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{\ell} \perp \mathbf{q}$) atoma u rešetci. Dakle

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{\ell} = \sum_{\nu} \mathbf{e}_{\mathbf{q}}^{\nu} u_{\nu\mathbf{q}}^{\ell}, \tag{3.1.4}$$

gdje je $\nu \in \{L, T\}$.

Promotrimo sada kako se pojednostavljuje generalni izraz (3.1.3) u dugovalnoj granici $\mathbf{q} \approx 0$. U optičkom modu susjedni atomi titraju u protufazi, a u akustičkom modu titraju u fazi. Dakle, pomake atoma A i B možemo zapisati na način $u_{\nu\mathbf{q}}^{B} \approx$

$(-1)^n u^A_{\nu\mathbf{q}} = u_{\nu\mathbf{q}}$, gdje $n = 1$ opisuje optički dugovalni mod, a $n = 0$ akustički dugovalni mod. Hamiltonijan (3.1.3) sada poprima oblik

$$\hat{H}^{AB} \approx \frac{\gamma}{a_{cc}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{q}n\nu} u_{\nu\mathbf{q}} \left(\sum_j r_{j\nu} \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}_j} + (-1)^n \sum_j r_{j\nu} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \right) c^\dagger_{A\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{B\mathbf{k}\sigma}, \tag{3.1.5}$$

gdje je $r_{j\nu} = \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{e}^\nu_{\mathbf{q}}$. U gornjem izrazu prepoznajemo matrični element vezanja elektrona i fonona

$$g^{AB}_{n,\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \frac{\gamma}{a_{cc}} \left(\sum_j r_{j\nu} \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}_j} + (-1)^n \sum_j r_{j\nu} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \right). \tag{3.1.6}$$

Usporedimo li (3.1.6) i definiciju matričnog elementa $t(\mathbf{k})$, izraz (2.5.4), možemo pisati

$$g^{AB}_{n,\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \frac{i\gamma}{a_{cc} t_0} \left(\frac{\partial t^*(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\partial k_\nu} + (-1)^n \frac{\partial t^*(\mathbf{k})}{\partial k_\nu} \right). \tag{3.1.7}$$

Stavimo li u gornjem izrazu $\mathbf{q} \approx 0$ dobit ćemo matrične elemente vezanja elektrona s optičkim i akustičkim fononima koje ćemo koristiti u daljnjoj analizi,

$$g^{AB}_{O,\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) \approx \frac{2i\gamma}{a_{cc} t_0} \frac{\partial t^*(\mathbf{k})}{\partial k_\nu}, \qquad g^{AB}_{A,\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) \approx \mathcal{O}(q^4_\alpha). \tag{3.1.8}$$

Konstantu elektron-fonon vezanja u hamiltonijanu $\hat{H}^{BA}$, $g^{BA}_{O,\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k})$, lako odredimo koristeći hermitivnost hamiltonijana: $g^{AB}_{O,\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \left(g^{BA}_{O,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) \right)^*$.

3.1.2 Varijacija orbitalnih energija

U prošlom potpoglavlju opisali smo utjecaj malih pomaka atoma na matrične elemente preskoka elektrona na susjedne atome. Ovdje promatramo promjene koje mali pomaci atoma uzrokuju u energijama atomskih orbitala. Analogno razvoju (3.1.1), energiju atomske orbitale (2.3.6) razvijamo u Taylorov red

$$\langle \ell \mathbf{R}^\ell_{\mathbf{u}} | H | \ell \mathbf{R}^\ell_{\mathbf{u}} \rangle \approx \varepsilon_\ell + \sum_j \frac{\partial \varepsilon_\ell(\mathbf{R}^\ell)}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \left(\mathbf{u}_{\underline{\ell}}(\mathbf{R}^\ell + \mathbf{r}_j) - \mathbf{u}_\ell(\mathbf{R}^\ell) \right) \tag{3.1.9}$$

($\underline{\ell}$ je suprotno od ℓ). Drugi član ponovno opisuje interakciju elektrona i fonona. Ovu derivaciju energije ℓ-te orbitale po $\mathbf{r}_j$ prikazujemo pomoću umnoška konstante β/a_{cc} i vektora u smjeru prvog susjeda $\mathbf{r}_j$.

Analogno analizi hamiltonijana (3.1.2), u dugovalnoj granici dobivamo

$$\hat{H}^{AA} \approx \frac{\beta}{a_{cc}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{q}n\nu} u_{\nu\mathbf{q}} \left(\sum_j r_{j\nu} \mathrm{e}^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} + (-1)^n \sum_j r_{j\nu} \right) c^\dagger_{A\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{A\mathbf{k}\sigma}. \tag{3.1.10}$$

Budući da je $\sum_j \mathbf{r}_j = 0$, također je $\sum_j r_{j\nu} = 0$, pa je ovaj matrični element elektron-fonon vezanja jednak za optičke i akustičke fonone. On ne ovisi o valnom vektoru $\mathbf{k}$, nego samo o $\mathbf{q}$, a iznos mu je

$$g_{n,\nu}^{AA}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) \approx \frac{i\beta}{a_{cc}t_0}\frac{\partial t^*(\mathbf{q})}{\partial q_\nu}. \tag{3.1.11}$$

Lako se pokaže da je $g_\nu^{AA}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) = g_\nu^{BB}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})$. Pomoću (2.5.4) možemo također pokazati da za male valne vektore $\mathbf{q} \approx 0$ vrijedi $t^*(\mathbf{q}) \approx |t(\mathbf{q})|$. Koristeći (2.5.11) dobivamo

$$t^*(\mathbf{q} \approx 0) \approx -3t_0 + \frac{t_0 a^2}{4}\left(q_x^2 + q_y^2\right), \tag{3.1.12}$$

te će matrični element biti konačan samo za longitudinalne oscilacije, a bit će jednaki

$$g_\nu^{AA}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) \approx \frac{i\beta\sqrt{3}}{2}aq_\alpha. \tag{3.1.13}$$

Ova vrsta elektron-fonon vezanja poznata je u literaturi kao Fröhlichovo vezanje. U originalnom izvodu Fröhlichovog vezanja promatra se utjecaj malih pomaka iz ravnoteže svih atoma u kristalu na orbitalne energije. Rezultat je kvalitativno isti kao i (3.1.13). Dakle, matrični element vezanja elektrona i fonona proporcionalan je produktu $\mathbf{e}_\mathbf{q}^\nu \cdot \mathbf{q}$. U daljnjoj analizi pretpostavit ćemo da je to glavni mehanizam vezanja elektrona i akustičkih fonona, dok ćemo vezanje s optičkim fononima opisivati sa (3.1.8)

3.1.3 Elektron-fonon hamiltonijan u Blochovoj reprezentaciji

U sljedećim poglavljima promatrat ćemo utjecaj raspršenja elektrona na fononima na svojstva elektronskog podsustava. Elektroni će biti prikazani pomoću TBA modela s više vrpci (dvije u grafenu i hBN-u) preko Blochovih operatora stvaranja i poništenja (izraz (2.4.4)). Dakle, potrebno je i elektron-fonon intrakciju prikazati u Blochovoj reprezentaciji. Polazište je generalni izraz za elektron-fonon interakciju, čije smo komponenete izveli u prošla dva potpoglavlja,

$$\hat{H}_{el-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\sum_{\lambda\mathbf{q}}\sum_{\ell\ell'} g_\lambda^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) u_{\lambda\mathbf{q}} c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{\ell'\mathbf{k}\sigma}. \tag{3.1.14}$$

Ovdje suma po λ ide po svim fononskim granama. Uvrštavajući izraze (2.4.3) za operatore $c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}$ i $c_{\ell'\mathbf{k}\sigma}$ dobivamo

$$\hat{H}_{el-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\sum_{\lambda\mathbf{q}}\sum_{LL'} g_\lambda^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) u_{\lambda\mathbf{q}} c^\dagger_{L\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{L'\mathbf{k}\sigma}. \tag{3.1.15}$$

Konstante elektron-fonon vezanja u Blochovoj reprezentaciji $g_\lambda^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})$ dane su sa

$$g_\lambda^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) = \sum_{\ell\ell'} g_\lambda^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\ell,L) V_{\mathbf{k}}^*(\ell',L'). \tag{3.1.16}$$

Eksplicitni oblik konstanti (3.1.16) dan je u dodatku C.

3.2 Međudjelovanje s elektromagnetskim poljima

U ovom radu su elektronski stupnjevi slobode opisani u aproksimaciji čvrste veze. Dakle, da bismo opisali vezanje tih elektrona s vanjskim elektromagnetskim poljima potrebno je koristiti TBA minimalnu supstituciju.

Alternativni pristup polazi od pojednostavljenog opisa elektronskih stupnjeva slobode koji se obično naziva kontinuirani model, u kojem se goli hamiltonijan opisan sa $\langle\mathbf{r}|H_0|\mathbf{r}\rangle = \varepsilon(\hat{\mathbf{k}})$ dobiva iz TBA golog hamiltonijana pomoću limesa $a \to 0$. U ovom drugom pristupu, vezanje s vanjskim skalarnim i vektorskim potencijalom je opisano na način

$$\langle\mathbf{r}|\tilde{H}_0|\mathbf{r}\rangle = \varepsilon(\hat{\mathbf{k}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})) + e\Phi(\mathbf{r},t). \tag{3.2.1}$$

Sada ćemo objasniti detalje prvog pristupa. Polazimo od izraza (2.3.5),

$$\hat{H} = \sum_{\ell\ell'}\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\sigma} \langle \ell\,\mathbf{R}^\ell|H|\ell'\,\mathbf{R}'^{\ell'}\rangle c^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma} c_{\ell'\mathbf{R}'\sigma}, \tag{3.2.2}$$

za goli hamiltonijan. Vezanje s vektorskim potencijalom uključujemo na način

$$c^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma} \to \tilde{c}^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma} = \exp\left\{(ie/\hbar c)\mathbf{R}^\ell\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R}^\ell)\right\} c^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma}, \tag{3.2.3}$$

a vezanje sa skalarnim potencijalom na način

$$\varepsilon_\ell(\mathbf{R}^\ell) \to \tilde{\varepsilon}_\ell(\mathbf{R}^\ell) = \varepsilon_\ell(\mathbf{R}^\ell) + e\Phi(\mathbf{R}^\ell). \tag{3.2.4}$$

Rezultat svega je

$$\begin{aligned}\tilde{H}_0 = &\sum_{\ell\mathbf{R}\sigma}\left[\varepsilon_\ell(\mathbf{R}^\ell) + e\Phi(\mathbf{R}^\ell)\right] c^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma} c_{\ell\mathbf{R}\sigma} \\ &+ \sum_{\ell\neq\ell'}\sum_{\mathbf{R}j\sigma} H_0^{\ell\ell'}(\mathbf{R}^{\ell'}+\mathbf{r}_j,\mathbf{R}^{\ell'}) \varepsilon^{\frac{ie}{\hbar c}\mathbf{r}_j\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R}^\ell+\mathbf{r}_j/2)} c^\dagger_{\ell\mathbf{R}+\mathbf{r}_j\sigma} c_{\ell'\mathbf{R}\sigma},\end{aligned} \tag{3.2.5}$$

uz $H_0^{\ell\ell'}(\mathbf{R}^{\ell'}+\mathbf{r}_j,\mathbf{R}^{\ell'}) \approx H_0^{\ell\ell'}(\mathbf{r}_j)$. Ovdje po definiciji $\Phi(\mathbf{R}^\ell) \equiv \Phi_\ell(\mathbf{R})$ i $\mathbf{A}(\mathbf{R}^\ell + \mathbf{r}_j/2)$ označavaju vanjski skalarni potencijal na položaju $\mathbf{R}^\ell$ te vanjski vektorski potencijal na vezi između položaja $\mathbf{R}^\ell$ i $\mathbf{R}^\ell + \mathbf{r}_j$.

3.2.1 Impulsna reprezentacija

Dio ukupnog hamiltonijana koji opisuje interakciju elektrona s vanjskim elektromagnetskim poljima definiramo na način

$$\hat{H}^{ext} = \tilde{H}_0 - \hat{H}_0. \tag{3.2.6}$$

Vezanje sa skalarnim potencijalom

$$\hat{H}_{1a}^{ext} = \sum_{\mathbf{R}\sigma\ell} e\Phi(\mathbf{R}^\ell, t) c^\dagger_{\ell\mathbf{R}\sigma} c_{\ell\mathbf{R}\sigma} \tag{3.2.7}$$

u impulsnoj reprezentaciji poprima oblik

$$\begin{aligned} \hat{H}_{1a}^{ext} &= \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\sigma\ell} e\Phi(\mathbf{q}, t) c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{\ell\mathbf{k}\sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \Phi(\mathbf{q}, t) \hat{\varrho}(-\mathbf{q}). \end{aligned} \tag{3.2.8}$$

Ovdje je $\hat{\varrho}(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\ell\ell'} eq^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{\ell'\mathbf{k}\sigma} \equiv \hat{\varrho}^\dagger(\mathbf{q})$ operator nabojne gustoće, a $q^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \delta_{\ell\ell'}$ je nabojna vršna funkcija.

Da bismo opisali vezanje s vremenski ovisnim vektorskim potencijalom potrebno je razviti izraz (3.2.5) u Taylorov red do kvadratnog člana u vektorskom potencijalu. Linearni član je oblika

$$H_{1b}^{ext} = \sum_{\mathbf{R}\sigma j} i\frac{e}{\hbar c}\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}^\ell + \mathbf{r}_j/2, t) H_0^{\ell\ell'}(\mathbf{r}_j) c^\dagger_{\ell\mathbf{R}+\mathbf{r}_j\sigma} c_{\ell'\mathbf{R}\sigma}. \tag{3.2.9}$$

U impulsnoj reprezentaciji on prelazi u

$$\hat{H}_{1b}^{ext} = -\frac{1}{c}\sum_{\mathbf{q}} A_\alpha(\mathbf{q}, t) \hat{J}^P_\alpha(-\mathbf{q}). \tag{3.2.10}$$

U (3.2.10) smo definirali operator gustoće paramagnetske struje

$$\hat{J}^P_\alpha(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\sum_{\ell\ell'} \frac{e}{\hbar}\frac{\partial H^{\ell\ell'}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{\ell'\mathbf{k}\sigma} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma}\sum_{\ell\ell'} J^{\ell\ell'}_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k})\, c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{\ell'\mathbf{k}\sigma}, \tag{3.2.11}$$

gdje je $J^{\ell\ell'}_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) \approx (e/\hbar)\partial H^{\ell\ell'}(\mathbf{k})/\partial k_\alpha$ strujna vršna funkcija. Kvadratni član ima oblik

$$\hat{H}_2^{ext} = \sum_{\mathbf{R}\sigma j}\left[i\frac{e}{\hbar c}\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}^\ell + \mathbf{r}_j/2, t)\right]^2 H_0^{\ell\ell'}(\mathbf{r}_j) c^\dagger_{\ell\mathbf{R}+\mathbf{r}_j\sigma} c_{\ell'\mathbf{R}\sigma}, \tag{3.2.12}$$

odnosno

$$\begin{aligned}\hat{H}_2^{ext} &= \frac{e^2}{2mc^2}\sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\alpha\beta}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\sum_{\ell\ell'} A_\alpha(\mathbf{q}',t)\gamma_{\alpha\beta}^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})A_\beta(\mathbf{q}-\mathbf{q}',t)c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c_{\ell'\mathbf{k}\sigma} \\ &= \frac{e^2}{2mc^2}\sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\alpha\beta} A_\alpha(\mathbf{q}',t)\hat{\gamma}_{\alpha\beta}(-\mathbf{q})A_\beta(\mathbf{q}-\mathbf{q}',t). \qquad (3.2.13)\end{aligned}$$

U izrazu (3.2.13) uveden je operator dijamagnetske gustoće struje

$$\hat{\gamma}_{\alpha\beta}(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\sum_{\ell\ell'}\gamma_{\alpha\beta}^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})c^\dagger_{\ell\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c_{\ell'\mathbf{k}\sigma}, \qquad (3.2.14)$$

te dijamagnetska vršna funkcija

$$\gamma_{\alpha\beta}^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) \approx \frac{e}{\hbar^2}\frac{\partial^2 H_0^{\ell\ell'}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}. \qquad (3.2.15)$$

Kasnije u razmatranju relacija između različitih korelacijskih funkcija vidjeti ćemo da je dijamagnetska vršna funkcija povezana s teoremom o efektivnoj masi.

U ovom radu su Fourierovi transformati polja definirani na način

$$\Phi(\mathbf{r},t) = \sum_{\mathbf{q}}\Phi(\mathbf{q},t)\mathrm{e}^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \sum_{\mathbf{q}}\mathbf{A}(\mathbf{q},t)\mathrm{e}^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \qquad (3.2.16)$$

Ostale veličine definirane u ovome poglavlju detaljno su izvedene u dodacima.

3.2.2 Blochova reprezentacija

Kao i u fononskom slučaju, uvrštavamo relacije (2.4.3) u $\hat{H}_{1a}^{ext}$, $\hat{H}_{1b}^{ext}$ i $\hat{H}_2^{ext}$ i dobivamo Blochovu formu tih doprinosa ukupnom hamiltonijanu. Na ovaj način nalazimo Blochovu reprezentaciju operatora nabojne, strujne i dijamagnetske gustoće.

Operator paramagnetske gustoće struje jednak je

$$\hat{J}_\alpha^P(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\sum_{LL'} J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})c^\dagger_{L\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c_{L'\mathbf{k}\sigma}. \qquad (3.2.17)$$

Strujne vršne funkcije imaju oblik

$$J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) = \sum_{\ell\ell'}\frac{e}{\hbar}\frac{\partial H_0^{\ell\ell'}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}V_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\ell,L)V^*_{\mathbf{k}}(\ell',L') \qquad (3.2.18)$$

Slično, operator nabojne gustoće je

$$\hat{\varrho}(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{LL'} e q^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) c^{\dagger}_{L\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{L'\mathbf{k}\sigma}, \tag{3.2.19}$$

a

$$q^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) = \sum_{\ell\ell'} q^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\ell, L) V^{*}_{\mathbf{k}}(\ell', L') \tag{3.2.20}$$

predstavlja pridružene nabojne vršne funkcije. Ove vršne funkcije izračunate su za grafen i hBN u dodacima.

Rezultat svega je

$$\hat{H}^{ext}_{1a} = \sum_{\mathbf{q}} \Phi(\mathbf{q},t) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{LL'} e q^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) c^{\dagger}_{L\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{L'\mathbf{k}\sigma}, \tag{3.2.21}$$

$$\hat{H}^{ext}_{1b} = -\frac{1}{c} \sum_{\mathbf{q}\alpha} A_{\alpha}(\mathbf{q},t) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{LL'} J^{LL'}_{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) c^{\dagger}_{L\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{L'\mathbf{k}\sigma}, \tag{3.2.22}$$

$$\hat{H}^{ext}_{2} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\alpha\beta} A_{\alpha}(\mathbf{q}',t) A_{\beta}(\mathbf{q}-\mathbf{q}',t) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{LL'} \gamma^{LL'}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) c^{\dagger}_{L\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{L'\mathbf{k}\sigma}. \tag{3.2.23}$$

3.2.3 Makroskopsko električno polje

U makroskopskoj elektrodinamici se makroskopsko električno polje veže na dipolnu gustoću naboja. Izrazi (3.2.21)-(3.2.23) predstavljaju mikroskopski opis te interakcije pomoću skalarnog i vektorskog potencijala. Da bismo osigurali da je opis te interakcije baždarno invarijantan potrebno je u računu tenzora vodljivosti uzeti u obzir makroskopsku jednadžbu kontinuiteta. Rezultat takvog računa je ekvivalentan računu u kojem smo vezanje s vanjskim elektromagnetskim poljima zapisali na način

$$H^{ext} = -\sum_{\mathbf{q}\alpha} E_{0\alpha}(\mathbf{q},t) \hat{P}_{\alpha}(-\mathbf{q}), \tag{3.2.24}$$

ovdje je $E_{0\alpha}(\mathbf{q},t)$ vanjsko električno polje. $\hat{P}_{\alpha}(-\mathbf{q})$ je operator dipolne gustoće naboja koji u dijagonalnoj reprezentaciji ima oblik

$$\hat{P}_{\alpha}(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{LL'} P^{LL'}_{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) c^{\dagger}_{L\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{L'\mathbf{k}\sigma}. \tag{3.2.25}$$

On je povezan s operatorom gustoće struje (3.2.18) i s operatorom gustoće naboja (3.2.20) preko operatorskih jednadžbi

$$\hbar q_\alpha \hat{J}_\alpha(\mathbf{q}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\varrho}_\alpha(\mathbf{q}) \approx \left[\hat{\varrho}_\alpha(\mathbf{q}), \hat{H}_0\right], \tag{3.2.26}$$

$$i\hbar \hat{J}_\alpha(\mathbf{q}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_\alpha(\mathbf{q}) \approx \left[\hat{P}_\alpha(\mathbf{q}), \hat{H}_0\right]. \tag{3.2.27}$$

Prva jednadžba je operatorski oblik jednadžbe kontinuiteta, a druga Heisenbergova jednadžba za operator $\hat{J}_\alpha(\mathbf{q})$. Direktnim računom dobivamo vezu između nabojnih, strujnih i dipolnih vršnih funkcija:

$$P_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) = \frac{i\hbar J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q})}{\varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \varepsilon_L(\mathbf{k})} = \frac{ie}{q_\alpha} q^{LL'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}). \tag{3.2.28}$$

U dugovalnom $\mathbf{q} = \hat{e}_\alpha q_\alpha \approx 0$ limesu unutravrpčane vršne funkcije ($L = L'$) imaju dobro poznate forme

$$\begin{aligned} &q^{LL}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) \approx 1, \\ &J_\alpha^{LL}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) \approx J_\alpha^L(\mathbf{k}) = e v_\alpha^L(\mathbf{k}), \\ &P_\alpha^{LL}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) \approx P_\alpha(\mathbf{q}) = ie/q_\alpha. \end{aligned} \tag{3.2.29}$$

Ovdje je $v_\alpha^L(\mathbf{k}) = (1/\hbar)\partial\varepsilon_L(\mathbf{k})/\partial k_\alpha$ grupna brzina elektrona u vrpci L.

Poglavlje 4

Landauova teorija Fermijevih tekućina

Transportna svojstva vodljivih sustava obično studiramo u režimu linearnog odziva. To možemo činiti razmatrajući semiklasične transportne jednadžbe ili kvantne transportne jednadžbe. U oba slučaja centralnu ulogu ima neravnotežna funkcija raspodjele. U semiklasičnim Boltzmannovim jednadžbama ona se definira kao neravnotežna funkcija raspodjele za elektron impulsa $\hbar\mathbf{k}$ na položaju $\mathbf{r}$, dok je u kvantnim transportnim jednadžbama, te u semiklasičnom režimu tih jednadžbi, ona povezana s propagatorom elektron-šupljina para čiji su valni vektori $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ i $\mathbf{k}$. Landauove transportne jednadžbe su poopćenje Boltzmannovih jednadžbi na način da se interakcije između elektrona tretiraju samosuglasno, dok se raspršenje elektrona na statičkom neredu i na fononima obično uključuje fenomenološki. Do Landanovih jednadžbi možemo doći na uvriježen način, kako ih je izveo Landau, ili pak iz Heisenbergovih jednadžbi gibanja za propagator elektron-šupljina para, što ćemo mi napraviti u ovome poglavlju. Prednost ovog drugog pristupa je da se sva raspršenja elektrona, na drugim elektronima, na nečistoćama, i na fononima, mogu opisati na isti način preko tri doprinosa relaksacijskoj funkciji koju ćemo zvati memorijska funkcija.

U ovom poglavlju ćemo uvesti neravnotežnu funkciju raspodjele $n(\mathbf{k},\mathbf{r},t)$, izvesti semiklasične jednadžbe gibanja, odrediti strukturu memorijske funkcije za slučaj raspršenja na fononima i objasniti ulogu realnog i imaginarnog dijela memorijske funkcije u tenzoru dinamičke vodljivosti.

4.1 Landau-Silinove jednadžbe gibanja

Promatramo neravnotežna svojstva elektronskog sustava u prisustvu vremenski ovisne vanjske smetnje $E_{0\alpha}(\mathbf{r},t) = -\partial\Phi^{ext}(\mathbf{r},t)/\partial r_\alpha$. Kao što je gore spomenuto, neravnotežna funkcija raspodjele $n(\mathbf{k},\mathbf{r},t)$ mjeri broj elektrona s valnim vektorom

$\mathbf{k}$ u prostorno-vremenskoj koordinati $(\mathbf{r}, t)$. Ako je vanjsko polje slabo, neravnotežnu funkciju raspodjele možemo zapisati na način [25]

$$n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = n(\mathbf{k}) + \delta n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t). \tag{4.1.1}$$

Ovdje je $n(\mathbf{k})$ ravnotežna funkcija raspodjele, a $\delta n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ je dio koji je proporcionalan vanjskom polju. S jedne strane, drugi doprinos zadovoljava adijabatski uvjet $\delta n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t = -\infty) = 0$, a s druge strane, kad isključimo vanjska polja, on iščezava za dovoljno velika vremena. Budući da promatramo monokromatska polja, možemo načiniti Fourierovu transformaciju izraza (4.1.1) te dobivamo

$$n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, t) = n(\mathbf{k})\delta_{\mathbf{q},0} + \delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, t). \tag{4.1.2}$$

Ovdje je $\mathbf{q}$ valni vektor vanjskog polja. U kvantnoj inačici teorije linernog odziva relaciju (4.1.2) možemo prikazati preko srednjih vrijednosti fermionskih operatora.

$$n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, t) = \langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_0 \delta_{\mathbf{q},0} + \langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \rangle_t, \tag{4.1.3}$$

gdje smo sa $\langle\rangle_0$ i $\langle\rangle_t$ označili vodeće doprinose u srednjim vrijednostima u smetanom osnovnom stanju (prvi je reda $(E_\alpha(\mathbf{q}, t))^0$, a drugi $(E_\alpha(\mathbf{q}, t))^1$). U relaciji (4.1.3) indeks t u $\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \rangle_t$ označava vremensku ovisnost veličine $\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \rangle$. Slično, indeks ω u $\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \rangle_\omega$ označavat će ovisnost o frekevenciji pripadnog Fourierovog transformata.

Funkcija $\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_0 = n(\mathbf{k})$ se naziva momentum distribucijska funkcija. U prvoj aproksimaciji, kada je interakcija elektrona s nečistoćama, fononima i ostalim elektronima u sustavu zanemarivo mala, možemo je aproksimirati Fermi-Diracovom raspodjelom $f(\mathbf{k})$. Iz (4.1.3) vidimo da se problem određivanja neravnotežne funkcije raspodjele $n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ svodi na određivanje srednje vrijednosti $\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \rangle_t$ koristeći Heisenbergovu jednadžbu gibanja

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, t) = \left\langle \left[c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \hat{H} \right] \right\rangle_t. \tag{4.1.4}$$

Hamiltonijan $\hat{H}$ ukupni je hamiltonijan sustava, koji uključuje goli doprinos $\hat{H}_0$, vezanje s vanjskim poljima $\hat{H}^{ext}$, dugodosežne kulonske interakcije $\hat{H}_{e-e}$ te raspršenje elektrona na fononima i statičkom neredu.

Jednom kad smo odredili $\delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$ možemo izračunati različite inducirane veličine, na primjer, strujne, nabojne i dipolne gustoće

$$J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} J_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) \delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega), \tag{4.1.5}$$

$$\varrho(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} eq(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) \delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega), \tag{4.1.6}$$

$$P_\alpha(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\sigma} P_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega). \tag{4.1.7}$$

Dugovalne vrijednosti strujnih, nabojnih i dipolnih vršnih funkcija iz (4.1.5), (4.1.6) i (4.1.7) izveli smo u (3.2.29). Poopćenje izraza (4.1.5)-(4.1.7) na slučaj više vrpci je trivijalno.

4.1.1 Režim idealne vodljivosti

Prvi korak u analizi transportnih koeficijenata je promotriti režim idealne vodljivosti. U tom slučaju raspršenja na elektronima i fononima ostavljamo po strani, a od dugodosežnih kulonskih interakcija zadržavamo samo RPA doprinose. To predstavlja standardnu udžbeničku formu RPA teorije linearnog odziva. Rezultat svega je jednadžba gibanja

$$\begin{aligned}(\hbar\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta)\,\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) \approx \\ (f(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - f(\mathbf{k}))P_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})E_\alpha(\mathbf{q},\omega),\end{aligned} \tag{4.1.8}$$

gdje je $E_\alpha(\mathbf{q},\omega)$ Fourierov transformat od makroskopskog električnog polja $E_\alpha(\mathbf{r},t) = -\partial\Phi^{tot}(\mathbf{r},t)/\partial r_\alpha$, a $\Phi^{tot}(\mathbf{r},t)$ je zasjenjeni skalarni potencijal, dan sa $\Phi^{tot}(\mathbf{q},\omega) = \Phi^{ext}(\mathbf{q},\omega)/\epsilon(\mathbf{q},\omega)$ u najednostavnijem slučaju. Uvrštavajući ovaj izraz u (4.1.5) dobivamo induciranu idealnu struju elektronskog podsustava.

Prije nego li načinimo poopćenje jednadžbi gibanja (4.1.8), korisno je promotriti dugovalni razvoj funkcije $\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)$. Rezultat je

$$\begin{aligned}\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) \approx \Bigg(\frac{\hbar^2 q_\alpha}{2m(\omega+i\eta)}\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial\varepsilon(\mathbf{k})} + \frac{\hbar}{\omega+i\eta}\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial\varepsilon(\mathbf{k})}v_\alpha(\mathbf{k}) \\ + \frac{\hbar q_\alpha}{2(\omega+i\eta)}\frac{\partial^2 f(\mathbf{k})}{\partial\varepsilon(\mathbf{k})^2}v_\alpha^2(\mathbf{k}) + \cdots\Bigg)E_\alpha(\mathbf{q},\omega).\end{aligned} \tag{4.1.9}$$

Tu smo koristili izraz (3.2.29) za dipolni verteks. Iako se iz te relacije može činiti da su u dugovalnoj granici parni doprinosi zanemarivi, to nije točno. U generalnom slučaju potrebno je $\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)$ zapisati na način

$$\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) = \sum_{i=0,1}\delta n_i(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) = \delta n_0(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) + \delta n_1(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega), \tag{4.1.10}$$

gdje su s indeksima 0 i 1 označeni doprinosi parnih odnosno neparnih potencija grupne brzine neravnotežnoj funkciji raspodjele $\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)$. U sljedećem ćemo potpoglavlju pokazati da su i parni i neparni doprinosi važni. Oni omogućavaju cjelovit opis tenzora vodljivosti u statičkoj i dinamičkoj granici, uključujući statičku Thomas-Fermijevu granicu.

4.1.2 Aproksimacija relaksacijskog vremena

Da bismo odredili strukturu tenzora vodljivosti u aproksimaciji relaksacijskog vremena na način koji je konzistentan s jednadžbom kontinuiteta, koristimo relaciju (4.1.5) i jednadžbu gibanja (4.1.8) u kojoj smo zamijenili adijabatski član η sa mjerom relaksacije $\hbar\Gamma$. U računu koristimo dekompoziciju (4.1.10) za $\delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$. Zatim grupiramo članove iste parnosti u potencijama grupne brzine. Rezultat je Boltzmannova transportna jednadžba za induciranu neravnotežnu funkciju raspodjele

$$\omega\delta n_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) - q_\alpha v_\alpha(\mathbf{k})\delta n_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) = \\ (\omega + i\Gamma)\delta n_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) - q_\alpha v_\alpha(\mathbf{k})\delta n_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) + \frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} v_\alpha(\mathbf{k}) E_\alpha(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.1.11)$$

Ako sumiramo (4.1.11) po $\mathbf{k}$, desna strana, koja sadrži neparne doprinose u brzini, iščezava. Lijeva strana, uz pomoć relacija (4.1.5) i (4.1.6), daje jednadžbu kontinuiteta

$$\omega\varrho(\mathbf{q}, \omega) - q_\alpha J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = 0. \quad (4.1.12)$$

Ako pretpostavimo da jednadžba kontinuiteta vrijedi barem u prosjeku, tada možemo pisati $\delta n_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) = (q_\alpha v_\alpha(\mathbf{k})/\omega)\delta n_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$. Eliminacijom veličine $\delta n_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$ iz (4.1.11), dobivamo

$$\delta n_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) = \frac{v_\alpha(\mathbf{k})\partial n(\mathbf{k})/\partial\varepsilon(\mathbf{k})}{\omega - q_\alpha^2 v_\alpha^2(\mathbf{k})/\omega + i\Gamma} E_\alpha(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.1.13)$$

Na ovaj način tenzor vodljivosti poprima oblik

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = ie^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{v_\alpha^2(\mathbf{k})\partial n(\mathbf{k})/\partial\varepsilon(\mathbf{k})}{\omega - q_\alpha^2 v_\alpha^2(\mathbf{k})/\omega + i\Gamma}. \quad (4.1.14)$$

Važno je primjetiti da u Drudeovom režimu, koji odgovara granici $\omega^2 \gg q_\alpha^2 v_\alpha^2(\mathbf{k})$, dobivamo Drudeovu vodljivost

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{q} \approx 0, \omega) = \frac{ie^2}{m} \frac{n_{\alpha\alpha}}{\omega + i\Gamma}. \quad (4.1.15)$$

Ovdje smo uveli efektivnu koncentraciju nosioca naboja $n_{\alpha\alpha}$,

$$n_{\alpha\alpha} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} m v_\alpha^2(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial\varepsilon(\mathbf{k})} \right). \quad (4.1.16)$$

Isti izraz za $\sigma_{\alpha\alpha}(\omega)$ dobivamo iz (4.1.9) ako stavimo $q_\alpha = 0$ i zamijenimo η sa Γ.

Relacija (4.1.14) opisuje i Thomas-Fermijevu granicu $q_\alpha v_\alpha(\mathbf{k})/\omega \gg 1$ u kojoj je statička vodljivost povezana s efektima statičkog kulonskog zasjenjenja

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega \approx 0) = -i\omega \frac{k_{TF}^2}{q_\alpha^2}. \quad (4.1.17)$$

Ovdje je k_{TF} Thomas-Fermijev valni vektor dan sa $k_{TF}^2 = (4\pi e^2/V)\sum_{\mathbf{k}\sigma}(-\partial n(\mathbf{k})/\partial\varepsilon(\mathbf{k}))$.

4.2 Mikroskopski opis relaksacijskih procesa - memorijska funkcija

U većini složenih sustava, tenzor vodljivosti koji smo izveli u prošlome potpoglavlju, u kojem su relaksacijski procesi uvedeni fenomenološki, nije adekvatan. Stoga je potrebno razraditi sustavan mikroskopski opis raspršenja vodljivih elektrona na statičkom neredu, na fononima i na drugim elektronima. U ovome potpoglavlju razmatramo raspršenje na fononima koristeći ponovno jednadžbe gibanja (4.1.4) za $\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)$. Zadržat ćemo doprinose koji su linearni u vanjskom polju te kvadratni u konstantama elektron-fonon vezanja. Polazište je goli Hamiltonijan $\hat{H}_0$ koji se sastoji od doprinosa nezavisnih elektrona opisanih jednom elektronskom vrpcom te golog fononskog doprinosa

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\varepsilon(\mathbf{k})c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}\lambda}\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}b^\dagger_{\mathbf{q}\lambda}b_{\mathbf{q}\lambda}. \tag{4.2.1}$$

Elektron-fonon vezanje je detaljno opisano u poglavlju 3. Ovdje pretpostavljamo slijedeći oblik elektron-fonon hamiltonijana $\hat{H}_{e-ph}$,

$$\hat{H}_{e-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma\lambda} G_\lambda(\mathbf{q})c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}(b_{\mathbf{q}\lambda} + b^\dagger_{-\mathbf{q}\lambda}), \tag{4.2.2}$$

u kojem smo zbog jednostavnosti pretpostavili da matrični elementi $G_\lambda(\mathbf{q})$ ovise samo o impulsu koji je fonon prenio elektronu. Interakcija s vanjskim električnim poljem dana je izrazom (3.2.24). Heisenbergova jednadžba (4.1.4) sada vodi do

$$\begin{aligned}(\hbar\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta)\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) \approx (n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - n(\mathbf{k}))P_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})E_\alpha(\mathbf{q},\omega)\\ +\langle\left[c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \hat{H}_{e-ph}\right]\rangle_\omega.\end{aligned} \tag{4.2.3}$$

Iznos doprinosa $\langle\left[c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \hat{H}_{e-ph}\right]\rangle_\omega$ određujemo na slijedeći način. U prvom koraku odredimo vrijednost komutatora, te potom zadržimo u računu srednjih vrijednosti doprinose koji su samosuglasnog oblika. Rezultat je

$$\begin{aligned}\langle\left[c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \hat{H}_{e-ph}\right]\rangle_\omega \approx \sum_{\mathbf{q}'}|G_\lambda(\mathbf{q}')|^2\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)S(\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{q}',\omega)\\ -\sum_{\mathbf{q}'}|G_\lambda(\mathbf{q}')|^2\delta n(\mathbf{k}+\mathbf{q}',\mathbf{q})S(\mathbf{q},\mathbf{k}-\mathbf{q}',-\mathbf{q}',\omega).\end{aligned} \tag{4.2.4}$$

Ovdje je $S(\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{q}',\omega)$ pomoćna funkcija standardnog oblika

$$S(\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{q}',\omega) = \frac{1-n(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}')+N_\lambda(\mathbf{q}')}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}')-\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}'}+i\eta}$$
$$+\frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}')+N_\lambda(\mathbf{q}')}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}')+\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}+i\eta}+\frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q}')+N_\lambda(\mathbf{q}')}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}')-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})-\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}'}+i\eta}$$
$$+\frac{1-n(\mathbf{k}+\mathbf{q}')+N_\lambda(\mathbf{q}')}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}')-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}'}+i\eta}. \tag{4.2.5}$$

Promotrimo relaciju koju dobivamo slijedećim postupkom. Cijeli izraz (4.2.3) podijelimo sa $\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta$, množimo sa strujnim vrhom $J_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})$ te sumiramo po $\mathbf{k}'$. U sumi uz induciranu raspodjelu $\delta n(\mathbf{k}+\mathbf{q}',\mathbf{q})$ zamijenimo varijable na način $\mathbf{k}\to\mathbf{k}-\mathbf{q}'$ te $\mathbf{q}'\to-\mathbf{q}'$. Rezultat je relacija

$$\sum_{\mathbf{k}} J_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) = \sum_{\mathbf{k}} J_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\Big\{\delta n^0(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)$$
$$-\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)\frac{M_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}\Big\}. \tag{4.2.6}$$

Tu smo uveli kraticu

$$\delta n^0(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) = \frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q})-n(\mathbf{k})}{\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}P_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})E_\alpha(\mathbf{q},\omega) \tag{4.2.7}$$

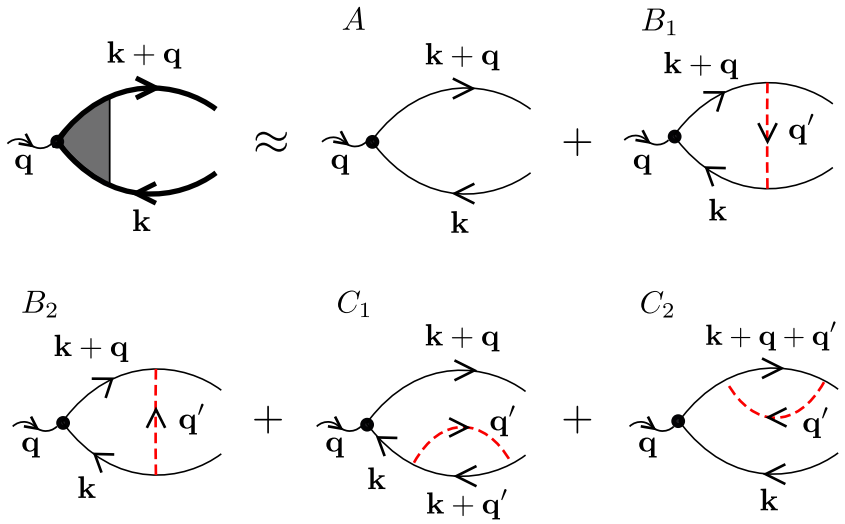
te definirali *memorijsku funkciju* $M_\alpha(\mathbf{q},\mathbf{k},\omega)$ na način

$$M_\alpha(\mathbf{q},\mathbf{k},\omega) = \sum_{\mathbf{q}'\lambda}|G_\lambda(\mathbf{q}')|^2 S(\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{q}',\omega)$$
$$\times\left(1-\frac{J_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q}',\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q})}{J_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})}\frac{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}')-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q})+i\eta}\right). \tag{4.2.8}$$

U dugovalnoj granici $\mathbf{q}\to 0$ je $J_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\approx J_\alpha(\mathbf{k}) = ev_\alpha(\mathbf{k})$ te se memorijska funkcija svodi na

$$M_\alpha(\mathbf{k},\omega) = \sum_{ss'=\pm1}\sum_{\mathbf{q}'}|G_\lambda(\mathbf{q}')|^2\left(1-\frac{v_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q}')}{v_\alpha(\mathbf{k})}\right)$$
$$\times\frac{sn(\mathbf{k}+\mathbf{q}')+sN(s\omega_{\lambda\mathbf{q}'})}{\hbar\omega+s'\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}')\right]+ss'\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}+i\eta}. \tag{4.2.9}$$

Ovdje je $N(\omega_{\lambda\mathbf{q}'})$ Bose-Einsteinova funkcija raspodjele.



Slika 4.1: Dijagrami propagacije elektron-šupljina para u nultom redu, dijagram A, te u drugom redu elektron-fonon interakcije, dijagrami B_1, B_2, C_1 i C_2. Dijagrami C_1 i C_2 opisuju doprinose povezane s vlastitom energijom elektrona i šupljine, dok dijagrami B_1 i B_2 opisuju renormalizaciju strujnog vrha.

4.2.1 Dinamička vodljivost

Jednadžba (4.2.6) je integralna jednadžba za $\delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$. Najednostavniji način da je riješimo je da pronađemo rekurzivnu relaciju za koeficijente $\delta n^{(2n)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$ u razvoju

$$\delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta n^{(2n)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega). \tag{4.2.10}$$

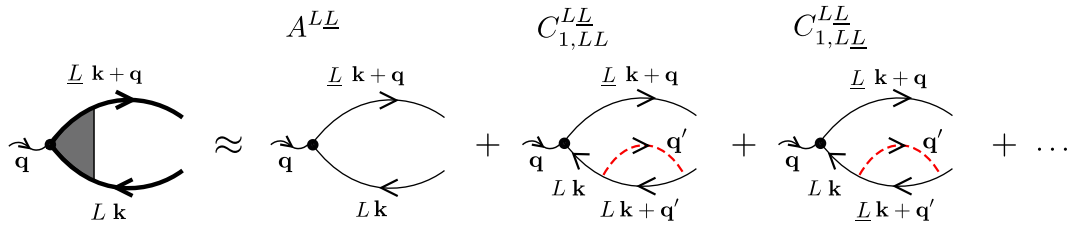
Ovdje je $\delta n^{(2n)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$ povezan s doprinosima reda $|G_\lambda(\mathbf{q}')|^{2n}$. Neposrednim uvrštavanjem (4.2.10) u (4.2.6) dobivamo

$$\delta n^{(2n+2)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) = -\frac{M_\alpha(\mathbf{k}, \omega)}{\hbar\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta} \delta n^{(2n)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega). \tag{4.2.11}$$

Sada prepoznajemo geometrijski red na desnoj strani izraza (4.2.6) te dobivamo

$$\begin{aligned} &\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} J_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) \delta n(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) \\ &\quad = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} J_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) P_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) \frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - n(\mathbf{k})}{\hbar\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + M_\alpha(\mathbf{k}, \omega)} E_\alpha(\mathbf{q}, \omega). \end{aligned} \tag{4.2.12}$$

Lijeva strana predstavlja induciranu struju iz (4.1.5) a desna strana umnožak tenzora vodljivosti $\sigma_{\alpha\alpha}(\omega)$ i makroskopskog električnog polja $E_\alpha(\mathbf{q}, \omega)$.



Slika 4.2: Primjeri doprinosa međuvrpčanoj memorijskoj funkciji. Dijagram $A^{L\underline{L}}$ je doprinos nultog reda u elektron-fonon interakciji. Dijagram $C^{L\underline{L}}_{1,\underline{L}L}$ je unutarvrpčani a $C^{L\underline{L}}_{1,L\underline{L}}$ međuvrpčani doprinos međuvrpčanoj memorijskoj funkciji koji su povezani sa unutarvrpčanom i međuvrpčanom vlastitom energijom šupljine.

Rezultat za dugovalni tezor vodljivosti $\sigma_{\alpha\alpha}(\omega)$ je

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\omega) \approx \frac{ie^2}{m}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\right)\frac{mv_\alpha^2(\mathbf{k})}{\omega + M_\alpha(\mathbf{k},\omega)}. \tag{4.2.13}$$

Izraz (4.2.13) nazivamo generalizirana Drudeova formula [26]. Njezinu strukturu određujemo numerički. U poglavlju 6 prikazani su rezultati za dopirani grafen i za $2DMoS_2$. Usporedba relacije (4.2.3) i (4.1.8) pokazuje da u modelu vodljivosti s memorijskom funkcijom neravnotežna funkcija raspodjele $\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)$ zadovoljava relaciju

$$\begin{aligned}(\hbar\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + M_\alpha(\mathbf{k},\omega))\delta n(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) \approx \\ (n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - n(\mathbf{k}))P_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})E_\alpha(\mathbf{q},\omega).\end{aligned} \tag{4.2.14}$$

4.3 Viševrpčana memorijska funkcija

Generalizacija jednadžbe (4.2.14) na slučaj više vrpci je trivijalna.

$$\begin{aligned}(\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + M_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\omega))\delta n^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega) \approx \\ (n_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - n_L(\mathbf{k}))P_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})E_\alpha(\mathbf{q},\omega).\end{aligned} \tag{4.3.1}$$

Sam postupak dobivanja generalizirane memorijske funkcije $M_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\omega)$ složeniji je od unutarvrpčanog slučaja kojeg smo razmatrali do sada. Konačni rezultat je

$$
\begin{aligned}
M_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\omega) = \sum_{\mathbf{q}'s=\pm1} \Bigg\{ & \\
|G_{\mathbf{q}'}^{LL}|^2 \frac{sn^L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + sN(s\omega_{\mathbf{q}})}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) - s\hbar\omega_{\mathbf{q}'}} + |G_{\mathbf{q}'}^{L'L'}|^2 \frac{sn_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + sN(s\omega_{\mathbf{q}'})}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + s\hbar\omega_{\mathbf{q}}} & \\
+|G_{\mathbf{q}'}^{L'L}|^2 \left[\frac{sn_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + sN(s\omega_{\mathbf{q}'})}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon_L(\mathbf{k}) - s\hbar\omega_{\mathbf{q}'}} + \frac{sn_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + sN(s\omega_{\mathbf{q}'})}{\hbar\omega + \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + s\hbar\omega_{\mathbf{q}'}} \right] & \\
-G_{-\mathbf{q}'}^{L'L'} G_{\mathbf{q}'}^{LL} \frac{J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}')}{J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k})} \frac{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) + i\eta}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + i\eta} & \\
\times \left[\frac{sn_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + sN(\omega_{\mathbf{q}'})}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) - s\hbar\omega_{\mathbf{q}'}} + \frac{sn_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + sN(\omega_{\mathbf{q}'})}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + s\hbar\omega_{\mathbf{q}'}} \right] \Bigg\}. &
\end{aligned}
$$

U gornjem izrazu za $M_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\omega)$ razlikujemo unutravpčani i međuvrpčani doprinos međuvrpčanoj memorijskoj funkciji. Ta situacija je prikazana Feynmanovim dijagramom na slici 4.2.

Koristeći (4.3.1) i izraz za induciranu struju (4.1.5), koja se u slučaju više vrpci generalizira na trivijalan način, možemo izvesti ukupni tenzor vodljivosti

$$
\begin{aligned}
\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma LL'} & J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}) P_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) \\
& \times \frac{n_L(\mathbf{k}) - n_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + M_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\omega)}. \qquad (4.3.2)
\end{aligned}
$$

Poglavlje 5

Kubo formula za odzivne funkcije

Alternativa formalizmu jednadžbi gibanja iz prošlog poglavlja su standardne perturbativne metode računa odzivnih funkcija. Na taj način obično defniramo različite korelacijske funkcije, koje nazivamo Kubo formule; na primjer, Kubo formula za naboj-naboj korelacijsku funkciju, za struja-struja korelacijsku funkciju, itd. Postoje dva osnovna formalizma; prvi je $T = 0$ formalizam, a drugi je Matsubarin formalizam na konačnim temperaturama.

Tenzor vodljivosti kojeg smo uveli u prošlom poglavlju predstavlja zapravo struja-dipol korelacijsku funkciju. Kao što slijedi iz definicijske relacije

$$J_\alpha(\mathbf{q},\omega) = \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{q},\omega)E_\alpha(\mathbf{q},\omega) \equiv \Pi_{\alpha\tilde{\alpha}}(\mathbf{q},\omega)E_\alpha(\mathbf{q},\omega), \tag{5.0.1}$$

te iz hamiltonijana vezanja (3.2.24),

$$H^{ext} = -\sum_{\mathbf{q}\alpha} E_\alpha(\mathbf{q},\omega)\hat{P}_\alpha(-\mathbf{q}), \tag{5.0.2}$$

on povezuje struju $J_\alpha(\mathbf{q},\omega)$ (odziv sustava) induciranu u sustavu s makroskopskim poljem $E_\alpha(\mathbf{q},\omega)$ (vanjska smetnja). To se polje veže na operator dipolnog momenta $\hat{P}_\alpha(-\mathbf{q}) \equiv -\hat{J}_{\tilde{\alpha}}(-\mathbf{q})$. Na sličan način definiramo i ostale odzivne funkcije od interesa. U ovom poglavlju ćemo koristiti $T = 0$ formalizam u kojem odzivne funkcije predstavljaju retardirane korelacijske funkcije (dakle, odziv sustava uvijek slijedi vanjsku smetnju). Definirat ćemo sve korelacijske funkcije koje su povezane s tenzorom vodljivosti, izvesti generalne relacije među njima, te se uvjeriti jesu li te relacije zadovoljene u najnižem redu računa, koji se obično naziva račun sa samo jednom fermionskom petljom. Provjerit ćemo što dobivamo kada relaksacijske procese uvedemo fenomenološki.

Vidjet ćemo da u generalnim razmatranjima važnu ulogu imaju jednadžba kontinuiteta te Kramers-Kronigove relacije.

5.1 4×4 struja-struja korelacijske funkcije

U razmatranjima Kubo formula povezanih s tenzorom vodljivosti korisno je definirati četverovektor inducirane struje $(\varrho(\mathbf{q},t), \mathbf{J}(\mathbf{q},t))$ i pripadni četverovektor potencijala $(c\Phi(\mathbf{q},t), \mathbf{A}(\mathbf{q},t))$. U eksplicitnom zapisu komponente tih vektora su

$$J_\mu(\mathbf{q},t) = \begin{cases} J_\alpha(\mathbf{q},t), & \mu = \alpha = x,y,z \\ c\varrho(\mathbf{q},t), & \mu = 0 \end{cases} \tag{5.1.1}$$

i

$$A_\mu(\mathbf{q},t) = \begin{cases} A_\alpha(\mathbf{q},t), & \mu = \alpha = x,y,z \\ c\Phi(\mathbf{q},t), & \mu = 0 \end{cases} . \tag{5.1.2}$$

U principu bilo koju komponentu $J_\mu(\mathbf{q},t)$ možemo inducirati s bilo kojom komponentom zasjenjenog potencijala $A_\nu^{tot}(\mathbf{q},t)$.

$$J_\mu(\mathbf{q},t) = \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t) A_\nu^{tot}(\mathbf{q},t), \quad \mu,\nu = 0,x,y,z. \tag{5.1.3}$$

To znači da možemo definirati 4×4 tenzor koji se sastoji od 16 odzivnih funkcija. Neke od njih su međusobno vezane na trivijalan način ($\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t) = \Pi_{\nu\mu}(\mathbf{q},t)$ što slijedi iz svojstva komutatora (5.1.4)), a neke preko zahtjeva baždarne invarijantnosti. Kubo je pokazao da u $T = 0$ perturbativnom računu te odzivne funkcije možemo prikazati pomoću odgovarajućih retardiranih korelacijskih funkcija

$$\begin{aligned} \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t) &= -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\langle[\hat{J}_\mu(\mathbf{q},t), \hat{J}_\nu(-\mathbf{q},0)]\rangle_{ired} \\ &\equiv \langle\langle \hat{J}_\mu(\mathbf{q}), \hat{J}_\nu(-\mathbf{q})\rangle\rangle_t^{ired} \\ &\equiv \theta(t)\Psi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t). \end{aligned} \tag{5.1.4}$$

Ovdje indeks *ired* označava da ovi izrazi uključuju sve doprinose do beskonačnog reda u smetnji H_1' i H_2' osim RPA doprinosa koje smo uključili u definiciju makroskopskog električnog polja $\mathbf{E}(\mathbf{q},t)$ (te zasjenjenih potencijala $\Phi^{tot}(\mathbf{q},t)$ i $\mathbf{A}^{tot}(\mathbf{q},t)$). Operatori gustoća struja i naboja dani su istim izrazima kao i ranije

$$\hat{J}_\mu(\mathbf{q}) = \sum_{LL'}\sum_{\mathbf{k}\sigma} J_\mu^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}) c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \tag{5.1.5}$$

a vršne funcije su

$$J_\mu^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}) = \begin{cases} J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}), & \mu = \alpha = x,y,z \\ eq^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}), & \mu = 0 \end{cases} . \tag{5.1.6}$$

Indeksima $\mu = \alpha = x,y,z$ označavamo tri strujna vrha a sa $\mu = 0$ nabojni vrh. Suma po L predstavlja sumu po svim elektronskim vrpcama od interesa.

Osnovne netrivijalne relacije među odzivnim funkcijama $\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t)$ možemo dobiti slijedeći originalnu Kubovu proceduru. Promotrimo funkciju $\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t)$ i prikažimo njezin Fourierov transformat kao Laplaceov trransformat odzivne funkcije $\Psi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t)$

$$V\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t-\eta t}\Psi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t). \tag{5.1.7}$$

Primjetimo da je η infinitezimalni parametar kojim kontroliramo konvergentnost integrala. Kasnije ćemo mu pridjeliti fizikalno značenje, kao fenomenološku mjeru relaksacije u sustavu. Prilikom parcijalne integracije izraza (5.1.7) po vremenu dobivamo relacije koje smo detaljno istražili u dodatku E. Prva od njih kaže

$$V\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega) = -\frac{1}{\hbar\omega}\left(\Theta_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega) - \Theta_{\mu\nu}(\mathbf{q},0)\right). \tag{5.1.8}$$

gdje je

$$\Theta_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega) = \langle\langle \hat{J}_\mu(\mathbf{q}); [\hat{J}_\nu(-\mathbf{q}), H]\rangle\rangle_\omega^{ired}. \tag{5.1.9}$$

Dok je druga

$$V\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega) = -\frac{1}{(\hbar\omega)^2}\left(\Phi_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega) - \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{q},0)\right), \tag{5.1.10}$$

gdje je

$$\Phi_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega) = \langle\langle [\hat{J}_\mu(\mathbf{q}), H]; [\hat{J}_\nu(-\mathbf{q}), H]\rangle\rangle_\omega^{ired}. \tag{5.1.11}$$

Za $\mu\nu = \mu\mu = 00$, izrazi (5.1.8)−(5.1.11) nam omogućavaju da povežemo naboj-naboj, naboj-struja i struja-struja korelacijske funkcije iz (5.1.4) na način koji ne ovisi o detaljima problema kojeg razmatramo. Lako se vidi da za $\mu\nu = \mu\mu$ veličina $\Theta_{\mu\mu}(\mathbf{q},0)$ iščezava. Dakle, u tom slučaju možemo pisati

$$V\Pi_{\mu\mu}(\mathbf{q},\omega) = -\frac{1}{\hbar\omega}\Theta_{\mu\mu}(\mathbf{q},\omega) = -\frac{1}{(\hbar\omega)^2}\left(\Phi_{\mu\mu}(\mathbf{q},\omega) - \Phi_{\mu\mu}(\mathbf{q},0)\right). \tag{5.1.12}$$

5.2 Jednadžba kontinuiteta i baždarna invarijantnost

Promotrimo baždarenje $\mathbf{A}^{tot} = 0$, u kojem je ukupno longitudinalno električno polje određeno zasjenjenim skalarnim potencijalom

$$E_\alpha(\mathbf{q},\omega) = -iq_\alpha\Phi^{tot}(\mathbf{q},\omega). \tag{5.2.1}$$

Zbog jednostavnosti pretpostavljamo da je polje usmjereno duž kartezijeve osi α. Sada koristimo definicijske relacije za naboj-naboj korelacijsku funkciju i za tenzor

vodljivosti

$$\begin{aligned} J_0(\mathbf{q},\omega) &= \Pi_{00}(\mathbf{q},\omega)\Phi^{tot}(\mathbf{q},\omega), \\ J_\alpha(\mathbf{q},\omega) &= \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega)E_\beta(\mathbf{q},\omega), \end{aligned} \tag{5.2.2}$$

i kombiniramo ih s jednadžbom kontinuiteta

$$\omega J_0(\mathbf{q},\omega) + \sum_\alpha q_\alpha J_\alpha(\mathbf{q},\omega) = 0. \tag{5.2.3}$$

Rezultat je veza između tenzora vodljivosti i naboj-naboj korelacijske funkcije

$$\Pi_{00}(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{i\omega}\sum_{\alpha\beta} q_\alpha \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) q_\beta. \tag{5.2.4}$$

Nakon toga koristimo relacije (5.1.10) i (5.1.11) da odredimo $\Pi_{00}(\mathbf{q},\omega)$. Komutatore u (5.1.11) izvrijednjujemo na standardni način

$$\begin{aligned} [\hat{J}_0(\mathbf{q}), H] \approx [\hat{J}_0(\mathbf{q}), H_0] &= \sum_{\mathbf{k}LL'} eq^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})(\varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \varepsilon_L(\mathbf{k}))c^\dagger_{L\mathbf{k}\sigma}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \\ &= \hbar\sum_\alpha q_\alpha \hat{J}_\alpha(\mathbf{q}). \end{aligned} \tag{5.2.5}$$

Rezultat je

$$\begin{aligned} \Phi_{00}(\mathbf{q},\omega) &= \hbar^2 q_\alpha q_\beta \langle\langle \hat{J}_\alpha(\mathbf{q}); \hat{J}_\beta(-\mathbf{q})\rangle\rangle^{ired}_\omega \\ &= -\hbar^2 q_\alpha V \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) q_\beta. \end{aligned} \tag{5.2.6}$$

te

$$\Pi_{00}(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{\omega^2}\sum_{\alpha\beta} q_\alpha[\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) - \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q})]q_\beta. \tag{5.2.7}$$

Ostaje nam još samo usporediti relacije (5.2.4) i (5.2.7) pa dobivamo vezu između tenzora vodljivosti i struja-struja korelacijske funkcije

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) = \frac{i}{\omega}[\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) - \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q})]. \tag{5.2.8}$$

Analogno izrazima (5.1.4) možemo definirati struja-dipol korelacijsku funkciju na način $\Pi_{\alpha\tilde{\beta}}(\mathbf{q},t) = -\langle\langle \hat{J}_\alpha(\mathbf{q}), \hat{P}_\beta(-\mathbf{q})\rangle\rangle^{ired}_t$. Koristeći (5.1.9) i (5.1.8) te vezu između inducirane struje i polarizacije (3.2.27) nalazimo

$$\Pi_{\alpha\tilde{\beta}}(\mathbf{q},\omega) = \frac{i}{\omega}[\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) - \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q})] \equiv \frac{i}{q_\beta}\Pi_{\alpha 0}(\mathbf{q},\omega). \tag{5.2.9}$$

Dakle, tenzor vodljivosti je zapravo jednak struja-dipol korelacijskoj funkciji $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) = \Pi_{\alpha\tilde{\beta}}(\mathbf{q},\omega)$, kao što smo anticipirali u (5.1.1). Ako usporedimo izraze (5.2.7) i (5.2.9), vidimo da možemo pisati

$$\omega\Pi_{00}(\mathbf{q},\omega) = \sum_{\alpha} q_\alpha \Pi_{\alpha 0}(\mathbf{q},\omega), \tag{5.2.10}$$

$$\omega\Pi_{\alpha 0}(\mathbf{q},\omega) = \sum_{\beta}[\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) - \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q})]q_\beta. \tag{5.2.11}$$

Ove dvije relacije predstavljaju najjednostavniji formalni zapis jednadžbe kontinuiteta te zahtjeva baždarne invarijantnosti. Na primjer, ako pomnožimo (5.2.10) sa $\Phi^{tot}(\mathbf{q},\omega)$ dobivamo jednadžbu kontinuiteta (5.2.3). Slično, množenjem lijeve strane sa $-iq_\alpha\Phi^{tot}$ i desne strane sa $(i\omega/c)A_\alpha^{tot}$ daje $J_0(\mathbf{q},\omega) = J_0(\mathbf{q},\omega)$, što pokazuje da je ova teorija linearnog odziva baždarno invarijantna. Iste zaključke možemo izvesti i iz relacije (5.2.11).

5.3 Aproksimacija jedne petlje

Vodeći član u $\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q},t)$ je generalno nultog reda u smetnjama H_1' i H_2'; označit čemo ga sa $\Pi_{\mu\nu}^{[0]}(\mathbf{q},t)$. Taj izraz se obično ilustrira pomoću Feymanovog dijagrama u kojem postoji samo jedna fermionska petlja. Njega možemo lako izvrijedniti. Nakon što eksplicitno zapišemo vremensku ovisnost Heisenbergovih operatora u (5.1.4) dobivamo

$$\begin{aligned}\Pi_{\mu\nu}^{[0]}(\mathbf{q},t) = -i\theta(t)\sum_{LL'}\sum_{\mathbf{k},\sigma} J_\mu^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})J_\nu^{L'L}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})\mathrm{e}^{i(\varepsilon_L(\mathbf{k})-\varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}))t}\\ \times\langle[c_{L\mathbf{k}}^\dagger c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}}, c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{L\mathbf{k}}]\rangle_0.\end{aligned} \tag{5.3.1}$$

Usrednjeni komutator rješavamo na standardan način zamijenjujući srednje vrijednosti operatora $c_{L\mathbf{k}}^\dagger c_{L\mathbf{k}}$ momentum-distribucijskim funkcijama $n_L(\mathbf{k})$. Rezultat je

$$\Pi_{\mu\nu}^{[0]}(\mathbf{q},\omega) = \frac{ie}{V}\sum_{LL'}\sum_{\mathbf{k},\sigma} J_\mu^{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})J_\nu^{L'L}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})\frac{n_L(\mathbf{k})-n_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\hbar\omega+\varepsilon_L(\mathbf{k})-\varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}. \tag{5.3.2}$$

Promotrimo sada samo unutarvrpčane doprinose u (5.3.2) i odredimo strukturu tri vrste korelacijskih funkcija u (5.2.10) i (5.2.11). Promotrimo dugovalnu granicu u kojoj su vršne funkcije dane izrazima (3.2.29).

Prvo, struja-dipol korelacijska funkcija, odnosno tenzor vodljivosti ima oblik

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\alpha}^{[0]}(\mathbf{q}\to 0,\omega) &\approx \frac{e^2}{V}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\frac{iv_\alpha(\mathbf{k})}{q_\alpha}\frac{n(\mathbf{k})-n(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}\\ &\approx \frac{ie^2}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{v_\alpha^2(\mathbf{k})}{\omega+i\eta}\left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial\varepsilon(\mathbf{k})}\right).\end{aligned} \tag{5.3.3}$$

To je jednako relaciji (4.1.15), koju smo izveli u prošlom poglavlju, ukoliko adijabatski faktor zamijenimo s unutarvrpčanom mjerom relaksacije $i\eta \to i\Gamma$.

Drugo, naboj-naboj korelacijska funkcija, u kojoj smo također fenomenološki uveli relaksacijske procese, ima oblik

$$\begin{aligned}
\Pi_{00}^{[0]}(\mathbf{q} \to 0, \omega) &\approx \frac{e^2}{V} \sum_{L\mathbf{k}\sigma} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\Gamma} \\
&\approx \frac{e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{q_\alpha v_\alpha(\mathbf{k})}{\omega + i\Gamma} \left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{q_\alpha v_\alpha(\mathbf{k})}{\omega + i\Gamma} + \dots \right) \\
&\approx \frac{e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{q_\alpha^2 v_\alpha^2(\mathbf{k})}{(\omega + i\Gamma)^2} \left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} \right). \qquad (5.3.4)
\end{aligned}$$

Prvi član u drugom retku iščezava zbog neparnosti podintegralne funkcije. Usporedbom (5.2.4), (5.3.3) i (5.3.4) vidimo da se dva izraza za $\Pi_{00}(\mathbf{q}, \omega)$ međusobno razlikuju za faktor $(\omega + i\Gamma)/\omega$. U izrazima (5.3.3) i (5.3.4), za razliku od ranije relacije (4.1.14), je jednadžba kontinuiteta samo djelomično uzeta u obzir, i to u (5.3.3) u većoj mjeri nego u (5.3.4). Vidimo da (5.3.3) predstavlja Drudeovu granicu formule (4.1.14), pa je on točniji od izraza (5.3.4).

Treće, za struja-struja korelacijsku funkciju u istoj aproksimaciji dobivamo

$$\begin{aligned}
\Pi_{\alpha\alpha}^{[0]}(\mathbf{q} \to 0, \omega) &\approx \frac{e^2}{V} \sum_{L\mathbf{k}\sigma} v_\alpha^2(\mathbf{k}) \frac{n_L(\mathbf{k}) - n_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\Gamma} \\
&\approx \frac{e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{q_\alpha^2 v_\alpha^4(\mathbf{k})}{(\omega + i\Gamma)^2} \left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} \right). \qquad (5.3.5)
\end{aligned}$$

Rezultat je očigledno pogrešan jer $\Pi_{\alpha\alpha}^{[0]}(\mathbf{q}, \omega)$ iščezava na način $\sim q_\alpha^2$. Dakle, glavna poruka je da vodeći član u $\Pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega)$ možemo odrediti koristeći relaciju (5.2.8) te izraz (5.3.3) za $\sigma_{\alpha\alpha}^{[0]}(\mathbf{q}, \omega)$. Sada ćemo taj potupak ukratko raspraviti.

5.4 Struja-struja korelacijska funkcija

Struja-struja korelacijsku funkciju određujemo tako da izraz za vodljivost (5.3.3) (sa $i\eta \to i\Gamma$) uvrstimo u relaciju (5.2.8):

$$\begin{aligned}
\Pi_{\alpha\alpha}(\omega) &\approx \Pi_{\alpha\alpha}^{[0]}(0) - i\omega\sigma_{\alpha\alpha}^{[0]}(\omega) \\
&= \Pi_{\alpha\alpha}^{[0]}(0) + \frac{e^2}{m} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} m v_\alpha^2(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} \right) \frac{\omega}{\omega + i\Gamma} \\
&= -\frac{e^2}{m} n_{\alpha\alpha} \frac{i\Gamma}{\omega + i\Gamma}. \qquad (5.4.1)
\end{aligned}$$

U aproksimaciji s memorijskom funkcijom postupak je isti, a rezultat je

$$\Pi_{\alpha\alpha}(\omega) = -\frac{e^2}{m}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\sigma} m v_\alpha^2 \left(-\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\right) \frac{M_\alpha(\mathbf{k},\omega)}{\omega + M_\alpha(\mathbf{k},\omega)}. \tag{5.4.2}$$

Kada memorijska funkcija slabo ovisi o valnome vektoru $M_\alpha(\mathbf{k},\omega) \approx M_\alpha(\omega)$ tada se gornja formula reducira na struja-struja korelacijsku funkciju kakvu nalazimo u literaturi [27]

$$\Pi_{\alpha\alpha}(\omega) \approx -\frac{e^2 n_{\alpha\alpha}}{m}\frac{M_\alpha(\omega)}{\omega + M_\alpha(\omega)}. \tag{5.4.3}$$

Tenzor vodljivosti ima oblik

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\omega) \approx \frac{i e^2 n_{\alpha\alpha}}{m(\omega + M_\alpha(\omega))}, \tag{5.4.4}$$

a tu formulu nazivamo generalizirana Drudeova formula za vodljivost.

5.5 Longitudinalna dielektrična funkcija

U jednadžbi gibanja (4.2.14) smo prešutno uključili procese zasjenjenja promatrajući odziv elektronskog sustava na makroskopsko električno polje $E_\alpha(\mathbf{q},t)$. Slično u Kubo relacijama (5.1.3) promatramo odziv na zasjenjene potencijale $A_\alpha^{tot}(\mathbf{q},t)$. Čemu je jednaka funkcija zasjenjenja u tim slučajevima?

U mikroskopskom tretmanu elektrodinamičkih svojstva sustava kojeg promatramo krećemo od pretpostavke da je sustav beskonačan i translacijski invarijantan. Prva pretpostavka implicitno povlači da je površinska gustoća naboja jednaka nuli na cijeloj vanjskoj plohi promatranog sustava. Tada je ukupna gustoća naboja $\varrho^{tot}(\mathbf{r})$ generirana testnim nabojem opisanim sa $\varrho^{ext}(\mathbf{r})$ jednaka

$$\varrho^{tot}(\mathbf{r}) = \varrho^{ext}(\mathbf{r}) + \varrho^{ind}(\mathbf{r}), \tag{5.5.1}$$

gdje je $\varrho^{ind}(\mathbf{r})$ inducirana gustoća naboja. Gustoćama u jednadžbi (5.5.1) odgovaraju po Poissonovoj jednadžbi pripadni skalarni potencijali koje možemo zapisati preko Fourierovih komponenti

$$\Phi^{tot}(\mathbf{q}) = \Phi^{ext}(\mathbf{q}) + \Phi^{ind}(\mathbf{q}) = V_{\mathbf{q}}\varrho^{tot}(\mathbf{q}). \tag{5.5.2}$$

Ukupni i vanjski potencijal po pretpostavci su povezani relacijom

$$\Phi^{tot}(\mathbf{q}) = \frac{\Phi^{ext}(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q},\omega)}. \tag{5.5.3}$$

Ovdje smo sa $\epsilon(\mathbf{q},\omega)$ označili RPA mikroskopsku longitudinalnu dielektričnu funkciju koju možemo zapisati na dva ekvivalentna načina koristeći rezultate analize podpoglavlja 4.2.

$$\epsilon(\mathbf{q},\omega) = 1 - V_{\mathbf{q}}\Pi_{00}(\mathbf{q},\omega) = 1 + V_{\mathbf{q}}\sum_{\alpha\beta}\frac{i}{\omega}q_\alpha\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega)q_\beta. \tag{5.5.4}$$

Ovdje je $V_{\mathbf{q}}$ Fourierov transformat kulonskog potencijala, u dvije dimenzije je $V_{\mathbf{q}} = 2\pi/|\mathbf{q}|$.

U slučaju realnih viševrpčanih sustava uvodimo doprinose visokoenergetskih prijalaza niskoenergetskoj fizici fenomenološki preko realne konstante ϵ_∞. Rezultat je

$$\epsilon(\mathbf{q},\omega) = \epsilon_\infty + \frac{V_{\mathbf{q}}}{\epsilon_s}\sum_{\alpha\beta}\frac{i}{\omega}q_\alpha\sigma^{tot}_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega)q_\beta, \tag{5.5.5}$$

gdje je ϵ_s dielektrična konstanta podloge. Točan račun, koji daje korektan rezultat za $\epsilon(\mathbf{q},\omega)$ i na visokim energijama, vodi do zamjene ϵ_∞ sa $\epsilon_\infty(\mathbf{q},\omega)$ gdje je sada $\epsilon_\infty(\mathbf{q},\omega)$ kompleksna funkcija koja uključuje sve doprinose koji nisu opisani sa $\sigma^{tot}_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega)$.

Poglavlje 6

Dinamička i dc vodljivost odabranih 2D sustava

U ovome poglavlju razmatramo istosmjernu i dinamičku vodljivost grafena i dopiranog 2DMoS_2. Pritom koristimo generalne izraze izvedene u 4. i 5. poglavlju. Prvo analiziramo strukturu momentum distribucijske funkcije i objašnjavamo njenu ulogu u računu istosmjerne vodljivosti u nedopiranom grafenu. Zatim razmatramo unutarvpčanu dinamičku vodljivost dopiranog grafena u slučaju kada u memorijskoj funkciji zadržavamo samo raspršenja na nečistoćama i fononima. Rezultati dobiveni na taj način su uspoređeni s rezultatima aproksimacije relaksacijskog vremena. Na kraju promatramo međuvrpčanu vodljivost dopiranog grafena. Ponovno promatramo dvije aproksimacije: aproksimaciju relaksacijskog vremena i aproksimaciju međuvrpčane memorijske funkcije.

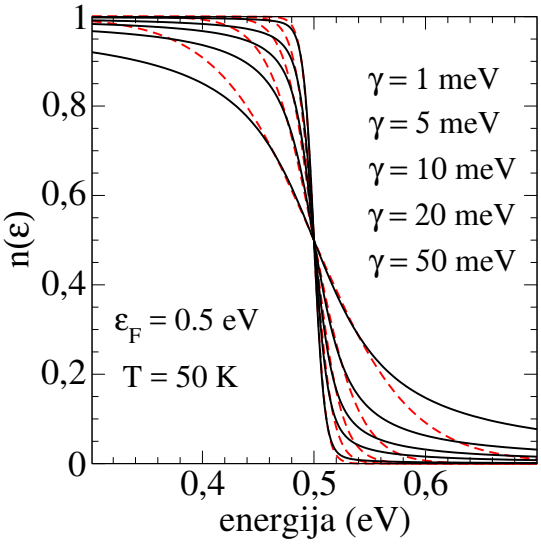
6.1 Momentum distribucijska funkcija

U jednostavnim vodljivim sustavima s više vrpci dinamička i dc vodljivost dane su generalnim izrazom koji smo izveli u poglavlju 4,

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{q},\omega) = \sum_{LL'} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{i\hbar |J_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})|^2}{\varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})} \frac{n_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - n_L(\mathbf{k})}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + M_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\omega)}. \tag{6.1.1}$$

Ovdje su $M_\alpha^{LL'}(\mathbf{k},\omega)$ unutarvrpčane i međuvrpčane memorijske funkcije dok je $n_L(\mathbf{k})$ momentum distribucijska funkcija. U sustavima sa slabim posrednim elektron-elektron interakcijama uobičajno je momentum distribucijsku funkciju aproksimirati sa Fermi-Diracovom distribucijom $f(\mathbf{k})$. No, u općem slučaju ona je dana sa

$$n_L(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \mathcal{A}_L(\mathbf{k},\varepsilon) f(\varepsilon), \tag{6.1.2}$$



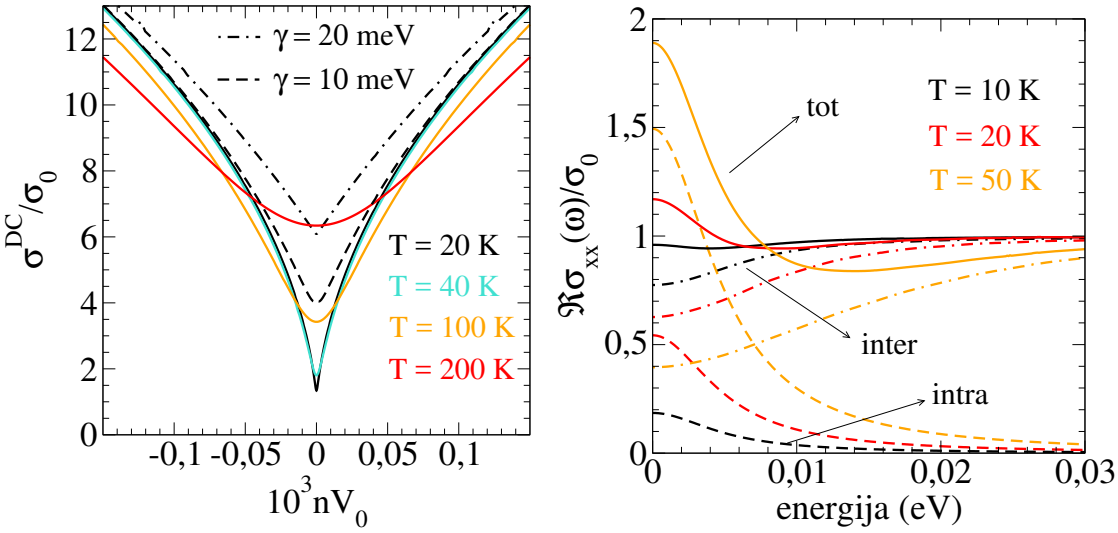
Slika 6.1: Puna crna linija prikazuje momentum distribucijsku funkciju (6.1.2) izačunatu za različite vrijednosti parametra γ u slučaju $\varepsilon_F = 0.5$ eV. Crvenom crtkanom linijom prikazana je Fermi-Diracova distribucija s efektivnom temperturom T^* kako je objašnjeno u tekstu.

gdje je $\mathcal{A}_L(\mathbf{k}, \varepsilon)$ jednoelektronska spektralna funkcija definirana pomoću jednoelektronske vlastite energije $\Sigma_L(\mathbf{k}, \varepsilon)$,

$$\mathcal{A}_L(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{-2\hbar\Im\Sigma_L(\mathbf{k}, \varepsilon)}{\left[\varepsilon - \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \hbar\Re\Sigma_L(\mathbf{k}, \varepsilon)\right]^2 + \left[\hbar\Im\Sigma_L(\mathbf{k}, \varepsilon)\right]^2}. \tag{6.1.3}$$

Primjer vlastite energije elektrona, u kojem elektron interagira s fononima, dan je u dodatku H.

Ukoliko stavimo da je $-\Im\Sigma_L(\mathbf{k}, \varepsilon) = \eta \to 0$, tada relacije (6.1.2) i (6.1.3) vode do $n_L(\mathbf{k}) \approx f_L(\mathbf{k})$. U svim ostalim slučajevima za račun vodljivosti $\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega)$ potrebno je odrediti vlastitu energiju elektrona te je uvrstiti u izraz (6.1.2). U najednostavnijoj aproksimaciji pretpostavljamo da je $-\hbar\Im\Sigma_L(\mathbf{k}, \varepsilon) = \gamma$ dok realni dio zanemarujemo, $-\Re\Sigma_L(\mathbf{k}, \varepsilon) \approx 0$. To je realističan opis problema u kojem imamo samo raspršenje elektrona na statičkom neredu. Slika 6.1 prikazuje $n(\mathbf{k})$ za različite vrijednosti parametra γ. Sa slike možemo vidjeti kako $n(\mathbf{k})$ ovisi o konstanti gušenja γ na temperaturi $T = 50$ K. Za daljnu raspravu važno je primjetiti da se $n(\mathbf{k})$ za energije u blizini Fermijevog nivoa ponaša slično kao Fermi-Diracova distribucija $f(\mathbf{k})$ koja se nalazi na efektivnoj temperaturi $T^* = T + \gamma\pi/4k_B$.

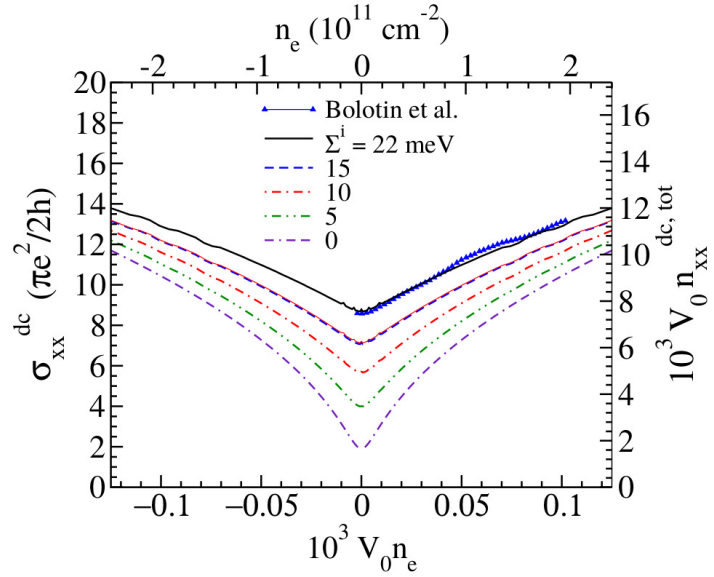


Slika 6.2: Lijevo: Pune obojene linije prikazuju dc vodljivost izračunatu koristeći Fermi-Diracovu distribuciju i konstanate gušenja $\Gamma_1 = 5$ meV i $\Gamma_2 = 10$ meV u ovisnosti o temperaturi. Crtkane linije prikazuju dc vodljivost izračunatu koristeći momentum distribucijske funkcije na $T = 20$ K za različite vrijednosti parametra γ. Desno: Unutarvrpčani i međuvrpčani doprinosi ukupnoj dinamičkoj vodljivosti grafena u ovisnosti o T izračunati za $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 5$ meV koristeći Fermi-Diracovu distribuciju. Ovdje je $\sigma_0 = e^2/(4\hbar)$.

6.2 DC vodljivost nedopiranog grafena - aproksimacija relaksacijskog vremena

Osnovna pretpostavka u izvodu jednadžbi gibanja (4.2.14) i (4.3.1) je da je srednji slobodni put elektrona puno manji od dimenzije uzorka. Dakle, u malim uzorcima u ultračistom režimu moguće je da taj preduvjet nije zadovoljen. U tom slučaju je mehanizam vodljivosti električne struje drugačiji od onog opisanog sa (4.2.14). On se obično naziva mehanizam balističke vodljivosti i njegov opis je puno manje precizan od jednadžbi (4.2.14). Generalno je prihvaćeno mišljenje da u nedopiranom grafenu na vrlo niskim temperaturama imamo posla s balističkom vodljivošću. Jednostavna potvrda toga je usporedba izmjerene dc vodljivosti $\sigma^{dc}_{\alpha\alpha} = (8/\pi)\sigma_0$ s predviđanjem izraza (6.1.1). Ukoliko zamijenimo momentum distribucijsku funkciju s Fermi-Diracovom distribucijom u izrazu (6.1.1) tada na $T = 0$ jedini doprinos istosmjernoj vodjivosti nedopiranog grafena dolazi od međuvrpčane vodljivosti te je $\sigma^{dc}_{\alpha\alpha} = \sigma_0$ gdje je $\sigma_0 = e^2/(4\hbar)$.

Sada ćemo razmotriti strukturu izraza za $\sigma^{dc}_{\alpha\alpha}$ za temperature i dopiranja koji su dovoljno veliki tako da vrijede jednadžbe (4.2.14) i (4.3.1). U tom razmatranju imaginarne dijelove unutarvrpčane i međuvrpčane memorijske funkcije te imaginarni dio vlastite energije elektrona opisat ćemo konstantama Γ_1 , Γ_2 te γ. To je



Slika 6.3: Ovisnost efektivne koncetracije $n_{\alpha\alpha}^{dc,tot}$ i dc vodljivosti $\sigma_{\alpha\alpha}^{dc}$ o ukupnoj koncetraciji elektrona za različite vrijednosti omjera γ/Γ na $T = 50$ K i $\Gamma = 5$ meV [30].

trivijalno poopćenje aproksimacije relaksacijskog vremena na slučaj s više vrpci te kada je $f_L(\mathbf{k})$ zamijenjen sa $n_L(\mathbf{k})$. Jasna stvar, $\Gamma_1 = 1/\tau_{tr}$, gdje je τ_{tr} standardna oznaka za transportno relaksacijsko vrijeme.

Razdijelimo u relaciji (6.1.1) unutarvrpčani od međuvrpčanog doprinosa istosmjernoj vodljivosti. Unutarvrpčani doprinos je

$$\sigma_{\alpha\alpha}^{dc,intra} = \frac{e^2}{m\Gamma_1} n_{\alpha\alpha}, \tag{6.2.1}$$

gdje je $n_{\alpha\alpha}$ efektivna koncentracija nosioca naboja (4.1.16), a međuvrpčani dio je

$$\sigma_{\alpha\alpha}^{dc,inter} = \frac{1}{V} \sum_{L\mathbf{k}\sigma} \hbar |J_\alpha^{L\underline{L}}(\mathbf{k})|^2 \frac{n_{\underline{L}}(\mathbf{k}) - n_L(\mathbf{k})}{\varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\underline{L}}(\mathbf{k})} \frac{\hbar\Gamma_2}{(\varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\underline{L}}(\mathbf{k}))^2 + (\hbar\Gamma_2)^2} \tag{6.2.2}$$

Iz (6.2.2) vidimo da će stanja koja su blizu Fermijevog nivoa, tj. koja zadovoljavaju uvjet $(\varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\underline{L}}(\mathbf{k}))^2 < (\hbar\Gamma_2)^2$, a to su stanja π i π^* vrpci u $\mathbf{K}$ točki, dati konačni doprinos dc vodljivosti. Također ukoliko je $\hbar\Gamma_2 < k_B T^*$ možemo umjesto $n(\mathbf{k})$ upotrijebiti $f(\mathbf{k})$ sa efektivnom temperaturom T^*. Ovaj doprinos je zanemariv u standardnim međuvrpčanim sustavima, ali u nedopiranom grafenu je konačan jer se elektronske vrpce dodiruju u $\mathbf{K}$ točki te nema energije praga za međuvrpčana pobuđenja. Na slici 6.2 prikazana je ukupna istosmjerna vodljivost u ovisnosti o dopiranju, temperaturi i vrijednosti parametra γ, te dinamička vodljivost nedopiranog grafena u ovisnosti o temperaturi. Najvažniji zaključak ove rasprave je da je

za $n_L(\mathbf{k}) = f_L(\mathbf{k})$ unutarvrpčani doprinos dc vodljvosti proporcionalan broju termalno pobuđenih elektrona te da je $\sigma_{\alpha\alpha}^{dc,intra}(T) \sim T$ kao što je i eksperimentalno potvrđeno [31]. Dakle, za vrlo male temperature dobivamo $\sigma_{\alpha\alpha}^{dc} \approx \sigma_{\alpha\alpha}^{dc,inter} \approx \sigma_0$. Kao što smo već spomenuli taj izraz je za faktor $8/\pi$ manji of vrijednosti koja je izmjerena u malim ultračistim uzorcima nedopiranog grafena.

U slučaju da je $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$ možemo uvesti efektivni broj nosioca naboja $n_{\alpha\alpha}^{dc,tot}$ pomoću kojeg možemo zapisati $\sigma_{\alpha\alpha}^{dc}$

$$V_0 n_{\alpha\alpha}^{dc,tot} = \frac{4\hbar}{e^2}\frac{\sqrt{3}}{4t_0}\hbar\Gamma\sigma_{\alpha\alpha}^{dc}. \tag{6.2.3}$$

Slika 6.3 prikazuje ovisnost $\sigma_{\alpha\alpha}^{dc}$ o dopiranju u prljavom grafenu na $T = 50$ K za različite vrijednosti omjera γ/Γ. Rezultat je u dobrom slaganju s eksperimentom za $\Gamma = 5$ meV i $\gamma = 22$ meV. Primjetimo da se ovisnost $\sigma_{\alpha\alpha}^{dc}$ o ukupnoj koncetraciji elektrona $|n|$ mijenja od linearne ovisnosi za $\gamma/\Gamma \gg 1$ prema $\sqrt{|n|}$ u suprotnom limesu.

6.3 Unutarvrpčane memorijske funkcije

U razmatranju unutarvrpčanih doprinosa vodljivosti izvan aproksimacije relaksacijskog vremena, polazimo od relacije (4.1.15) te određujemo unutarvrpčane memorijske funkcije na Fermijevom nivou za raspršenje elektrona na statičkom neredu i fononima. U određenim aproksimacijama imaginarni dijelovi unutavrpčanih memorijskih funkcija mogu se odrediti analitičkim putem. To možemo pokazati na primjeru memorijske funkcije za raspršenje elektrona na statičkom neredu i optičkim fononima. U tim slučajevima memorijske funkcije slabo ovise o valnom vektoru pa dobivamo $M_\alpha(\mathbf{k},\omega) \approx M_\alpha(\mathbf{k}_F,\omega) = M_\alpha(\omega)$, gdje je $\mathbf{k}_F$ neka točka na 2D Fermijevoj površini.

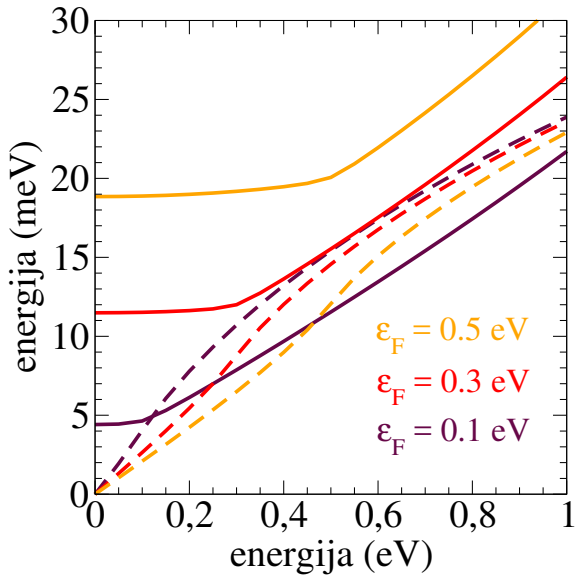
6.3.1 Raspršenje na nečistoćama

Pretpostavljamo da se u kristalu nalazi koncetracija od n_{imp} statičkih raspršivača elektrona opisanih potencijalom

$$U(\mathbf{r}) = U_0\delta(\mathbf{r}). \tag{6.3.1}$$

Tada u relaciji (F.0.1) matrični element ima jednostavan oblik $U(\mathbf{k},\mathbf{k}') = U_0$. Ukoliko se zadržimo u Diracovom režimu u kojem je $v(\mathbf{k}) = v_F$, možemo zanemariti član $v_\alpha(\mathbf{k}')/v_\alpha(\mathbf{k})$ jer će iščeznuti nakon integracije po kutu. Tada (F.0.8) možemo zapisati pomoću gustoće stanja

$$M_\alpha(\omega) = n_{imp}U_0^2\int g(\varepsilon')d\varepsilon'\left[\frac{1}{\hbar\omega+\varepsilon_F-\varepsilon'+i\eta}+\frac{1}{\hbar\omega-\varepsilon_F+\varepsilon'+i\eta}\right]. \tag{6.3.2}$$



Slika 6.4: Realni (crtkana linija) i imaginarni (puna linija) dio unutarvrčane memorijske funkcije grafena za slučaj raspršenja elektrona na statičkom neredu koncetracije $n_{imp} = 10^{-4}$ i jakosti potencijala $U_0 = 10$ eV, crtane za nekoliko Fermijevih energija.

U slučaju $\eta \to 0$ možemo gornji izraz analitički izvrijedniti

$$\Im M_\alpha(\omega) \quad = \quad \pi n_{imp} U_0^2 \left[g(\hbar\omega + \varepsilon_F) + g(\hbar\omega - \varepsilon_F) \right]. \tag{6.3.3}$$

Kada je poznat $\Im M_\alpha(\omega)$, realni dio memorijske funkcije možemo izračunati pomoću Kramers-Kronigove relacije

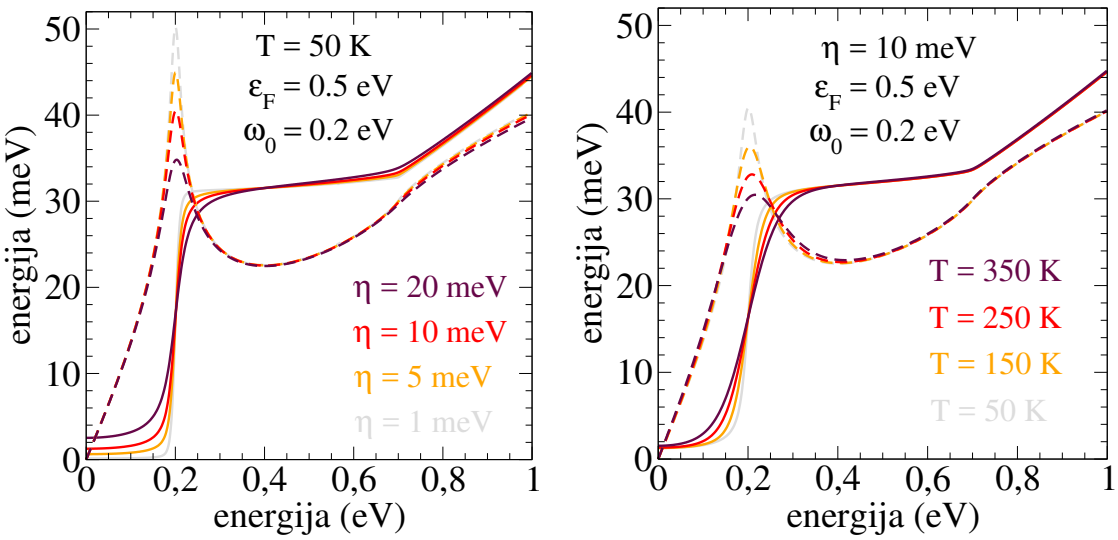
$$\Re M_\alpha(\omega) \quad = \quad \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Im M_\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \tag{6.3.4}$$

Imaginarni i realni dio memorijske funkcije nacrtani su na slici 6.4 za $U_0 = 10$ eV.

6.3.2 Raspršenje na optičkim fononima

Promotrimo sada doprinos unutarvrpčanoj memorijskoj funkciji koji potječe od raspršenja elektrona na optičkim fononima frekvencije $\omega_{opt}(\mathbf{q}) \approx \omega_0$. Kao što je pokazano u dodatku C, dugovalni matrični element elektron-fonon vezanja u $M_\alpha(\omega)$ u Diracovoj aproksimaciji može se aproksimirati na način $|q(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q})|^2 \approx |G_0|^2$. Tada (4.2.9) možemo zapisati pomoću gustoće stanja

$$M_\alpha(\omega) = |G_0|^2 \int g(\varepsilon') d\varepsilon' \left[\frac{1 - f(\varepsilon') + N(\omega_0)}{\hbar\omega + \varepsilon_F - \varepsilon' - \hbar\omega_0 + i\eta} + \frac{f(\varepsilon') + N(\omega_0)}{\hbar\omega + \varepsilon_F - \varepsilon' + \hbar\omega_0 + i\eta} \right.$$
$$\left. \frac{f(\varepsilon') + N(\omega_0)}{\hbar\omega - \varepsilon_F + \varepsilon' - \hbar\omega_0 + i\eta} + \frac{1 - f(\varepsilon') + N(\omega_0)}{\hbar\omega - \varepsilon_F + \varepsilon' + \hbar\omega_0 + i\eta} \right]. \tag{6.3.5}$$



Slika 6.5: Lijevo: realni (crtkana linija) i imaginarni (puna linija) dio unutarvrčane memorijske funkcije grafena za slučaj raspršenja na optičkom fononu frekvencije $\hbar\omega_0 = 0.2$ eV i matričnog elementa elektron-fonon vezanja $|G_0|^2 = 0.17\,\mathrm{eV}^2$ prikazani u ovisnosti o parametru gušenja η. Desno: Isto samo prikazano u ovisnosti o temperaturi.

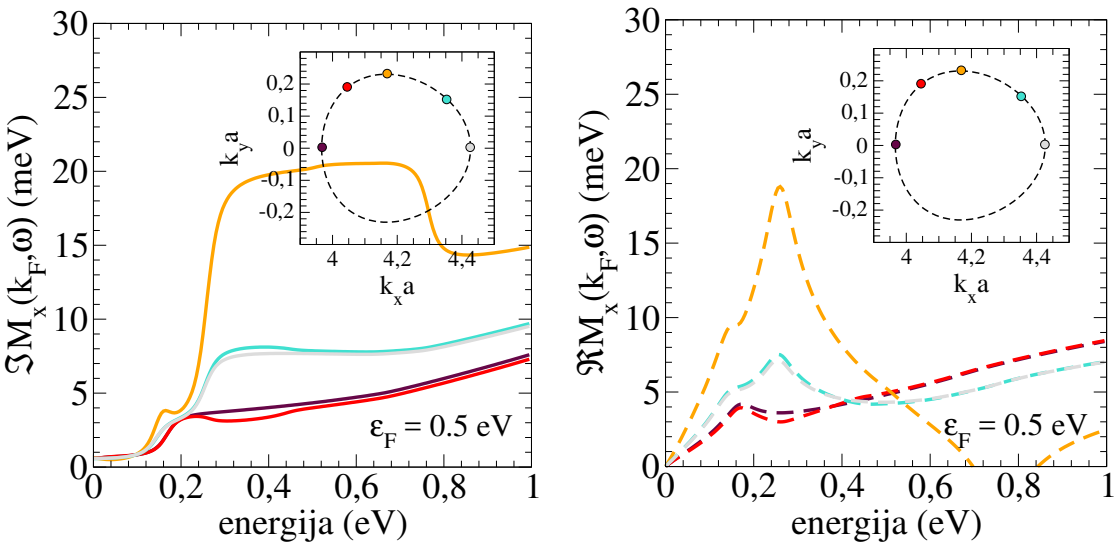
Na slikama 6.5 nacrtani su realni i imaginarni dio izraza (6.3.5) u ovisnosti o vrijednosti parametara gušenja η i temperaturi T. U slučaju $\eta \to 0$ možemo izraz izvrijedniti analitički

$$\Im M_\alpha(\omega) \approx \pi |G_0|^2 \left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\omega_0-\omega)}+1} + N(\omega_0) \right) \left(g(\hbar\omega + \varepsilon_F - \hbar\omega_0) + g(-\hbar\omega + \varepsilon_F + \hbar\omega_0) \right). \tag{6.3.6}$$

Obzirom da je na sobnoj temperaturi $N(\omega_0) \sim 10^{-4}$, termalno pobuđene doprinose u (6.3.5) i (6.3.6) možemo zanemariti u prvoj aproksimaciji.

6.3.3 Raspršenje na akustičkim fononima

Ab inito računi [33] pokazuju da su kvadrati matričnih elementa vezanja elektrona i akustičkih fonona u grafenu linearni s fononskim valnim vektorom i dva reda veličine slabiji nego kvadrati matričnih elementa vezanja elektrona i optičkih fonona. Ta disperzivnost kvadrata matričnih elemenata elektron-fonon vezanja i linearna disperzija akustičkih fonona onemogućavaju analitičko rješavanje izraza (4.2.9). Na slici 6.6 prikazani su realni i imaginarni dijelovi memorijske funkcije $M_\alpha(\mathbf{k}, \omega)$ u slučaju raspršenja elektrona na transverzalnim fononima. Sa slika možemo vidjeti da memorijska funkcija ovisi o položaju na Fermijevoj površini $\mathbf{k}_F$. Temperaturna ovisnost memorijske funkcije akustičkih fonona će biti slaba, slično temperaturnoj ovisnosti memorijske funkcije porijeklom od optičkih fonona. Razlog tome je velika transverzalna i longitudinalna brzina zvuka $c_{LA} = 21km/s$ i $c_{TA} = 14km/s$, što



Slika 6.6: Imaginarni dio (lijevo) i realni dio (desno) unutarvrčane memorijske funkcije grafene za slučaj raspršenja elektrona na transverzalnom akustičkom fononu brzine $c_{TA} =$ 14 km/s i matričnog elementa elektron-fonon vezanja $|G(\mathbf{q})|^2 = 0.004qa$ eV^2 crtane za nekoliko različitih Fermijevih valnih vektora $\mathbf{k}_F$ označenih na slici u umetku na $T = 50$ K.

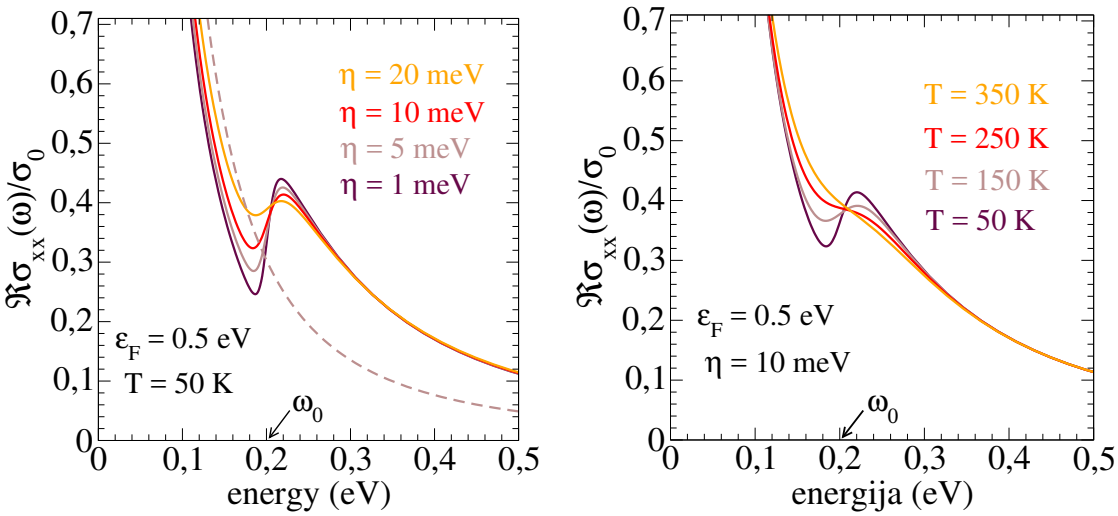
implicira da je relativno malen broj stanja termički aktiviran na niskim temperaturama. Jednostavnosti radi u daljnoj analizi zanemarujemo doprinose akustičkih fonona ukupnom tenzoru unutarvrpčane i međuvrpčane dinamičke vodljivosti.

6.3.4 Unutarvrpčana vodljivost grafena

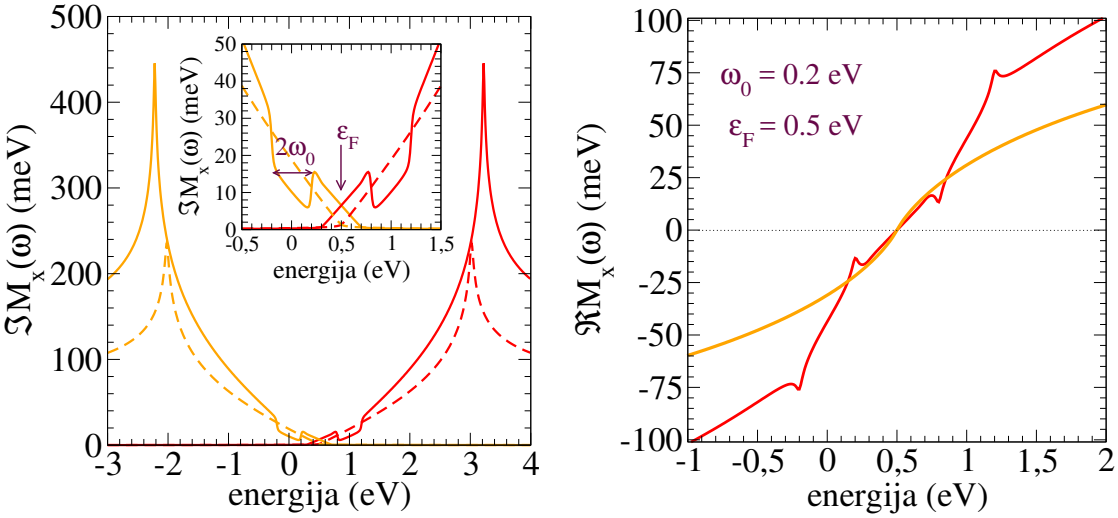
Koristeći relaciju za unutarvrpčanu dinamičku vodljivost (5.4.4) te memorijske funkcije (6.3.2) i (6.3.5) možemo nacrtati realni dio dinamičke vodljivosti. To je prikazano na slici 6.7 u ovisnosti o nekoliko parametra. Prvi je parametar gušenja η koji ulazi u definiciju memorijskih funkcija i koji kontrolira vrijednost $\sigma(0)$. Drugi je parametar temperatura koja ulazi jedino preko memorijske funkcije (6.3.5) porijeklom od raspršenja na optičkim fononima obzirom da je ona porijeklom od nečistoća temperaturno neovisna. Rezultat su slike koje jasno prikazuju koliko su međusobno slični efekti gušenja i temperature u dinamičkom djelu vodljivosti.

6.4 Međuvrpčana vodljivost grafena

U razmatranju međuvrpčanih doprinosa vodljivosti polazimo od međuvrpčane memorijske funkcije definirane u poglavlju 4. Tamo smo definirali unutarvrpčane i međuvrpčane doprinose međuvrpčanoj memorijskoj funkciji i prikazali njihova si-

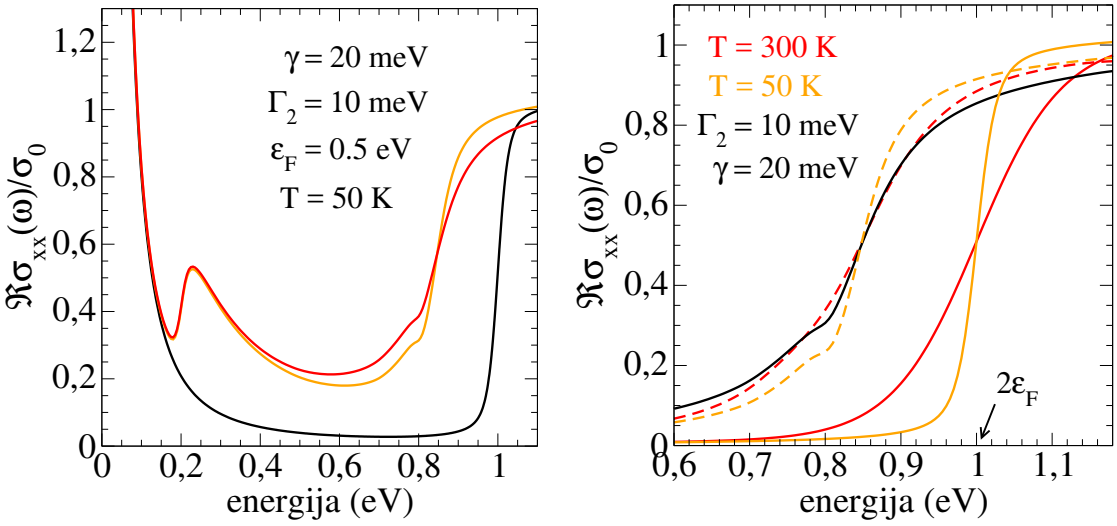


Slika 6.7: Slike prikazuju realni dio unutarvrpčane dinamičke vodljovsti (5.4.4) s memorijskim funkcijama (6.3.2) i (6.3.5) u ovisnosti o parametru gušenja η (lijevo) i o temperaturi T (desno). Na slici (lijevo) prikazana je crtkanim linijama relacija (4.1.15) sa $\Gamma_1 = 20$ meV.



Slika 6.8: Lijevo: imaginarni dio $M_\alpha^{L\underline{L}}(\omega)$. Prikazani su zasebno doprinosi unutarvrpčanom dijelu $M_\alpha^{L\underline{L}}(\omega)$ žute linije i međuvrpčanom dijelu $M_\alpha^{L\underline{L}}(\omega)$ crvene linije. Puna linija odgovara doprinosu optičkog fonona dok crtkana raspršenju na nečistoćama. Desno: brojevi ukupnih realnih dijelova $M_\alpha^{L\underline{L}}(\omega)$ za optički fonon (crvena linija) i nečistoće (žuta linija). Sve funkcije izvrijednjene su na $T = 50$ K.

metrijska svojstva. Ovdje koristimo istu aproksimaciju kao i u prijašnjem potpoglavlju. Jedini doprinosi u $M_\alpha^{L\underline{L}}(\omega)$ su oni koji dolaze od raspršenja na optičkom fononu i na nečistoćama. Rezultati su prikazani na slikama 6.8. Na njima su

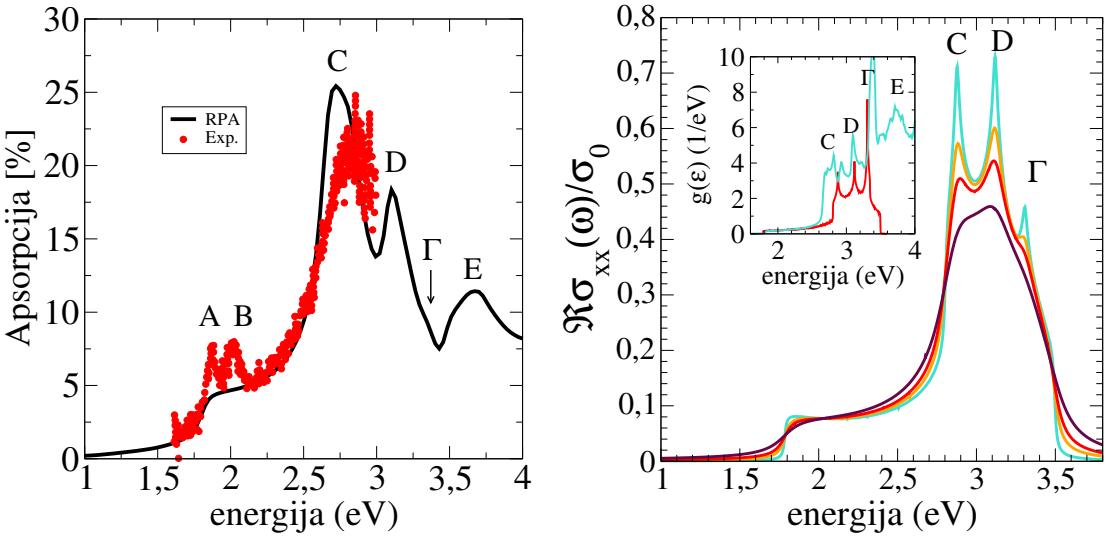


Slika 6.9: Lijevo: ukupni tenzor dinamičke vodljivosti grafena u formalizmu aproksimacije relaksacijskog vremena (crno) i memorijske funkcije (narančasta i crvena). Narančasta linija je dobivena uz pomoć Fermi-Diracove distribucije u (6.1.1) a crvena linija pomoću momentum distribucijske funkcije. Desno: Međuvrpčani dio vodljivosti. Crvena i narančasta puna linija su u aproksimaciji relaksacijskog vremena a crtkane linije su u formalizmu memorijske funkcije. Puna crna linija je (6.1.1) s momentum distribucijskim funkcijama.

prikazani imaginarni i realni dijelovi $M_\alpha^{L\underline{L}}(\omega)$. Sa slika vidimo da $\Im M_\alpha^{L\underline{L}}(\omega)$ također prati gustoću stanja na velikim energijama, kao i $\Im M_\alpha(\omega)$ iz (6.3.6). Koristeći (6.1.1) možemo nacrtati realni dio ukupnog međuvrpčanog tenzora vodljivosti. On je prikazan na slici 6.9 u ovisnosti o nekoliko parametara.

6.5 Međuvrpčana vodljivost dopiranog $2DMoS_2$

Za razmatranje optičkih svojstava $2DMoS_2$ na energijama reda međuvrpčanog energetskog procijepa, koristili smo generalizirani dvovrpčani model [32] koji obuhvaća sve značajne karakteristike vodljive i valentne vrpce. Taj je model generalizacija modela (2.5.3) i u sebi sadržava doprinose preskoka elektrona na iste orbitale koje se nalaze u susjedstvu referentne atomske orbitale koje smo koristili u analizi disperzije elektrona na slici 2.8. Takav pristup s većim brojem efektivnih matričnih elemenata preskoka znatno modificira nabojne, strujne i dipolne vrhove. Cilj ovakve pojednostavljene analize je objasniti glavne karakteristike apsorpcijskog spektra. U ovom razmatranju ostavljamo eksitonska pobuđenja po strani i razmatramo samo jednočestične doprinose. Apsorpcija je proporcionalna realnom dijelu vodljivosti, stoga koristeći izraz za dinamičku vodljivost (5.2.8) u kojem smo struja-struja koleracijsku funkciju aproksimirali doprinosom jedne petlje u dugo-



Slika 6.10: Lijevo: Optička apsorpcija $2DMoS_2$ izračunata *ab initio* [32]. Eksperimentalne točke preuzete su iz [34]. Desno: realni dio optičke vodljivosti u jedinicama $\sigma_0 = e^2/(4\hbar)$ crtan za nekoliko vrijednosti međuvrpčane mjere relaksacije $\hbar\Gamma = 10$ me (tirkizno), 30 meV (narančasto), 50 meV (crveno) i 100 meV (ljubičasto). Umetak slike prikazuje gustoću stanja dobivenu koristeći model iz [32] (crveno) i *ab initio* disperzije.

valnom limesu $\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega) \approx \Pi^{[0]}_{\alpha\beta}(\omega)$. Tada slijedi

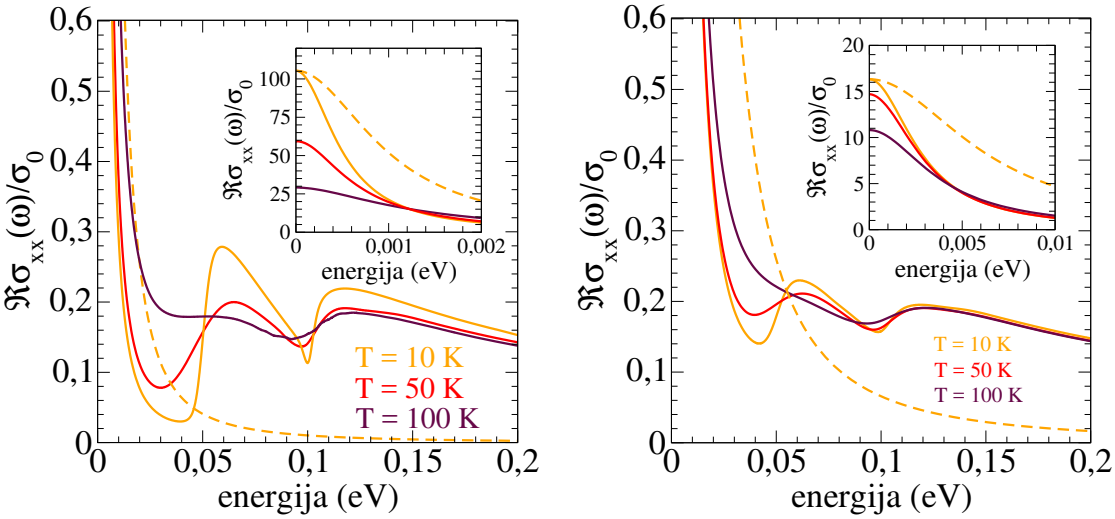
$$\Re\sigma_{\alpha\alpha}(\omega) = -\frac{e}{\omega}\Im\Pi^{[0]}_{\alpha\beta}(\omega) \tag{6.5.1}$$

Rezultati su prikazani na slici 6.10 zajedno s eksperimentalnim podacima optičke apsorpcije na jednom sloju molibdenovog disulfida. Karakteristika apsorpcijskog spektra su jasni vrhovi koji svoje porijeklo vuku iz strukture vrpci. Vrhovi C, D i Γ u realnom dijelu međuvrpčane vodljivosti značajno ovise o jačini parametra fenomenološkog gušenja. Njihov položaj otprilike se podudara s onim u apsorpcijskom spektru izračunatom pomoću *ab initio* metode.

Najvažnija razlika između dva pristupa je u debljini vrhova što je posljedica doprinosa međuvrpčanih prijelaza unutar većeg broja vrpci koje se nalaze oko procjepa na slici 2.8, a što je u dvovrpčanom modelu isključeno.

6.6 Unutarvrpčana vodljivost dopiranog $2DMoS_2$

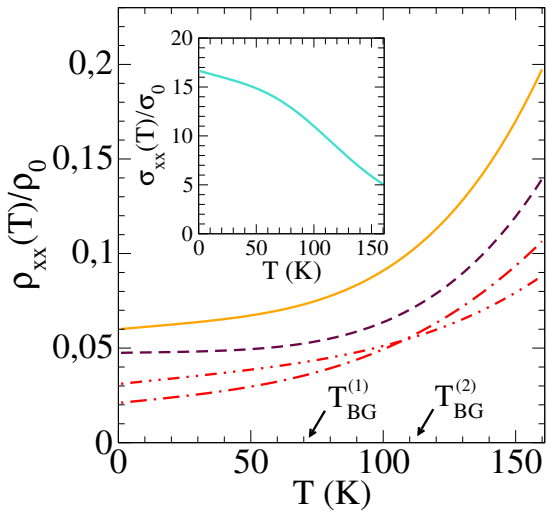
Promotrimo sada dinamičku unutarvrpčanu vodljivost $2DMoS_2$ izvan aproksimacije relaksacijskog vremena za koncentraciju elektrona $nV_0 \approx 0.033$, koja odgovara Fermijevoj energiji $\varepsilon_F \approx 0.75$ eV. Za to koristimo strukturu vodljive vrpce $2DMoS_2$ koju smo razmatrali u drugome poglavlju. Podaci poput matričnih elemenata elektron-fonon vezanja i fononskih disperzija dobiveni su *ab initio* računima



Slika 6.11: Slike prikazuju realni dio dinamičke vodljivosti za tri različite temperature nacrtane za $\eta = 1$ meV (lijevo) i $\eta = 5$ meV (desno) u jedinicama σ_0. Narančastom isprekidanom linijom nacrtan je realni dio relacije (4.1.17) na $T = 10$ K za $\Gamma_1 = 0.8$ meV (lijevo) i $\Gamma_1 = 7$ meV (desno).

i nalaze se u [21]. Složeni oblik vrpce onemogućava analitička izvrijednjavanja memorijske funkcije, kao što je to bio slučaj u grafenu. U ovome slučaju sve memorijske funkcije $M_\alpha^{LL}(\mathbf{k}, \omega)$ će ovisiti o valnom vektoru $\mathbf{k}_F$. Stoga koristimo generalni Drudeov izraz (4.2.13). Na slikama 6.11 prikazani su rezultati dinamičke vodljivosti. Primjetimo da na obje slike, slično kao i u grafenskom slučaju, vidimo potpis raspršenja na optičkom fononu u obliku porasta vodljivosti na $\hbar\omega_0 \approx 50$ meV. Na slikama je također prikazan i rezultat obične Drudeove relacije (4.1.15) gdje smo uzeli $\Gamma(10K) = M_\alpha(0, T = 10K) = 7$ meV za lijevu sliku. Ta vrijednost daje istu vrijednost istosmjerne vodljivosti kao i (4.2.13), ali također daje vodljivost koja umanjuje efekte relaksacije na većim frekvencijama, a uvećava ih na nižim frekvencijama.

Kako su frekvencije fonona znatno manje nego u grafenu, u ovom sustavu moći ćemo bolje razaznati temperaturne efekte na vodljivost odnosno otpornost. Na slici 6.12 prikazano je kako pojedini fononi doprinose temperaturnoj ovisnosti otpornosti. Doprinos akustičkih fonona je zanemariv na malim temperaturama zbog relativno male konstante elektron-fonon vezanja ali raste linearno s porastom temperature te postaje usporediv s doprinosom optičkih fonona koji su zamrznuti do nekih 100 K. Promjena u temperaturnoj ovisnosti otpornosti u skladu je sa Bloch-Grünesenovom temperaturom T_{BG} koja je oko 70 K odnosno 110 K za dva akustička fonona na navedenom dopiranju. Ta temperatura obilježava prijelaz između linearne ovisnosti o temperaturi i one $\varrho(T) \sim T^5$ koju nalazimo ispod T_{BG} u trodimenzionalnim vodičima. Za dvodimenzionalni molibden disulfid u



Slika 6.12: Otpornost dopiranog $2DMoS_2$ u ovisnosti o temperaturi u slučaju kada u $\Im M_\alpha(\mathbf{k},\omega)$ promatramo svaki kanal raspršenja zasebno. Crvene isprekidane linije označavaju doprinose longitudinalnog i transverzalnog akustičkog fonona pomnoženih faktorom 4 (na slici su označene Bloch-Grünesenove temperature LA i TA fonona). Doprinos optičkog LO fonona prikazan je smeđom crtkanom linijom. Narančastom punom linijom označena je otpornost u slučaju kad su svi kanali raspršenja uključeni. Umetnuta slika pokazuje temperaturnu ovisnost istosmjerne vodljivosti.

formalizmu memorijske funkcije predikcija je da je otpornost približno linearna $\varrho(T) \sim T$ na niskim temperaturama i $\varrho(T) \sim T^4$ za temperature veće od 100 K.

Poglavlje 7

Kolektivna pobuđenja

U ovom poglavlju nastavljamo analizu elementarnih pobuđenja u elektronskom podsustavu. Za razliku od transportnih jednadžbi (4.3.1) u kojima su dugodosežne kulonske interakcije bile uključene implicitno preko definicije makroskopskog električnog polja $E_\alpha(\mathbf{r},t) = -\partial\Phi^{tot}(\mathbf{r},t)/\partial r_\alpha$, ovdje ćemo postupno uključivati razne doprinose čije je porijeklo elektron-elektron interakcija. Za razliku od prošlih poglavlja, ovdje je primarni interes istražiti kolektivna pobuđenja elektronskog podsustava. U jednadžbama gibanja za elektron-šupljina propagator za generalni problem s više vrpci jasno ćemo razlikovati unutarvrpčana od međuvrpčanih kolektivnih pobuđenja. Pritom ćemo pokazati da se *ladder* i Fockov doprinos u unutarvpčanom kanalu međusobno dokidaju u vodećem članu. Preostaje RPA doprinos koji ponovno ulazi u definiciju polja $E_\alpha(\mathbf{r},t)$ te Fockovi doprinosi višeg reda koji ulaze u doprinos memorijskoj funkciji koji su porijeklom od direktnih elektron-elektron interakcija.

U slučaju izolatora izvest ćemo jednadžbu gibanja za međuvrpčani elektron-šupljina propagator i pronaći energije kolektivnih modova, *ekscitona*, koje imaju slične karakteristike kao energije dvodimenzionalnog pozitronija. Tako dobivene energije slabo se slažu s eksperimentalnim podacima. Stoga će biti potrebno poopćiti model i uključiti elektron-šupljina korelacijske efekte koji dolaze od međuvrpčanih prijelaza. Te efekte uključujemo u jednadžbe preko zasjenjene kulonske interakcije.

7.1 Operator elektronske gustoće

Sliku efektivno nezavisnih elektrona pomoću koje smo do sada analizirali jednočestična elementarna pobuđenja potrebno je proširiti eksplicitnim tretmanom direktnih elektron-elektron interakcija. To ćemo napraviti tako da osnovnom hamiltonijanu $\hat{H}_0$ kojeg smo opisali u drugome poglavlju dodamo dio koji sadrži

elektron-elektron interakciju $\hat{H}_{e-e}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e-e}. \tag{7.1.1}$$

Kulonska je interakcija definirana pomoću prostorne distribucije naboja $\varrho\,(\mathbf{r})$ na standardni način

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2}\iint_V d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\varrho\,(\mathbf{r})\,\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\varrho\,(\mathbf{r}')\,. \tag{7.1.2}$$

Prelaskom u recipročni prostor dobivamo

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0} V_{\mathbf{q}}\hat{\varrho}^\dagger(\mathbf{q})\hat{\varrho}(\mathbf{q}), \tag{7.1.3}$$

gdje je $\varrho(\mathbf{q})$ operator gustoće definiran sa (3.2.19). Koristeći (3.2.20) možemo prikazati operator kulonske interakcije u drugoj kvantizaciji na standardan način

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}',\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma,\sigma'\\ L_1,L_2,L_3,L_4}} \mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L_1 & L_2 & L_3 & L_4\\ \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}-\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big) c^\dagger_{L_1\mathbf{k}}c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}}c_{L_4\mathbf{k}-\mathbf{q}}. \tag{7.1.4}$$

Kulonski matrični element $\mathbb{W}$ je definiran na način

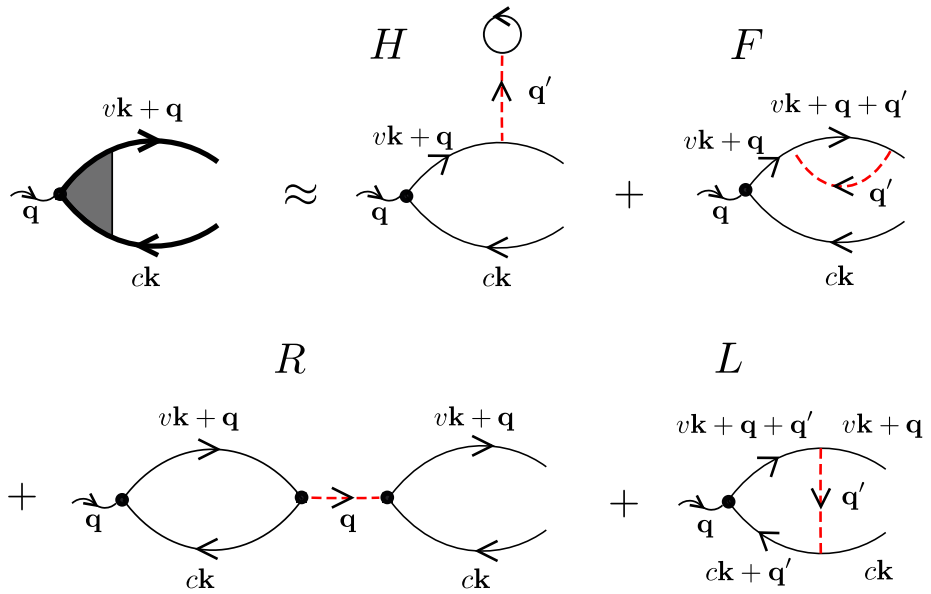
$$\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L_1 & L_2 & L_3 & L_4\\ \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}-\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big) = V_{\mathbf{q}}e^2 q^{L_1L_4}(\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q})q^{L_2L_3}(\mathbf{k}',\mathbf{k}'+\mathbf{q}). \tag{7.1.5}$$

Ovu vezu između kulonskog matričnog elementa $\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L_1 & L_2 & L_3 & L_4\\ \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}-\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)$ i nabojnih vršnih funkcija $q^{L_1L_2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ često ćemo koristiti u analizi koja slijedi.

7.2 Jednadžba gibanja za operator gustoće

Metodom jednadžbi gibanja koje smo opisali u 4. poglavlju određujemo opći oblik neravnotežne funkcije distribucije $\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}}c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle_\omega$, odnosno dinamiku elektron-šupljina propagatora kao odgovor na dugodosežnu kulonsku interakciju. Hamiltonijan koji ulazi u Heisenbergovu jednadžbu dan je izrazom (7.1.1). Rezultat je složeni skup jednadnažbi koje su u cijelosti izvedene u dodatku G, i imaju oblik

$$\begin{aligned}
&(\hbar\omega + \varepsilon_{L_1}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L_2}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta)\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}\sigma}c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega = \\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\Big[\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & L_2 & L' & L\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}'\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}\sigma}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega - \mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & L' & L_1 & L\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k} & \mathbf{k}'\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L'\mathbf{k}\sigma}c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega\Big] && (H)\\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\Big[-\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & L_2 & L & L'\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}\sigma}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega + \mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & L' & L & L_1\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L'\mathbf{k}\sigma}c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega\Big] && (F)\\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L_2 & L & L' & L_1\\ \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)\left[f_{L_1}(\mathbf{k}) - f_{L_2}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\right]\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'\sigma}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega && (R)\\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L_2 & L & L_1 & L'\\ \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k}'+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)\left[f_{L_2}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - f_{L_1}(\mathbf{k})\right]\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'\sigma}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega. && (L)
\end{aligned} \tag{7.2.1}$$



Slika 7.1: Dijagramatski prikaz doprinosa ukupnom međuvrpčanom elektron-šupljina propagatoru u prvom redu računa smetnje: Hartree (H), Fock (F), RPA (R) i "ladder" (L). Kulonska interakcija je prikazana crvenom isprekidanom linijom.

Četiri glavna doprinosa u jednadžbi za $\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}} c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle_\omega$ označili smo velikim slovima. To su redom Hartreejev (H), Fockov (F), RPA (R) i *ladder* (L) doprinos. Svaki od spomenutih doprinosa ima važnu ulogu u razmatranju unutarvrčanih i međuvrpčanih kolektivnih pobuđenja.

7.3 Plazmoni

Da bismo opisali plazmonske kolektivne modove u najednostavnijem slučaju, promatramo jednadžbu za elektron-šupljina propagator (7.2.1) u dugovalnom limesu $\mathbf{q} \to 0$ za jednu nepopunjenu vrpcu. Tada možemo izostaviti oznaku vrpce kao i sumu po svim vrpcama. Dugovalnost pak primjenjujemo pri izvrijednjivanju nekih matričnih elemenata. Nakon što podijelimo izraz (7.2.1) sa $\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta$, pomnožimo ga s nabojnim vrhom te sumiramo po svim vektorima prve Brillouinove zone dobivamo

$$\sum_{\mathbf{k}} q(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega =$$

$$\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \frac{q(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\left[\mathbb{W}(\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}')-\mathbb{W}(\mathbf{k}',\mathbf{k},\mathbf{k},\mathbf{k}')\right] f(\mathbf{k}')}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega \qquad (H)$$

$$+\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \frac{q(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\left[\mathbb{W}(\mathbf{k}',\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{k})-\mathbb{W}(\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q})\right] f(\mathbf{k}')}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega \qquad (F)$$

$$+\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \frac{q(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbb{W}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}'+\mathbf{q},\mathbf{k})\left[f(\mathbf{k})-f(\mathbf{k}+\mathbf{q})\right]}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma}c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega \qquad (R)$$

$$+\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \frac{q(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbb{W}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k},\mathbf{k}'+\mathbf{q})\left[f(\mathbf{k}+\mathbf{q})-f(\mathbf{k})\right]}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega. \qquad (L)$$

(7.3.1)

Promotrimo sada svaki od doprinosa u (7.3.1) zasebno. Prvo, Hartreejev član iščezava zbog nabojne neutralnosti ($\mathbf{q}\neq 0$ u izrazu (7.1.3)). Drugo, Fockov član se reducira na

$$\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \frac{q(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})e^2V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}\left[|q(\mathbf{k}',\mathbf{k})|^2f(\mathbf{k}')-|q(\mathbf{k}'+\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q})|^2f(\mathbf{k}'+\mathbf{q})\right]}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega. \tag{7.3.2}$$

U dugovalnoj approksimaciji je $q(\mathbf{k}'+\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q})\approx q(\mathbf{k}',\mathbf{k})$ te je (7.3.2) tada

$$\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \frac{e^2V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}|q(\mathbf{k}',\mathbf{k})|^2(f(\mathbf{k}')-f(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))}{\hbar\omega+i\eta}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega. \tag{7.3.3}$$

Iste aproksimacije koje smo primjenili na (7.3.2) ponovimo za *ladder* doprinos u (7.3.1). U dugovalnom limesu njegova vrijednost je

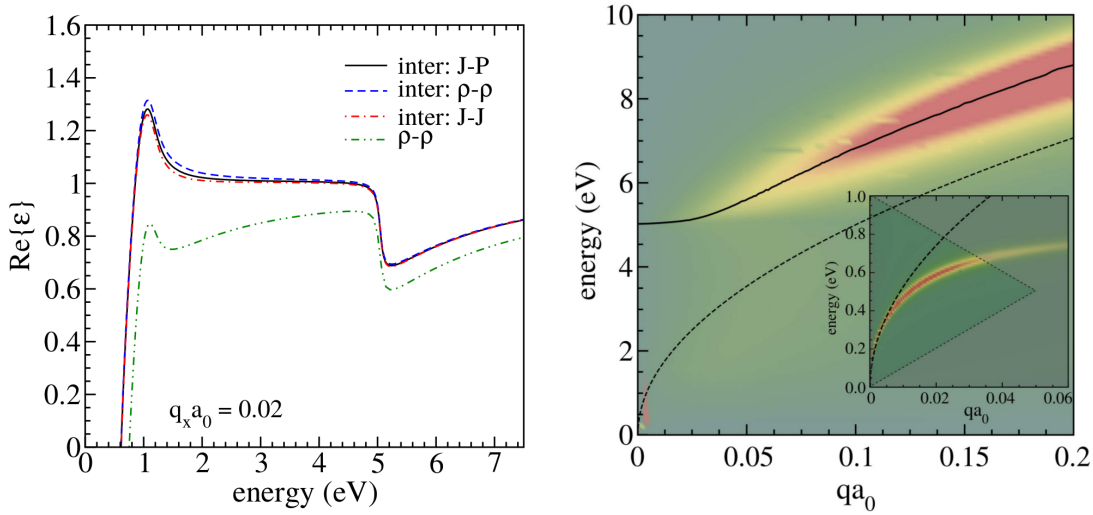
$$\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \frac{e^2V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}|q(\mathbf{k}',\mathbf{k})|^2(f(\mathbf{k}+\mathbf{q})-f(\mathbf{k}))}{\hbar\omega+i\eta}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma}c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega. \tag{7.3.4}$$

Vidimo da ako zamijenimo varijable sumacije u izrazu (7.3.4), $\mathbf{k}\rightleftharpoons\mathbf{k}'$, on se dokine s Fockovim članom (7.3.3). Valja ponoviti da kraćenje Fockovog doprinosa sa *ladder* doprinosom nije egzaktno nego je posljedica dugovalne aproksimacije. U relaciji (7.3.1) preostaje jedino RPA doprinos. Nakon korištenja (7.1.5) te kraćenja inducirane gustoće na obje strane relacije preostaje

$$1=V_{\mathbf{q}}\sum_{\mathbf{k}} e^2|q(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})|^2\frac{f(\mathbf{k})-f(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\hbar\omega+\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})+i\eta}. \tag{7.3.5}$$

To je implicitna jednadžba za energije elektron-šupljina para $\varepsilon(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}-\mathbf{q})$ koje tvore kvazikontinuum jednočestičnih pobuđenja. Nas posebice zanima energija izoliranog kolektivnog moda odnosno *plazmona* koji se nalazi izvan tog kontinuuma. Energiju tog plazmona možemo odrediti u dugovalnom limesu. Tada je vodeći član plazmonske disperzije jednak

$$\omega_{pl}(\mathbf{q})\approx\sqrt{\frac{2\pi n_{\alpha\alpha}}{m}}\sqrt{q}. \tag{7.3.6}$$



Slika 7.2: Lijevo: relani dio $\epsilon(\mathbf{q},\omega)$ izračunat pomoću tri korelacijske funkcije $\Pi^{[0]}_{\mu\nu}(\mathbf{q},\omega)$ za $\varepsilon_F = 0.5$ eV i $q_x a_0 = 0.02$, $q_y = 0$. Parametri modela su $\Gamma_1 = 10$ meV, $\Gamma_2 = 50$ meV i $T = 150$ K. Desno: Prikaz spektralne funkcije $-\Im(1/\epsilon(\mathbf{q},\omega))$ za $q_x = q$ i $q_y = 0$. Punom crnom linijom označena je disperzija tzv. π plazmona. Crtkanom linijom označena je ukupna plazmonska frekvencija, a u umetku slike nalazi se unutarvrpčana plazmonska disperzija [30].

Treba primjetiti da je postupak dobivanja disperzije kolektivnog moda (7.3.6) ekvivalentan traženju nultočke realnog dijela dielektrične longitudinalne funkcije (5.5.4), odnosno

$$\Re\epsilon(\mathbf{q},\omega_{pl}(\mathbf{q})) = 0. \tag{7.3.7}$$

U ovome poglavlju naglasak je na formiranju kolektivnih oscilacija elektronskog podsustava sazdanih od pojedinačnih elektron-šupljina parova u unutarvpčanom kanalu. No u slučaju realnih sustava javljaju se relaksacijski procesi zbog raspršenja elektrona na nečistoćama, fononima i drugim elektronima kao što smo pokazali u poglavlju 4. Tamo smo pokazali da se poopćenje jednadžbi gibanja u prisustvu relaksacijskih procesa svodi na zamjenu $i\eta \to M_\alpha(\mathbf{k},\omega)$. Dakle, za razmatranje karakteristika plazmona dovoljno je uzeti relaciju (5.5.4), koja sadrži generaliziranu Drudeovu formulu (4.2.13)

$$\epsilon(\mathbf{q},\omega) = 1 + \frac{V_\mathbf{q}}{\epsilon_s}\sum_{\alpha\beta}\frac{i}{\omega}q_\alpha\sigma^{tot}_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega)q_\beta. \tag{7.3.8}$$

Disperzija plazmona i njihovo vrijeme života bit će najpreciznije opisani u onom formalizmu u kojem je jednadžba kontinuiteta uzeta u razmatranje najpreciznije. Struja-dipol (odnosno struja-naboj) formalizam je precizniji od naboj-naboj i struja-struja formalizma, barem u aproksimaciji relaksacijskog vremena. U to se najlakše uvjeriti ako promatramo niskofrekventne unutarvpčane doprinose

vodljivosti. Puna linija na slici 7.2 lijevo prikazuje $\Re\epsilon(\mathbf{q},\omega)$ izračunat u struja-dipol formalizmu. Ta slika također pokazuje da se rezultat ne mijenja mnogo ako $\sigma^{inter}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q},\omega)$ računamo pomoću $\Pi^{inter}_{00}(\mathbf{q},\omega)$ ili pomoću $\Pi^{inter}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q},\omega)$. Međutim, dolazi do malih promjena kada $\sigma^{intra}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q},\omega)$ računamo pomoću $\Pi^{intra}_{00}(\mathbf{q},\omega)$, dok pristup baziran na računu $\Pi^{intra}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q},\omega)$, u aproksimaciji relaksacijskog vremena nije uopće dobro definiran. Dakle, ako želimo računati gušenje plazmona u aproksimaciji s memorijskom funkcijom najbolji izbor je struja-dipol formalizam. Na slici 7.2 desno prikazane su punom linijom disperzije Diracovih (unutavrpčanih) i π (međuvrpčanih) plazmona u grafenu.

7.3.1 Duljina propagacije plazmona

Iz generalnog uvijeta za longitudinalne kolektivne oscilacije, $\epsilon(\mathbf{q},\omega) = 0$, možemo dobiti slijedeću vezu između valnog vektora $\mathbf{q}$ i frekvencije

$$\mathbf{q} = \frac{i\epsilon_s\omega}{2\pi\sigma^{tot}(\omega)}. \tag{7.3.9}$$

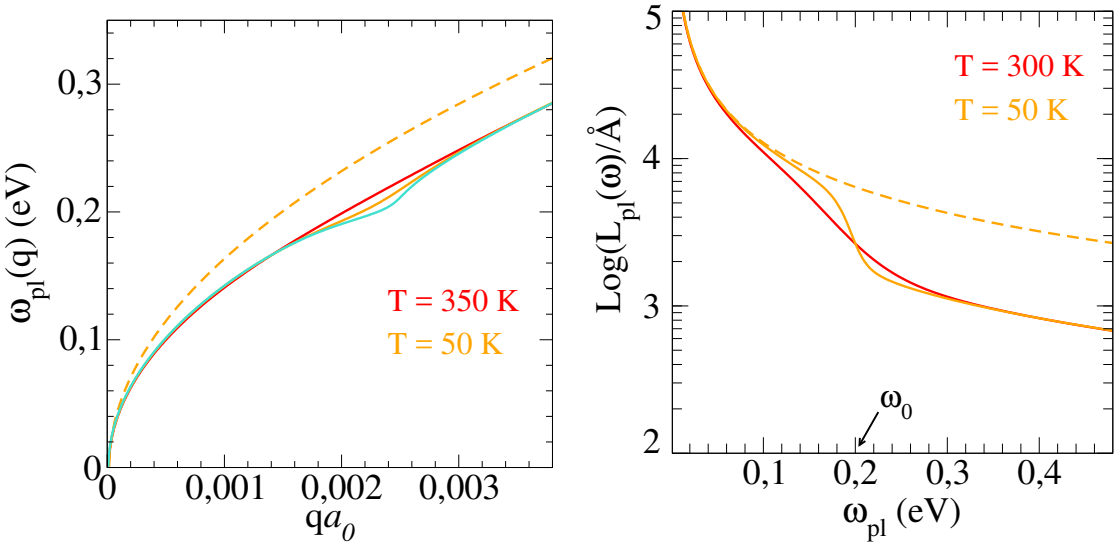
Realni dio gornje relacije dati će plazmonske disperzije $\mathbf{q}(\omega)$ ili u invertiranom obliku $\omega_{pl}(\mathbf{q})$, dok će kompleksni dio iste relacije s kompleksnim valnim vektorom $\mathbf{q}$ biti kompaktan način na koji ćemo izraziti činjenicu da plazmon koji se propagira u smjeru $\mathbf{q}$ doživljava promijenu u valnoj duljini i atenuaciju u amplitudi. Stoga možemo definirati karakterističnu skalu duljine propagacije plazmonskog moda kao udaljenost nakon koje mu se amplituda A_0 smanji na $(1/e)A_0$. Tu duljinu propagacije nazivamo i plazmonski slobodni put koji o energiji plazmona ovisi na način

$$L_{pl}(\omega_{pl}) = \frac{1}{\Im\mathbf{q}(\omega_{pl})}. \tag{7.3.10}$$

Na slikama 7.3 prikazana je plazmonska disperzija i srednji slobodni put plazmona u dopiranom grafenu u ovisnosti o temperaturi. Usporedbe radi na istim slikama prikazane su i disperzije i slobodni put koristeći običnu Drudeovu formulu (4.1.15). Najveća razlika je u promjeni disperzije plazmona čija je energija blizu energije optičkih fonona, $\hbar\omega_0 \approx 0.2$ eV.

7.4 Ekscitoni

U prošlom podpoglavlju smo se podsjetili da u modelima s jednom vrpcom postoji jedan kolektivni mod, plazmon. U sustavima s više vrpci njegov analogon je unutarvpčani plazmon (Diracov plazmon u grafenu). Kvadrat njegove frekvencije proporcionalan je efektivnom broju elektrona koji sudjeluju u dc vodljivosti. No, u sustavima s više vrpci postoji i međuvrpčani plazmon (π plazmon u grafenu). Kvadrat frekvencije tog moda je proporcionalan efektivnom broju svih elektrona



Slika 7.3: Lijevo: plazmonska disperzija u dugovalnom limesu izračunata koristeći (4.1.15) (isprekidana linija) i (5.4.4) (puna linija). Tirkiznom bojom nacrtan je slučaj $\eta = 1$ meV. Desno: Duljina propagacije plazmona izračunata koristeći (4.1.15) (isprekidana linija) i (5.4.4) (puna linija).

u vodljivoj vrpci. U izolatorima nema vodljivih elektrona, pa ni unutarvrpčanih plazmona, ali ima međuvrpčanih plazmona. Pitanje je da li pored tih plazmona postoji još i neki drugi oblik kolektivnog gibanja elektrona. Riječ je o ekscitonima.

Da bismo odredili njihovu disperziju potrebno je vratiti se jednadžbama gibanja (7.2.1) te ih riješiti u slučaju kad imamo praznu vodljivu c i punu valentnu v vrpcu. Na slici 7.1 nalazi se dijagramatski prikaz pojedinih doprinosa u prvom redu računa smetnje. Modificirati ćemo jednadžbu (7.2.1) na način da ćemo Hartreejev i Fockov doprinos dodati jednočestičnim energijama elektrona, $\alpha \in \{c, v\}$,

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}' L} \left[\mathbb{W}\left({}^{L}_{\mathbf{k}'} \, {}^{\alpha}_{\mathbf{k}} \, {}^{\alpha}_{\mathbf{k}} \, {}^{L}_{\mathbf{k}'} \right) - \mathbb{W}\left({}^{L}_{\mathbf{k}'} \, {}^{\alpha}_{\mathbf{k}} \, {}^{L}_{\mathbf{k}'} \, {}^{\alpha}_{\mathbf{k}} \right) \right] f_L(\mathbf{k}'). \tag{7.4.1}$$

U jednadžbama (7.2.1) preostaje međuvrpčani *ladder* doprinos i međuvrpčani RPA doprinos

$$\begin{aligned} &(\hbar\omega + E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta) \langle c^\dagger_{c\mathbf{k}\sigma} c_{v\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \rangle_\omega = \\ &\quad \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{q}} e^2 q^{vc}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}) q^{cv}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'+\mathbf{q}) \left[f_c(\mathbf{k}) - f_v(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \right] \langle c^\dagger_{c\mathbf{k}'\sigma} c_{v\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma} \rangle_\omega \qquad (R) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} e^2 q^{vv}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}) q^{cc}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \left[f_v(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - f_c(\mathbf{k}) \right] \langle c^\dagger_{c\mathbf{k}'\sigma} c_{v\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma} \rangle_\omega . \quad (L) \end{aligned} \tag{7.4.2}$$

No, za razliku od untarvrpčanog slučaja iz prošlog potpoglavlja ovdje ćemo morati napraviti mnogo ozbiljnije aproksimacije ukoliko želimo izvući neki koristan ana-

litički rezultat. 2D izolatori koje promatramo u ovom radu su direktni izolatori sa vrhom valentne v i dnom vodljive c vrpce u $\mathbf{K}$ točki Brillouinove zone. (U standardnim izolatorima riječ je o Γ točki u centru prve Brillouinove zone.) Elektroni u blizini $\mathbf{K}$ točke dobro su opisani paraboličnom disperzijom s efektivnim masama m_v i m_c. Tada je

$$E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) \approx 2\Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \tag{7.4.3}$$

gdje je $\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$ reducirana masa elektron-šupljina para, a 2Δ je energetski procijep.

Račun RPA doprinosa je jednostavan u sustavima bez efekata lokalnog električnog polja (grafen je tipičan primjer). Uključujemo ih na način objašnjen u prošlim poglavljima, preko makroskopskog električnog polja $E_\alpha(\mathbf{r}, t) = -\partial\Phi^{tot}(\mathbf{r}, t)/\partial r_\alpha$. Ako postoje efekti lokalnih električnih polja potrebno ih je odračunati na standardni način. No, ostali elementi u jednadžbi gibanja (7.4.2) su isti.

Promotrimo sada koje su posljedice tog preostalog, *ladder* doprinosa. Pri tome koristimo činjencu da je $V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}$ singularna funkcija i da će najveći doprinosi u izrazu (7.4.1) dolaziti za $\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}$ stanja. Dakle, ostala stanja u sumi možemo zanemariti. Tada je doprinos unutarvrpčanih nabojnih vrhova jednak jedan, što slijedi iz (3.2.29). U tom slučaju *ladder* doprinos je

$$\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} e^2 \left[f_v(\mathbf{k}) - f_c(\mathbf{k})\right] \langle c^\dagger_{c\mathbf{k}'\sigma} c_{v\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega \quad (L), \tag{7.4.4}$$

odnosno uz aproksimaciju (7.4.3), jednadžba (7.4.2) se reducira na

$$\left[\hbar\omega + 2\Delta + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2\mu}\right] \langle c^\dagger_{c\mathbf{k}\sigma} c_{v\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{2\pi e^2}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|} \langle c^\dagger_{c\mathbf{k}'\sigma} c_{v\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega. \tag{7.4.5}$$

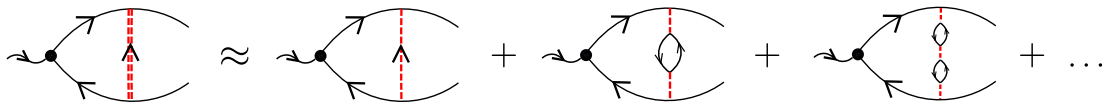
Korisno je uvesti Fourierov transformat inducirane gustoće $\langle c^\dagger_{c\mathbf{k}\sigma} c_{v\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega$ u direktanom prostoru na način

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \langle c^\dagger_{c\mathbf{k}\sigma} c_{v\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{7.4.6}$$

Ovdje je $\psi(\mathbf{r})$ po pretpostavci pitoma i glatka funkcija za koju vrijedi $\psi(\infty) = \nabla\psi(\infty) = 0$. Tada Fourierov transformat relacije (7.4.5) daje ekscitonsku jednadžbu u direktnom prostoru

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}\right] \psi(\mathbf{r}) = \left[\hbar\omega - 2\Delta\right] \psi(\mathbf{r}). \tag{7.4.7}$$

To je Schrödingerova jednadžba za problem dvaju tijela koja međudjeluju kulonskom interakcijom. U dvodimenzionalnim sustavima ona daje kvantizirani spektar svojstvenih energija



Slika 7.4: Dijagramatski prikaz kulonskih RPA doprinosa *ladder* dijagramu elektron-šupljina propagatora. Kulonska interakcija je prikazana crvenom isprekidanom linijom.

$$E_n = 2\Delta - \frac{\mu}{m_e}\frac{13.6 \text{ eV}}{(n-1/2)^2}. \tag{7.4.8}$$

No, uvrstimo li u (7.4.8) realne vrijednosti parametara, na primjer za 2DMoS_2, a to su $2\Delta \approx 2$ eV i $\mu \approx m_e/4$, vidimo da je osnovno $n = 1$ stanje energije $E_1 \approx -11$ eV. Nažalost ovaj rezultat je mnogo veći od tipičnih eksperimentalnih rezultata. Posljedica je to zanemarivanja doprinosa višeg reda u kulonskoj interakciji kao i redukcije viševrpčanog problema na problem sa dvije vrpce. Jedan od načina kako se ovaj problem može riješiti je da u dvovrpčani model uvedemo zasjenjenu kulonsku interakciju koja će znatno sniziti energije ekscitonskih modova. To ćemo učiniti u slijedećem potpoglavlju.

7.4.1 Kulonsko zasjenjenje

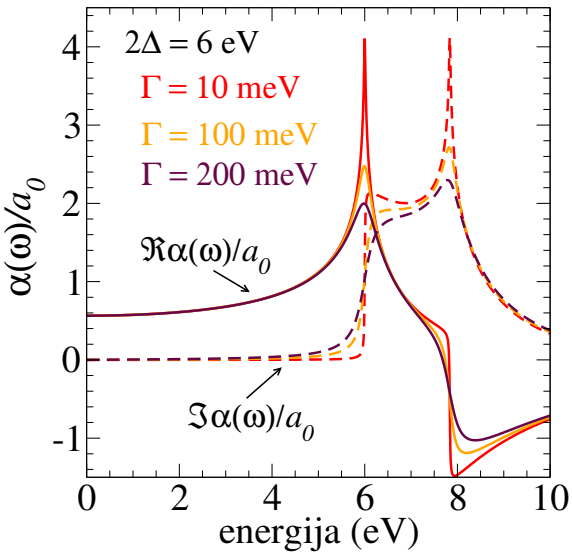
Dakle, vodeća popravka izrazu za energiju $\mathbf{q} = 0$ ekscitona (7.4.8) dolazi od zasjenjenja kulonske interakcije $V(\mathbf{r}) = e^2/|\mathbf{r}|$ u izrazu (7.4.7). Prema slici 7.4, Fourierov transformat $V_\mathbf{q} = 2\pi/|\mathbf{q}|$ zamjenjujemo sa

$$V_\mathbf{q}(\omega) = \frac{V_\mathbf{q}}{\epsilon(\mathbf{q},\omega)}. \tag{7.4.9}$$

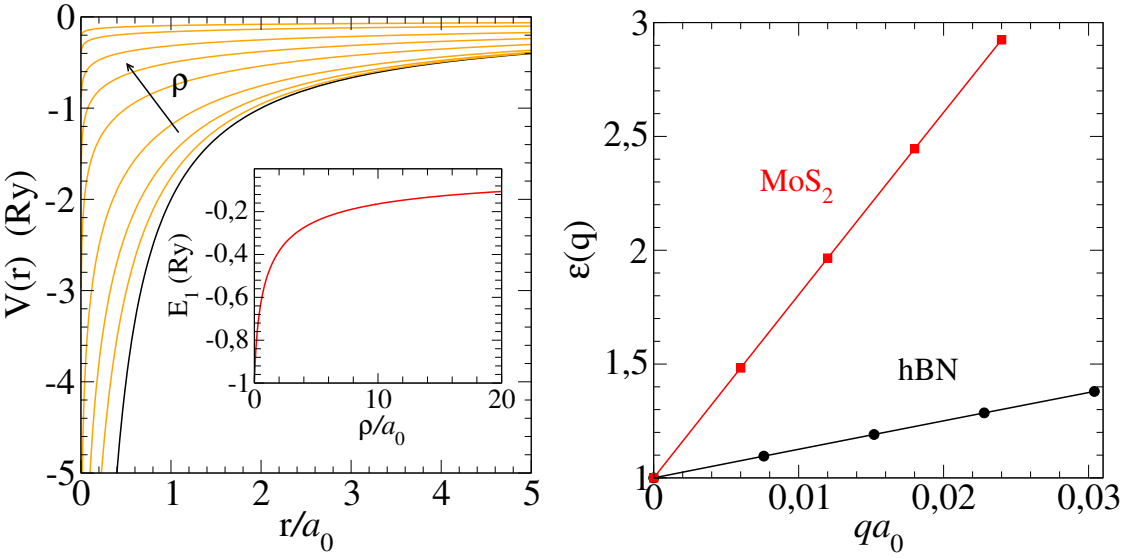
U ovom izrazu zasjenjenje je nelokalno u prostoru i vremenu, što znači da je u recipročnom prostoru opisano sa $\mathbf{q}$ i ω ovisnom dielektričnom funkcijom. Dielektričnu funkciju izvrijednjujemo koristeći relaciju (5.5.4) u kojoj smo međuvrpčane doprinose u ukupnoj naboj-naboj korelacijskoj funkciji $\Pi_{00}(\mathbf{q},\omega)$ aproksimirali doprinosima jedne petlje $\Pi_{00}(\mathbf{q},\omega) \approx \Pi_{00}^{[0]}(\mathbf{q},\omega)$, a gušenje uvodimo fenomenološki. Korelacijsku funkciju $\Pi_{00}^{[0]}(\mathbf{q},\omega)$ izvrijednjujemo u dugovalnom limesu. Kako su u prvoj aproksimaciji međuvrpčani nabojni vrhovi (3.2.28) proporcionalni s $\mathbf{q}$, u tom limesu dielektrična funkcija $\epsilon(\mathbf{q},\omega)$ je

$$\epsilon(\mathbf{q},\omega) \approx 1 + 2\pi\alpha(\omega)|\mathbf{q}|. \tag{7.4.10}$$

Veličinu $\alpha(\omega)$ zovemo dinamička polarizabilnost te je prikazana na slici 7.5 za slučaj dvovrpčanog modela hBN-a iz drugog poglavlja. Sa te slike možemo zaključiti da ukoliko promatramo ekscitonske modove čija je energija znatno manja od energije praga 2Δ, tada možemo aproksimirati polarizabilnost na način $\Re\alpha(\omega) \approx \alpha$

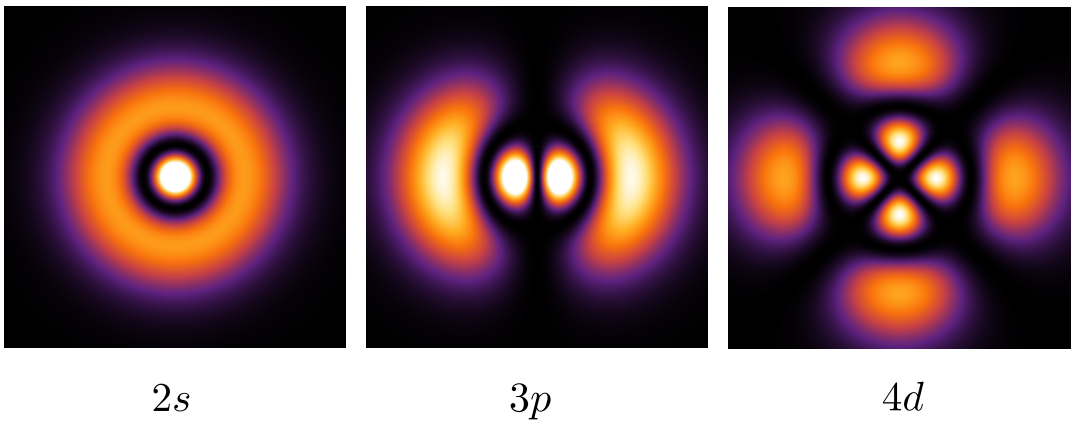


Slika 7.5: Realni dio (crtkana linija) i imaginarni dio (puna linija) dinamičke polarizabilnosti $\alpha(\omega)$ hBN-a u modelu dviju vrpci u Bohrovim radijusima a_0. Vrijednosti polarizacije crtane su za različite vrijednosti međuvrpčane mjere relaksacije Γ.



Slika 7.6: Lijevo: Potencijal (7.4.12) nacrtan za slijedeće vrijednosti parametra ϱ izraženog u Bohrovom radiusu a_0 $\varrho = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100$. Umetak slike prikazuje ovisnost osnovnog stanja ekscitona o vrijednosti duljine zasjenjenja ϱ kad je $\mu = m_e/4$. Desno: statički dio dielektrične funkcije hBN-a i 2DMoS_2 u dugovalnom limesu izračunat *ab initio* [33].

i $\Im\alpha(\omega) = 0$. To neće biti slučaj ukoliko su energije ekscitona koje promatramo blizu energije praga. U tom slučaju bit će potrebno dinamičke efekte u zasjenjenoj



Slika 7.7: Gustoća vjerojatnosti $|\psi(\mathbf{r})|^2$ ekscitona za neka stanja u 2DMoS$_2$. Polumjeri ekscitona u ovakvim konfuguracijama su $\overline{r}_{2s} \approx 60a_0$, $\overline{r}_{3p} \approx 90a_0$ i $\overline{r}_{4d} \approx 120a_0$ gdje je $a_0 = 0.53$ Å Bohrov radius.

interakciji uključiti preko ω ovisne polarizabilnosti.

Pored toga treba primjetiti da će model dvije vrpce iz drugog poglavlja dati donju granicu na vrijednost statičke polarizabilnosti. U preciznijem računu potrebno je koristiti rezultate *ab initio* računa koji uzimaju u razmatranje veći broj vrpci. U statičkoj aproksimaciji polazimo od golog kulonskog potencijala zasjenjenog na gore objašnjen način

$$V_{\mathbf{q}} \to V_{\mathbf{q}}/\epsilon(\mathbf{q}, 0) = \frac{2\pi}{|\mathbf{q}|(1 + 2\pi\alpha|\mathbf{q}|)}. \tag{7.4.11}$$

Ovdje je $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Fourier transformat (7.4.11) je

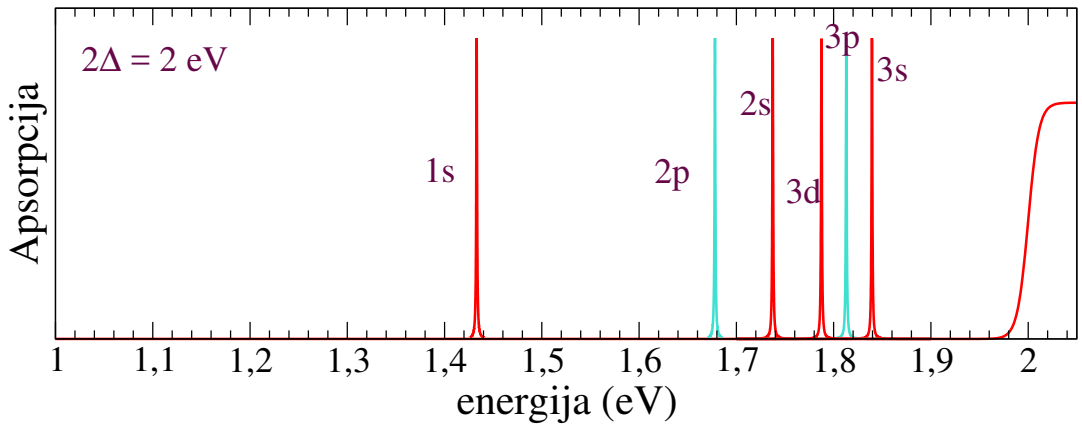
$$V(r) = \frac{e^2\pi}{2\varrho}\left(H_0(r/\varrho) - N_0(r/\varrho)\right) \tag{7.4.12}$$

i opisan je preko Struveove funkcije $H_0(x)$ i Neumannove funkcije $N_0(x)$ [36] a $\varrho = 2\pi\alpha$. U granici velikih i malih udaljenosti r dobivamo

$$\begin{aligned} &V(r \to \infty) \sim -1/r, \\ &V(r \to 0) \sim (1/\varrho)\ln(r/\varrho). \end{aligned} \tag{7.4.13}$$

Dakle, na malim udaljenostima zbog jakog zasjenjenja imamo logaritamski tip divergencije u potencijalu, a za velike udaljenosti i dalje imamo standardnu kulonsku interakciju. Koliko zasjenjenje uistinu mijenja potencijal ovisno o vrijednosti ϱ možemo vidjeti na slici 7.6.

Preostaje riješiti Schrödingerovu jednadžbu (7.4.7) koja sadrži modificiran potencijal (7.4.12). Nakon raspisivanja Laplaceovog operatora te separacije valne funkcije na radijalni i angularni dio $\psi(\mathbf{r}) = R(r)\Phi(\varphi)$ dobivamo dvije jednadžbe



Slika 7.8: Apsorpcijski spektar $2DMoS_2$. Crvenom linijom prikazano je prvih nekoliko ekscitonskih linija koje su vidljive u optičkim apsorpcijskim eksperimentima. Tirkiznom bojom označena su ekscitonska stanja prema kojima je prijelaz zabranjen. Optički jednočestični prag radi jednostavnosti stavljen je na 2 eV.

$$\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\hbar\omega - 2\Delta - V(r)\right)R(r) - \frac{\ell^2}{r^2}R(r) = 0, \tag{7.4.14}$$

$$\ell^2 = -\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}. \tag{7.4.15}$$

Kutni dio (7.4.15) ima standardno rješenje $\Phi(\varphi) \sim \mathrm{e}^{i\ell\varphi}$. Periodički uvijet $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ zahtijeva da je ℓ cijeli broj $\ell = 0, \pm1, \pm2, \ldots$. Kako radijalni dio (7.4.14) ovisi o ℓ^2, svaka vrijednost energije za pojedini ℓ bit će dvostruko degenerirana. Radijalni dio izvrijednjujemo numerički budući da potencijal (7.4.12) ima složenu formu.

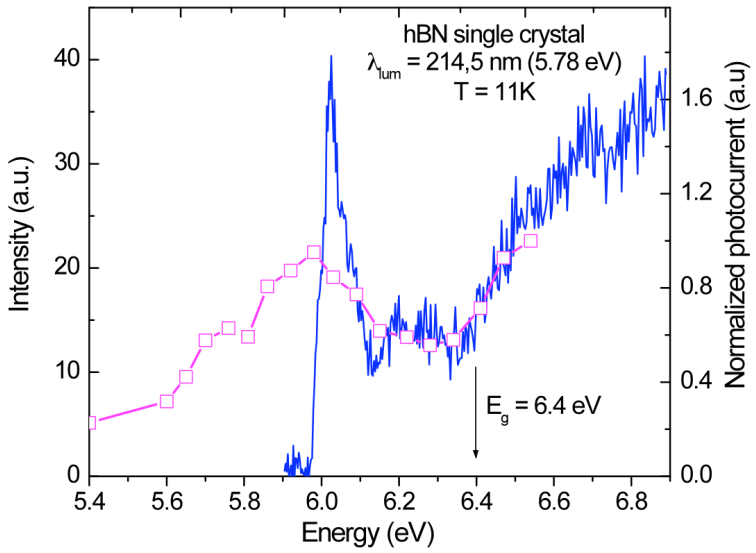
Različita ekscitonska stanja klasificirati ćemo na način da $\ell = 0, 1, 2$ označavamo sa $s, p, d, \ldots$. Naime, kvadrat kutnog dijela valne funkcije ponaša se kao $|\Phi(\varphi)|^2 \sim \cos^2(\ell\varphi)$, što podsjeća na 2D projekcije 3D realnih atomskih orbitala, slika 7.7.

7.4.2 Ekscitoni u $2DMoS_2$ i hBN-u

Promotrimo sada numeričke rezultate jednostavnog modela sa zasjenjenim potencijalom iz prošlog potpoglavlja. Najvažniji rezultati su slijedeći.

Prvo, na slici 7.8 možemo vidjeti apsorpcijski spektar $2DMoS_2$ s prvih šest ekscitonskih energija izračunatih za vrijednosti parametara $\mu = m_e/4$, $2\Delta = 2$ eV i $\varrho = 76a_0$ [33]. Vidimo da je došlo do snažne redukcije energije osnovnog stanja ekscitona sa energije $E_1 \approx -11$ eV na $E_1 = 1.44$ eV te da je uklonjena degeneracija

energija stanja istog glavnog kvantnog broja n, odnosno da energija ovisi o vrijednosti angularnog kvantnog broja ℓ. Također, možemo vidjeti da stanja s većim orbitalnim kvantnim brojem imaju nižu energiju što je eksperimentalno potvrđeno [29]. Prostornu protežnost ekscitona u $2DMoS_2$ možemo predočiti srednjom udaljenošću elektrona i šupljine izračunate za $1s$ stanje $\overline{r}_{1s} \approx 20a_0$, što potvrđuje Wannierovu sliku, slika 7.7.



Slika 7.9: Apsorpcijski spektar hBN-a na 11 K (plava linija) i 300 K (ljubičasta linija) [37].

Na slici 7.9 prikazana je optička apsorbcija hBN-a, s jasno definiranim ekscitonskim signalom na oko 6 eV. Ukoliko izračunamo energiju osnovnog stanja ekscitona koristeći zasjenjeni model sa parametrima $\mu = m_e/3$, $2\Delta = 6$ eV i $\varrho = 12a_0$ [33], dobivamo $E_1 = 3.5$ eV. Ovaj rezultat govori da ako želimo da se izračunate energije ekscitona slažu s onima u apsorpcijskim eksperimentima, tada jednočestični energetski procijep treba biti veći nego što daju LDA-DFT izračuni. Taj zaključak ne iznenađuje. Naime, pokazano je da *ab initio* računi koji ne uzimaju u obzir višečestične korelacije, podcjenjuju vrijednost jednočestičnog procijepa.

Poglavlje 8

Zaključak

U ovom radu prvo smo odredili strukturu vrpci u tri heksagonalna 2D vodljiva sustava. Najprije je pokazano da se u grafenu i heksagonalnom borovom nitridu može koristiti aproksimaciju čvrste veze s dvije orbitale u bazi. U molibdenovom disulfidu, s druge strane, potrebno je uzeti veći broj orbitala u bazi da bismo dobili dobro slaganje elektronskih disperzija s onima dobivenim *ab initio* metodama. Ove TBA disperzije te pripadne Blochove funkcije polazište su razmatranja različitih elektrodinamičkih svojstava ovih sustava.

Nakon toga smo istražili kako se vodljivi elektroni vežu s akustičkim i optičkim fononima te kako se vežu na vanjska elektromagnetska polja. U opisu vezanja s elektromagnetskim poljima korištena je Peierlsova minimalna supstitucija na baždarno invarinatni način. Sve ove konstante vezanja korištene su u daljnjem računu elektrodinamičkih svojstva.

Odziv elektrona na vanjska elektromagnetska polja studiran je u režimu linearnog odziva koristeći struja-dipol reprezentaciju tenzora vodljivosti. Centralni pojam u toj definiciji tenzora vodljivosti je neravnotežna funkcija raspodjele koja zadovoljava Landau-Silinove transportne jednadžbe. U ovom radu smo izveli te jednadžbe iz Heisenbergove jednadžbe gibanja za elektron-šupljina propagatore. Unutar toga formalizma efekti raspršenja elekrona na statičkom neredu i fononima opisani su do kvadratnog člana u jakosti interakcije. Odgovarajuće relaksacijske funkcije nazivamo memorijske funkcije. Njihova struktura je određena za raspršenje na statičkom neredu i na fononima te u unutarvrpčanom i međuvrpčanom kanalu. U takvom modelu s više vrpci te s memorijskim funkcijama odredili smo generalni izraz za tenzor vodljivosti.

Pitanje baždarne invarijantnosti te jednadžbe kontinuiteta ponovno raspravljamo kroz Kubo relacije koje povezuju egzaktne izraze za struja-dipol, nabojnaboj i struja-struja korelacijske funkcije. Pokazano je da ako nas zanimaju najgrublje aproksimacije računa ovih korelacijskih funkcija, na primjer, aproksimacija relaksacijskog vremena, da struja-dipol formalizam daje najtočniji izraz za tenzor vodljivosti. Time je opravdana uporaba tog formalizma u analizi transportnih

jednadžbi te u kasnijoj analizi kolektivnih modova.

Pokazano je da se Heisenbergove jednadžbe gibanja za elektron-šupljina propagator mogu koristiti u istraživanju temperaturnih efekata u dinamičkoj vodljivosti. Da bi se to moglo načiniti u sustavima s zanemarivim pragom za međuvrpčana elektron-šupljina pobuđenja, na primjer, u slabo dopiranom grafenu, potrebno je Fermi-Diracove funkcije raspodjele zamijeniti s momentum distribucijskom funkcijom. Također je pokazano da razumijevanje frekventne ovisnosti Drudeovog doprinosa vodljivosti zahtijeva pažljiv račun fononskog doprinosa memorijskoj funkciji. Isto je potrebno učiniti za međuvrpčanu vodljivost na energijama reda energije praga za međuvrpčana elektron-šupljina pobuđenja. Ukupna dinamička vodljivost je izračunata za dopirani grafen i za molibdenov disulfid za različite vrijednosti temperature i parametra gušenja.

Kolektivni modovi predstavljaju netrivijalno rješenje Heisenbergovih jednadžbi gibanja u odsustvu vanjskih elektromagnetskih polja. Da bi se istražila sva kolektivna pobuđenja u modelima s više vrpci potrebno je sustavno uključiti sve doprinose porijeklom od dugodosežnih kulonskih interakcija, što uključuje Hartreejev, Fockov, RPA i *ladder* doprinos. Pokazano je da u promatranim 2D heksagonalnim sustavima postoje unutarvrpčani i međuvrpčani plazmoni koji su povezani sa resumacijom RPA doprinosa do beskonačnosti. Također, pokazano je da ekscitoni predstavljaju kolektivne modove u poluvodičkom režimu borovog nitrida te molibdenovog disulfida koji su povezani s resumacijom *ladder* doprinosa do beskonačnosti. No da bi se dobilo dobro kvantitativno slaganje s eksperimentom potrebno je u *ladder* doprinosu golu kulonsku interakciju zamijeniti sa zasjenjenom interakcijom.

Dodatak A

Matrica transformacije U

U ovom dodatku određujemo elemente matrice transformacije **U** pridružene hamiltonijanu (2.5.3) s Blochovim energijama

$$\varepsilon_{P,M}(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}. \tag{A.0.1}$$

Elemente matrice određujemo rješavajući Schrödingerovu jednadžbu (2.4.5)

$$\sum_{\ell'} U_{\mathbf{k}}(L,\ell')\left\{H^{\ell\ell'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_L(\mathbf{k})\delta_{\ell,\ell'}\right\} = 0 \tag{A.0.2}$$

i koristeći uvijet ortonormiranosti (2.4.2). Korisno je kompleksni matrični element $t(\mathbf{k})$ zapisati preko amplitude i faze na način

$$t(\mathbf{k}) = |t(\mathbf{k})|e^{i\varphi(\mathbf{k})}, \quad \tan\varphi(\mathbf{k}) = \frac{\Im t(\mathbf{k})}{\Re t(\mathbf{k})}. \tag{A.0.3}$$

U promatranom slučaju Schrödingerova jednadžba predstavlja sustav od dvije homogene linearne jednadžbe. Iz prve jednadžbe slijedi

$$U_{\mathbf{k}}(M,A)[-\Delta-\varepsilon_M(\mathbf{k})]+U_{\mathbf{k}}(M,B)t^*(\mathbf{k}) = 0 \rightarrow \;\; U_{\mathbf{k}}(M,A) = U_{\mathbf{k}}(M,b)\frac{t^*(\mathbf{k})}{\varepsilon_M(\mathbf{k})+\Delta}, \tag{A.0.4}$$

što zajedno s uvijetom ortonormiranosti daje

$$|U_{\mathbf{k}}(M,A)|^2 + |U_{\mathbf{k}}(M,B)|^2 = 1 \rightarrow \;\; U_{\mathbf{k}}(M,B) = \frac{\pm(\varepsilon_M(\mathbf{k})+\Delta)}{\sqrt{(\varepsilon_M(\mathbf{k})+\Delta)^2 + |t(\mathbf{k})|^2}}. \tag{A.0.5}$$

Koeficijent $U_{\mathbf{k}}(M,B)$ možemo zapisati drugačije ukoliko primjetimo da je

$$\varepsilon_M(\mathbf{k}) + \Delta = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2} \tag{A.0.6}$$

i

$$|t(\mathbf{k})| = \sqrt{\left(-\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}\right)\left(\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}\right)}. \tag{A.0.7}$$

Tada slijedi

$$\begin{aligned}
U_{\mathbf{k}}(M,B) \quad &= \pm \frac{\Delta - \sqrt{\Delta + |t(\mathbf{k})|^2}}{\sqrt{2\Delta^2 + 2|t(\mathbf{k})|^2 - 2\Delta\sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}}} \\
&= \mp \frac{-\Delta + \sqrt{\Delta + |t(\mathbf{k})|^2}}{\sqrt{2\sqrt{\Delta + |t(\mathbf{k})|^2}\left(-\Delta + \sqrt{\Delta + |t(\mathbf{k})|^2}\right)}} \\
&= \mp \sqrt{\frac{1}{2}\frac{\sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2} - \Delta}{\sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}}} = \mp \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{|t(\mathbf{k})|}{\Delta}\right)^2}}\right)} \\
&= \mp \sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2}.
\end{aligned} \tag{A.0.8}$$

U izrazu (A.0.8) uveli smo pomoćnu fazu $\theta(\mathbf{k})$ preko definicije

$$\tan\theta(\mathbf{k}) = \frac{|t(\mathbf{k})|}{\Delta}. \tag{A.0.9}$$

Nadalje, iz (A.0.4) slijedi i element $U_{\mathbf{k}}(M,A)$

$$\begin{aligned}
U_{\mathbf{k}}(M,A) \quad &= \pm \frac{|t(\mathbf{k})|e^{-i\varphi(\mathbf{k})}}{\sqrt{(\varepsilon_M(\mathbf{k}) + \Delta)^2 + |t(\mathbf{k})|^2}} \\
&= \pm \frac{\sqrt{\left(-\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}\right)\left(\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}\right)}}{\sqrt{2\sqrt{\Delta + |t(\mathbf{k})|^2}\left(-\Delta + \sqrt{\Delta + |t(\mathbf{k})|^2}\right)}} e^{-i\varphi(\mathbf{k})} \\
&= \pm \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{|t(\mathbf{k})|}{\Delta}\right)^2}}\right)} e^{-i\varphi(\mathbf{k})} \\
&= \pm \cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} e^{-i\varphi(\mathbf{k})}.
\end{aligned}$$

Za određivanja koeficijenata matrice $\mathbf{U}$ koji pripadaju drugoj svojstvenoj vrijednosti $\varepsilon_P(\mathbf{k})$, postupak je isti. Ovdje navodimo konačni rezultat

$$U_{\mathbf{k}}(M,B) = \mp \sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \quad U_{\mathbf{k}}(M,A) = \pm e^{-i\varphi(\mathbf{k})}\cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2},$$
$$U_{\mathbf{k}}(P,B) = \pm \cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \quad U_{\mathbf{k}}(P,A) = \pm e^{-i\varphi(\mathbf{k})}\sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2}.$$

Matrica $\mathbf{U}$ je

$$U_{\mathbf{k}}(L,\ell) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi(\mathbf{k})}\cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} & -\sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \\ e^{-i\varphi(\mathbf{k})}\sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} & \cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \end{pmatrix}, \tag{A.0.10}$$

a njezina inverzna matrica $\mathbf{V}$ je

$$V_{\mathbf{k}}(\ell,L) = \begin{pmatrix} e^{i\varphi(\mathbf{k})}\cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} & e^{i\varphi(\mathbf{k})}\sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \\ -\sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} & \cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \end{pmatrix}. \tag{A.0.11}$$

U slučaju grafena, procijep je $\Delta = 0$, što daje $\tan\theta(\mathbf{k}) = \infty$, odnosno $\cos\theta(\mathbf{k})/2 = \sin\theta(\mathbf{k})/2 = 1/\sqrt{2}$, pa je matrica $\mathbf{V}$ prilično jednostavna

$$V_{\mathbf{k}}(\ell,L) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{i\varphi(\mathbf{k})} & e^{i\varphi(\mathbf{k})} \\ -1 & 1 \end{pmatrix}. \tag{A.0.12}$$

Dodatak B

Strujne vršne funkcije

Strujne vršne funkcije definirane u (3.2.18) u $\mathbf{q} = 0$ limesu su

$$J_\alpha^{LL'}(\mathbf{k}) = \sum_{\ell\ell'} \frac{e}{\hbar} \frac{\partial H^{\ell\ell'}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} V_{\mathbf{k}}(\ell, L) V_{\mathbf{k}}^*(\ell', L'). \tag{B.0.1}$$

Kao što vidimo, one su funkcije od $\theta(\mathbf{k})$ te od derivacija $\partial t(\mathbf{k})/\partial k_\alpha$ i $\partial\theta(\mathbf{k})/\partial k_\alpha$. Ove derivacije lako odredimo

$$\frac{\partial t(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} = e^{i\varphi(\mathbf{k})} \left(\frac{\partial |t(\mathbf{k})|}{\partial k_\alpha} + i|t(\mathbf{k})| \frac{\partial \varphi(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} \right), \qquad \frac{\partial \theta(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} = \frac{(1/\Delta)\partial |t(\mathbf{k})|/\partial k_\alpha}{1 + \tan^2\theta(\mathbf{k})}. \tag{B.0.2}$$

Na primjer, za vršnu funkciju $J_\alpha^{MP}(\mathbf{k})$ dobivamo

$$\begin{aligned} J_\alpha^{MP}(\mathbf{k}) &= \frac{e}{\hbar} \left(\frac{\partial H^{ab}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} V_{\mathbf{k}}(a, M) V_{\mathbf{k}}^*(b, P) + \frac{\partial H^{ba}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} V_{\mathbf{k}}(b, M) V_{\mathbf{k}}^*(a, P) \right) \\ &= \frac{e}{\hbar} \left(\frac{\partial t^*(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} e^{i\varphi(\mathbf{k})} \cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} + \frac{\partial t(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} e^{-i\varphi(\mathbf{k})} \sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \right). \end{aligned} \tag{B.0.3}$$

Uvrštavajući (B.0.2) u (B.0.3) dobivamo

$$\begin{aligned} J_\alpha^{MP}(\mathbf{k}) &= \frac{\partial |t(\mathbf{k})|}{\partial k_\alpha} \left(\cos^2\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} - \sin^2\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \right) - |t(\mathbf{k})| \frac{\partial \varphi(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} \left(\cos^2\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} + \sin^2\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} \right) \\ &= \frac{e}{\hbar} \left(-i|t(\mathbf{k})| \frac{\partial \varphi(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} + \frac{\partial |t(\mathbf{k})|}{\partial k} \cos\theta(\mathbf{k}) \right). \end{aligned} \tag{B.0.4}$$

Na isti način dobivamo i $J_\alpha^{PM}(\mathbf{k})$. Rezultat je

$$J_\alpha^{PM}(\mathbf{k}) = (J_\alpha^{MP}(\mathbf{k}))^*. \tag{B.0.5}$$

Sličan postupak je i za unutarvrpčane strujne vrhove

$$
\begin{aligned}
J_\alpha^{PP}(\mathbf{k}) &= \frac{e}{\hbar}\left(\frac{\partial H^{ab}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} V_{\mathbf{k}}(a,P) V_{\mathbf{k}}^*(b,P) + \frac{\partial H^{ba}(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} V_{\mathbf{k}}(b,P) V_{\mathbf{k}}^*(a,P)\right) \\
&= \frac{e}{\hbar}\left(\frac{\partial t^*(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} e^{i\varphi(\mathbf{k})} \sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2}\cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} + \frac{\partial t(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}\cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} e^{-i\varphi(\mathbf{k})}\sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2}\right) \\
&= \frac{e}{\hbar}\frac{\partial t(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} 2\sin\frac{\theta(\mathbf{k})}{2}\cos\frac{\theta(\mathbf{k})}{2} = \frac{e}{\hbar}\frac{\partial t(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}\sin\theta(\mathbf{k}) = \frac{e}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_P(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} \qquad \text{(B.0.6)}
\end{aligned}
$$

i

$$
J_\alpha^{MM}(\mathbf{k}) = -\frac{e}{\hbar}\frac{\partial t(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}\sin\theta(\mathbf{k}) = \frac{e}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_M(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}. \qquad \text{(B.0.7)}
$$

Dodatak C

Konstante elektron-fonon vezanja

Konstante elektron-fonon vezanja prikazane u Blochovoj reprezentaciji imaju oblik

$$g_\lambda^{LL'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) = \sum_{\ell\ell'} g_\lambda^{\ell\ell'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\ell,L) V_{\mathbf{k}}^*(\ell',L'). \tag{C.0.1}$$

Uvrstavajući elemente matrice (A.0.12) u (C.0.1) u $\mathbf{q}=0$ limesu dobivamo

$$\begin{aligned} g_\lambda^{MP}(\mathbf{k}) &= g_\lambda^{ab}(\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}}(a,M) V_{\mathbf{k}}^*(b,P) + g_\lambda^{ba}(\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}}(b,M) V_{\mathbf{k}}^*(a,P) \\ &= \frac{2i\gamma}{a_{cc}t_0}\left(\frac{\partial|t(\mathbf{k})|}{\partial k_\alpha} - i|t(\mathbf{k})|\frac{\partial\varphi(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}\cos\theta(\mathbf{k})\right) \\ &= (g_\lambda^{PM}(\mathbf{k}))^*. \end{aligned} \tag{C.0.2}$$

Sličan je postupak i za unutarvrpčane konstante vezanja

$$\begin{aligned} g_\lambda^{PP}(\mathbf{k}) &= g_\lambda^{ab}(\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}}(a,P) V_{\mathbf{k}}^*(b,P) + g_\lambda^{ba}(\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}}(b,P) V_{\mathbf{k}}^*(a,P) \\ &= \frac{2i\gamma}{a_{cc}t_0}|t(\mathbf{k})|\frac{\partial\varphi(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}\sin\theta(\mathbf{k}) \\ &= -g_\lambda^{MM}(\mathbf{k}). \end{aligned} \tag{C.0.3}$$

U grafenu u Diracovom režimu konstante vezanja elektrona i optičkih fonona su dane sa (3.1.8). Koristeći izraze (D.0.5) i (D.0.6) možemo ih aproksimirati na način

$$|g_\lambda^{PP}(\mathbf{k})|^2 \approx (1/2)\sum_\alpha |g_\lambda^{PP}(\mathbf{k})|^2 = \frac{2\gamma^2}{a_{cc}^2 t_0^2}\sum_\alpha |t(\mathbf{k})|^2 \left|\frac{\partial\varphi(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha}\right|^2 = 2\gamma^2 t_0, \tag{C.0.4}$$

i

$$|g_\lambda^{MP}(\mathbf{k})|^2 \approx (1/2)\sum_\alpha |g_\lambda^{MP}(\mathbf{k})|^2 = \frac{2\gamma^2}{a_{cc}^2 t_0^2}\sum_\alpha \left|\frac{\partial|t(\mathbf{k})|}{\partial k_\alpha}\right|^2 = 2\gamma^2 t_0. \tag{C.0.5}$$

Dodatak D

Derivacije faze i amplitude parametra preskoka u grafenu

Da bismo odredili eksplicitni oblik strujnih vršnih funkcija i konstanti elektron-fonon vezanja u grafenu treba odrediti derivacije $\partial|t(\mathbf{k})|/\partial k_\alpha$ i $\partial\varphi(\mathbf{k})\partial k_\alpha$.

Derivacije norme parametra preskoka $|t(\mathbf{k})|$ su

$$\frac{\partial|t(\mathbf{k})|}{\partial k_x} = -\frac{t_0^2 a\sqrt{3}}{|t(\mathbf{k})|}\left(\sin ak_x + \sin\frac{ak_x}{2}\cos\frac{ak_y\sqrt{3}}{2}\right). \tag{D.0.1}$$

$$\frac{\partial|t(\mathbf{k})|}{\partial k_y} = -\frac{t_0^2 a\sqrt{3}}{|t(\mathbf{k})|}\cos\frac{ak_x}{2}\sin\frac{ak_y\sqrt{3}}{2}. \tag{D.0.2}$$

Derivacije faze parametra preskoka $\varphi(\mathbf{k})$ su

$$\frac{\partial\varphi(\mathbf{k})}{\partial k_y} = -\frac{t_0^2 a\sqrt{3}}{|t(\mathbf{k})|}\left(-\cos ak_x + \cos\frac{ak_x}{2}\cos\frac{ak_y\sqrt{3}}{2}\right). \tag{D.0.3}$$

$$\frac{\partial\varphi(\mathbf{k})}{\partial k_x} = -\frac{t_0^2 a\sqrt{3}}{|t(\mathbf{k})|}\sin\frac{ak_x}{2}\sin\frac{ak_y\sqrt{3}}{2}. \tag{D.0.4}$$

U Diracovom režimu dobivamo

$$\frac{\partial\varphi(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha} = \frac{k_x\delta_{\alpha,y} - k_y\delta_{\alpha,x}}{k_x^2 + k_y^2}. \tag{D.0.5}$$

$$\frac{\partial t|(\mathbf{k})|}{\partial k_\alpha} = \frac{t_0 a\sqrt{3}}{2}\frac{k_x\delta_{\alpha,x} + k_y\delta_{\alpha,y}}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}}. \tag{D.0.6}$$

Dodatak E

Korelacijske funkcije

Laplaceov transformat korelacijske funkcije $C_{AB}(t)$ dvaju operatora $A(t)$ i $B(0)$ definiran je na način

$$C_{AB}(z) = \langle\langle A; B\rangle\rangle_z = -i\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{izt}\theta(t)\langle[A(t), B]\rangle_0, \tag{E.0.1}$$

gdje je varijabla z kompleksna veličina $z = \omega + i\eta$. Element η je posljedica adijabatskog uključivanja smetnje dok $\theta(t)$ opisuje kauzalnost. Parcijalnom integracijom gornjeg izraza dobivamo

$$\langle\langle A; B\rangle\rangle_z = -\frac{1}{z}e^{izt}\langle[A(t), B]\rangle_0\Big|_0^{\infty} + \frac{1}{z}\int_0^{\infty} dt e^{izt}\langle[\dot{A}(t), B]\rangle_0, \tag{E.0.2}$$

odnosno

$$z\langle\langle A; B\rangle\rangle_z = \langle[A, B]\rangle_0 - i\int_0^{\infty} dt e^{izt}\langle[[A(t), H], B]\rangle_0, \tag{E.0.3}$$

gdje smo uveli $\dot{A}(t) = -(i/\hbar)[A(t), H]$. Usporedbom sa (E.0.1) možemo pisati

$$z\langle\langle A; B\rangle\rangle_z = \langle[A, B]\rangle_0 + \langle\langle[A, H], B\rangle\rangle_z. \tag{E.0.4}$$

Raspišemo li drugi član izraza (E.0.4) i pritom iskoristimo cikličko svojstvo traga, dobivamo

$$\begin{aligned}
\langle[[A(t), H], B]\rangle_0 &= \langle A(t)HB\rangle - \langle BA(t)H\rangle_0 - \langle HA(t)B\rangle_0 + \langle BHA(t)\rangle_0 \\
&= \langle A(t)HB\rangle - \langle HBA(t)\rangle_0 - \langle A(t)BH\rangle_0 + \langle BHA(t)\rangle_0 \\
&= -\langle[A(t), [B, H]]\rangle_0. \qquad \text{(E.0.5)}
\end{aligned}$$

Dakle, ekvivalentna relaciji (E.0.4) je relacija

$$z\langle\langle A; B\rangle\rangle_z = \langle[A, B]\rangle_0 - \langle\langle A; [B, H]\rangle\rangle_z. \tag{E.0.6}$$

U statičkom slučaju, $z = \omega = 0$, iz relacije (E.0.4) slijedi

$$\langle [A, B] \rangle_0 = \langle\langle A; [B, H] \rangle\rangle_{\omega=0}. \tag{E.0.7}$$

Sada (E.0.7) uvrštavamo u (E.0.6) i dobivamo

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle = -\frac{1}{\omega}\Big\{ \langle\langle A; [B, H] \rangle\rangle_\omega - \langle\langle A; [B, H] \rangle\rangle_{\omega=0} \Big\}. \tag{E.0.8}$$

Zamijenimo li operator A u (E.0.6) sa $A \to [A, H]$ dobivamo

$$\omega \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_\omega = \langle [A, H]; B \rangle - \langle\langle [A, H]; [B, H] \rangle\rangle_\omega. \tag{E.0.9}$$

Sada definiramo korelacijsku funkciju $\Phi_{AB}(\omega)$ na način

$$\Phi_{AB}(\omega) = \langle\langle [A, H]; [B, H] \rangle\rangle_\omega, \tag{E.0.10}$$

te dobivamo konačnu formu korelacijske funkcije $\langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega$,

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{\omega}\langle [A, B] \rangle_0 - \frac{1}{\omega^2}\Big(\Phi_{AB}(\omega) - \Phi_{AB}(\omega = 0) \Big). \tag{E.0.11}$$

Dodatak F

Memorijska funkcija za raspršenje elektrona na nečistoćama

Hamiltonijan koji opisuje raspršenje elektrona na statičkim nemagnetskim nečistoćama je

$$\hat{H}_{imp} = \sum_{LL'\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} U_{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}') c^{\dagger}_{L\mathbf{k}\sigma} c_{L'\mathbf{k}'\sigma}. \tag{F.0.1}$$

Pretpostavit ćemo da za matrični element $U_{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ vrijedi $U_{LL'}(\mathbf{k},\mathbf{k}') = U_{LL'}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$. Pomoću Heisenbergove jednadžbe (4.1.4) određujemo srednju vrijednost elektron-šupljina propagatora $\langle c^{\dagger}_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_{\omega}$ do vodećeg člana u vanjskom polju. Rezultat je

$$\begin{aligned}(\hbar\omega + \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta)\langle c^{\dagger}_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_{\omega} \approx \\ \sum_{L'\mathbf{k}''\sigma} U_{\beta L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}'')\langle c^{\dagger}_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{L'\mathbf{k}''\sigma}\rangle_{\omega} - \sum_{L\alpha\mathbf{k}'\sigma} U_{L\alpha}(\mathbf{k}',\mathbf{k})\langle c^{\dagger}_{L\mathbf{k}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_{\omega} \\ +(n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - n(\mathbf{k}))P_{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})E_{\alpha}(\mathbf{q},\omega).\end{aligned} \tag{F.0.2}$$

Sada izvrednjujemo svaki od elektron-šupljina propagatora na desnoj strani jednadžbe (F.0.2). Za prvi dobivamo

$$\begin{aligned}(\hbar\omega + \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}'') + i\eta)\langle c^{\dagger}_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{L'\mathbf{k}''\sigma}\rangle_{\omega} = \\ \sum_{n'\mathbf{z}'\sigma} U_{L'n'}(\mathbf{k}'',\mathbf{z}')\langle c^{\dagger}_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{n'\mathbf{z}'\sigma}\rangle_{\omega} - \sum_{n\mathbf{z}\sigma} U_{n\alpha}(\mathbf{z},\mathbf{k})\langle c^{\dagger}_{n\mathbf{z}\sigma} c_{L'\mathbf{k}''\sigma}\rangle_{\omega},\end{aligned} \tag{F.0.3}$$

a za drugi

$$(\hbar\omega + \varepsilon_{L}(\mathbf{k}') - \varepsilon_{\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta)\langle c^{\dagger}_{L\mathbf{k}'\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_{\omega} = \tag{F.0.4}$$

$$\sum_{n'\mathbf{z}'\sigma} U_{\beta n'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{z}')\langle c^{\dagger}_{L\mathbf{k}'\sigma} c_{n'\mathbf{z}'\sigma}\rangle_{\omega} - \sum_{nn'\mathbf{z}\sigma} U_{nL'}(\mathbf{z},\mathbf{k}')\langle c^{\dagger}_{n\mathbf{z}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_{\omega}. \tag{F.0.5}$$

Zadržavajući samo doprinose kvadratne u $\hat{H}_{imp}$, dobivamo

$$
\begin{aligned}
&(\hbar\omega + \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) - \varepsilon_\beta(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta)\langle c^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega = \\
&\qquad \sum_{L'\mathbf{k}''\sigma} U_{\beta L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}'') \frac{\sum_{n'\mathbf{z}'\sigma} U_{L'n'}(\mathbf{k}'',\mathbf{z}')\langle c^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{n'\mathbf{z}'\sigma}\rangle_\omega - \sum_{n\sigma} U_{n\alpha}(\mathbf{z},\mathbf{k})\langle c^\dagger_{n\mathbf{z}\sigma} c_{L'\mathbf{k}''\sigma}\rangle_\omega}{\hbar\omega + \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}'') + i\eta} \\
&- \sum_{L\alpha\mathbf{k}'\sigma} U_{L\alpha}(\mathbf{k}',\mathbf{k}) \frac{\sum_{n'\mathbf{z}'\sigma} U_{\beta n'}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{z}')\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'\sigma} c_{n'\mathbf{z}'\sigma}\rangle_\omega - \sum_{nn'\mathbf{z}\sigma} U_{nL'}(\mathbf{z},\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{n\mathbf{z}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}') - \varepsilon_\beta(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta} \\
&\qquad + (n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - n(\mathbf{k}))P_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})E_\alpha(\mathbf{q},\omega) \qquad \text{(F.0.6)}
\end{aligned}
$$

U sumama na desnoj strani zadržavamo samo doprinose koji imaju samosuglasnu formu

$$
\begin{aligned}
\langle c^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{n'\mathbf{z}'\sigma}\rangle_\omega &\to \langle c^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega, \quad \langle c^\dagger_{m\mathbf{z}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega \to \langle c^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma} c_{\beta\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega, \\
\langle c^\dagger_{n\mathbf{z}\sigma} c_{L'\mathbf{k}''\sigma}\rangle_\omega &\to \langle c^\dagger_{n\mathbf{z}\sigma} c_{L'\mathbf{z}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega, \quad \langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'\sigma} c_{n'\mathbf{z}'\sigma}\rangle_\omega \to \langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'\sigma} c_{n'\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega.
\end{aligned}
$$

Na sličan način kako je to pokazano u poglavlju 4 na primjeru s fononima, definiramo memorijsku funkciju

$$
\begin{aligned}
M^{LL'}_\alpha(\mathbf{k},\omega) \quad &= \\
&\sum_{L''\mathbf{q}'} \frac{|U_{LL''}(\mathbf{q}')|^2}{\hbar\omega + \varepsilon_{L''}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) + i\eta} + \frac{|U_{L'L''}(\mathbf{q}')|^2}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L''}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + i\eta} \\
&- \sum_{\mathbf{q}'} U_{L'L'}(-\mathbf{q}')U_{LL}(\mathbf{q}') \frac{J^{LL'}_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q}')}{J^{LL'}_\alpha(\mathbf{k})} \frac{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) + i\eta}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + i\eta} \\
&\times \left[\frac{1}{\hbar\omega + \varepsilon_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) + i\eta} + \frac{1}{\hbar\omega + \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_L(\mathbf{k}+\mathbf{q}') + i\eta} \right].
\end{aligned}
\qquad \text{(F.0.7)}
$$

U unutarvrpčanom kanalu (F.0.7) reducira se na dobro poznati izraz

$$
M_\alpha(\mathbf{k},\omega) = \sum_{s=\pm1,\mathbf{q}'} \left(1 - \frac{v_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{q}')}{v_\alpha(\mathbf{k})}\right) \frac{|U(\mathbf{q}')|^2}{\hbar\omega + s(\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}') - \varepsilon(\mathbf{k})) + i\eta}. \qquad \text{(F.0.8)}
$$

Dodatak G

Jednadžba gibanja za operator gustoće

Pomoću Wickovog teorema možemo odrediti srednje neravnotežne vrijednosti operatora

$$\langle\psi|A^\dagger B^\dagger CD|\psi\rangle = \langle\psi|A^\dagger D|\psi\rangle\langle\psi|B^\dagger C|\psi\rangle - \langle\psi|A^\dagger C|\psi\rangle\langle\psi|B^\dagger D|\psi\rangle, \tag{G.0.1}$$

gdje je ψ valna funkcija smetenog stanja. U teoriji linearnog odziva u Schrödingerovoj slici pretpostavljamo da je $\psi = \psi_0 + \delta\psi$, gdje je ψ_0 valna funkcija osnovnog stanja, a $\delta\psi$ dio proporcionalan smetnji i po pretpostavci je malen. Tada prvi dio u izrazu G.0.1 raspisan do linearnog člana u $\delta\psi$ postaje

$$\langle\psi|A^\dagger D|\psi\rangle\langle\psi|B^\dagger C|\psi\rangle = \langle\psi_0|A^\dagger D|\psi_0\rangle\delta\langle B^\dagger C\rangle + \langle\psi_0|B^\dagger C|\psi_0\rangle\delta\langle A^\dagger D\rangle. \tag{G.0.2}$$

Na primjer, veličina

$$\delta\langle B^\dagger C\rangle = \langle\psi_0|B^\dagger C|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|B^\dagger C|\psi_0\rangle \tag{G.0.3}$$

predstavlja inducirani dio neravnotežne funkcije raspodjele. Kada je $\langle\psi_0|B^\dagger C|\psi_0\rangle = 0$, tada dobivamo

$$\langle\psi|B^\dagger C|\psi\rangle = \langle\psi_0|B^\dagger C|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|B^\dagger C|\psi_0\rangle. \tag{G.0.4}$$

Naravna stvar, $\langle\psi|B^\dagger C|\psi\rangle$ predstavlja propagator elektron-šupljina para kada je $B^\dagger = c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}$ i $C = c_{\mathbf{k}'\sigma}$.

Iste zaključke možemo izvesti za $\langle\psi|A^\dagger B^\dagger CD|\psi\rangle$ i za $\langle\psi|B^\dagger C|\psi\rangle$ ako koristimo i Heisenbergovu sliku.

Stavimo li da su indeksi vrpci elektron-šupljina para kojeg razmatramo μ i ν

tada imamo (ovdje smo zbog jednostavnosti ispustili spinski indeks u $c^\dagger_{\nu\mathbf{k}\sigma}$ i $c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}$)

$$
\begin{aligned}
&\langle\psi|\Big[c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}},\hat{H}_{e-e}\Big]|\psi\rangle = \\
&\quad \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}',\mathbf{q}'\\ L_2,L_3,L_4}} \mathbb{W}\Big(\substack{\mu\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\ \substack{L_2\\ \mathbf{k}'}\ \substack{L_3\\ \mathbf{k}'+\mathbf{q}'}\ \substack{L_4\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}\Big)\langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}|\psi\rangle \qquad (A)\\
&\quad -\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}',\mathbf{q}'\\ L_1,L_3,L_4}} \mathbb{W}\Big(\substack{L_1\\ \mathbf{k}'}\ \substack{\mu\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\ \substack{L_3\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}\ \substack{L_4\\ \mathbf{k}'-\mathbf{q}'}\Big)\langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{p}}c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{p}+\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}|\psi\rangle \qquad (B)\\
&\quad +\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}',\mathbf{q}'\\ L_1,L_2,L_4}} \mathbb{W}\Big(\substack{L_1\\ \mathbf{k}'}\ \substack{L_2\\ \mathbf{k}-\mathbf{q}'}\ \substack{\nu\\ \mathbf{k}}\ \substack{L_4\\ \mathbf{k}'-\mathbf{q}'}\Big)\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c^\dagger_{L_2\mathbf{p}-\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle \qquad (C)\\
&\quad -\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}',\mathbf{q}\\ L_1,L_2,L_3}} \mathbb{W}\Big(\substack{L_1\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}'}\ \substack{L_2\\ \mathbf{k}'}\ \substack{L_3\\ \mathbf{k}'+\mathbf{q}'}\ \substack{\nu\\ \mathbf{k}}\Big)\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{p}+\mathbf{q}'}c^\dagger_{L_2\mathrm{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle. \qquad (D)
\end{aligned}
$$

Svaki od dijelova A do D izvrijednjujemo pojedinačno koristeći (G.0.1)-(G.0.3). Operator u (A)

$$
\begin{aligned}
&\langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}|\psi\rangle = \\
&\quad \langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_4\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}|\psi\rangle - \langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_4\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}|\psi\rangle\\
&\quad = \delta_{\nu,L_4}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}f_\nu(\mathbf{k})\delta\langle c^\dagger_{L_3\mathbf{k}'}c_{L_2\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}\rangle + \delta_{\nu,L_3}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}f_{L_2}(\mathbf{k}')\delta\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_4\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}\rangle\\
&\quad - \delta_{\nu,L_3}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}f_\nu(\mathbf{k})\delta\langle c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_4\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}\rangle - \delta_{L_2,L_4}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'}f_{L_2}(\mathbf{k}')\delta\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}\rangle.
\end{aligned}
$$

Cijeli (A) dio

$$
\begin{aligned}
&(A) = \\
&\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}} \mathbb{W}\Big(\substack{\mu\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\ \substack{L\\ \mathbf{k}'}\ \substack{L'\\ \mathbf{k}'+\mathbf{q}}\ \substack{\nu\\ \mathbf{k}}\Big)f_\nu(\mathbf{k})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle_\omega + \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}} \mathbb{W}\Big(\substack{\mu\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\ \substack{L\\ \mathbf{k}'}\ \substack{L\\ \mathbf{k}'}\ \substack{L'\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle_\omega\\
&-\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}} \mathbb{W}\Big(\substack{\mu\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\ \substack{L\\ \mathbf{k}'}\ \substack{\nu\\ \mathbf{k}}\ \substack{L'\\ \mathbf{k}'+\mathbf{q}}\Big)f_\nu(\mathbf{k})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle_\omega - \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}} \mathbb{W}\Big(\substack{\mu\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\ \substack{L\\ \mathbf{k}'}\ \substack{L'\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}\ \substack{L\\ \mathbf{k}'}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle_\omega.
\end{aligned}
\tag{G.0.5}
$$

Operator u (B)

$$
\begin{aligned}
&\langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{p}}c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{p}+\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}|\psi\rangle = \\
&\langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{q}}|\psi\rangle - \langle\psi|c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_3\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}|\psi\rangle \\
&= \delta_{\nu,L_4}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}f_\nu(\mathbf{k})\delta\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}\rangle + \delta_{L_1,L_3}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}f_{L_1}(\mathbf{k}')\delta\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}\rangle \\
&- \delta_{\nu,L_3}\delta_{-\mathbf{q}',\mathbf{q}}f_\nu(\mathbf{k})\delta\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}\rangle - \delta_{L_1,L_4}\delta_{\mathbf{q}',0}f_{L_1}(\mathbf{k}')\delta\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L_3\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}\rangle.
\end{aligned}
$$

Cijeli (B) dio

$$
\begin{aligned}
&(B) = \\
&\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & \mu & L' & \nu \\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)f_\nu(\mathbf{k})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle + \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & \mu & L & L' \\ \mathbf{k}+\mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}+\mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \\
&-\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & \mu & \nu & L' \\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k} & \mathbf{k}'+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)f_\nu(\mathbf{k})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle - \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L,L'}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & \mu & L' & L \\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}'\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{\nu\mathbf{k}}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle
\end{aligned}
\tag{G.0.6}
$$

Operator u (C)

$$
\begin{aligned}
&\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c^\dagger_{L_2\mathbf{p}-\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle = \\
&\quad\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_2\mathbf{k}-\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}-\mathbf{q}'}|\psi\rangle - \langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_2\mathbf{k}-\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle \\
&\quad= \delta_{\mu,L_1}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\delta\langle c^\dagger_{L_2\mathbf{k}-\mathbf{q}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}\rangle + \delta_{L_2,L_4}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}f_{L_2}(\mathbf{k}-\mathbf{q}')\delta\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \\
&\quad- \delta_{L_1,L_4}\delta_{0,\mathbf{q}}f_{L_1}(\mathbf{k}')\delta\langle c^\dagger_{L_2\mathbf{k}-\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle - \delta_{L_2,\mu}\delta_{-\mathbf{q}',\mathbf{q}}f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\delta\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}'}c_{L_4\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}\rangle
\end{aligned}
$$

Cijeli (C) dio

$$
\begin{aligned}
&(C) = \\
&\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_2,L_3}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} \mu & L & \nu & L' \\ \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k}'+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle + \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_1,L_4}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & L' & \nu & L' \\ \mathbf{k} & \mathbf{k}+\mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k}+\mathbf{k}'\end{smallmatrix}\Big)f_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \\
&-\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_1,L_4}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & L' & \nu & L \\ \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k} & \mathbf{k}'\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L'\mathbf{k}}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle - \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_1,L_3}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix} L & \mu & \nu & L' \\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k} & \mathbf{k}'+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle
\end{aligned}
\tag{G.0.7}
$$

Operator u (D)

$$
\begin{aligned}
&\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{p}+\mathbf{q}'}c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle = \\
&\langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}+\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}}|\psi\rangle - \langle\psi|c^\dagger_{L_1\mathbf{k}+\mathbf{q}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}|\psi\rangle\langle\psi|c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\psi\rangle \\
&= \delta_{\mu,L_1}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}}f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\delta\langle c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}\rangle + \delta_{L_2,L_3}\delta_{0,\mathbf{q}}f_{L_2}(\mathbf{k}')\delta\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}+\mathbf{q}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \\
&- \delta_{L_1,L_3}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}f_{L_1}(\mathbf{k}+\mathbf{q}')\delta\langle c^\dagger_{L_2\mathbf{k}'}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle - \delta_{L_2,\mu}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\delta\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}+\mathbf{q}'}c_{L_3\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}\rangle
\end{aligned}
$$

Cijeli (D) dio

$$
\begin{aligned}
&(D) = \\
&\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_2,L_3}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}\mu & L & L' & \nu\\ \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle + \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_1,L_4}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L & L' & L' & \nu\\ \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}' & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)f_{L'}(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \\
&-\frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_1,L_4}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L & L' & L & \nu\\ \mathbf{k}+\mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k}+\mathbf{k}' & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L'\mathbf{k}}c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle - \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}'\\ L_1,L_3}}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L & \mu & L' & \nu\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)f_\mu(\mathbf{k}+\mathbf{q})\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle
\end{aligned}
\tag{G.0.8}
$$

Zbrojimo li sve doprinose prvog reda u kulonskoj interakciji, uz zamijenu $\nu \to L_1$ i $\mu \to L_2$ dobivamo

$$
\begin{aligned}
&(\hbar\omega + \varepsilon_{L_1}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{L_2}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + i\eta)\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}\sigma}c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega = \\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\Big[\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L & L_2 & L' & L\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}'\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}\sigma}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega - \mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L & L' & L_1 & L\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k} & \mathbf{k}'\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L'\mathbf{k}\sigma}c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega\Big] \\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\Big[-\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L & L_2 & L & L'\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L_1\mathbf{k}\sigma}c_{L'\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega + \mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L & L' & L & L_1\\ \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)f_L(\mathbf{k}')\langle c^\dagger_{L'\mathbf{k}\sigma}c_{L_2\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega\Big] \\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L_2 & L & L' & L_1\\ \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'+\mathbf{q} & \mathbf{k}\end{smallmatrix}\Big)\left[f_{L_1}(\mathbf{k}) - f_{L_2}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\right]\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'\sigma}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega \\
&+\sum_{LL'\mathbf{k}'}\mathbb{W}\Big(\begin{smallmatrix}L_2 & L & L_1 & L'\\ \mathbf{k}+\mathbf{q} & \mathbf{k}' & \mathbf{k} & \mathbf{k}'+\mathbf{q}\end{smallmatrix}\Big)\left[f_{L_2}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - f_{L_1}(\mathbf{k})\right]\langle c^\dagger_{L\mathbf{k}'\sigma}c_{L'\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}\rangle_\omega.
\end{aligned}
\tag{G.0.9}
$$

Dodatak H

Vlastita energija elektrona

Vlastitu energiju elektrona u slučaju elektron-fonon interakcije (4.2.1) do kvadratnog člana u elektron-fonon interakciji (4.2.2), određujemo pomoću (4.1.4) i (4.2.1). Rezultat je

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_{L\mathbf{k}} = \varepsilon_L(\mathbf{k})c_{L\mathbf{k}} + \sum_{L'\mathbf{q}} G^{LL'}(-\mathbf{q})(c_{L'\mathbf{k}-\mathbf{q}}b_{\mathbf{q}} + c_{L'\mathbf{k}-\mathbf{q}}b^{\dagger}_{-\mathbf{q}}). \tag{H.0.1}$$

U sljedećem koraku promatramo jednadžbe gibanja za operatore na desnoj strani izraza (H.0.1) te zadržavamo samo doprinose koji imaju samosuglasnu formu. Pri tome zamijenjujemo operatore broja elektrona i fonona Fermi-Diracovom i Bose-Einsteinovom distribucijom. Prvi izraz je

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_{L'\mathbf{k}-\mathbf{q}}b_{\mathbf{q}} \approx (\varepsilon_{L'}(\mathbf{k}-\mathbf{q})+\hbar\omega_{\mathbf{q}})c_{L'\mathbf{k}-\mathbf{q}}b_{\mathbf{q}}+\sum_{L''} G^{L'L''}(-\mathbf{q})(N_{\mathbf{q}}+1-f_{L'}(\mathbf{k}-\mathbf{q}))c^{\dagger}_{L''\mathbf{k}}, \tag{H.0.2}$$

a drugi

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_{L'\mathbf{k}-\mathbf{q}}b^{\dagger}_{-\mathbf{q}} \approx (\varepsilon_{L'}(\mathbf{k}-\mathbf{q})-\hbar\omega_{\mathbf{q}})c_{L'\mathbf{k}-\mathbf{q}}b^{\dagger}_{-\mathbf{q}}+\sum_{L''} G^{L'L''}(-\mathbf{q})(N_{\mathbf{q}}+f_{L'}(\mathbf{k}-\mathbf{q}))c^{\dagger}_{L''\mathbf{k}}. \tag{H.0.3}$$

Izraze (H.0.2) i (H.0.3) uvrštavamo nazad u (H.0.1). Tada slijedi

$$\left[\hbar\omega - (\varepsilon_L(\mathbf{k}) + \Sigma_L(\mathbf{k},\omega))\right] c_{L\mathbf{k}} = 0, \tag{H.0.4}$$

gdje je vlastita energija $\Sigma_L(\mathbf{k},\omega)$ dana standardnim izrazom

$$\Sigma_L(\mathbf{k},\omega) = \sum_{L'\mathbf{q}} \left|G^{LL'}(\mathbf{q})\right|^2 \left(\frac{N_{\mathbf{q}} + 1 - f_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\hbar\omega - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}} + i\eta} + \frac{N_{\mathbf{q}} + f_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\hbar\omega - \varepsilon_{L'}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \hbar\omega_{\mathbf{q}} + i\eta}\right). \tag{H.0.5}$$

Ovdje se zbog jednostavnosti energije $\varepsilon_L(\mathbf{k})$ mjere relativno prema kemijskom potencijalu μ.

Bibliografija

[1] R. E. Peierls, "Quelques propriétés typiques des corpses solides", *Ann. Inst. H. Poincaré* **5** 177 (1935)

[2] L. D. Landau, "On the theory of phase transitions. II" *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **11**, 26 (1937)

[3] N. D. Mermin, "Chrystalline order in two dimensions", *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968)

[4] D. R. Nelson, T. Piran, S. Weinberg, *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, World Scientific, Singapore (2004)

[5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* **354**, 56 (1991)

[6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigoreva, A. A. Frisov, "Electric field effect in atomically thin carbon films" *Science* **306**, 666 (2004)

[7] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Mozorov, A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals" *Proc. Natl. Sci. USA* **102**, 10415 (2005)

[8] M. Kralj, I. Pletikosić, M. Petrović, P. Pervan, M. Milun, A. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, J. Fujii, I. Vobornik, "Graphene on Ir(111) characterized by angle-resolved photoemission", *Phys. Rev. B* **84**, 75427 (2011)

[9] C. Oshima, A. Nagashima, "Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces" *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1 (1997)

[10] M. Engler, C. Lesniak, R. Damasch, B. Ruisinger, J. Eichler, "Hexagonal Boron Nitride (hBN): Applications from Metallurgy to Cosmetics", CFI **84**, 12 (2007)

[11] A. V. Kolobov, J. Tominaga, *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, Springer series in Materials Science (2016)

[12] P. Joensen, R. Frindt, S. R. Morrison, "Single-layer MoS_2", *Mat. Res. Bull.* **21**, 457 (1986)

[13] Z. Li, E. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M. Martin, P. Kim, H. Stormer, D. Basov, "Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy", *Nature Phys.* **4**, 532 (2008)

[14] W. Jin et al. "Direct Measurements of the Thickness-Dependet Electronic Band Structure of MoS_2 Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106801 (2013)

[15] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, "Single-layer MoS_2 transistors", *Nature Nanotechnology* **6**, 147 (2011)

[16] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, "Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS_2", *Nano Lett.* **11**, 5111 (2011)

[17] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry", *Cornell University Press*, (1960)

[18] I. Supek, "Teorijska fizika II", *Školska knjiga*, (1980)

[19] P. Wallace, "The Band Theory of Graphite", *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947)

[20] N. Shon, T. Ando, "Quantum Transport in Two-Dimensional Graphite System", *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2421 (1998)

[21] Z. Rukelj, V. Despoja, G. Nikšić, I. Kupčić, "Excitons in two-dimensional hexagonal systems", *u pripremi*

[22] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2014). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2), [Online]. Available: http://physics.nist.gov/asd [2017, May 2]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

[23] E. Cappelluti, R. Roldan, J. Silva-Guillen, P. Ordejon, F. Guinea, "Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS_2", *Phys. Rev. B* **88**, 075409 (2013)

[24] G. Liu, W. Shan, Y. Yao, W. Yao, D. Xiao, "Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides", *Phys. Rev. B* **88**, 085433 (2013)

[25] D. Pines, P. Nozieres, "Theory of Quantum Liquids: Normal Fermi Liquids", *Avalon Publishing*, (1994)

[26] I. Kupčić, "Intraband memory function and memory-function conductivity formula in doped graphene", *Phys. Rev. B* **95**, 035403 (2017)

[27] W. Götze, P. Wölfle, "Homogeneous Dynamical Conductivity of Simple Metals", *Phys. Rev. B* **6**, 1226 (1972)

[28] Z. Ye, T. Cao, K. O'Brien, H. Zhu, Y. Wang, X. Yin, S. Louie, X. Zhang, "Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide", *Nature* **513**, 214 (2014)

[29] L. Wirtz, A. Martini, A. Rubio, "Excitons in Boron Nitride Nanotubes: Dimensionality effects", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 126104 (2006)

[30] I. Kupčić, G. Nikšić, Z. Rukelj, D. Pelc, "Effective numbers of charge carriers in doped graphene: The generalized Fermi liquid approach", *Phys. Rev. B* **94**, 75434 (2016)

[31] K. Bolotin, K. Sikes, J. Hone, H. Stromer, P. Kim, "Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 96802 (2008)

[32] Z. Rukelj, A. Strkalj, V. Despoja, "Optical absorption and transmission in a molybdenum disulphide monolayer", *Phys. Rev. B* **94**, 115428 (2016)

[33] Z. Rukelj, V. Despoja, G. Nikšić, I. Kupčić, "Plasmons in doped two-dimensional molybdenum disulphide", *u pripremi*

[34] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H. Hill, A. Zande, D. Chenet, E. Shih, J. Hone, T. Heinz, "Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, and WSe_2", *Phys. Rev. B* **90**, 205422 (2014)

[35] X. Yang, S. Guo, F Chan, "Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. I. Nonrelativistic theory", *Phys. Rev. A* **43**, 1186 (1991)

[36] L. Keldysh, "Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films", *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **29**, 716 (1979)

[37] L. Maseur, G. Brasse, A. Pierret, S. Maine, B. Attal, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, K. Watanabe, "Exciton optical transitions in a hexagonal boron nitride sngle crystal", *Phys. Status Solidi* **5**, 214 (2011)

Životopis

Zoran Rukelj rođen je u Zagrebu 11. veljače 1986. godine. Osnovnu školu pohađao je u Svetom Ivanu Zelini od 1992. do 2000. godine, kada upisuje XV. Gimnaziju u Zagrebu. Maturirao je 2004. s temom o kvantnoj fizici. Iste godine upisao je istraživački studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Diplomirao je na teorijskoj fizici kondenzirane tvari 7. 2. 2011. godine s temom *Raspršenje vidljive svjetlosti na kristalima s valovima gustoće naboja.*

Iste godine upisuje doktorski studij iz teorijske fizike kondenzirane tvari na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te se zapošljava kao asistent na istoj instituciji. Drži vježbe iz kolegija Fizika čvrstog stanja na istraživačkom i Statistička fizika na profesorskom smjeru dodiplomskog studija. Tijekom doktorata objavio je 5 radova u znanstvenim časopisima te sudjelovao na nekoliko konferencija.

Znanstveni radovi u CC časopisima:

1. I. Kupčić, Z. Rukelj, S. Barišić, "Quantum transport equations for low-dimensional multiband electronic systems", *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 145602 (2013)

2. I. Kupčić, Z. Rukelj, S. Barišić, "CDW fluctuations and the pseudogap in the single-particle conductivity of quasi-1D Peierls CDW systems", *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 195601 (2014)

3. Z. Rukelj, A. Štrkalj, V. Despoja, "Optical absorption and transmission in a molybdenum disulfide monolayer", *Phys. Rev. B* **94**, 115428 (2016)

4. I. Kupčić, G. Nikšić, Z. Rukelj, D. Pelc, "Effective numbers of charge carriers in doped graphene: Generalized Fermi liquid approach", *Phys. Rev. B* **94**, 075434 (2016)

5. V. Despoja, Z. Rukelj, L. Marušić, "Ab initio study of electronic excitations and the dielectric function in molybdenum disulfide monolayer", *Phys. Rev. B* **94**, 165446 (2016)