

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Marija Todorć

NELINEARNA PLAZMONIKA U GRAFENU

Diplomski rad

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKA FIZIKA

**Marija Todorć**

Diplomski rad

# **Nelinearna plazmonika u grafenu**

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Marinko Jablan

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2016.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Marinku Jablanu na zanimljivoj temi, brojnim razgovorima, strpljenju, vremenu i velikoj pomoći u izradi ovog rada. Također hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom studiranja.

## Sažetak

Površinski plazmoni predstavljaju oscilacije površinskog naboja popraćene elektromagnetskim valom koji se propagira duž površine, a čija komponenta okomita na površinu eksponencijalno opada udaljavanjem od nje. Valna duljina površinskih plazmona mnogo je manja od valne duljine svjetlosti u zraku na istoj frekvenciji, tj. ispod difrakcijske granice, što omogućuje kontroliranje svjetla na nanometarskoj skali. Nedavno otkriveni materijal grafen podržava površinske plazmone čija se svojstva lako kontroliraju primjenom vanjskog napona povećavajući ili smanjujući koncentraciju slobodnih nosioca naboja. U usporedbi s konvencionalnim plazmonima na granici između metala i dielektrika, plazmoni u grafenu pokazuju slabija gušenja u THz području i veće zatočenje elektromagnetske energije na površini. Na visokim frekvencijama jedan kvant plazmona može pobuditi par elektrona i šupljine (Landauovo gušenje) što vodi na disipaciju energije plazmona. Ovaj je proces zabranjen na niskim frekvencijama zbog Paulijevog principa te je plazmon dugoživiće pobuđenje u grafenu. Ako pak pojačamo intenzitet plazmona, pojavljuje se mogućnost nelinearnih procesa i plazmon može gubiti energiju kroz proces višeplazmonske apsorpcije gdje nekoliko kvantata plazmona koherentno mogu pobuditi par elektrona i šupljine. Zanimljivo je da se nelinearni procesi u grafenu pojavljuju pri magnitudama električnog polja koje je nekoliko redova veličine manje nego polja koja zahtijevaju nelinearni procesi u standardnim atomskim medijima.

Ovaj diplomski rad analizira ponašanje grafena u elektromagnetskom polju jakog intenziteta, čija je frekvencija dosta niža nego Fermijeva energija. Pokazujemo da se višeplazmonska apsorpcija tada može razumjeti kao kvazistatički proces tuneliranja elektrona između dviju vrpca. Nadalje, koristeći dugovalnu aproksimaciju, problem tuneliranja svodimo na Landau-Zener problem. Rezultirajuća disipacija plazmona nekoliko je redova veličine manja od iznosa koji se dobije putem računa višeplazmonske apsorpcije. Ovaj neočekivan rezultat može se razumjeti ako se napravi slična dugovalna aproksimacija za višeplazmonsku apsorpciju koja vodi na destruktivnu interferenciju i nestanka efekta višeplazmonske apsorpcije. Točan iznos disipacije energije plazmona u grafenu pri niskim frekvencijama ostaje otvoreno pitanje.

# Nonlinear plasmonics in graphene

## Abstract

Surface plasmons represent collective oscillations of surface charges, accompanied by electromagnetic waves that propagate along the boundary surface and whose component perpendicular to the surface decays exponentially with distance away from it. The wavelength of surface plasmons is much smaller than the wavelength of the light in air at the same frequency, i.e. below the diffraction limit, which enables control of light at the nanoscale. A recently discovered material called graphene supports surface plasmons whose properties can be easily controlled by applying external gate voltage, thus increasing or decreasing the charge concentration. Compared with conventional surface plasmons at metal-dielectric interface, plasmons in graphene show lower losses in THz spectrum and greater confinement of the electromagnetic energy near the surface. At high frequencies a quantum of plasma oscillation can excite an electron-hole pair (Landau damping), resulting in energy dissipation. At low frequencies this process is forbidden due to the Pauli principle and the plasmon is a long-lived excitation. If we increase the intensity of the plasmon field, nonlinear processes may appear and plasmon can lose energy through the process of multiplasmon absorption where two or more plasmon quanta coherently excite an electron-hole pair. It is interesting that the nonlinear effects in graphene can be observed at fields that are several orders of magnitude weaker than the fields required to observe nonlinear processes in standard atomic media.

This thesis analyses the behaviour of graphene in the field of strong electromagnetic wave whose frequency is much lower than the Fermi energy. We show that multiplasmon absorption can be understood as the quasistatic process of the electron tunneling between two bands. Furthermore, using the long-wavelength approximation the problem can be reduced to the Landau-Zener problem. The resulting plasmon dissipation is several orders of magnitude smaller than the result obtained by calculating multiplasmon absorption. We can understand this unexpected result if we make a similar long-wavelength approximation for multiplasmon absorption, which leads to the destructive interference and disappearance of the effect. The exact amount of the dissipated plasmon energy in graphene at low frequencies remains an open question.

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Plazmonika u grafenu</b>	<b>4</b>
2.1	Struktura elektronskih vrpca u grafenu . . . . .	4
2.2	Površinski plazmoni u grafenu . . . . .	5
2.3	Nelinearna plazmonika u grafenu . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Tuneliranje elektrona u grafenu</b>	<b>12</b>
3.1	Ionizacija u električnom polju jakog intenziteta . . . . .	12
3.2	Dugovalna aproksimacija . . . . .	13
3.3	Landau - Zener prijelaz u grafenu . . . . .	14
3.3.1	Adijabatsko-impulsni model . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Elektromagnetski odgovor u grafenu</b>	<b>21</b>
4.1	Struja nosioca naboja u grafenu . . . . .	21
4.2	Unutarvrpčana struja u grafenu . . . . .	23
4.3	Disipacija energije plazmona zbog međuvrpčanih prijelaza . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>29</b>
	<b>Dodaci</b>	<b>30</b>
<b>A</b>	<b>Inducirana struja u grafenu</b>	<b>30</b>
<b>B</b>	<b>Disipirana snaga zbog međuvrpčanih prijelaza</b>	<b>31</b>
<b>C</b>	<b>Landau-Zener vjerojatnost prijelaza u grafenu</b>	<b>32</b>

# 1 Uvod

Kemijski element ugljik ( ${}^6\text{C}$ ) kao dio svakog oblika života od iznimne je važnosti za biosferu. Elektroni u ugljiku raspoređeni su u  $1s^2$ ,  $2s^2$  i  $2p^2$  orbitale i mogu pokazati tri različite hibridizacije:  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$ . Posljedica toga jest iznimna raznolikost kemijskih spojeva i materijala koje tvori u usporedbi s drugim kemijskim elementima, a alotropske modifikacije ugljika imaju svojstvo od 0-dimenzionalnosti sve do trodimenzionalnosti.

Grafen je dvodimenzionalna alotropska modifikacija ugljika u kojem atomi ugljika tvore heksagonalnu rešetku sa  $sp^2$  hibridizacijom. Jedan od  $2s$  elektrona hibridizira se s dva  $2p$  elektrona te daje tri  $sp^2$  orbitale raspoređene pod kutom od  $120^\circ$  u ravnini. Preostala orbitala ima  $p_z$  konfiguraciju, a orijentirana je okomito na ovu ravninu. Ravninske  $sp^2$  orbitale tvore jake  $\sigma$  veze između atoma ugljika te uzrokuju vrlo visoki Youngov modul u ravnini. Preostala  $p_z$  orbitala vezana je sa susjednim atomima slabijim  $\pi$  vezama koje određuju električna i optička svojstva grafena. Grafen posjeduje neobična fizikalna svojstva. Naime, niskoenergijska vrpčasta struktura grafena opisana je Diracovim konusima koji su smješteni na dva neekvivalentna ruba Brillouinove zone, što vodi na relativističko ponašanje elektrona [1]. Nadalje, zbog dvodimenzionalnosti grafena moguće je podesiti Fermijev nivo primjenom vanjskog električnog napona, te tako kontrolirati broj i prirodu tih elektrona. Time se otvara mnoštvo mogućnosti za primjenu u elektronici na nanometarskoj razini.

Interagirajući mnogočestični sustav elektrona opisan je elementarnim pobuđenjima s konačnom relacijom energija-impuls koje sustav podržava u određenoj fazi. Naime, kad u sustav  $N$  nezavisnih čestica uvedemo dvočestični potencijal  $V_2$  javne se dvije vrste pojava. U prvom slučaju interakcija od  $N$  nezavisnih čestica stvara  $N$  kvazičestica s promijenjenom energijom. U drugom slučaju dvočestična interakcija mijenja karakter fizičkog sustava. Da bismo sustav sveli na zbroj nezavisnih rješivih podsistema, uvodimo nove oblike gibanja - kolektivna pobuđenja koja nisu centrirana oko individualnih čestica. Primjer toga jest plazmon - kvant pobuđenja kolektivne oscilacije gustoće.

Plazmonski mod prvi put je primijećen u klasičnim plazmama kao oscilacija raspodjele svih pozitivnih prema svim negativnim nabojima. U metalima to odgovara pomaku svih vodljivih elektrona prema pozadini pozitivnih iona, pri čemu se javlja protivna povratna Coulombova sila proporcionalna pomaku koja uzrokuje oscilacije. Takve oscilacije gustoće mogu biti ograničene i na dvije dimenzije. Tako nalazimo površinske plazmone (SP) kao delokalizirane elektronske oscilacije koje postoje na granici između dielektrika i vodiča ili pak plazmone u običnim dvodimenzionalnim materijalima kao što je grafen. Upravo na njih ćemo se usredotočiti u ovom radu. Gibanje naboja u takvom površinskom plazmonu u metalu stvara elektromagnetsko polje unutar i izvan metala. Ukupno pobuđenje nastalo vezanjem elektromagnetskog polja na plazmonske oscilacije elektrona naziva se površinski plazmonski pola-

riton (SPP) u slučaju ravne granice između medija ili lokalizirani površinski plazmon u slučaju zatvorene površine neke male metalne nanostrukture. Pripadni elektromagnetski val propagira se duž površine, dok okomito na površinu eksponencijalno opada. Propagacija se odvija dok se energija ne izgubi zbog apsorpcije u metalu ili pak raspršenja u drugim smjerovima.

Područje proučavanja SPP i lokaliziranih površinskih plazmona jest plazmonika. Ono što razlikuje SPP od upadne svjetlosti (fotona) jest to što imaju puno manju valnu duljinu na istoj frekvenciji, pa otvaraju mogućnost smanjivanja optičkih komponenti iznad difrakcijske granice [2]. Također mogu dati i nelinearan odziv na vanjsko polje pojačavajući intenzitet lokalnog električnog polja na granici. Plazmonika stoga tvori glavni dio iznimno zanimljivog polja nanofotonike koja istražuje ograničenje elektromagnetskih polja na dimenzije manje od valne duljine svjetlosti. Nadalje, plazmonika nalazi primjenu u metamaterijalima gdje se površinskim plazmonima postižu neobična optička svojstva kao što su negativna refrakcija, superleće te nevidljivost [9]. Plazmonske materijali većinom su plemeniti metali (srebro, zlato) zbog smanjenog raspršenja slobodnih elektrona u njima, no usprkos tome i dalje se javljaju veliki gubitci energije. U potrazi za boljim rješenjem, proučavanje plazmona u novom materijalu grafenu motivirano je i dodatnim svojstvom što se na frekvenciju plazmona u grafenu može utjecati dopiranjem grafena priključivanjem na vanjski napon.

Nelinearna optika opisuje ponašanje svjetlosti u mediju gdje polarizacija  $P$  daje nelinearan odgovor na upadno električno polje  $E$ . U slučaju iznimno jakih polja čija je jakost približno jednaka električnom polju unutar atoma  $E_{at} \approx 5 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$ , dolazi do jake interakcije između elektromagnetskog zračenja lasera i atoma. Tada se javlja velika vjerojatnost odvijanja višefotonske apsorpcije u atomu - apsorpcije nekoliko fotona (energije  $\hbar\omega$ ) odjednom, koji dovodi do pobuđenja iz osnovnog u više energijsko stanje elektrona ili do ionizacije. Slično tome, u radu [3] razmotrene su nelinearnosti plazmona u grafenu te je predviđen novi nelinearni efekt - višeplazmonska apsorpcija. Pokazalo se da su jakosti polja za opažanje efekta  $E_{el} \approx 2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ , što je daleko manje od  $E_{at}$ . Apsorpcija  $N$  kvantata plazmona energije  $N\hbar\omega$  uzrokuje tada prijelaze iz osnovnog u pobuđeno mnogočestično stanje, što se može promotriti kao pobuđenje para elektron-šupljina. Razmatrane frekvencije  $\hbar\omega$  bile su usporedive s Fermijevim nivoom  $E_F$  te je pronađen raspad plazmona za jakosti polja  $E_{el}$  zbog apsorpcije. U skladu s time napravljen je ovaj rad. Cilj je bio proučiti slučaj plazmona jako male energije ( $\hbar\omega \ll E_F$ ) kad se pokazuje da je višeplazmonska apsorpcija moguće promotriti kao proces statičkog tuneliranja elektrona. Kao korak dalje potrebno je promotriti odgovor dinamike elektrona u grafenu na elektromagnetsko polje. Na osnovu tog rezultata dolazimo do glavnog cilja ovog rada, izračuna disipirane energije zbog procesa pobuđivanja para elektron-šupljina kao pokazatelj gušenja plazmona.

Struktura rada dana je na sljedeći način. U poglavlju 2 nalazi se pregled Diracovih



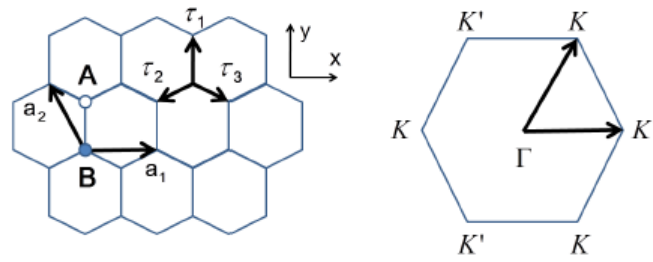
elektrona i opis plazmonskih pobuđenja u grafenu. U poglavlju 3 iznijeta je Landau - Zener metoda za opis tuneliranja elektrona u plazmonskom polju. Dobiveni rezultat daljnje je korišten u poglavlju 4 za analizu dinamike elektrona u elektromagnetskom polju. Ovdje je također prikazana disipacija energije zbog međuvrćanih prijelaza. Poglavljem 5 zaključen je rezultat ovog rada uz prijedloge za daljnje korake, dok je u dodatku A izložen izvod inducirane struje. U dodatku B nalazi se detaljan izračun disipirane snage, a u dodatku C prikazan je numerički izračun vjerojatnosti tuneliranja elektrona u grafenu.

## 2 Plazmonika u grafenu

U ovom poglavlju ukratko su opisana osnovna svojstva elektronskih vrpca u grafenu i uveden niskoenergijski Diracov hamiltonijan za elektrone s pripadnim rješenjima. Nakon toga, izvedeni su i objašnjeni površinski plazmoni koji se javljaju u dopiranom grafenu. Konačno, opisan je nelinearan efekt višeplazmonske apsorpcije koji se javlja za plazmonska titranja na polju jakosti intrinzičnog električnog polja između elektrona u dopiranom grafenu [3].

### 2.1 Struktura elektronskih vrpca u grafenu

Grafen je dvodimenzionalni kristal atoma ugljika raspoređenih u obliku heksagonalne rešetke, gdje Bravaisova rešetka s dva atoma u bazi (A,B) određuje njegovu kristalnu strukturu kao na sl. 2.1. U pripadnoj Brillouinovoj zoni sl. 2.1 usredotočimo



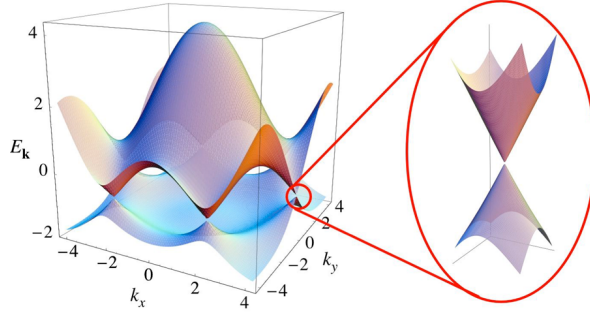
Slika 2.1: Kristalna struktura grafena s A i B atomima baze. Brillouinova zona s istaknutim  $K$  i  $K'$  točkama. Preuzeto iz [9].

se na vrhove  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$  iz kojih ostale vrhove možemo dobiti translacijom za vektor recipročne rešetke, što ih čini ekvivalentnima. Interakcije susjednih  $p_z$  orbitala daju  $\pi$  vezu, a njihova vrpčasta struktura može se izvesti aproksimacijom čvrste veze [1]. Na sl. 2.2 prikazana je dobivena elektronska struktura, gdje je istaknuto neobično linearno ponašanje vrpca u točkama  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$ . Također se uočava da se valentna i vodljiva vrpca dodiruju na Fermijevoj nivou u 6 rubova Brillouinove zone (uključujući  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{K}'$ ). U aproksimaciji čvrste veze elektronska stanja mogu se opisati jednadžbom svojstvenih vrijednosti  $H_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$ . Ovdje su  $\psi_{\mathbf{k}}$  dvokomponentni spinori, čije komponente odgovaraju amplitudama na A i B atomima baze unutar jedinične ćelije u Blochovom svojstvenom stanju na valnom vektoru  $\mathbf{k}$ . Ako promotrimo stanja u okolini točke  $\mathbf{K}$  i postavimo je kao ishodište valnog vektora ( $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{K}$ ) može se pokazati da hamiltonijan ima sljedeći oblik

$$H_{\mathbf{k}} = \hbar v_F \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} k_y \right], \quad (2.1)$$

koji se može zapisati i kao

$$H_{\mathbf{k}} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}. \quad (2.2)$$



Slika 2.2: Elektronske vrpce u grafenu s Diracovim konusima oko točke K. Preuzeto iz [11].

Pritom je  $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y}$ , gdje su  $\sigma_x$  i  $\sigma_y$  Paulijeve matrice, a  $v_F \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$ . Ovim je pokazano da se elektroni u blizini točke K ponašaju kao bezmasene Diracove čestice spina 1/2. Moguće je pronaći energije i valne funkcije u (2.2):

$$E_{n,\mathbf{k}} = n \cdot \hbar v_F |\mathbf{k}| = n \cdot \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2}, \quad (2.3)$$

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2A}} \begin{pmatrix} 1 \\ n \cdot e^{i\theta_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Ovdje je  $A$  površina grafena,  $n = 1$  označava vodljivu, a  $n = -1$  valentnu vrpcu, dok je kut  $\theta_{\mathbf{k}} = \arctan(k_y/k_x)$ . Pokazuje se da su elektroni oko točke  $\mathbf{K}'$  karakterizirani istim energijama  $E'_{n,\mathbf{k}} = E_{n,\mathbf{k}}$ , stoga  $\mathbf{K}'$  točku uzimamo samo kao dodatni stupanj slobode. Dovoljno je promotriti elektrone oko točke  $\mathbf{K}$ , ako uzimamo da je svako stanje četverostruko degenerirano - 2 spina i par  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$ .

U svrhu kasnije analize za Diracove se elektrone u grafenu može potražiti operator gustoće struje. U [9] pokazuje se da on iznosi

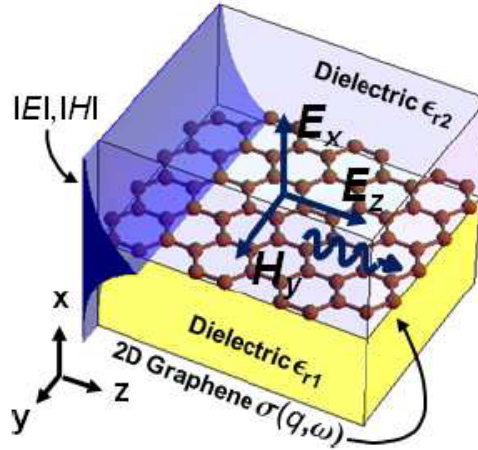
$$\mathbf{j}_{op}(\mathbf{r}) = e v_F \boldsymbol{\sigma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{op}), \quad (2.5)$$

pri čemu je  $\mathbf{r}_{op}$  operator položaja, a  $e < 0$  označuje naboj elektrona.

## 2.2 Površinski plazmoni u grafenu

Kako smo već spomenuli u uvodu, SPP (u tekstu nadalje površinski plazmon) su elektromagnetski valovi zatočeni na granici između vodiča i dielektrika zbog kolektivnih površinskih pobuđenja nosioca naboja. Intrinzični grafen nema slobodnih nosioca naboja jer gustoća stanja iščezava na Fermijevu nivou gdje se valentna i vodljiva vrpca dodiruju. Međutim, grafen se može dopirati i kao takav podržava površinske plazmone, za koje se pokazuje da su dobro definirani jer zbog konačnog dopiranja Paulijev princip blokira međuvrpane prijelaze na niskim energijama plazmona. U svrhu toga ovdje ćemo razmotriti svojstva plazmonskih modova u obliku TM elektromagnetskih valova koji se javljaju u dopiranom grafenu.

Promotrimo grafen vodljivosti  $\sigma(q, \omega)$  omeđen dielektricima relativne dielektrične permitivnosti  $\epsilon_{r1}$  i  $\epsilon_{r2}$ , kao što je prikazano na sl. 2.3. Grafen možemo promotriti kao vrlo tanki vodljivi film koji može podržati elektromagnetski val frekvencije  $\omega$  koji se propagira duž ravnine grafena s valnim vektorom  $\mathbf{q}$ , dok trne eksponencijalno okomito na površinu. Pritom su oscilacije slobodnih naboja ograničene samo na ravninu grafena.



Slika 2.3: Grafenski sustav s TM plazmanskim modom. Preuzeto iz [9].

Neka su TM valovi karakterizirani oblikom  $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$  i  $\mathbf{H} = (0, H_y, 0)$ , a na osnovu prethodnih razmatranja uzimamo sljedeću pretpostavku električnog polja [9]:

$$\begin{aligned} E_z &= A e^{iqz - Q_1 x}, E_y = 0, E_x = B e^{iqz - Q_1 x}, x > 0 \\ E_z &= C e^{iqz + Q_2 x}, E_y = 0, E_x = D e^{iqz + Q_2 x}, x < 0. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Naš cilj jest pronaći disperzijsku relaciju tih valova  $\omega = \omega(q)$ . Nakon uvrštavanja ove pretpostavke u makroskopske Maxwelllove jednadžbe [6], zadovoljavaju se rubni uvjeti u koje grafen ulazi preko inducirane struje i vodljivosti dvodimenzionalnog sloja  $\sigma(\omega, q)$ . Za električno polje promjenljivo u vremenu  $E(t) = \text{Re}[E(\omega)e^{-i\omega t}]$  javlja se inducirana struja u grafenu  $j(t) = \text{Re}[j(\omega)e^{-i\omega t}]$ , te u linearnom odzivu možemo pisati  $j(\omega) = \sigma(\omega) \cdot E(\omega)$ , gdje je  $\sigma(\omega)$  vodljivost. Tako dobivamo

$$\frac{\epsilon_{r1}}{\sqrt{q^2 - \frac{\epsilon_{r1}\omega^2}{c^2}}} + \frac{\epsilon_{r2}}{\sqrt{q^2 - \frac{\epsilon_{r2}\omega^2}{c^2}}} = -\frac{i\sigma(\omega, q)}{\omega\epsilon_0}. \quad (2.7)$$

Pod pretpostavkom da je  $q \gg \omega/c$  dobiva se disperzijska relacija za TM elektromagnetske valove popraćene kolektivnom 2D oscilacijom površinskog naboja

$$q \approx Q_1 \approx Q_2 \approx \epsilon_0 \frac{\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2}}{2} \frac{2i\omega}{\sigma(\omega, q)}. \quad (2.8)$$

Ovdje uočavamo da velika vrijednost  $q$  vodi i na veliku transverzalnu lokalizaciju elektromagnetskih valova  $Q_1$ , a za konačnu disperzijsku relaciju plazmona u grafenu potrebno je pronaći vodljivost grafena  $\sigma(\omega, q)$ .

U grafenu kao materijalu s dvije elektronske energijske vrpce javljaju se dvije vrste procesa koji doprinose optičkim svojstvima. U unutarvrpčanim prijelazima moguća pobuđenja za nosioce su naboja između energijskih nivoa unutar iste vrpce i takvi se procesi mogu opisati poluklasičnim modelom električne vodljivosti [14] koji je generalizacija Drudeovog modela za slučaj proizvoljne vrpčaste strukture. S druge strane, međuvrpčani prijelazi odgovaraju prijelazima između različitih vrpce i kao intrinzično kvantnomehanički procesi opisuju se sukladnim konceptima, primjerice Fermijevim zlatnim pravilom ili teorijom linearnog odgovora (RPA).

Unutar poluklasičnog modela sa samo uključenim unutarvrpčanim procesima dobiva se Drudeov izraz za vodljivost

$$\sigma_D(\omega) = \frac{e^2 E_F}{\pi \hbar^2} \frac{i}{\omega + i\tau^{-1}}. \quad (2.9)$$

Pritom je  $\tau$  relaksacijsko vrijeme koje uključuje raspršenja elektrona o nečistoće, defekte i fonone, a korištena Fermi-Diracova raspodjela promatrana je na  $T \approx 0$  što je opravdano visokim dopiranjem grafena  $E_F \gg k_B T$ . Za slučaj visokog dopiranja grafena, odnosno malih energija plazmona, gdje su zbog Paulijeovog principa onemogućeni međuvrpčani prijelazi, ovaj rezultat jest dovoljno dobar. Uvrštavanjem ovako dobivene vodljivosti u (2.8), nalazimo da je disperzija plazmona

$$q(\omega) = \frac{\pi \hbar^2 \epsilon_0 (\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2})}{e^2 E_F} \left(1 + \frac{i}{\tau \omega}\right) \omega^2 \quad (2.10)$$

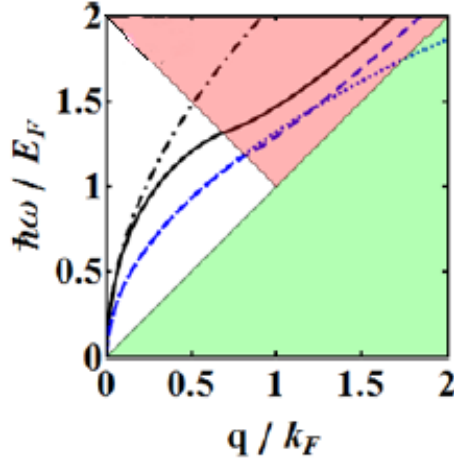
Budući da se u grafenu vodljiva i valentna vrpca dodiruju, bitno je uključivanje prijelaza između različitih vrpce. U tu svrhu razmatra se odgovor grafena na vanjsko električno polje u prvom redu perturbacijskog računa, koristeći Fermijevo zlatno pravilo. Za dio vodljivosti koji uključuje samo međuvrpčane prijelaze dobije se [8]

$$\sigma_I = \frac{e^2}{4\hbar} \left[ \theta(\hbar\omega - 2E_F) - \frac{i}{\pi} \ln \left| \frac{2E_F + \hbar\omega}{2E_F - \hbar\omega} \right| \right], \quad (2.11)$$

gdje je također uzeto u obzir  $kT \ll E_F$ , a  $\theta(x)$  predstavlja step-funkciju sa svojstvom  $[\theta(x < 0) = 0, \theta(x > 0) = 1]$ . Realni dio međuvrpčane vodljivosti daje nam apsorpciju elektromagnetskog polja koje upada na grafen, a vidimo da ima konačnu vrijednost za frekvencije iznad  $2E_F$ . U tom procesu upadni foton pobuđuje elektron iz valentne u vodljivu vrpce. Konačno, ukupnu vodljivost nalazimo kao zbroj  $\sigma(\omega) = \sigma_D(\omega) + \sigma_I(\omega)$ , i kao takvu možemo je uvrstiti u (2.8) i dobiti disperziju plazmona za slučaj dugovalne granice ( $q \ll$ ).

Pobuđivanje para elektron-šupljina ( $e - h$ ) dovodi do gušenja plazmona u vremenu. Kako plazmon ima konačan valni vektor, moguće je pobuđivanje i takvog para unutar gornje vrpce. Za takva pobuđenja mora općenito biti zadovoljeno očuvanje

energije i impulsa, tj.  $\hbar\omega(\mathbf{q}) = E_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_n(\mathbf{k})$ . Zbog Paulijeva principa pobuđenja ( $e - h$ ) neće se događati između vrpce za  $\hbar\omega(\mathbf{q}) < 2E_F - \hbar v_F q$  i unutar gornje vrpce za  $\hbar\omega(\mathbf{q}) > \hbar v_F q$ , pa će plazmon biti dobro definirana oscilacija. Za opis plazmona na velikim valnim vektorima  $q$  potrebno je pronaći vodljivost  $\sigma(\omega, q)$  ovisnu o valnom vektoru primjenom RPA i RPA-RT aproksimacije, kao što je nađeno u [9]. Na sl. 2.4 prikazane su dobivene disperzije unutar RPA aproksimacije i preko poluklasičnog modela (2.10). Uočava se da se poluklasični i RPA model dosta dobro slažu kad je



Slika 2.4: Krivulje disperzije plazmona dobivene RPA aproksimacijom i poluklasičnim modelom. Crna puna (RPA) i crna isprekidana-točkasta (poluklasično) linija odgovaraju slučaju  $\epsilon_{r1} = \epsilon_{r2} = 1$ , dok plava isprekidana (RPA) i plava točkasta (poluklasično) linija daju slučaj  $\epsilon_{r1} = 4, \epsilon_{r2} = 1$ . Zeleni dio predstavlja režim unutarvrpčanih pobuđenja  $e - h$ , a ružičasti dio režim međuvrpčanih pobuđenja ( $e - h$ ). Preuzeto iz [9].

sustav dovoljno ispod granice za međuvrpčana pobuđenja. Konkretno nas zanima slučaj visokog dopiranja grafena  $n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  i energije fotona  $\hbar\omega/E_F \ll 1$ . Takvi plazmoni nalaze se u THz području. Tada je optički odgovor grafena dominiran Drudeovom vodljivošću te je disperzijska relacija plazmonske titranja dana s formulom (2.10).

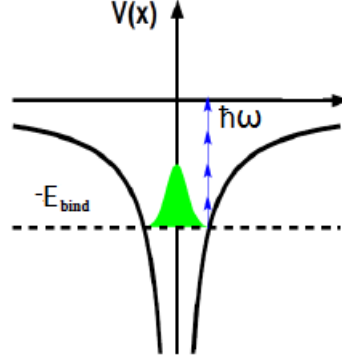
### 2.3 Nelinearna plazmonika u grafenu

Nelinearna optika opisuje ponašanje svjetlosti u mediju gdje polarizacija  $P(t)$  daje nelinearan odgovor na upadno električno polje  $E(t)$ . Ako upadno polje  $E(t)$  nije jako, polarizacija se može prikazati Taylorovim razvojem

$$P(t) = \epsilon_0(\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots), \quad (2.12)$$

pri čemu su  $\chi^{(n)}$  susceptibilnosti  $n$ -tog reda koje se kvantnomehaničkim pristupom mogu naći perturbativnim računom. Većina nelinearnih optičkih pojava može se

tako izraziti jednadžbom (2.12), međutim za jaka polja razvoj polarizacije materijala (2.12) ne konvergira i perturbativan opis nelinearnosti ne vrijedi. Takav režim javlja se kad je vrijednost vanjskog polja  $E$  usporediva ili veća nego jakost električnog polja koju elektron osjeća u izoliranom atomu  $E_{at} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_B^2} \approx 5 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$ , gdje je  $a_B = 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}$  Bohrov radijus [4]. Na tako visokim intenzitetima svjetlost će u potpunosti ionizirati atom, dok na nižim intenzitetima postoji mogućnost ionizacije kroz proces višefotonske apsorpcije prikazan na sl. (2.5). Proces koji uključuje  $N$



Slika 2.5: Ionizacija atoma istovremenom apsorpcijom više fotona

fotona odgovara  $N$ -tom redu u perturbacijskom računu, a može se promotriti kao prijelaz u  $N$  stadija kroz  $N - 1$  virtualnih međustanja sustava iz stanja  $E_0$  u  $E_N$ , tako da je  $E_N - E_0 = N\hbar\omega$ .

Pokazali smo da grafen podržava iznimno lokaliziran i dugoživi plazmوني mod. Potaknuti višefotonskom apsorpcijom u atomima u jakom polju, možemo razmotriti pojavu nelinearnog efekta u grafenu pod imenom multiplazmonska apsorpcija, gdje bi apsorpcija nekoliko plazmona odjednom vodila do stvaranja  $(e - h)$  para [3].

U svrhu toga promotrimo dopirani grafen na  $\text{SiO}_2$  podlozi u kontaktu sa zrakom, tj. prosječnom dielektričnom konstantom  $\epsilon_r \approx 2.5$  i gustoćom elektrona od  $n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Udaljenost između dva elektrona iznosi  $r_e = 1/\sqrt{n\pi} = 5.6 \times 10^{-9} \text{ m}$ , a pripadno električno polje

$$E_e = \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_e^2} \approx 2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}. \quad (2.13)$$

Ako bi elektroni u grafenu bili izloženi električnom polju jakosti usporedive s ovim intrinzičnim poljem, mogli bismo dobiti višeplazmonska apsorpciju kao ekvivalent višefotonskoj ionizaciji na intrinzičnom polju atoma. Bitno je primijetiti da je jakost polja  $E_e$  u dopiranom grafenu čak 4 reda veličine manja od karakterističnog polja u atomu  $E_{at}$ .

Uzmimo stoga općeniti slučaj oscilacije gustoće naboja u grafenu na frekvenciji  $\omega$  i valnom vektoru  $\mathbf{q}$  :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2}\rho_p e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} + c.c., \quad (2.14)$$

gdje vektor  $\mathbf{r} = (x, y)$  opisuje položaj u ravnini grafena. Gustoća naboja stvara u prostoru skalarni potencijal:

$$\phi(\mathbf{r}, z, t) = \frac{1}{2}\phi_p e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-q|z|} e^{-i\omega t} + c.c., \quad (2.15)$$

odnosno pripadno električno polje  $\vec{E} = -\nabla\phi$  s amplitudom  $|E_p| = q|\phi_p|$  za komponente u ravnini i izvan ravnine grafena. To se može povezati s amplitudom inducirane gustoće naboja kao  $E_p = -\frac{i\rho_p}{2\epsilon_0}$ . Za slučaj polja jakosti  $E_p = E_e$  možemo pisati  $E_p = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_e^2} = \frac{en_0}{4\epsilon_0}$ , gdje je početna gustoća dopiranih elektrona  $n_0 = 1/r_e^2\pi$  ako uzmemo da svaki elektron zauzima površinu kruga radijusa  $r_e$ . Tada se pokazuje da amplituda oscilacija gustoće dopiranih elektrona iznosi  $|\rho_p| = ne/2$ , odnosno usporediva je s početnom gustoćom elektrona  $ne$ . Stoga očekujemo da jednostavni prikaz plazmona ne funkcionira na ovoj jakosti polja.

U najjednostavnijem pristupu za opis interakcije elektrona i plazmona razmotrimo elektrone u samokonzistentnom plazmotskom potencijalu  $\phi(\mathbf{r}, z, t)$ . Takav sustav opisujemo hamiltonijanom interakcije

$$H_p = -\frac{1}{2}e\phi_p \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-i\omega t} + c.c., \quad (2.16)$$

pri čemu je  $\mathbf{r}_j$  operator položaja koji djeluje na  $j$ -ti elektron.

Apsorpcija plazmona predstavlja mehanizam kojim sustav disipira energiju pohranjenu u plazmotskom titranju, pa se proces  $N$ -plazmotske apsorpcije karakterizira disipiranom snagom:

$$P^{(N)} = \sum_n N\hbar\omega \frac{dw_{n0}^{(N)}}{dt}, \quad (2.17)$$

gdje je  $\frac{dw_{n0}^{(N)}}{dt}$  vjerojatnost za odvijanje takvog apsorpcijskog procesa.

Prilikom apsorpcije plazmona sustav mnoštva elektrona doživljava prijelaz iz osnovnog stanja  $|0\rangle$  u mnogočestično pobuđeno stanje  $|n\rangle$  impulsa  $N\hbar\mathbf{q}$  i energije  $N\hbar\omega$  u odnosu na osnovno stanje, a vjerojatnost prijelaza  $\frac{dw_{n0}^{(N)}}{dt}$  nalazimo Fermijevim zlatnim pravilom [7]. Takav pristup korišten je za opis  $N$ -fotonske apsorpcije [4].

Vjerojatnosti prijelaza iz stanja  $|0\rangle$  u stanje  $|n\rangle$  u  $N$ -tom redu interakcijske energije elektrona i plazmotskog polja, koje odgovaraju apsorpciji  $N$  plazmona tada su:

$$\frac{dw_{n0}^{(1)}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|H_p|0\rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) \quad (2.18)$$

$$\frac{dw_{n0}^{(2)}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_m \frac{\langle n|H_p|m\rangle \langle m|H_p|0\rangle}{E_m - E_0 - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_n - E_0 - 2\hbar\omega). \quad (2.19)$$

Nadalje, višeplazmotsku apsorpciju možemo karakterizirati brzinom kojom se ukupna energija plazmona  $W$  disipira:

$$\gamma = \frac{P}{W}. \quad (2.20)$$



Ukupna energija plazmona s disperzijom (2.10) u grafenu površine  $A$  i pripadnim dielektričnim medijima koji ga okružuju s prosječnom dielektričnom konstantom  $\epsilon_r$  nalazi se promatranjem prosječne gustoće energije u disperzivnom mediju dielektrične funkcije  $\epsilon(\omega)$ , što možemo pisati kao [6]:

$$u = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \frac{d(\omega\epsilon(\omega))}{d\omega} \langle \mathbf{E}^2(t) \rangle \quad (2.21)$$

Pritom je zanemaren doprinos magnetskog polja jer radimo u elektrostatskom režimu  $q \gg \frac{\omega}{c}$ , odnosno  $c \rightarrow \infty$ .

Potrebno je uzeti u obzir neizotropnost ovog sustava jer se oscilacije gustoće naboja javljaju samo na površini grafena, a ne u okolnim dielektricima, tj.  $\epsilon_{zz}(\omega) = \epsilon_0\epsilon_r$  i  $\epsilon_{xx}(\omega) = \epsilon_{yy}(\omega) = \epsilon_0\epsilon_r + \frac{i\sigma_{2D}(\omega)}{\omega}\delta(z)$ . Integriranjem ove gustoće energije u prostoru, ukupna energija plazmona tada iznosi [3]:

$$W = \epsilon_0\bar{\epsilon}_r |E_p|^2 A/q. \quad (2.22)$$

Disipacija energije za vrijeme jednog perioda oscilacije iznosi  $\gamma \cdot T = \gamma \cdot \frac{2\pi}{\omega}$ , što će imati vrijednost 1 ako je čitava energija disipirana unutar perioda. Za opis disipacije zbog  $N$ -plazmonske apsorpcije stoga uzimamo bezdimenzionalnu veličinu  $\frac{\gamma^{(N)}}{\omega}$ . Izračunato je da će disipacija za  $N$ -plazmonsku apsorpciju tada biti:

$$\frac{\gamma^{(N)}}{\omega} = F^{(N)}(\omega) \left| \frac{E_p}{E_e} \right|^{2N-2}, \quad (2.23)$$

gdje su  $F^{(N)}$  bezdimenzionalne funkcije plazmonske frekvencije u kojima je vidljiv prijelaz preko virtualnih međustanja da bismo došli iz osnovnog  $|0\rangle$  u stanje s pobuđenim ( $e - h$ ) parom  $|N\rangle$ , tako da je  $N\hbar\omega = E_N - E_0$ :

$$F^{(N)} \propto \sum_{n_0 n_N \mathbf{k}} \left| \sum_{n_i, i=1 \dots N-1} \frac{\langle n_N \mathbf{k} + N \mathbf{q} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | n_{N-1} \mathbf{k} + (N-1) \mathbf{q} \rangle \cdots \langle n_1 \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | n_0 \mathbf{k} \rangle}{(E_{n_{N-1}} - E_0 - (N-1)\hbar\omega) \cdots (E_{n_1} - E_0 - \hbar\omega)} \right|^2 \\ \times \delta(E_{n_N \mathbf{k} + N \mathbf{q}} - E_{n_0 \mathbf{k}} - N\hbar\omega) f(E_{n_0 \mathbf{k}}) (1 - f(E_{n_N \mathbf{k} + N \mathbf{q}})). \quad (2.24)$$

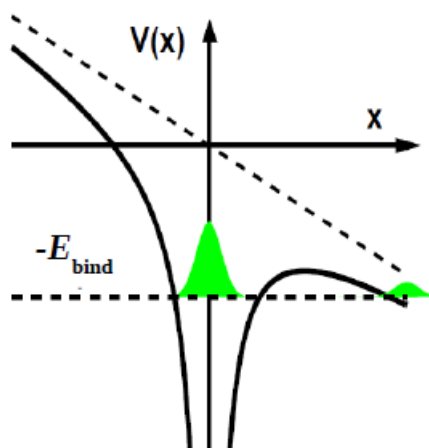
U [3] višeplazmonska apsorpcija promatrana je za plazmonska polja frekvencije  $\hbar\omega$  usporedive s  $E_F$  i jakosti  $E_p = E_e$  te je pokazano gušenje plazmonske oscilacije, dok je cilj ovog rada razmotriti slučaj plazmonske polja malih frekvencija, tj. režim  $\hbar\omega \ll E_F$ .

### 3 Tuneliranje elektrona u grafenu

Nakon što smo uspostavili analogiju između višefotonske i višeplazmonske apsorpcije, u ovom poglavlju pokazat ćemo da se u slučaju niskih frekvencija višefotonska ionizacija svodi na kvazistatičko tuneliranje elektrona kroz Coulombovu barijeru smanjenu vanjskim električnim poljem [5], čime ćemo višeplazmonsku apsorpciju promotriti kao tuneliranje elektrona između energijskih vrpci. Nadalje ćemo uvesti pojednostavljeno plazmanskog polja kojem su izloženi Diracovi elektroni. Time dolazimo do mogućnosti tuneliranja između samo dva nivoa za pojedini elektron, a metoda za nalaženje vjerojatnosti tog procesa jest Landau-Zener teorija. Vremenska ovisnost tuneliranja elektrona objašnjena je kao trenutna unutar adijabatsko-impulsnog modela.

#### 3.1 Ionizacija u električnom polju jakog intenziteta

Ionizacija atoma, iona i poluvodiča izloženih elektromagnetskim poljima visokog intenziteta i frekvencije manje od ionizacijskog potencijala, odnosno nelinearna fotoionizacija, prvi je put objašnjena Keldyshovom teorijom [5]. Pokazano je da se vjerojatnost ionizacije u promjenjivom električnom polju  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos(\omega t)$  u graničnom slučaju visokih frekvencija svodi na višefotonsku apsorpciju, a u slučaju niskih frekvencija ionizacija se odvija procesom tuneliranja. Naime, tuneliranje je rezultat interakcije  $DC$  električnog polja s atomom. Ako je polje dovoljno jako, energijski nivoi mogu postati viši nego asimptotska vrijednost potencijala, pa vezani elektron može tunelirati kroz potencijalnu barijeru čime dolazi do ionizacije prikazane na sl. 3.1. S druge strane, polje  $\mathbf{E}$  promjenjivo je u vremenu, što bi značilo da je barijera za



Slika 3.1: Ionizacija atoma tuneliranjem u jakom električnom polju

ionizaciju smanjena samo u određenom trajanju. Dakle, samo oni nivoi koji mogu tunelirati na vremenskoj skali manjoj od inverza frekvencije polja doprinose ionizaciji tuneliranjem. Stoga su polja niskih frekvencija i visokog intenziteta pogodna

za takve procese. Višefotonska ionizacija s druge strane zahtijeva da pojedini fotoni imaju veliku energiju i da se dani proces može odviti s manjim brojem fotona. Keldysh je uveo granicu koji dijeli ove režime nelinearne fotoionizacije - Keldyshov parametar  $\gamma$ , omjer frekvencije vanjskog polja  $\omega$  i frekvencije tuneliranja kroz potencijalnu barijeru od Coulombovog potencijala i potencijala električnog polja svjetlosti  $\omega_t$ . Pokazuje se da je

$$\gamma = \omega \frac{\sqrt{2m_e I_P}}{eE}, \quad (3.1)$$

gdje je  $I_p$  energija ionizacije,  $m_e$  masa elektrona i  $e$  naboj elektrona. Keldyshev parametar  $\gamma = \frac{\omega}{\omega_t}$  opisuje kako brzo barijera oscilira u usporedbi s vremenom potrebnim elektronu da se ionizira tuneliranjem, odnosno koliko je statičan oscilirajući potencijal koji vidi vezani elektron. Barijera je efektivno statična s obzirom na vrijeme tuneliranja kad je  $\gamma \ll 1$  (kvazistatička granica) i imamo tuneliranje, a oscilirajuća za  $\gamma \gg 1$ , što vodi na višefotonsku ionizaciju.

Motivirani Keldyshovim rezultatom da višefotonska apsorpcija u granicama niskih frekvencija vodi na statički proces tuneliranja elektrona kroz Coulombovu barijeru smanjenu električnim poljem, višeplazmonsku apsorpciju u grafenu za slučaj niskih frekvencija  $\hbar\omega \ll E_F$  pokušat ćemo razumjeti kao proces tuneliranja elektrona iz donje vrpce u gornju.

### 3.2 Dugovalna aproksimacija

Slično kao u 2.3, promotrimo Diracove elektrone u grafenu u plazmonskom potencijalu. Pripadno električno polje plazmona iznosi  $\mathbf{E}_p(\mathbf{r}, t) = E_p \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ , gdje je veza  $\omega$  i  $q$  dana disperzijom (2.10). U predstavljanju ovog električnog polja potencijalima možemo odabrati baždarenje tako da skalarni potencijal iščezava  $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$ , dok je vektorski dan kao  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = -\int \mathbf{E}_p(t) dt = \mathbf{A}_0 \sin(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ . U ovom radu usredotočili smo se na slučaj frekvencija  $\hbar\omega \ll E_F$ , što nam omogućuje uvođenje određenih aproksimacija.

Naime, promotrimo gibanje elektrona unutar jednog perioda oscilacije plazmonskog polja  $T$  i usporedimo prijeđenu udaljenost  $\Delta x$  s valnom duljinom plazmonskog polja  $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ .

$$\frac{\Delta x}{\lambda} = \frac{\Delta x}{T} \cdot \frac{q}{\omega} \leq v_F \frac{q}{\omega} \quad (3.2)$$

Disperziju plazmona (2.10) zapišimo kao  $q = konst. \times \omega^2$ , a na sl. 2.4 uočimo da za promatrani slučaj grafena na  $\text{SiO}_2$  za plazmon frekvencije  $\hbar\omega = E_F$  vrijedi  $q \approx k_F$ . Tako možemo pisati  $konst. \approx \frac{\hbar^2 k_F}{E_F^2}$ , čime dobivamo  $v_F \frac{q}{\omega} \approx \frac{\hbar\omega}{E_F} \ll 1$ . Dakle, vrijedi  $\frac{\Delta x}{\lambda} \ll 1$ , što znači da elektron vidi polje koje se ne mijenja u prostoru. Na osnovu toga uzimamo aproksimaciju da je  $q \approx 0$ , što znatno pojednostavljuje problem i potencijal plazmona poprima oblik

$$\mathbf{A}(t) = A_0 \sin(\omega t) \hat{x} \quad (3.3)$$

Pod djelovanjem sporo promjenljivog polja  $\mathbf{A}(t)$  dolazi do prijelaza elektrona iz kvantnih stanja donje vrpce u gornju - međuvrpčani prijelazi. Poštujući zakon očuvanja impulsa i energije, vrijedit će  $N\hbar\omega = E_{n_2\mathbf{k}} - E_{n_1\mathbf{k}}$ , odnosno prijelaz se odvija između stanja istog  $\mathbf{k}$ . Vjerojatnost odvijanja tuneliranja između takvih stanja možemo naći Landau-Zener pristupom koji ćemo upravo objasniti na konkretnom primjeru grafena.

### 3.3 Landau - Zener prijelaz u grafenu

Promotrimo kvantni sustav opisan hamiltonijanom koji eksplicitno ovisi o vremenu  $H(t)$ . Dinamika takvog sustava nalazi se vremenski ovisnom Schrödingerovom jednažbom

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle, \quad (3.4)$$

gdje je  $|\psi(t)\rangle$  stanje sustava. Možemo promotriti jednažbu svojstvenih vrijednosti hamiltonijana

$$H(t) |n(t)\rangle = E_n(t) |n(t)\rangle, \quad (3.5)$$

pri čemu su  $|n(t)\rangle$  i  $E_n(t)$  njegovo svojstveno stanje i svojstvena vrijednost dane kao funkcije vremena  $t$ . Promotrimo sad proizvoljno početno stanje  $|\psi(t_0)\rangle$  koje možemo napisati kao superpoziciju

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0) |n(t_0)\rangle, \quad (3.6)$$

gdje je  $c_n(t_0) = \langle n(t_0) | \psi(t_0) \rangle$ .

Za slučaj kad hamiltonijan varira u vremenu jako sporo (adijabatski) i udaljenost nivoa je velika, prema adijabatskom teoremu vjerojatnost prijelaza među stanjima teži nuli [17]. Ako pak hamiltonijan varira nezanemarivo sporo u vremenu, evoluciju sustava možemo tražiti u kvaziklasičnom obliku  $\psi \propto \exp(iS/\hbar)$ , gdje je  $S = -\int E(t)dt$  klasična akcija [10]. Drugim riječima, možemo pisati

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' E_n(t')} |n(t)\rangle. \quad (3.7)$$

Ovaj problem moguće je egzaktno riješiti za kvantni sustav sa samo dva stanja opisan hamiltonijanom  $H(t)$  koji se jako sporo mijenja na početku  $t = -\infty$  i na kraju procesa  $t = \infty$ , no konačnom brzinom u međuvremenu. Trenutna svojstvena stanja i vrijednosti su  $\psi_1(t)$ ,  $\psi_2(t)$ ,  $E_1(t)$  i  $E_2(t)$ , a pritom se nivoi  $E_1(t)$  i  $E_2(t)$  ne presijecaju, odnosno nemaju istu vrijednost niti u jednom trenutku, no u vremenu se udaljenost nivoa smanjuje i dolazi do minimalne vrijednosti nakon čega se opet povećava (*avoided crossing*). Ako je u  $t \rightarrow -\infty$  sustav bio u stanju  $\psi_1$ , vjerojatnost nalazanja sustava za  $t \rightarrow \infty$  u stanju  $\psi_2$  jest konačna, a ovaj neadijabatski prijelaz u literaturi je poznat kao Landau-Zener problem [10, 12].

Vratimo se na slučaj Diracovih elektrona u grafenu. Odgovor jednog elektrona na vanjski vektorski potencijal koji uključujemo adijabatski  $\mathbf{A}(t) = A(t)\hat{x} = A_0 \sin(\omega t)e^{n\hat{x}}$ ,

nalazimo krećući od hamiltonijana koji opisuje slobodne Diracove čestice (2.2). U prisutnosti vanjskog vektorskog potencijala  $\mathbf{A}(t)$ , ukupni hamiltonijan postaje

$$H(t) = v_F[\sigma_x(p_x - eA(t)) + \sigma_y p_y] \quad (3.8)$$

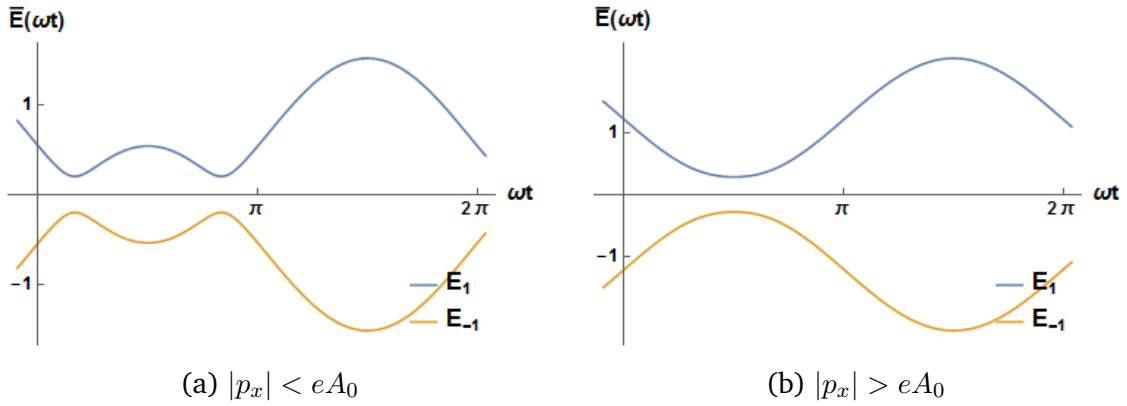
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_p(t) = H \Psi_p(t), \quad (3.9)$$

pri čemu je  $e < 0$  naboj elektrona i  $\Psi_p(t)$  ukupna valna funkcija koja opisuje dinamiku elektrona. Trenutna svojstvena stanja i svojstvene energije ovog hamiltonijana predstavljaju adijabatsku bazu u Landau-Zener problemu, a dana su kao

$$E_{n,p}(t) = n \cdot v_F \sqrt{[p_x - eA(t)]^2 + p_y^2} \quad (3.10)$$

$$\psi_{n,p}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{2A}} \begin{pmatrix} 1 \\ n e^{i\theta_{p-eA(t)}} \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

gdje je  $A$  površina grafena,  $n = 1, (n = -1)$  označava stanje u gornjoj (donjoj) vrpici, a kut  $\theta_{p-eA(t)} = \arctan(p_y/(p_x - eA(t)))$ . Promotrimo ovisnost adijabatskih energijskih nivoa u vremenu. Pokazuje se da postoje dva različita slučaja vremenske ovisnosti  $|p_x| < eA_0$  i  $|p_x| > eA_0$ , koja su prikazana za evoluciju unutar jednog perioda na sl. 3.2.



Slika 3.2: Vremenska evolucija adijabatskih energijskih nivoa za vrijeme jednog perioda, gdje je  $\bar{E}(t) = eA_0/v_F \cdot E(t)$ . (a) Za  $p_x/eA_0 = 0.5$ ,  $p_y/eA_0 = 0.2$  minimum udaljenosti postiže se dva puta tijekom perioda oscilacije. (b) Za  $p_x/eA_0 = 1.2$ ,  $p_y/eA_0 = 0.2$  minimum udaljenosti postiže se jednom tijekom perioda oscilacije.

Kao što vidimo, energijski nivoi općenito osciliraju u vremenu. Njihova udaljenost  $\Delta E(t) = E_1(t) - E_{-1}(t)$  velika je većinu vremena, no kratko se vrijeme razmaknuti nivoi približavaju i postižu minimalnu udaljenost

$$\Delta E(t_m) = \begin{cases} 2|p_y|^2, & |p_x| < eA_0, \\ 2\sqrt{(p_x - eA_0)^2 + p_y^2}, & p_x > eA_0, \\ 2\sqrt{(p_x + eA_0)^2 + p_y^2}, & p_x < -eA_0. \end{cases} \quad (3.12)$$

a to se ostvaruje u vremenima  $t_m$ :

$$\sin(\omega t_m) = \begin{cases} \frac{p_x}{eA_0}, & |p_x| < eA_0, \\ 1, & p_x > eA_0, \\ -1, & p_x < -eA_0. \end{cases} \quad (3.13)$$

Svojstvena stanja energije mijenjaju se brzo oko tog područja, a zdesna i slijeva od njega približno su konstantna. Sustav stoga evoluirá gotovo adijabatski za velike vrijednosti vremena  $t$  daleko od  $t_m$  unutar perioda, dok je proces neadijabatski u blizini  $t_m$ , te se u tom ograničenom vremenu događa prijelaz.

Usredotočimo se sada na jedan  $t_m$  unutar perioda. Za adijabatska vremena u odnosu na  $t_m$  pisat ćemo  $t \rightarrow \pm\infty$ . Promotrimo proizvoljno početno stanje elektrona  $|\Psi_p(t = -\infty)\rangle$ , koje možemo zapisati kao linearnu kombinaciju stanja u gornjoj i donjoj vrpci

$$\Psi_p(t \rightarrow -\infty) = c_{-1}(-\infty)\psi_{-1,p}(-\infty) + c_1(-\infty)\psi_{1,p}(-\infty). \quad (3.14)$$

Vremenska evolucija dana je Schrödingerovom jednadžbom (3.9). Budući da smo pretpostavili da  $\mathbf{A}(t)$  ne ovisi o prostoru, ono može vezati samo stanja istog  $\mathbf{p}$ . Stoga kao pretpostavku rješenja jednadžbe (3.9) uzimamo linearnu kombinaciju trenutnih svojstvenih stanja  $\mathbf{p}$  s vremenski ovisnim koeficijentima  $c_n(t)$ :

$$\Psi_p(t) = c_{-1}(t)\psi_{-1,p}(t) + c_1(t)\psi_{1,p}(t). \quad (3.15)$$

Ova jednadžba uvodi vezanje različitih energijskih stanja: čak i ako je početno stanje dano jednim energijskim svojstvenim stanjem, uvrštavanjem (3.15) u (3.9) javlja se vjerojatnost prijelaza u drugo stanje zbog vremenski ovisne Schrödingerove evolucije.

Općenito prijelaz sustava iz jednog u drugo stanje nalazimo rješavanjem klasične jednadžbe gibanja karakteristične za prijelaz. To rješenje daje "točku prijelaza"  $q_0$ , koja je općenito kompleksna. Primjerice, ako nas zanima vjerojatnost refleksije čestice čija je energija veća od visine barijere na koju nailazi,  $q_0$  će biti koordinata  $x_0$  točke obrata u kojoj čestica mijenja svoj smjer gibanja, tj. kompleksno rješenje jednadžbe  $U(x) = E$  [10]. Konkretno, prijelaz između dva stanja  $E_{-1,p}(t)$  i  $E_{1,p}(t)$  u grafenu većinom će biti određen vremenima u kojima bi se prijelaz klasično dogodio. Ukupna energija sustava u prijelazu je sačuvana, pa je prijelaz određen vremenima  $t_0$  za koja u klasičnoj mehanici vrijedi

$$E_{-1,p}(t_0) = E_{1,p}(t_0). \quad (3.16)$$

Međutim, kao što smo pokazali, vrijednosti energije  $E_n(t)$  ne sijeku se u realnim vremenima i trenutci prijelaza  $t_0$  su kompleksni.

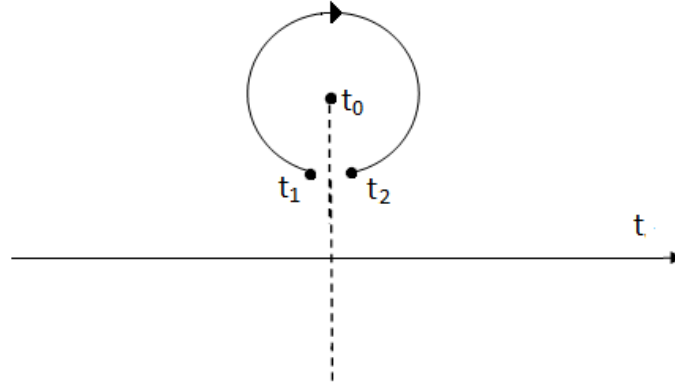
Neka se elektron početno nalazi u donjoj vrpci, odnosno za jednadžbu (3.15) uzimamo početne uvjete  $c_{-1}(-\infty) = 1$ ,  $c_1(-\infty) = 0$ . Tada će  $|c_1(\infty)|^2$  dati vjerojatnost

da je elektron prešao u gornju vrpcu tijekom vremenske evolucije, a krivulje  $E_1(t)$  i  $E_{-1}(t)$  sijeku se u kompleksnim točkama  $t_0$  za koje vrijedi  $E_n(t_0) = 0$ , odnosno

$$\begin{aligned} v_F \sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t_0))^2 + p_y^2} &= 0 \\ \sin(\omega t_0) &= \frac{p_x \pm ip_y}{eA_0} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Bitno je uočiti da su funkcije  $E_n(t)$  korijeni, koji za slučaj domene u kompleksnoj ravnini vremena imaju posebna svojstva. Jednoznačne funkcije  $E_1(t)$  i  $E_{-1}(t)$  možemo razmotriti kao dvije grane dvoznačne kompleksne funkcije  $E(t)$ , koja kompleksnom vremenu  $t$  pridružuje dvije vrijednosti. Ovo je općenito svojstvo koje vrijedi za kvantni sustav s dva stanja [10].

U okolini točke  $t_0$  obje funkcije ponašaju se kao  $E_n(t) = n \cdot konst. \cdot \sqrt{(t - t_0)}$ , pa funkcija  $E(t)$  ima točku grananja u  $t = t_0$ . Ograničimo li se na jednu granu  $E_1(t)$  i okrenemo za puni krug oko točke  $t_0$ , dvije infinitezimalno bliske točke  $t_1$  i  $t_2$ , ali s različitih strana linije grananja, preslikavaju se u dvije konačno razmaknute u kodomeni  $E_1(t_1)$  i  $E_1(t_2)$ . Ovo je prikazano na sl. 3.3. Pojedinačna grana stoga je diskontinuirana, a ako promotrimo  $t_2$  preslikanu u drugoj grani  $E_2(t)$ , nalazimo da je  $E_2(t_2)$  vrlo blizu točki  $E_1(t_1)$ . Drugim riječim, kruženjem oko točke grananja  $t_0$  prelazimo s jedne na drugu granu funkcije  $E(t)$ .



Slika 3.3: Kruženje oko točke grananja  $t_0$ , gdje su  $t_1$  i  $t_2$  dvije infinitezimalno bliske točke s različitih strana linije grananja (crtkana linija).

Uočimo da trenutna svojstvena stanja (3.11) možemo zapisati u sljedećem obliku:

$$\psi_{n,p}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{2A}} \left( n \left( \frac{p_x - eA(t)}{\sqrt{[p_x - eA(t)]^2 + p_y^2}} + i \frac{p_y}{\sqrt{[p_x - eA(t)]^2 + p_y^2}} \right) \right). \quad (3.18)$$

U nazivniku prepoznajemo energiju  $E_n = n \cdot \sqrt{[p_x - eA(t)]^2 + p_y^2}$ , pa kruženjem oko točke grananja prelazimo s jedne na drugu granu korijena. To bi značilo i da smo prešli s jedne na drugu trenutnu svojstvenu valnu funkciju.

Nadalje, ukoliko nas zanima samo veza između asimptotskih vrijednosti valne funkcije ( $t = -\infty$  i  $t = \infty$ ), traženu vezu možemo naći tako da pratimo evoluciju

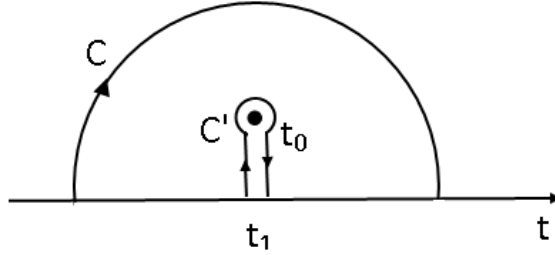
valne funkcije kroz kompleksnu ravninu daleko od točke prijelaza  $t_0$  jer tada uvijek možemo koristiti asimptotski, tj. kvaziklasični oblik valne funkcije. Uzevši u obzir početne uvjete, za velike negativne  $t$  zbog adijabatske evolucije valna funkcija ima adijabatski oblik kao u (3.7) - s konstantnim koeficijentima  $c_n(t)$ , a takav oblik je kvaziklasičan s obzirom na vrijeme

$$\Psi_p(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_{-1}(t) dt} \psi_{-1,p}(t), \quad t \rightarrow -\infty, \quad (3.19)$$

dok za velike pozitivne  $t$  nakon prijelaza nalazimo

$$\Psi_p(t) = c_{-1} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_{-1}(t) dt} \psi_{-1,p}(t) + c_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_1(t) dt} \psi_{1,p}(t), \quad t \rightarrow \infty. \quad (3.20)$$

Promotrimo promjenu valne funkcije (3.19) kako se pomičemo iz lijeve polovice realne osi u ravnini kompleksne varijable  $t$  na desnu polovicu duž krivulje  $C$  u gornjoj poluravnini, sl. 3.4. Krivulja se nalazi na dovoljnoj udaljenosti od  $t_0$  tako da je kvaziklasičan uvjet uvijek zadovoljen i aproksimacija (3.20) valne funkcije vrijedi.



Slika 3.4: Krivulje integracije u gornjoj kompleksnoj poluravnini

Uzimanje krivulje  $C$  u gornjoj poluravnini može se opravdati sljedećim razmatranjem. Naime, za kompleksna vremena eksponencijalni faktor  $\exp(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_n(t) dt)$  ne mora imati jedinični modul. Kako se pomičemo duž krivulje u kompleksnoj  $t$  ravnini, eksponencijalni faktori za različita adijabatska rješenja različito se ponašaju. Za sporo promjenjive  $E_n$  u  $t \rightarrow \infty$  možemo približno pisati  $\exp(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_n(t) dt) \approx \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t)$ . Za  $t \rightarrow \infty$ , sustav je opisan s  $c_{-1}$  i  $c_1$ , a na realnoj vremenskoj osi vrijedi  $E_1 > E_{-1}$ . Ako napravimo analitičku kontinuiranost ovog rješenja za  $t \rightarrow \infty$  prema  $t \rightarrow -\infty$  duž gornje poluravnine, odmah na početku omjer eksponencijalnih faktora  $e^{-iE_1 t/\hbar} / e^{-iE_{-1} t/\hbar}$  se povećava

$$\left| e^{-i(E_1 - E_{-1})(t_R + it_{Im})/\hbar} \right| = e^{t_{Im}(E_1 - E_{-1})/\hbar}, \quad (3.21)$$

gdje je  $t_R$  realni dio vremena, a  $t_{Im}$  imaginarni, za koji vrijedi  $t_{Im} > 0$ . U kvaziklasičnoj aproksimaciji samo se najbrže rastući članovi valne funkcije moraju zadržati, budući da točnost kvaziklasične aproksimacije nije dovoljna da bismo u valnoj funkciji imali eksponencijalno mali član zbrojen s eksponencijalno velikim [19]. Na osnovu (3.21) rješenje za  $n = -1$  gubi se prolaskom duž polukružnice i preostaje samo



rješenje za  $n = 1$ , član  $e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_1(t) dt} \psi_{1,p}(t)$ . Kažemo i da je to rješenje dominantno i može se odrediti koeficijent  $c_1$ .

Kako se pomičemo duž krivulje  $C$ , prijelaz oko točke  $t_0$  uzrokuje promjenu u predznaku korijena  $E(t)$  u eksponentu, odnosno prelazimo s grane  $E_{-1}$  na drugu granu  $E_1$ . Napomenimo još jednom da to znači i promjenu valne funkcije, tj. funkcija  $\psi_{-1,p}$  postaje  $\psi_{1,p}$ .

Nakon povratka na realnu os funkcija  $e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_{-1}(t) dt}$  postaje  $e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_1(t) dt}$ . Ovo pomicanje po krivulji  $C$  možemo prikazati kao

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_{-1}(t) dt} \rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar} \int_C E(t) dt} \times e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_1(t) dt}. \quad (3.22)$$

Dakle, zaključujemo da je prelaskom po krivulji  $C$  valna funkcija (3.19) prešla u

$$\Psi_p(t) \rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar} \int_C E(t) dt} e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_1(t) dt} \psi_{1,p}(t). \quad (3.23)$$

Stoga cijela valna funkcija (3.19) postaje drugi član u (3.20) s koeficijentom:

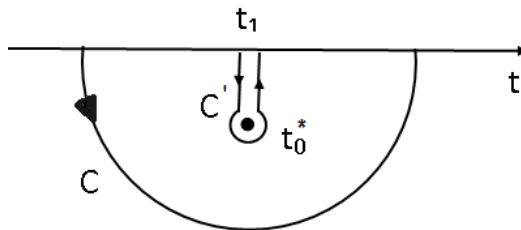
$$|c_1|^2 = \left| \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_C E(t) dt\right) \right|^2 = \exp\left(\frac{2}{\hbar} \text{Im} \int_C E(t) dt\right). \quad (3.24)$$

Sada možemo deformirati krivulju integracije u eksponentu na bilo koji način prema Cauchyjevom integralnom teoremu, pa je svedemo na krivulju  $C'$  prikazanu na sl. 3.4. Na lijevoj strani ove krivulje vrijedi  $E = E_{-1}$ , dok je na desnoj strani  $E = E_1$ , pa vjerojatnost prelaska iz donjeg u gornje stanje (3.24) možemo pisati u obliku

$$w_{-1,1} \equiv |c_1|^2 = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \text{Im} \int_{t_1}^{t_0} (E_1(t) - E_{-1}(t)) dt\right) \quad (3.25)$$

gdje je  $t_0$  točka u gornjoj poluravnini u kojoj su nivoi degenerirani, a  $t_1$  bilo koja točka na realnoj osi, primjerice realni dio koordinate  $t_0$ .

S druge strane, promotrimo još slučaj tuneliranja ako je elektron u  $t \rightarrow -\infty$  bio u gornjoj vrpci. Za jednadžbu (3.15) uzimamo početne uvjete  $c_{-1}(-\infty) = 0$ ,  $c_1(-\infty) = 1$ . Analiza se provodi integriranjem u donjoj poluravnini, sada obilazeći točku  $t_0^*$  koju također nalazimo kao rješenje (3.17), a za koju se pokaže da je kompleksno konjugirana točki  $t_0$ , kao što je prikazano na sl. (3.5). Slično kao u (3.21), omjer



Slika 3.5: Krivulje integracije u donjoj kompleksnoj poluravnini

eksponencijalnih faktora  $e^{-iE_{-1}t/\hbar}/e^{-iE_1t/\hbar}$  se povećava, pa se zadržava samo član  $n = -1$  i može se odrediti koeficijent  $c_{-1}$  u (3.20)

$$w_{1,-1} = |c_{-1}|^2 = \exp\left(\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \int_{t_1}^{t_0^*} (E_1(t) - E_{-1}(t)) dt\right). \quad (3.26)$$

Kako se integracija izvodi preko krivulje  $C'$ , dobijemo u grafenu  $w_{1,-1} = w_{-1,1}$ .

### 3.3.1 Adijabatsko-impulsni model

Primijetimo da ovaj rezultat daje konačnu vjerojatnost prijelaza između dva adijabatska stanja za  $t \rightarrow \infty$ , no ne opisuje dinamiku prijelaza. Jedan pristup za proučavanja sustava dva nivoa jest adijabatsko-impulsna aproksimacija [13]. Prethodno smo napravili aproksimaciju da iznad određene granice evolucija postaje potpuno adijabatska. Međutim, obično se uzima da je evolucija adijabatska svugdje osim u točkama minimalne udaljenosti energije gdje se u sustavu događa trenutno miješanje, odnosno trenutni prijelaz između dvaju energijskih nivoa [18]. Dakle, umjesto kontinuirane dinamike, neadijabatske prijelaze opisali smo kao trenutne. Za elektron koji je u početnom trenutku bio u  $N$  stanju i zanima nas tuneliranje u suprotno stanje  $-N$ , za amplitudu vjerojatnosti pišemo  $c_{-N}^N$ , te vrijedi

$$|c_{-1}^{-1}|^2(t) = w_{-1,1} \theta(t - t_m), \quad (3.27)$$

pri čemu je  $\theta(t)$  step-funkcija koja ima ponašanje  $\theta(t) = 0$  za  $t < 0$ ,  $\theta(t) = 1$  za  $t > 0$ .

## 4 Elektromagnetski odgovor u grafenu

Kao što smo prethodno pokazali, Diracovi elektroni u elektromagnetskom polju plazmona na području niskih frekvencija izloženi su električnom polju frekvencije  $\omega$  i zanemarive prostorne ovisnosti. U svrhu izračuna disipacije energije plazmona zbog tuneliranja elektrona, potrebno je odrediti struju koja se javlja zbog tih procesa. Sukladno tome, problem možemo promotriti i kao elektromagnetski odgovor dopiranog grafena za slučaj upadnog vala okomito na površinu grafena jer je tada električno polje  $\mathbf{E}$  jednoliko u ravnini grafena i postaje upravo  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\omega t)$ . Odgovor je već ranije proučavan unutar teorije linearnog odgovora tako da je inducirana struja bila proporcionalna vanjskom polju. U ovom poglavlju izračunat ćemo elektromagnetski odgovor dopiranog grafena na vanjsko električno polje neperturbativno, odnosno uzevši u obzir i članove više od linearnog. U induciranoj struji prepoznat ćemo članove od unutarvrpčanih i međuvrpčanih prijelaza. U unutarvrpčanoj struji pokazat će se postojanje jakih nelinearnih efekata u grafenu na relativno malim amplitudama vanjskog električnog polja. Na kraju je pronađena disipacija energije uzrokovana međuvrpčanim prijelazima.

### 4.1 Struja nosioca naboja u grafenu

Razmotrimo grafen izložen adijabatski uvedenom vremenski ovisnom električnom polju  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)e^{nt}$ . Primjenjujemo kvantnomehanički formalizam matrice gustoće za opis vezanja 2D Diracovih elektrona na ovo električno polje [7]. Možemo odabrati baždarenje tako da je skalarni potencijal  $\phi = 0$ , a vektorski potencijal polariziran duž  $x$  osi  $\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_0 \sin(\omega t)e^{nt}\hat{x}$ , što u grafenu uzrokuje induciranje električne struje gustoće  $\mathbf{j}$ . U prisutnosti vektorskog potencijala ukupni jednočestični hamiltonijan  $H$  dan je jednadžbom (3.8), čija su trenutna svojstvena stanja i energije dane u (3.11) i (3.10), a sad ih zapisujemo u drugoj notaciji kao

$$H|n, \mathbf{p}(t)\rangle = E_{n, \mathbf{p}(t)}|n, \mathbf{p}(t)\rangle. \quad (4.1)$$

Na početku u  $t \rightarrow -\infty$  hamiltonijan sustava se svodi na neperturbirani oblik  $H_0$  dan jednadžbom (2.2), s pripadnim svojstvenim stanjima i energijama (2.3), (2.4), koje sad zapisujemo na način

$$H_0|N, \mathbf{p}\rangle = E_{N, \mathbf{p}}|N, \mathbf{p}\rangle. \quad (4.2)$$

Operator  $\rho$  predstavlja jednočestičnu matricu gustoće elektrona u grafenu, a odgovor bilo koje čestice sustava na potencijal opisan je Liouvilleovom jednadžbom [7]:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (4.3)$$

U početnom trenutku, u odsustvu perturbacije, matrica gustoće  $\rho$  sastoji se od stanja (4.2) i ima svojstvo:

$$\rho(-\infty) = 4 \sum_{N, \mathbf{p}} f_0(E_{N, \mathbf{p}})|N, \mathbf{p}\rangle\langle N, \mathbf{p}| \quad (4.4)$$

gdje je  $f_0(E_{N,\mathbf{p}})$  Fermi-Diracova funkcija raspodjele elektrona po energijskim stanjima u grafenu koja uzima u obzir Paulijev princip isključenja, a faktor 4 označuje 2 mogućnosti spina i dvije točke u Brillouinovoj zoni  $K$  i  $K'$ . Za opis vremenske evolucije operatora gustoće uzimamo aproksimaciju da funkcija raspodjele elektrona ostaje nepromijenjena, pa je  $\rho(t)$  određen samo vremenskom evolucijom stanja  $|N, \mathbf{p}\rangle$  kad perturbacija počne djelovati. Stanje  $|N, \mathbf{p}\rangle$  opisuje elektron u  $N$ -toj vrpici s impulsom  $\mathbf{p}$  u  $t \rightarrow -\infty$ , a pokazali smo da se u ono u vremenu mijenja kao linearna kombinacija (3.15), tj. javlja se tuneliranje u  $-N$  vrpicu. Radi preglednosti možemo pisati

$$|N, \mathbf{p}\rangle(t) = \sum_{n \pm 1} c_n^N(t) |n, \mathbf{p}(t)\rangle, \quad (4.5)$$

gdje se u  $c_n^N(t)$  nalazi početni uvjet za  $t \rightarrow \infty$ , odnosno vrijedi  $c_n^N(-\infty) = \delta_{nN}$ .

U formalizmu matrice gustoće očekivana vrijednost neke opservable  $F$  nalazi se kao  $\langle F \rangle = Tr[\rho F]$  [7]. Tako možemo naći vremensku ovisnost struje paralelne električnom polju čiji je operator dan kao (2.5)

$$\begin{aligned} \hat{j}_x &= ev_F \sigma_x \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{op}) \\ \langle j_x \rangle &= Tr[\rho \hat{j}_x]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Trag je neovisan o reprezentaciji pa ga možemo izračunati u bilo kojoj bazi. Uzimamo bazu svojstvenih stanja neperturbiranog hamiltonijana  $H_0$  (2.4).

$$\langle j_x \rangle = \sum_{n_1, \mathbf{p}} \langle n_1, \mathbf{p} | \rho \hat{j}_x | n_1, \mathbf{p} \rangle \quad (4.7)$$

Budući da sumiramo po svim impulsima  $\mathbf{p}$ , moguće je dodati konstantan vektor nije-moj varijabli  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) = \mathbf{p}(t)$ , pa stanje  $|n_1, \mathbf{p}\rangle$  postaje

$$|n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t)\rangle = \frac{e^{i(\mathbf{p} - e\mathbf{A}(t)) \cdot \mathbf{r} / \hbar}}{\sqrt{2A}} \begin{pmatrix} 1 \\ n e^{i\theta_{\mathbf{p} - e\mathbf{A}(t)}} \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Nadalje, sumu je moguće proširiti ovim potpunim skupom stanja, što olakšava izračun matričnih elemenata.

$$\langle j_x \rangle = \sum_{n_1, n_2, \mathbf{p}} \langle n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) | \rho | n_2, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) \rangle \langle n_2, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) | \hat{j}_x | n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) \rangle \quad (4.9)$$

Daljnijim računom (Dodatak A) nalazimo da je očekivana vrijednost struje:

$$\langle j_x \rangle = 4 \times \frac{ev_F}{A} \sum_{N, \mathbf{p}} f_{N, \mathbf{p}} \left[ \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} (|c_1^N|^2 - |c_{-1}^N|^2) - 2 \sin \theta_{\mathbf{p}(t)} \text{Im}(c_1^N c_{-1}^{N*}) \right], \quad (4.10)$$

gdje je  $\cos \theta_{\mathbf{p}(t)} = \frac{p_x - eA(t)}{\sqrt{(p_x - eA(t))^2 + p_y^2}}$ , a  $\sin \theta_{\mathbf{p}(t)} = \frac{p_y}{\sqrt{(p_x - eA(t))^2 + p_y^2}}$ . U struji se nalaze dvije vrste doprinosa koji opisuju procese koji se javljaju. Prvi član odgovara struji od čestica u gornjoj ili donjoj vrpici - unutarvrpčana struja, dok drugi član opisuje interferenciju među njima - međuvrpčane prijelaze.

Primijetimo da je za međuvrščanu struju potrebno znati amplitudu vjerojatnosti  $c_n^N$ , odnosno promjenu u fazi nakon što se odvije prijelaz, a Landau-Zener pristupom nalazimo samo konačnu vjerojatnost zaposjednuća komponenti valne funkcije. Međutim, može se pokazati da je (vidi Dodatak A)

$$\partial_t |c_1^N|^2 = \partial_t \theta_{\mathbf{p}(t)} \text{Im}(c_1^N c_{-1}^{N*}), \quad (4.11)$$

te uzevši u obzir očuvanje naboja  $|c_1^N|^2 + |c_{-1}^N|^2 = 1$ , u konačnici dolazimo do rezultata ukupne inducirane struje kao odgovora na elektromagnetsko polje

$$\langle j_x \rangle = 4 \times \frac{e v_F}{A} \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) \left[ \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} (|c_1^{-1}|^2 - |c_{-1}^{-1}|^2) - \frac{2 \sin \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\partial_t \theta_{\mathbf{p}(t)}} \partial_t |c_1^{-1}|^2 \right]. \quad (4.12)$$

## 4.2 Unutarvrščana struja u grafenu

Zbog linearne disperzije (2.3) odgovor grafena na vanjsko elektromagnetsko polje postaje nelinearan, a to se može razumjeti sljedećim klasičnim razmatranjem [16]. Promotrimo klasičnu 2D česticu naboja  $e < 0$  s disperzijom  $E_p = v_F \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$  koja se nalazi u električnom polju  $E_x(t) = E_0 \cos(\omega t)$ . Newtonova jednažba gibanja  $dp_x/dt = eE_x(t)$  daje impuls  $p_x(t) = eE_0/\omega \sin(\omega t)$  koji vodi na brzinu

$$v_x = \frac{\partial E_p}{\partial p_x} = v_F \frac{p_x}{\sqrt{p_x^2 + p_y^2}}. \quad (4.13)$$

Gustoća struje iznosi  $j_x = e n v_x$ , gdje je  $n$  gustoća čestica na površini  $A$ . Pokazuje se da je inducirana struja iznimno nelinearna funkcija od  $p_x$ , odnosno  $E_x(t)$  što se dobije i prethodnim kvantnomehaničkim rezultatom (4.12). Napomenimo da parabolička disperzija u 2D elektronskom sustavu vodi na linearan odgovor. Usredotočimo se na prvi dio rezultata (4.12) koji opisuje dinamiku elektrona unutar pojedinih vrpći.

$$\langle j_x \rangle_{intra} = 4 \times \frac{e v_F}{A} \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} (|c_1^{-1}|^2 - |c_{-1}^{-1}|^2) \quad (4.14)$$

Za obično dopiranje grafena opet vrijedi da je  $kT \ll E_F$ , stoga za Fermi-Diracovu raspodjelu možemo uzeti aproksimaciju  $f(E_{n,\mathbf{p}}) = \theta(E_F - E_{n,\mathbf{p}})$ . Budući da veličina  $|c_1^{-1}|^2$  mjeri broj čestica stvorenih tuneliranjem iz donje u gornju vrpću, nalazimo da se broj slobodnih elektrona u vremenu povećava. Međutim, u 4.3 pokazat će se da je prijenos energije zbog tuneliranja jako malen, stoga očekujemo da je povećanje broja slobodnih elektrona zbog tuneliranja zanemarivo. Dakle, u (4.14) zanemarujemo međuvrščane prijelaze i postavljamo  $|c_{-1}^{-1}|^2 = 1$ ,  $|c_1^{-1}|^2 = 0$ , čime struja postaje

$$\langle j_x \rangle_{intra} = -4 \times \frac{e v_F}{A} \left[ \sum_{\mathbf{p}} \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} \cdot f_{-1,\mathbf{p}} - \sum_{\mathbf{p}} \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} \cdot f_{1,\mathbf{p}} \right]. \quad (4.15)$$

Prelaskom sa sume na integral

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{A}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y, \quad (4.16)$$

pokazuje se da prva suma zbog potpunosti donje vrpce iščezava. Preostaje gornja vrpca s popunjenošću do Fermijevog nivoa i ukupno možemo pisati

$$\langle j_x \rangle_{intra} = 4 \times \frac{ev_F}{(2\pi\hbar)^2} \int dp_x \int_{p < p_F} dp_y \frac{p_x - eA_0 \sin(\omega t)}{\sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t))^2 + p_y^2}}. \quad (4.17)$$

Možemo analizirati (4.17) za slučaj slabog vanjskog polja  $\mathbf{A}(t)$ . Potrebno je napraviti Taylorov razvoj (4.17) do linearnog člana u  $\mathbf{A}(t)$

$$\frac{p_x - eA_0 \sin(\omega t)}{\sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t))^2 + p_y^2}} \approx \cos \theta_{\mathbf{p}} + \frac{(\cos \theta_{\mathbf{p}})^2 - 1}{p} eA_0 \sin(\omega t), \quad (4.18)$$

čime dolazimo u režim linearnog odgovora. Integracijom nalazimo ukupnu struju

$$\langle j_x \rangle_{intra}(t) = -\frac{e^2 E_F}{\pi \hbar^2} A_0 \sin(\omega t). \quad (4.19)$$

Vezom  $\mathbf{E}(t) = -\frac{\partial \mathbf{A}(t)}{\partial t}$  prepoznavamo Drudeovu vodljivost bez relaksacije

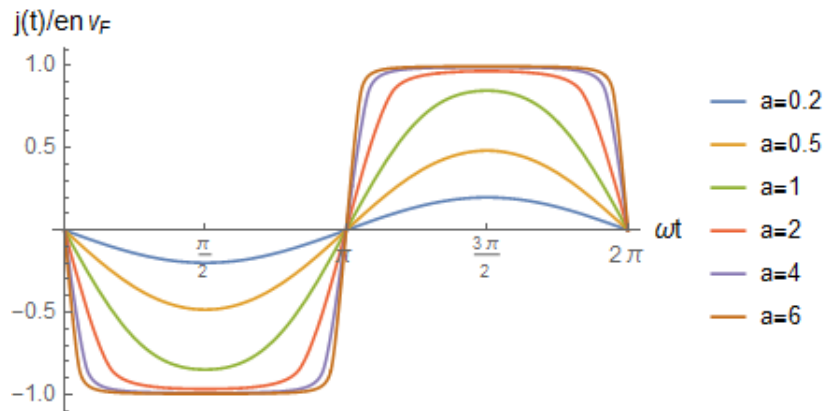
$$\sigma_D(\omega) = \frac{ie^2 E_F}{\pi \hbar^2 \omega}. \quad (4.20)$$

Međutim, potrebno je još uzeti u obzir gubitke zbog raspršenja elektrona na nečistoćama, defektima i fononima, pa fenomenološki uvodimo relaksacijsko vrijeme  $\tau$  zamjenom  $\omega$  s  $\omega + i/\tau$  [14]

$$\sigma_D(\omega) = \frac{e^2 E_F}{\pi \hbar^2} \frac{i}{\omega + i\tau^{-1}}. \quad (4.21)$$

Pritom je za grafen tipično vrijeme relaksacije  $1/\omega\tau = 0.1$  [15].

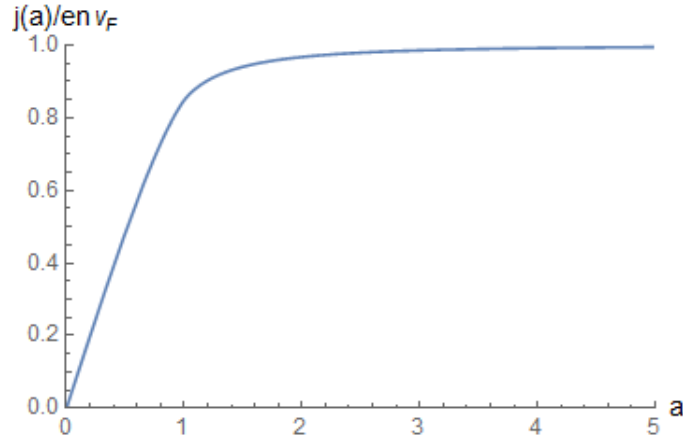
Nadalje smo potražili induciranu struju numeričkom integracijom odgovora sustava (4.12), ovisno o parametru  $a = eA_0/p_F = eE_0/(\omega p_F)$ . U svrhu toga na sl.4.1 prikazani su slučajevi vremenske ovisnosti amplitude inducirane struje za nekoliko vrijednosti parametra  $a$ . Jasno se uočava da je struja linearna u ovisnosti o vanjskom



Slika 4.1: Vremenska ovisnost inducirane struje u jedinicama  $env_F$ . Prikazani su slučajevi za jakosti polja  $a = 0.2, a = 0.5, a = 1, a = 2, a = 4, a = 6$ .

sinusoidalnom polju za režim malih jakosti polja, no povećanjem  $a$  vidimo da struja

ne prati više sinusoidalni oblik, odnosno nastupa nelinearnost. Primjećujemo da nastupanjem nelinearnog režima struja ostaje gotovo nepromijenjena povećanjem  $a$ . Na sl. 4.2 dana je ovisnost inducirane struje o parametru  $a$  za trenutak  $\omega t = 3\pi/2$  kad struja postiže maksimalnu vrijednost. Također se uočava da je za slaba polja amplituda struje proporcionalna jakosti polja. Nelinearno ponašanje nastupa za  $a > 1$  kada amplituda struje saturira, tj. postaje gotovo neovisna o jakosti polja. Ovaj rezultat slaže se s [16].



Slika 4.2: Ovisnost inducirane struje o parametru  $a$  u jedinicama  $env_F$ . Prikazan je slučaj za  $\omega t = 3\pi/2$ .

### 4.3 Disipacija energije plazmona zbog međuvrpanih prijelaza

Jako gušenje plazmona zbog višeplazmonske apsorpcije proučavano je u [3] računajući ukupnu snagu apsorbiranu od plazmanskog polja i pripadnu brzinu disipacije (2.20) energije. Slično tome, u ovom poglavlju usredotočit ćemo se na račun disipirane energije zbog tuneliranja elektrona između vrpca.

Tuneliranje elektrona stvara međuvrpanu struju opisanu drugim članom u (4.12)

$$\langle j_x \rangle_{inter} = -4 \times \frac{ev_F}{A} \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) \frac{2 \sin \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\frac{\partial \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\partial t}} \frac{\partial |c_1^{-1}|^2}{\partial t}. \quad (4.22)$$

Uz (2.17) drugi način promatranja disipirane snage jest koristeći Poyntingov teorem. Raspodjela naboja, odnosno struja, apsorbira ukupnu snagu od upadnog vala u volumenu  $A$ , uprosječenu unutar jednog perioda  $T$  [6]

$$P = \int_A \langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{E}(t) \rangle d\mathbf{r}. \quad (4.23)$$

U (4.22)  $|c_1^{-1}|^2$  odgovara vjerojatnosti prijelaza elektrona iz donje u gornju vrpcu, nađenoj Landau-Zener pristupom (3.27). Kako je  $E_1 - E_{-1} = 2E_1$ , možemo pisati

$$\frac{\partial |c_1^{-1}|^2}{\partial t} = \exp\left(-\frac{4}{\hbar} \text{Im} \int_{t_R}^{t_0} E_1(t) dt\right) \delta(t - t_m). \quad (4.24)$$

Prethodno smo razlučili dva slučaja  $|p_x| > eA_0$  i  $|p_x| < eA_0$  koji su davali različite trenutke prijelaza (3.12). Za potonji slučaj tuneliranje se unutar jednog perioda odvija dva puta, dok se za prvi slučaj prijelaz ostvaruje jednom. Za daljnju analizu, bitno je uzeti u obzir relaksacijski mehanizam kojim se sustav vraća nazad u ravnotežu. Naime, u [20] pokazano je da se brza termalizacija elektrona pobuđenih iz donje vrpce u gornju na niža energijska stanja odvija na  $T_R \approx 1 - 10$  fs. Budući da su frekvencije plazmona u THz području, tunelirani elektron termalizira se vrlo brzo unutar perioda plazmona. Time za slučaj  $|p_x| < eA_0$  kod drugog prijelaza unutar perioda ne moramo uzimati u obzir vjerojatnost da elektron ostane u pobuđenom stanju nakon prvog prijelaza, odnosno dva prijelaza su neovisna.

Za vektorski potencijal imamo električno polje  $\mathbf{E}(t) = -A_0\omega \cos(\omega t)\hat{x}$ , dok je  $\sin \theta_{\mathbf{p}(t)}/\partial_t \theta_{\mathbf{p}(t)} = \sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t))^2 + p_y^2}/eA_0\omega \cos(\omega t)$ , čime dolazimo do ukupne disipirane snage po jedinici površine

$$\frac{\langle P \rangle}{A} = \frac{4v_F}{A} \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) w_{\mathbf{p}} \cdot \left\langle \sum_{t_m,p} \delta(t - t_m) 2\sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t))^2 + p_y^2} \right\rangle. \quad (4.25)$$

Ovdje sumacija po  $t_{m,p}$  označava broj tuneliranja ovisno o odnosu  $|p_x|$  i  $eA_0$ .

Primijetimo da je  $E_{1,\mathbf{p}}(t) - E_{-1,\mathbf{p}}(t) = 2v_F \sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t))^2 + p_y^2}$ , stoga iz (4.25) možemo iščitati fizikalnu pozadinu

$$\frac{\langle P \rangle}{A} = \frac{4}{A} \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) w_{\mathbf{p}} \cdot \left\langle \sum_{t_m} \delta(t - t_m) (E_{1,\mathbf{p}}(t) - E_{-1,\mathbf{p}}(t)) \right\rangle. \quad (4.26)$$

Prvi član označuje Paulijev princip za mogućnost odvijanja procesa: da bi se apsorbirala energija iz polja, donje stanje mora biti popunjeno, a gornje prazno. Nadalje,  $w_{\mathbf{p}}$  daje vjerojatnost odvijanja procesa tuneliranja, iz  $\delta(t - t_m)$  vidimo da se tuneliranje dogodi u trenutku  $t_m$  kad su energijski nivoi dva stanja najbliži. Konačno, apsorbirana energija upravo je jednaka razlici energija nivoa između kojih se prijelaz odvija. Pronalazeći vremenski prosjek veličina, dolazimo do ukupnog rezultata

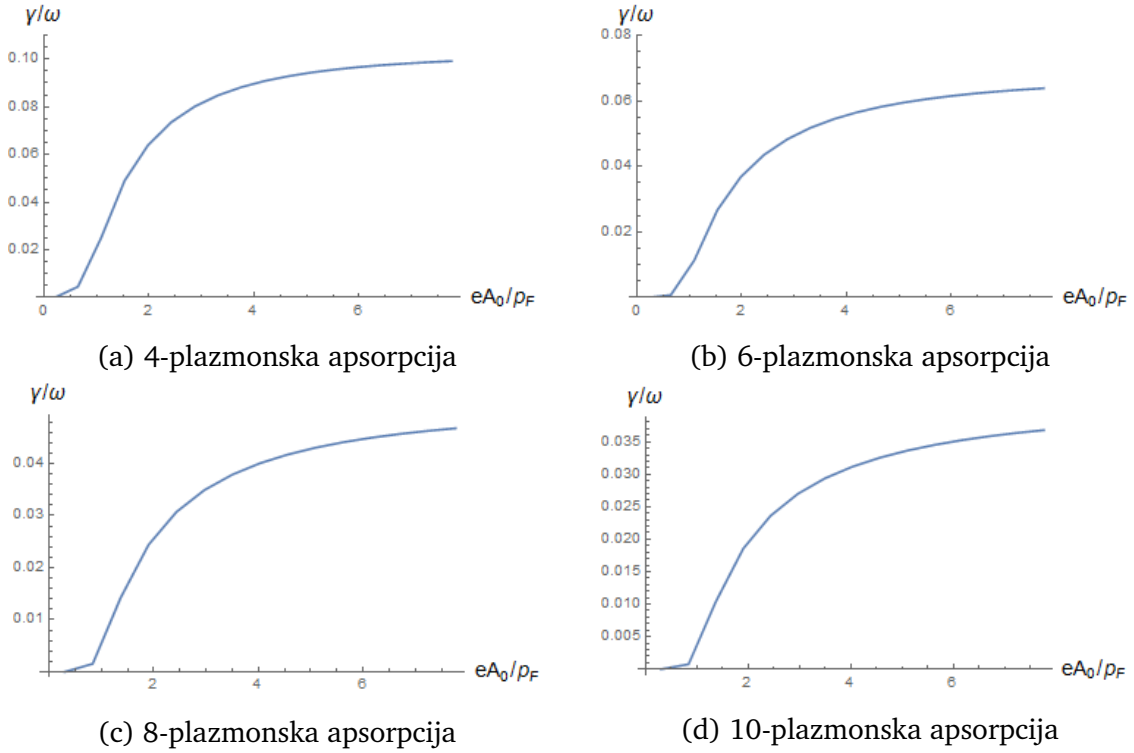
$$\begin{aligned} \frac{\langle P \rangle}{A} &= \frac{4\omega}{2\pi A} \sum_{|p_x| < eA_0} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) \cdot w_{\mathbf{p}} \cdot 2v_F |p_y| \cdot 2 + \\ &\quad \frac{4\omega}{2\pi A} \sum_{|p_x| > eA_0} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) \cdot w_{\mathbf{p}} \cdot 2v_F \sqrt{(|p_x| - eA_0)^2 + p_y^2}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Za određivanje vjerojatnosti  $w_{\mathbf{p}}$  potrebno je izračunati integral energije u kompleksnoj ravnini, čije je numeričko rješenje objašnjeno u Dodatku C. Naposljetku, kao mjera raspada plazmona zanima nas brzina disipacije izražena kao bezdimenzionalna veličina  $\frac{\gamma}{\omega} = \frac{P}{W\omega}$  (2.20), gdje je energija plazmanskog polja u grafenu dana s  $W$  (2.22), a uzevši u obzir disperziju plazmona (2.10) i  $|E_p| = \omega A_0$ , možemo pisati

$$\frac{W}{A} = \frac{(eA_0)^2 E_F}{2\pi \hbar^2}. \quad (4.28)$$



U tu svrhu napisan je program u programskom jeziku *Mathematica*. Na sl. 4.3 prikazani su dobiveni rezultati za brzinu disipacije kao funkciju amplitude plazmonskog polja u odnosu na Fermijev impuls, tj.  $eA_0/p_F$ . Razmotrene su različite frekvencije vanjskog polja  $\omega$  koje pak vode na  $N$ -plazmonsku apsorpciju opisanu kao  $2E_F = N\hbar\omega$ . Iz rezultata možemo vidjeti da se povećanjem jakosti polja ( $eA_0/p_F$ )



Slika 4.3: Disipacija energije  $\gamma/\omega$  zbog međuvrpčanih prijelaza prikazana u ovisnosti o jakosti vektorskog potencijala  $eA_0/p_F$ . Prikazani su slučajevi za apsorpciju  $N = 4, 6, 8, 10$  plazmona.

disipacija energije povećava, no za veća polja nastupa saturacija i disipacija teži jednoj konačnoj vrijednosti. Općenito zaključujemo da su dobivene vrijednosti disipacije energije plazmona iznimno male i da je efekt međuvrpčanog tuneliranja gotovo zanemariv, što je pak suprotno očekivanju. Naime, u [3] nalazimo da potpuni raspad plazmona nastupa za jakosti polja  $E_p = E_e$  za izračunatu dvoplazmonsku ili troplazmonsku apsorpciju.

Razlog ovom rezultatu leži u pretpostavljenoj prostornoj ovisnosti plazmonskog polja. Počevši od  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\hat{x}$ , opravdali smo zanemarivanje konačnog valnog vektora  $\mathbf{q}$ . U svrhu toga razmotrimo apsorbiranu snagu primjenjujući pristup iz 2.3, tako da uzimamo dugovalnu aproksimaciju polja  $q \rightarrow 0$ . Stoga nam je matrični element u vjerojatnosti  $N$ -plazmonske apsorpcije (2.24) bitan samo do linearnog člana u  $\mathbf{q}$ .

$$M = \sum_{n_i, i=1 \dots N-1} \frac{\langle n_N \mathbf{k} + N\mathbf{q} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | n_{N-1} \mathbf{k} + (N-1)\mathbf{q} \rangle \cdots \langle n_1 \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | n_0 \mathbf{k} \rangle}{(E_{n_{N-1}} - E_0 - (N-1)\hbar\omega) \cdots (E_{n_1} - E_0 - \hbar\omega)} \quad (4.29)$$

Pritom treba biti ispunjeno  $n_0 = -1$  i  $n_N = 1$  kao prijelaz iz donje u gornju vrpcu. Matrični element u granici malog  $q \rightarrow 0$  ima vrijednosti:

$$\langle n_1 \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | n_0 \mathbf{k} \rangle \approx \begin{cases} 1, & n_1 = n_0 \\ -\frac{q}{k} \sin \theta_k, & n_1 = -n_0 \end{cases} \quad (4.30)$$

S druge strane, u nazivniku nalazimo za  $q \rightarrow 0$  :

$$E_{n_j} - E_0 - j\hbar\omega = \begin{cases} -j\hbar\omega, & E_{n_j} = E_0 \\ (N - j)\hbar\omega, & E_{n_j} = E_0 + N\hbar\omega \end{cases} \quad (4.31)$$

Na osnovu (4.30), najniži, tj. linearni član u (4.29) dobijemo ako u brojniku samo jedan matrični element opisuje drugi slučaj u (4.30), odnosno skok  $-1 \rightarrow 1$ , dok su ostali matrični elementi jednaki prvom slučaju i predstavljaju ostanak u istoj vrpci.

Taj prijelaz moguć je u bilo kojem međustanju. Ako postoji  $N - 1$  međustanja, prijelaz se općenito može dogoditi u  $l$ -tom  $\langle n_l \mathbf{k} + l\mathbf{q} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | n_{l-1} \mathbf{k} + (l-1)\mathbf{q} \rangle$ , pa treba sumirati sve slučajeve gdje  $l = 1, \dots, N$ . Tada su u nazivniku svi faktori do  $l - 1$  prijelaza jednaki prvom slučaju u (4.31), a nakon toga su faktori jednaki drugom slučaju. Nadalje, za matrični element možemo pisati

$$M \approx -\frac{q}{k} \sin \theta_k \frac{1}{(\hbar\omega)^{N-1}} \sum_{l=1}^N \frac{(-1)^{l-1}}{(l-1)!(N-l)!}, \quad (4.32)$$

a proširivanjem s  $(-1)^{N-1}(N-1)!$  i pomakom sumacije s  $l = 1, N$  na  $l = 0, N-1$  dobivamo proporcionalnost s

$$M \propto \sum_{l=0}^{N-1} (-1)^{N-1-l} \frac{(N-1)!}{l!(N-1-l)!} = \sum_{l=0}^{N-1} \binom{N-1}{l} (-1)^{N-1-l} \quad (4.33)$$

gdje po binomnom teoremu prepoznamo

$$M \propto (1-1)^{N-1} = 0. \quad (4.34)$$

Dakle, u dugovalnoj granici dobili smo da snaga disipirana  $N$ -plazmonsom apsorpcijom iščezava kao rezultat destruktivne interferencije između mogućih događaja pobuđenja ( $e - h$ ) para. Time smo opravdali dobiveni rezultat iznimno male disipacije zbog međuvrpčanih prijelaza.

## 5 Zaključak

Tema ovog rada bila su plazmonska pobuđenja koja se javljaju u dopiranom grafenu, a glavni cilj bio je pronaći njihovo gušenje stvaranjem čestično-šupljinskog pobuđenja za slučaj niske frekvencije osciliranja  $\hbar\omega \ll E_F$  apsorpcijom više plazmona. Na osnovu Keldyshova rezultata da se višefotonska ionizacija svodi na ionizaciju tuneliranjem za niske frekvencije, promotri smo višeplazmonsku apsorpciju kao proces tuneliranja elektrona između vrpca. Uveli smo Landau-Zener model kojim smo pronašli vjerojatnost tuneliranja, odnosno odvijanja procesa apsorpcije. Taj rezultat daljnje je korišten za izračun međuvrpčane struje i snage disipirane zbog tih procesa. Dobiveni rezultat upućuje na dosta malu disipaciju energije plazmona, što nije u skladu s očekivanjima prema računu višeplazmonske apsorpcije. Međutim, negativan rezultat objašnjen je razmatranjem dugovalnog plazmanskog polja. Naime, tada se pokazalo da je razlog male disipacije destruktivna interferencija između procesa višeplazmanskog pobuđenja.

Korak dalje u istraživanju bio bi promotriti konačan  $q$ , odnosno uzeti u obzir prostornu ovisnost plazmanskog polja  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \sin(qx - \omega t)\hat{x}$ . Time bismo dobili mogućnost prijelaza iz stanja  $\mathbf{p}$  u kontinuum stanja  $\mathbf{p}'$  u gornjoj vrpca, slično kao u [5]. Pretpostavka rješenja za evoluciju određenu hamiltonijanom (3.8) u kojoj se vidi vezanje valnih funkcija različitih impulsa tada bi bila

$$\Psi_p(\mathbf{r}, t) = c_0\psi_{-1,\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) + \sum_{\mathbf{p}'} c_{1,\mathbf{p}'}\psi_{1,\mathbf{p}'}(\mathbf{r}, t), \quad (5.1)$$

gdje pojedino stanje u kvaziklasičnoj aproksimaciji izgleda kao:

$$\psi_{n,\mathbf{p}} = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{2A}} \begin{pmatrix} 1 \\ ne^{i\theta_{\mathbf{p}-e\mathbf{A}(\mathbf{r},t)}} \end{pmatrix} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(\mathbf{p} - e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) dt\right) \quad (5.2)$$

Ovaj problem više se ne bi promatrao kao Landau-Zener prijelaz između dvaju nivoa, već bismo mogli upotrijebiti perturbacijski pristup, gdje bismo uzeli u obzir da je  $c_0(t) \approx 1$  i  $c_{1,\mathbf{p}'} \ll 1$  te pokušali odrediti  $c_{1,\mathbf{p}'}$ .

Također se može problemu pristupiti kao u [3], računajući  $\gamma^{(N)}/\omega$  u režimu gdje su procesi  $n$ -plazmonske apsorpcije Paulijevim principom zabranjeni za  $n < N$ . Tada bismo nastavili s računom 4-plazmonske apsorpcije, tj. procesa viših redova u perturbacijskom računu.

# Dodaci

## Dodatak A Inducirana struja u grafenu

Potrebno je pronaći vremensku ovisnost struje inducirane u grafenu primjenom električnog polja opisanog vektorskim potencijalom  $\mathbf{A}(t) = A(t)e^{n\hat{x}}$ . Primjenom formalizma matrice gustoće dolazimo do rezultata

$$\langle j_x \rangle = \sum_{n_1, \mathbf{p}} \langle n_1, \mathbf{p} | \rho \hat{j}_x | n_1, \mathbf{p} \rangle, \quad (\text{A.1})$$

gdje su stanja  $|n_1, \mathbf{p}\rangle$  svojstvena stanja osnovnog hamiltonijana (2.2),  $n_1 = \pm 1$ , operator struje  $\hat{j}_x = ev_F \sigma_x \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{op})$ , a  $\rho$  je matrica gustoće (4.4). Zbog sumacije po svim impulsima možemo napraviti supstituciju  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) = \mathbf{p}(t)$ , pa imamo za potpuni skup stanja  $|n_1, \mathbf{p}\rangle \rightarrow |n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t)\rangle$ . Proširimo li (A.1) s tim skupom stanja dobivamo ukupno:

$$\langle j_x \rangle = \sum_{n_1, n_2, \mathbf{p}} \langle n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) | \rho | n_2, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) \rangle \langle n_2, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) | \hat{j}_x | n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Drugi matrični element tada iznosi:

$$\langle n_2, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) | \hat{j}_x | n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) \rangle = \frac{ev_F}{2A} (n_1 e^{i\theta_{\mathbf{p}(t)}} + n_2 e^{-i\theta_{\mathbf{p}(t)}}) \quad (\text{A.3})$$

Za matricu gustoće možemo pisati:

$$\rho(t) = \sum_{N, \mathbf{p}} f_{N, \mathbf{p}} \left( \sum_{n_3} c_{n_3}^N |n_3 \mathbf{p}(t)\rangle \right) \left( \sum_{n_4} c_{n_4}^{N*} \langle n_4 \mathbf{p}(t)| \right), \quad (\text{A.4})$$

pa prvi matrični element u (A.2) postaje

$$\langle n_1, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) | \rho | n_2, \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t) \rangle = \sum_N f_{N, \mathbf{p}} c_{n_1}^N c_{n_2}^{N*} \quad (\text{A.5})$$

Uvrštavanjem oba matrična elementa i sumacijom po  $n_1$  i  $n_2$ , nalazimo da je struja

$$\langle j_x \rangle = \frac{ev_F}{A} \sum_{N, \mathbf{p}} f_{N, \mathbf{p}} \left[ \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} (|c_1^N|^2 - |c_{-1}^N|^2) - 2 \sin \theta_{\mathbf{p}(t)} \text{Im}(c_1^N c_{-1}^{N*}) \right]. \quad (\text{A.6})$$

Pokazat ćemo da je član  $\text{Im}(c_1^N c_{-1}^{N*})$  moguće drukčije zapisati. U svrhu toga krenimo od Schrödingerove jednadžbe (3.4) i pretpostavimo kao rješenje linearnu kombinaciju (4.5), gdje pišemo  $c_n^N \rightarrow c_n$ . Uvrštavanjem dobivamo jednadžbu:

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} |n, \mathbf{p}(t)\rangle + c_n \frac{d}{dt} |n, \mathbf{p}(t)\rangle = \sum_n c_n E_{n, \mathbf{p}(t)} |n, \mathbf{p}(t)\rangle \quad (\text{A.7})$$

Deriviranjem trenutnog stanja imamo

$$\frac{d}{dt} |n, \mathbf{p}(t)\rangle = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{2A}} \begin{pmatrix} 0 \\ n e^{i\theta_{\mathbf{p}(t)}} \end{pmatrix} \cdot i \frac{d\theta_{\mathbf{p}(t)}}{dt} = -\frac{d}{dt} | -n, \mathbf{p}(t) \rangle, \quad (\text{A.8})$$

a također vrijedi :

$$\begin{aligned}\langle n_1, \mathbf{p}(t) | n_2, \mathbf{p}(t) \rangle &= (1 + n_1 n_2) / 2 \\ \langle n_1, \mathbf{p}(t) | \frac{d}{dt} | n_2, \mathbf{p}(t) \rangle &= i n_1 n_2 \frac{d\theta_{\mathbf{p}(t)}}{dt}\end{aligned}\quad (\text{A.9})$$

Na osnovu toga iz (A.7) dobijemo dvije jednažbe:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{dc_n}{dt} - \frac{\hbar}{2} \frac{d\theta_{\mathbf{p}(t)}}{dt} (c_n - c_{-n}) &= c_n E_{n,\mathbf{p}}(t) \\ i\hbar \frac{dc_{-n}}{dt} - \frac{\hbar}{2} \frac{d\theta_{\mathbf{p}(t)}}{dt} (c_{-n} - c_n) &= c_{-n} E_{-n,\mathbf{p}}(t).\end{aligned}\quad (\text{A.10})$$

S druge strane vrijedi  $\frac{d}{dt}|c_n|^2 = \frac{dc_n}{dt}c_n^* + \frac{c_n^*}{dt}c_n$ , gdje koeficijente izrazimo iz (A.10). Konačno nalazimo relaciju:

$$\frac{d}{dt}|c_n^N|^2 = \text{Im} [c_n^N c_{-n}^{N*}] \frac{d\theta_{\mathbf{p}(t)}}{dt}\quad (\text{A.11})$$

Time (A.6) postaje

$$\langle j_x \rangle = \frac{e v_F}{A} \sum_{N,\mathbf{p}} f_{N,\mathbf{p}} \left[ \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} (|c_1^N|^2 - |c_{-1}^N|^2) - \frac{2 \sin \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\partial_t \theta_{\mathbf{p}(t)}} \partial_t |c_1^N|^2 \right]\quad (\text{A.12})$$

Nadalje, pokazali smo da je vjerojatnost prijelaza za slučaj tuneliranja iz  $n = 1$  u  $n = -1$  ista kao za  $n = -1$  u  $n = 1$  u (3.26), tj. možemo pisati  $|c_{-N}^N|^2 = |c_N^{-N}|^2$ . Također vrijedi očuvanje naboja  $|c_N^N|^2 + |c_{-N}^N|^2 = 1$ , pa će i vjerojatnost ostanka u vrpici biti jednaka, odnosno  $|c_{-N}^N|^2 = |c_N^N|^2$ . Konačno, zbog očuvanja naboja imamo  $\partial_t |c_N^N|^2 = -\partial_t |c_{-N}^N|^2$ . Uzevši sve u obzir, dolazimo do konačnog izraza za induciranu struju u grafenu:

$$\langle j_x \rangle = 4 \times \frac{e v_F}{A} \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) \left[ \cos \theta_{\mathbf{p}(t)} (|c_1^{-1}|^2 - |c_{-1}^{-1}|^2) - \frac{2 \sin \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\partial_t \theta_{\mathbf{p}(t)}} \partial_t |c_1^{-1}|^2 \right].\quad (\text{A.13})$$

## Dodatak B Disipirana snaga zbog međuvrpčanih prijelaza

Međuvrpčana struja kao rezultat tuneliranja elektrona između vrpici dana je drugim članom u (4.12):

$$\langle j_x \rangle_{inter} = -4 \times \frac{e v_F}{A} \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1\mathbf{p}} - f_{1\mathbf{p}}) \frac{2 \sin \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\frac{\partial \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\partial t}} \frac{\partial |c_1^{-1}|^2}{\partial t}.\quad (\text{B.1})$$

Ovdje je  $A$  površina grafena,  $f_{n\mathbf{p}}$  Fermi-Diracova distribucija elektrona u grafenu, potencijal kao i prije  $\mathbf{A}(t) = A_0 \sin(\omega t) \hat{x}$ ,  $\theta_{\mathbf{p}(t)} = \arctan \frac{p_y}{p_x - eA(t)}$ , tako da možemo pisati:

$$\frac{\sin \theta_{\mathbf{p}(t)}}{\partial_t \theta_{\mathbf{p}(t)}} = \frac{\sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t))^2 + p_y^2}}{eA_0 \omega \cos(\omega t)}.\quad (\text{B.2})$$

Nadalje  $|c_1^{-1}|^2$  jest vjerojatnost da je elektron koji je u  $t \rightarrow -\infty$  bio u  $n = -1$  vrpici prešao u  $n = 1$  vrpcu, a ona je nađena Landau-Zener pristupom (3.27). Također možemo pisati:

$$\frac{\partial |c_1^{-1}|^2}{\partial t} = w_{\mathbf{p}} \delta(t - t_m). \quad (\text{B.3})$$

Ovdje je razmotren jedan prijelaz unutar perioda u vremenu  $t = t_m$ . Poyntingovim teoremom nalazimo da struja  $\mathbf{j}$  u volumenu  $A$  apsorbira snagu od upadnog elektromagnetskog vala s električnim poljem  $\mathbf{E}(t)$ :

$$P = \int_A \langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{E}(t) d\mathbf{r} \rangle, \quad (\text{B.4})$$

Pritom se promatra prosječna snaga unutar jednog perioda  $T$ , tako da je:

$$\langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{E}(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_t^T \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} dt. \quad (\text{B.5})$$

Dva slučaja  $|p_x| > eA_0$  i  $|p_x| < eA_0$  moramo razdvojeno razmotriti jer daju različite trenutke odvijanja prijelaza (3.12). Za slučaj  $|p_x| > eA_0$  tuneliranje se unutar jednog perioda odvija jednom, a za  $|p_x| < eA_0$  dva puta. Pripadno električno polje vektorskom potencijalu  $\mathbf{A}(t)$  jest  $\mathbf{E}(t) = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -A_0 \omega \cos(\omega t) \hat{x}$ , što uvrštavanjem u (B.4) zajedno s (B.1), daje ukupnu disipiranu snagu:

$$\langle P \rangle = 4v_F \sum_{\mathbf{p}} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) w_{\mathbf{p}} \cdot \left\langle \sum_{t_m} \delta(t - t_m) 2\sqrt{(p_x - eA_0 \sin(\omega t))^2 + p_y^2} \right\rangle \quad (\text{B.6})$$

Ovdje su slučajevi  $|p_x| > eA_0$  i  $|p_x| < eA_0$  predstavljeni sumacijom po  $t_m$ , tako da ja za prvi slučaj  $t_m \in t_1$ , a za drugi  $t_m \in t_1, t_2$ . Svojstvo  $\delta$ -funkcije  $\int_0^T \delta(t - t_m) f(t) dt = f(t_m)$  daje ukupnu snagu:

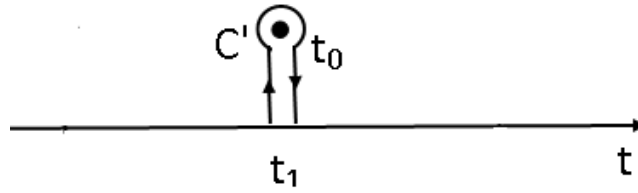
$$\begin{aligned} \langle P \rangle = & \frac{4\omega}{2\pi} \sum_{|p_x| < eA_0} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) w_{\mathbf{p}} \cdot 2v_F |p_y| \cdot 2 + \\ & \frac{4\omega}{2\pi} \sum_{|p_x| > eA_0} (f_{-1,\mathbf{p}} - f_{1,\mathbf{p}}) w_{\mathbf{p}} \cdot 2v_F \sqrt{(|p_x| - eA_0)^2 + p_y^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

## Dodatak C Landau-Zener vjerojatnost prijelaza u grafenu

Na osnovu općenitog razmatranja Landau-Zener prijelaza između stanja dobili smo vjerojatnost prijelaza (3.25) i (3.26). Promotrimo prvi slučaj  $w_{-1,1}$  tuneliranja iz donje u gornju vrpcu, gdje uzevši u obzir  $E_1(t) - E_{-1}(t) = 2E_1(t)$  nalazimo:

$$w_{-1,1} = \exp\left(-\frac{4}{\hbar} \text{Im} \int_{t_1}^{t_0} E_1(t) dt\right). \quad (\text{C.1})$$

Krivulja integracije dana je na sl. C.1, točku presjeka nivoa možemo zapisati kao  $t_0 = T_R + iT_I$ , a pritom je točka  $t_1$  jednaka realnom dijelu  $\text{Re}(t_0) = T_R$ . Za obje grane



Slika C.1: Krivulja integracije za kompleksni integral energije.

krivulje vrijedi da je  $\text{Re}(t) = T_R$ , stoga možemo pisati  $\int_{T_R}^{T_R+iT_I} E_1(T_R+it_I)d(T_R+it_I) = i \int_0^{T_I} E_1(T_R+it_I)dt_I$ , odnosno:

$$w_{-1,1} = \exp\left(-\frac{4}{\hbar} \text{Re} \int_0^{T_I} E_1(T_R+it_I)dt_I\right) \quad (\text{C.2})$$

Zadatak nam je odrediti realni i imaginarni dio vremena,  $T_R$  i  $T_I$ . Točka  $t_0$  za  $(p_x, p_y)$  dana je s (3.17), a s druge strane možemo pisati:

$$\sin(\omega(T_R + iT_I)) = \sin(\omega T_R) \cosh(\omega T_I) + i \cos(\omega T_R) \sinh(\omega T_I). \quad (\text{C.3})$$

Uspoređujući realne i imaginarne dijelove, nalazimo poveznicu:

$$\begin{aligned} \sin(\omega T_R) \cosh(\omega T_I) &= \frac{p_x}{a} \\ \cos(\omega T_R) \sinh(\omega T_I) &= \pm \frac{p_y}{a}, \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

gdje smo uveli pokratu  $a = eA_0$ . Nadalje, zbog svojstva  $\sin^2(\omega t_R) + \cos^2(\omega t_R) = 1$  imamo:

$$\left(\frac{p_x}{a}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\omega T_I)} + \left(\frac{p_y}{a}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2(\omega T_I)} = 1. \quad (\text{C.5})$$

Uvodeći supstituciju  $y = e^{2\omega T_I} + e^{-2\omega T_I}$ , možemo riješiti jednadžbu (C.5)

$$y_{1,2} = 2 \frac{p_x^2 + p_y^2}{a^2} \pm 2 \sqrt{\left(\frac{p_x^2 + p_y^2}{a^2}\right)^2 + 2 \frac{p_y^2 - p_x^2}{a^2} + 1} \quad (\text{C.6})$$

S druge strane  $e^{\omega T_I}$  možemo izraziti preko  $y$ , tj.

$$e^{\omega T_I} = \frac{1}{2}(y \pm \sqrt{y^2 - 4}). \quad (\text{C.7})$$

Iz ovog je nužno da je  $|y| > 2$ , stoga uzimamo rješenje (C.6) za koje je to zadovoljeno, a to je za pozitivan predznak. Budući da je  $T_I > 0$ , imamo  $e^{\omega T_I} > 1$ , pa u (C.7) također uzimamo pozitivan predznak. Time dobivamo

$$e^{\omega T_I} = \sqrt{\frac{y + \sqrt{y^2 - 4}}{2}}, \quad (\text{C.8})$$

iz čega konačno možemo odrediti  $T_I$ ,  $\sin(\omega T_R)$  i  $\cos(\omega T_R)$  za svaki  $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ . Na-  
poslijetku, preostaje nam samo numerički naći integral energije:

$$\int_0^{T_I} E(T_R + it_I) dt_I = \tag{C.9}$$

$$v_F \int_0^{T_I} \sqrt{\left(p_x - eA_0 \sin(\omega T_R) \cosh(\omega t_I) + i \cos(\omega T_R) \sinh(\omega t_I)\right)^2 + p_y^2} dt_I.$$



## Literatura

- [1] P.R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622, 1947.
- [2] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, Nature **424**, 824-830, 2013.
- [3] M. Jablan, D. E. Chang, Phys. Rev. Lett. **114**, 2015.
- [4] R.W. Boyd, Nonlinear Optics (Academic Press, Amsterdam), 2008.
- [5] L.V. Keldysh, Soviet Phys. JETP, **20**, 5, 1965.
- [6] J.D. Jackson, Classical Electrodynamics (John Wiley Sons), 1999.
- [7] J.J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts), 1994.
- [8] L.A. Falkovsky, J.Phys. Conf. Ser., vol. **129**, 012004, 2008.
- [9] M. Jablan, Electrodynamic properties of graphene and their technological applications, Doktorski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2012.
- [10] L.D. Landau; E.M. Lishitz, Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory (Pergamon Press, Oxford), 1997.
- [11] A. H. Castro Neto; F. Guinea; N. M. R. Peres; K. S. Novoselov; A. K. Geim, Rev. Mod. Phys., vol. **81**, 1, 2009.
- [12] C. Zener, Proc. R. Soc.(Lond.) A **137**, 696, 1932.
- [13] S.N. Shevchenko; S. Ashhab; F. Nori, Physics Reports **492**, 1-30, 2010.
- [14] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, (Saunders, Philadelphia, PA), 1976 .
- [15] M. Jablan; H. Buljan; M. Soljačić, Phys. Rev. B **80**, 245435, 2009.
- [16] S. A. Mikhailov; K. Ziegler; Phys. Rev. Lett. **99**, 016803, 2007.
- [17] G. Auletta, G. Parisi, M. Fortunato, Quantum Mechanics (University Press, Cambridge), 2009.
- [18] B. Damski; W.H. Zurek, 2006, Phys. Rev. A, **73**, 063405, 2006.
- [19] L.D. Landau; E.M. Lishitz, Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory (Pergamon Press, Oxford), Chapter 47, Chapter 50, 1997.
- [20] C.W Song; L. S. Levitov , J. Phys.: Condens. Matter **27**, 164201, 2015.