

# Valovi gustoće naboja nekad i danas

---

Španić, Miha

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:196524>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Miha Španić

VALOVI GUSTOĆE NABOJA NEKAD I DANAS

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

**Miha Španić**

Diplomski rad

# Valovi gustoće naboja nekad i danas

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Danko Radić

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

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

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

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

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

Zagreb, 2024.

Prije svega, veliko hvala mom mentoru profesoru Radiću na izvanrednom vodstvu, savjetima, podršci i velikom strpljenju tijekom izrade ovog rada. Vaša stručnost i nesebičnost u dijeljenju znanja bili su ključni za moj uspjeh.

Zahvaljujem se i asistentici dr. sc. Petri Đurkas Grozić na strpljenju, pomoći i inspiraciji kroz moj studij. Tvoja podrška bila je neprocjenjiva.

Hvala mojim roditeljima na neizmjerne ljubavi, razumijevanju i kontinuiranoj podršci u svim područjima života. Bez vaše potpore, ovaj trenutak ne bi bio moguć.

Prijateljima hvala na ohrabrenjima, osmijesima i lijepim trenucima koje smo proveli zajedno. Vaša prisutnost učinila je moje studentske dane nezaboravnima.

I na kraju, hvala mojoj djevojci Ani na strpljenju, ljubavi i neprekidnoj podršci. Tvoja prisutnost dala mi je snagu i motivaciju za postizanje ovog cilja.

Svima još jednom hvala od srca.

## Sažetak

U ovom diplomskom radu proučavao sam povijesni pregled područja fizike valova gustoće naboja. Od prvog predviđanja R. Peierlsa još tridesetih godina prošlog stoljeća, preko prvih eksperimentalnih dokaza u visokoanizotropnim materijalima tzv. kvazi-1D metalnim sustavima pa do danas aktualnih opažanja valova gustoće naboja, katkad nazivanim i "nabojnim prugama," u visokotemperaturno supravodljivim kupratima (npr. LSCO, YBCO,  $\text{CaC}_6$ ) i dihalkogenidima prijelaznih metala (npr.  $\text{TiSe}_2$ ). Također sam proučio teorijske modele koji objašnjavaju fenomen. Od prvog teorijskog modela Peierlsove nestabilnosti za 1D metalne sustave, preko modela ugnježđenja visoko anizotropne Fermijeve plohe za realne kvazi-1D sustave, pa do niza predloženih modela u pokušaju razumijevanja slojastih kvazi-2D sustava, s približno izotropnom Fermijevom plohom, koji potpuno odstupaju od modela temeljenog na njihovom ugnježđenju i koje do danas ne razumijemo u potpunosti.

Ključne riječi: val gustoće naboja (CDW), nabojne pruge, nabojno uređenje, ugnježđenje Fermijeve plohe, elektron-fonon vezanje

# Charge density waves in the past and nowadays

## Abstract

In this thesis, I studied the historical overview of charge density waves field of physics. From R. Peierls' first prediction of the phenomenon back in the thirties of the last century, through the first experimental evidence in so-called quasi-1D metal systems highly anisotropic materials to the current observations of charge density waves, sometimes referred to as 'charge stripes,' in high-temperature superconducting cuprates (e.g. LSCO, YBCO,  $\text{CaC}_6$ ) and transition metal dichalcogenides (e.g.  $\text{TiSe}_2$ ). I also studied theoretical models that explain the phenomenon. From Peierls' first theoretical model of instability for 1D metal systems, through the nesting model of the highly anisotropic Fermi surface for real quasi-1D systems, to a series of proposed models attempting to understand layered quasi-2D systems with an approximately isotropic Fermi surface, which deviate entirely from the model based on their nesting and are still not fully understood to this day.

Keywords: charge density waves (CDW), charge stripes, charge ordering, Fermi surface nesting, electron-phonon coupling

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>1D slobodni elektronski plin i nestabilnost osnovnog stanja sustava</b>	<b>2</b>
2.1	Korelacije i fluktuacije . . . . .	8
2.2	II. kvantizacija . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Metalno osnovno stanje i fazni prijelaz u stanje vala gustoće naboja</b>	<b>12</b>
3.1	Kohnova anomalija i Peierlsov prijelaz . . . . .	12
3.2	Materijali . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Topološke nestabilnosti u 2D vodičima</b>	<b>27</b>
4.1	Kvalitativna razmatranja . . . . .	28
4.2	Topološka rekonstrukcija Fermijeve plohe . . . . .	29
4.3	Energija vrpce i stabilizacija vala gustoće . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Nabojne pruge u materijalima temeljenim na grafenu</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>Zaključak</b>	<b>46</b>
	<b>Literatura</b>	<b>47</b>

# 1 Uvod

Valovi gustoće naboja su stanja slomljene translacijske simetrije metala niske dimenzionalnosti koji nastaju zbog interakcija elektrona i fonona. Takvo osnovno stanje sastoji se od periodičke deformacije kristalne rešetke i periodičke modulacije gustoće naboja. Nastajanje valova gustoće naboja (eng. charge density wave - CDW) opisujemo jednodimenzionalnim elektronskim plinom, a ioni rešetke stvaraju jednodimenzionalni linearni lanac. Posljedica interakcije elektrona i fonona te divergentnog odziva elektronskog podsustava na valnom vektoru jednakom dvostrukom iznosu Fermijevog valnog vektora ( $q = 2k_F$ ) u jednoj dimenziji je jako renormalizirani spektar fonona. Tu pojavu nazivamo Kohnova anomalija. Manifestira se kao fazni prijelaz u stanje statične periodične distorzije rešetke i periodičke modulacije gustoće naboja valne duljine

$$\lambda_0 = \frac{\pi}{k_F}. \quad (1.1)$$

Za polupopunjene vrpce, period  $\lambda_0$  jednak je dvostrukom iznosu konstante rešetke, dolazi do dimerizacije kristalne strukture. Ovako inducirani periodički potencijal stvara procijep na Fermijevom nivou, samosuglasno snižavajući energiju elektronske vrpce te time metal prelazi u izolator. Taj prijelaz nazivamo Peierlsov prijelaz.



## 2 1D slobodni elektronski plin i nestabilnost osnovnog stanja sustava

Većina pojava koje proučavamo nastaju u materijalima visoke anizotropnosti. Nazivamo ih kvazi-jednodimenzionalnim ili niskodimenzionalnim materijalima. Zbog niske dimenzionalnosti imamo efektivnu redukciju faznog prostora iz tri dimenzije u praktički jednu dimenziju. Redukcija faznog prostora ima nekoliko bitnih posljedica. Interakcije i nasumični potencijali imaju puno veći utjecaj, a veliki utjecaj imaju i fluktuacije. Fermijeva ploha za jednodimenzionalni slobodni elektronski plin sastoji se od dvije točke. Jedna točka je na  $+k_F$ , a jedna na  $-k_F$ , gdje je  $k_F$  Fermijev valni vektor koji karakterizira popunjene vrpce. U visoko anizotropnim, tzv. kvazi-1D metalima Fermijeva ploha sastoji se od dvije linije blago korugirane oko  $k_F$  i  $-k_F$  duž smjera okomitog valnog vektora. Disperzijska relacija za 1D slobodni elektronski plin dana je sljedećom jednačinom:

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.1)$$

a Fermijeva energija s:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N_0 \pi}{2L} \right)^2 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (2.2)$$

gdje je  $N_0$  broj elektrona (efektivne) mase  $m$ , u sustavu duljine  $L$ . Gustoća stanja na energiji  $\epsilon$  za jednu projekciju spina dana je izrazom:

$$n(\epsilon) = \frac{L}{\pi \hbar} \left( \frac{m}{2\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.3)$$

Kada je  $\epsilon = \epsilon_F$ , izraz za gustoću stanja postaje

$$n(\epsilon_F) = \frac{L}{\pi \hbar v_F}. \quad (2.4)$$

Odziv elektronskog plina na vremenski nezavisni potencijal definiran Fourierovim transformatom  $\Phi(\vec{q})$  s valnim vektorom  $\vec{q}$ ,

$$\Phi(\vec{r}) = \int_q \Phi(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}, \quad (2.5)$$

dan je induciranom gustoćom naboja

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \chi(\vec{q})\Phi(\vec{q}) \quad (2.6)$$

gdje je  $\chi(\vec{q})$  statička Lindhardova odzivna funkcija ili susceptibilnost. Općenito u  $d$ -dimenzija ona glasi

$$\chi(\vec{q}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \frac{f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}+\vec{q}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}}, \quad (2.7)$$

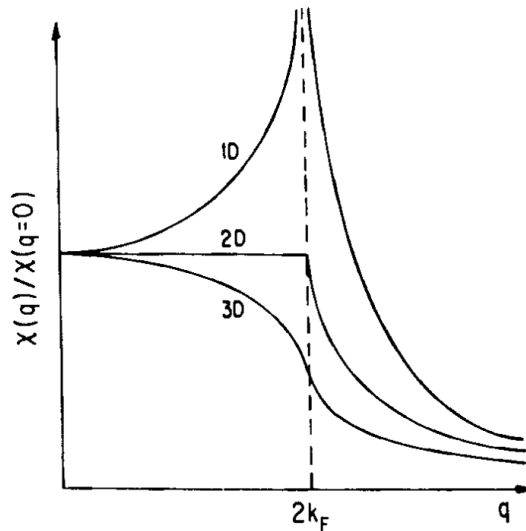
a  $f_{\vec{k}}$  je Fermijeva funkcija. Odzivna funkcija ima sljedeći oblik za 3D:

$$\chi(\vec{q}) = -e^2 n_{3D}(\epsilon_F) \left[ 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = \frac{q}{2k_F}, \quad (2.8)$$

gdje je  $n_{3D}(\epsilon_F)$  gustoća stanja 3D elektronskog plina. U 1D, oblik jednadžbe je značajno drugačiji. Za valne vektore blizu  $2k_F$ ,  $\chi(\vec{q})$  možemo izvrijedniti ako pretpostavimo linearnu disperzijsku relaciju oko Fermijeve energije s  $\epsilon_k - \epsilon_F = \hbar v_F(k - k_F)$ . Sada odzivna funkcija ima oblik

$$\chi(q) = -e^2 n(\epsilon_F) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right|. \quad (2.9)$$

Vidimo da za razliku od 3D slučaja, gdje smo u  $q = 2k_F$  imali logaritamski singularitet u derivaciji, u 1D imamo divergenciju na  $q = 2k_F$  što se vidi na slici 2.1.



Slika 2.1: Lindhardova odzivna funkcija u ovisnosti o valnom vektoru  $q$  za 1D, 2D i 3D slobodni elektronski plin. Preuzeto iz [2].

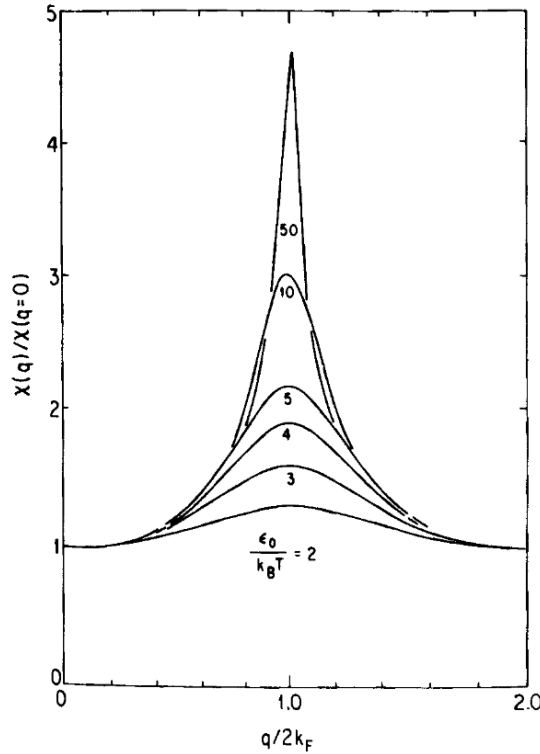
Divergencija odzivne funkcije u  $q = 2k_F$  ima nekoliko bitnih posljedica. Jednadžba  $\rho^{ind}(q) = \chi(q)\Phi(q)$  implicira da vanjska perturbacija, odnosno potencijal  $\Phi(q)$  vodi do divergentne preraspodjele naboja. To znači da je na  $T = 0$  homogeni elektronski plin nestabilan spram formiranja periodički varirajuće gustoće naboja. Divergencija odzivne funkcije je uzrokovana posebnom topologijom Fermijeve plohe koju nazivamo savršeno ugnježđenje. Savršeno ugnježđenje je svojstvo Fermijeve plohe kada jednu njezinu stranu možemo preslikati na drugu jedinstvenim valnim vektorom. Najveći doprinos integralu u jednadžbi (2.7) dolazi od parova stanja koji se razlikuju za  $q = 2k_F$  te imaju istu energiju i zbog toga  $\chi(q)$  divergira. Na konačnoj temperaturi dobivamo odzivnu funkciju

$$\chi(q = 2k_F, T) = -e^2 n(\epsilon_F) \int_0^{\frac{\epsilon_0}{2k_B T}} \frac{\tanh x}{x} dx, \quad (2.10)$$

koja se rješavanjem integrala svede na

$$\chi(q = 2k_F, T) = -e^2 n(\epsilon_F) \ln \frac{1.14\epsilon_0}{k_b T}, \quad (2.11)$$

gdje je  $\epsilon_0$  "cut-off" energija reda veličine Fermijeve energije, a prikazana je na slici 2.2.



Slika 2.2: Odzivna funkcija 1D slobodnog elektronskog plina na raznim temperaturama. Preuzeto iz [2].

Materijali koje promatramo nisu stvarno jednodimenzionalni već su kvazi- jednodimenzionalni pa je potrebno modelirati Fermijevu plohu. To možemo postići uključivanjem disperzije u smjeru  $k_y$  okomito na smjer  $k_x$  duž kojeg je odzivna funkcija izvriježnena,

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 + 2t_a \cos k_x a + 2t_b \cos k_y b, \quad (2.12)$$

gdje su  $a$  i  $b$  konstantne rešetke u  $x$  i  $y$  smjeru. Zbog kvazi-jednodimenzionalnosti  $t_a \gg t_b$ , disperzijska relacija se svodi na

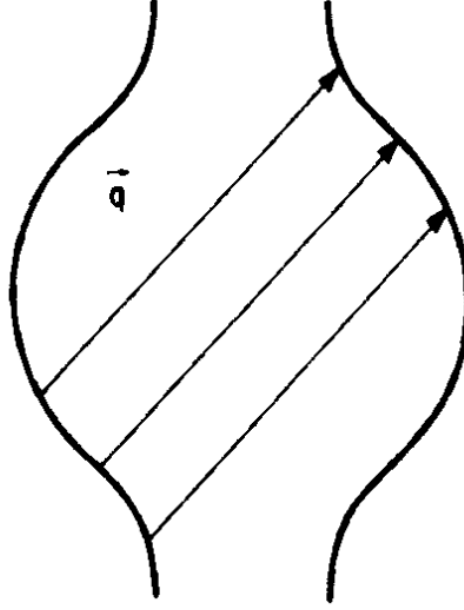
$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 + v_F(|k_x| - k_F) - 2t_b \cos k_y b. \quad (2.13)$$

Fermijeva ploha određena je uvjetom

$$k_x = k_F + \frac{2t_b}{v_F} \cos k_y b + O(t^2 \cos^2 k_y b) + \dots \quad (2.14)$$

Treći član u jednadžbi predstavlja korekcije u obliku doprinosa efektivnih viših susjeda koji ćemo zanemariti te vidimo da je u  $k_x - k_y$  ravnini oblik Fermijeve plohe

sinusoidalan što se vidi na slici 2.3. Savršeno ugnježđenje dobivamo u granici kada  $t_b/t_a \rightarrow 0$ , to odgovara slučajevima kada je materijal jako anizotropan.



Slika 2.3: Fermijeva ploha kvazi-jednodimenzijalnog slobodnog elektronskog plina. Strelice pokazuju vektor savršenog ugnježđenja za malu disperziju u transverzalnom smjeru. Preuzeto iz [2].

Divergentna odzivna funkcija vodi do raznih nestabilnosti na niskim temperaturama. Da bismo odredili temperaturu kada se to događa, koristimo se argumentima srednjeg polja. Pretpostavimo da vanjski potencijal  $\Phi^{ext}$  vodi do fluktuacije gustoće naboja  $\rho^{ind}$ , koja potom stvara inducirani potencijal  $\Phi^{ind}$  oblika

$$\Phi^{ind}(\vec{q}) = -g\rho^{ind}(\vec{q}), \quad (2.15)$$

gdje je  $g$  konstanta vezanja koja je neovisna o valnom vektoru, a  $\rho^{ind}(\vec{q})$  i  $\Phi^{ind}(\vec{q})$  su Fourierove komponente fluktuacija gustoće i prostorno ovisnog potencijala. Ukupni potencijal  $\Phi(\vec{q})$  čine vanjski potencijal  $\Phi^{ext}(\vec{q})$  i taj potencijal zbog interakcije s induciranom gustoćom  $\rho^{ind}(\vec{q})$  pa izraz (2.6) za gustoću naboja možemo zapisati u obliku

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \chi(\vec{q})\Phi(\vec{q}) = \chi(\vec{q})[\Phi^{ext}(\vec{q}) + \Phi^{ind}(\vec{q})]. \quad (2.16)$$

Te zajedno s gornjim izrazom daju:

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \frac{\chi(\vec{q}, T)\Phi^{ext}(\vec{q})}{1 + g\chi(\vec{q}, T)}. \quad (2.17)$$

Izraz (2.17) je nestabilan za  $g < 0$ , kada je  $1 + g\chi(\vec{q}, T) = 0$ . Ako izraz (2.17) povežemo s izrazom za  $\chi(q = 2k_F, T)$  dobijemo temperaturu faznog prijelaza  $T_c$  u aproksimaciji srednjeg polja

$$k_B T_c = 1,14\epsilon_0 e^{\frac{-1}{gn(\epsilon_F)}}. \quad (2.18)$$

Fluktuacije gustoće odnose se na stvaranje elektron-elektron i elektron-šupljina parova, gdje je osnovno stanje njihova koherentna superpozicija. Priroda osnovnog stanja ovisi o elektron-elektron i elektron-fonon interakcijama koje možemo opisati interakcijskim potencijalom  $V(\vec{q})$ . Elektron-elektron vezanje s  $\vec{q} = 0$  nazivamo Cooperovim kanalom, što rezultira supravodljivim osnovnim stanjem. Elektron-šupljina vezanje s  $q = 2k_F$  nazivamo Peierlsovom kanalom. Pripadna osnovna stanja imaju periodičku varijaciju gustoće naboja ili spina pa ih nazivamo valovima gustoće naboja (CDW) ili spina (SDW). Period  $\lambda_0 = \pi/k_F$  povezan s prostornom varijacijom gustoće naboja ili spina također vodi do stvaranja procijepa na Fermijevoj energiji. Taj procijep određen je parametrom uređenja

$$\Delta = |\Delta| e^{i\phi} \quad (2.19)$$

koji je kompleksan, s amplitudom  $|\Delta|$  i fazom  $\phi$ . Za val gustoće naboja translacijska simetrija je slomljena. Za osnovno stanje vala gustoće naboja, kolektivna pobuđenja nazivaju se fazoni i amplitoni. Pojava jednočestičnog procijepa vodi do konačne dužine koherencije  $\xi$ .

## 2.1 Korelacije i fluktuacije

Zbog smanjenja faznog prostora, 1D sustavi su značajno nestabilniji spram fluktuacija. Zbog tih fluktuacija izostaje mogućnost dugodosežnog uređenja pri konačnim temperaturama. Korelacijska duljina nam govori koliko je sustav uređen na prostornoj skali. Korelacijska funkcija je susceptibilnost. Općenito, korelacija nam govori ako je neka fizikalna veličina (npr. gustoća) na mjestu  $\vec{r}$ , kolika je onda vjerojatnost da na mjestu  $\vec{r}'$  bude neki drugi iznos te veličine, odnosno govori nam na kojim udaljenostima je interakcija značajna. Korelacijska duljina u promatranom primjeru karakterizira fluktuacije gustoće za 1D plin slobodnih elektrona. Te fluktuacije za 3D plin slobodnih elektrona opisane su općenito na sljedeći način pomoću korelacijske funkcije

$$\langle C^\dagger(\vec{r}), C(0) \rangle = \int \frac{d\vec{k}}{2\pi} f(\epsilon_k) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.20)$$

gdje su  $C^\dagger(\vec{r}), C(0)$  operatori stvaranja i poništenja elektronske gustoće, a  $f(\epsilon_k)$  je Fermijeva raspodjela. Prostorna ovisnost je dana s

$$\langle C^\dagger(\vec{r}), C(0) \rangle \simeq \exp \left[ \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{\xi} + i\vec{q} \cdot \vec{r} \right]. \quad (2.21)$$

Koeficijent  $\xi$  nazivamo korelacijskom duljinom te što je  $\xi$  veći, to je veća korelacija (veća udaljenost). Za 1D, linearizirana disperzijska relacija dana je s

$$\epsilon_k - \epsilon_F = \hbar v_F (|k| - k_F) \quad (2.22)$$

pa je korelacijska funkcija

$$\langle C^\dagger(x), C(0) \rangle = \frac{i e^{ik_F x}}{-\beta v_F} \frac{e^{-\frac{\pi x}{\beta v_F}}}{e^{-\frac{2\pi x}{\beta v_F}} + 1}, \quad (2.23)$$

gdje je  $\beta = 1/k_B T$ . Usporedbom s izrazom (2.21), nalazimo korelacijsku duljinu

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi k_B T}. \quad (2.24)$$

Kada korelacijska funkcija divergira, dobivamo fazni prijelaz. U promatranom slučaju to se događa na  $T = 0$ . Rezultat ukazuje na neprimjenjivost argumentacije srednjeg polja u beskonačnom homogenom 1D sustavu (koja daje konačnu kritičnu tempera-

turu).

## 2.2 II. kvantizacija

Za promatranje valova gustoće naboja i provedbu izračuna puno je lakše koristiti formalizam druge kvantizacije. Prije nego opišemo drugu kvantizaciju i objasnimo zašto je ona bolji izbor trebamo se dotaknuti prve kvantizacije. Prva kvantizacija bavi se rješavanjem kvantnomehaničkih problema u kojem su čestice ili fizički objekti opisani valnim funkcijama, a okolina je opisana klasično. Dakle kvantizirali smo opservable, a polja ostaju klasična. Možemo promatrati Hamilton-Jacobijevu jednadžbu

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = E, \quad (2.25)$$

u kojoj izvršimo zamjene operatorima  $\vec{q} \rightarrow \hat{q}$ ,  $\vec{p} \rightarrow \hat{p} = -i\hbar\nabla$  i  $E \rightarrow \hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ . Gornja jednadžba postaje operatorska jednadžba za valnu funkciju  $|\psi\rangle$  odnosno:

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle. \quad (2.26)$$

Promotrimo jednočestičnu valnu funkciju  $\Phi(\vec{r})$ . Valna funkcija dvočestičnog sustava može se približno napisati kao

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) \quad (2.27)$$

pri čemu

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (2.28)$$

Vidimo da valna funkcija nije antisimetrična, što nije ispravno za opis fermionskih višestetičnih sustava (npr. elektroni). Ako želimo napisati valnu funkciju za dani hamiltonijan koja poštuje antisimetričnost, možemo ju konstruirati na sljedeći način:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) - \Phi(\vec{r}_2)\Phi(\vec{r}_1)]. \quad (2.29)$$



Valnu funkciju (2.29) možemo zapisati pomoću Slaterove determinante

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{\nu_1}(\vec{r}_1) & \Phi_{\nu_2}(\vec{r}_1) \\ \Phi_{\nu_1}(\vec{r}_2) & \Phi_{\nu_2}(\vec{r}_2) \end{vmatrix}. \quad (2.30)$$

Faktor ispred matrice je normalizacija. Redci u matrici označavaju čestice tj. njihove koordinate, a stupci njima pripadne kvantne brojeve  $\nu_i$ . Ovakvu matricu možemo generalizirati na n-čestica tako da su bazna stanja antisimetrična na permutaciju bilo koje dvije čestice

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_{\nu_1}(\vec{r}_1) & \Phi_{\nu_2}(\vec{r}_1) & \dots & \Phi_{\nu_n}(\vec{r}_1) \\ \Phi_{\nu_1}(\vec{r}_2) & \Phi_{\nu_2}(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_{\nu_n}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{\nu_1}(\vec{r}_n) & \Phi_{\nu_2}(\vec{r}_n) & \dots & \Phi_{\nu_n}(\vec{r}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.31)$$

Slaterove determinante nisu svojstvene vrijednosti danog hamiltonijana nego su bazna stanja pomoću kojih možemo konstruirati svojstvenu valnu funkciju. To je tzv. prva kvantizacija. Ona ima nekoliko nedostataka zbog kojih se koristi druga kvantizacija, poput na primjer:

- kalkulacije su teške i skupe
- reprezentacije zahtijevaju fiksni n (ne možemo koristiti velekanonski ansambl)
- kvantni brojevi se teško inkorporiraju.

Druga kvantizacija je reprezentacija broja čestica, tj. Hilbertov prostor je reprezentiran u bazi broja čestica. Promatramo popunjenost tih stanja. U drugoj kvantizaciji kvantizirana su i polja, a u opis mnogočestičnog sustava ugrađujemo i statistiku. Takav opis je pogodan za fiziku kondenzirane tvari jer su svi problemi mnogočestični. Drugu kvantizaciju možemo ilustrirati na primjeru harmoničkog oscilatora

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2. \quad (2.32)$$

Sada možemo definirati dva operatora  $a$  i  $a^\dagger$

$$a \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\hat{p}, \quad (2.33)$$

$$a^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\hat{p}. \quad (2.34)$$

Za njih vrijede sljedeće relacije koje proizlaze iz  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ :

$$[a, a] = 0, \quad [a^\dagger, a^\dagger] = 0, \quad [a, a^\dagger] = 1. \quad (2.35)$$

Možemo izraziti  $\hat{x}$  i  $\hat{p}$  preko  $a$  i  $a^\dagger$  te se dobije:

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a^\dagger - a), \quad (2.36)$$

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a). \quad (2.37)$$

Ako to uvrstimo u hamiltonijan, dobije se izraz za operator hamiltonijana u bazi operatora  $a$  i  $a^\dagger$

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right). \quad (2.38)$$

Možemo definirati vakuum kao  $|0\rangle$ . To je stanje bez čestica odnosno stanje s nula kvanata vibracija harmoničkog oscilatora. Operator  $a$  se definira na sljedeći način:

$$a|0\rangle = 0. \quad (2.39)$$

Također definiramo  $a^\dagger$  kao

$$a^\dagger|0\rangle = |1\rangle. \quad (2.40)$$

Ako operatori djeluju na neko već popunjeno stanje onda vrijede sljedeće relacije

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (2.41)$$

### 3 Metalno osnovno stanje i fazni prijelaz u stanje vala gustoće naboja

Osnovno stanje CDW-a nastaje u niskodimenzionalnim metalima kao posljedica elektron - fonon interakcije i specifične geometrije ugnježdene Fermijeve plohe. Osnovno stanje sastoji se od periodičke modulacije gustoće naboja i od periodičke distorzije rešetke. Oba perioda određena su valnim vektorom  $k_F$ . Posljedica elektron-fonon vezanja i divergentnog odziva na  $q = 2k_F$  je renormalizirani fononski spektar. Takvu renormalizaciju spektra nazivamo Kohnova anomalija. Promjena energije računa se u drugom redu perturbacijske teorije. Renormalizacija jako ovisi o temperaturi na kojoj fononska frekvencija iščezava tj. gdje  $\omega \rightarrow 0$ . To je fazni prijelaz u stanje sa statičkom periodičkom distorzijom rešetke i periodično varirajućom modulacijom naboja valne duljine  $\lambda = \frac{\pi}{k_F}$ . Periodička distorzija rešetke stvara jednočestični procijep na Fermijevom nivou zbog čega metal prelazi u izolator. Takav prijelaz nazivamo Peierlsov prijelaz.

#### 3.1 Kohnova anomalija i Peierlsov prijelaz

Da bi opisali prijelaz u osnovno stanje vala gustoće naboja, prvo ćemo promatrati jednodimenzionalni elektronski plin koji je vezan na lanac iona preko elektron-fonon vezanja. Općenito, hamiltonijan za elektronski plin glasi

$$H_{el} = \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k \quad (3.1)$$

gdje je  $a_k^\dagger$  operator stvaranja, a  $a_k$  operator poništenja elektronskog stanja valnog vektora  $k$ . Energija elektrona dana je s  $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Budući da ne proučavamo spinske interakcije, zanemarili smo spinske stupnjeve slobode te se gustoća stanja  $n(\epsilon_F)$  odnosi na samo jednu projekciju spina. Vibracije rešetke možemo opisati hamiltonijanom

$$H_{ph} = \sum_q \left( \frac{P_q P_{-q}}{2M} + \frac{M\omega_q^2}{2} Q_q Q_{-q} \right), \quad (3.2)$$

gdje nam  $P_q$  i  $Q_q$  predstavljaju normalne koordinate i konjugirana stanja impulsa i ionskih pomaka valnog vektora  $q$ ,  $\omega_q$  je frekvencija fononskog svojstvenog moda, a  $M$  ionska masa. Kada pričamo o fizici mnoštva čestica, puno je lakše baratati

jednadžbama koje su zapisane u II. kvantizaciji pa je korisno  $P_q$  i  $Q_q$  zapisati u obliku

$$Q_q = \left( \frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{\frac{1}{2}} (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (3.3)$$

$$P_q = \left( \frac{\hbar M\omega_q}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (b_q + b_{-q}^\dagger), \quad (3.4)$$

gdje su  $b_q^\dagger$  i  $b_q$  operatori stvaranja i poništenja fononskih stanja. Možemo zapisati fononski hamiltonijan u II. kvantizaciji

$$H_{ph} = \sum_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q. \quad (3.5)$$

Pomak rešetke na koordinati  $x$  zapisan preko tih operatora glasi:

$$u(x) = \sum_q \left( \frac{\hbar}{2NM\omega_q} \right)^{\frac{1}{2}} (b_q + b_{-q}^\dagger) e^{iqx}, \quad (3.6)$$

gdje je  $N$  broj čvorova rešetke po jediničnoj duljini. Često opis elektron-fonon interakcije nazivamo aproksimacijom krutih iona. Naziv potječe od ideje da ionski potencijal  $V$  u bilo kojoj točki ovisi samo o udaljenosti od centra iona. U II. kvantizaciji to možemo zapisati kao

$$H_{el-ph} = \sum_{k,k',l} \langle k | V(r-l-u) | k' \rangle a_k^\dagger a_{k'} = \sum_{k,k',l} e^{i(k-k')(l+u)} V_{k-k'} a_k^\dagger a_{k'}, \quad (3.7)$$

gdje je  $V_{k-k'}$  Furierov transformat potencijala jednog atoma  $V(\vec{r})$ . Koordinata  $l$  daje položaje rešetke u ravnoteži, a funkcija  $u(x)$  govori o pomaku iz ravnotežnih položaja. Za mali pomak  $u$  vrijedi

$$e^{i(k-k')u} \simeq 1 + i(k-k')u = 1 + iN^{-\frac{1}{2}}(k'-k) \sum_q e^{iq'l} u_q. \quad (3.8)$$

Vidimo da se hamiltonijan (3.7) sastoji od dva dijela. Prvi dio opisuje interakcije elektrona s pozadinskim ionima u njihovim nepomaknutim pozicijama te transformira slobodni elektronski spektar u Blochova stanja. To vodi do procijepa na rubovima Brillouinove zone. Taj dio zanemarujemo jer nas zanimaju efekti koji se događaju na  $\pm k_F$ , a to je daleko od rubova Brillouinove zone. Možemo zapisati drugi dio tog

hamiltonijana koji glasi

$$H_{el-ph} = iN^{-\frac{1}{2}} \sum_{k,k',l,q} e^{i(k'-k+q)l} (k' - k) u_q V_{k-k'} a_k^\dagger a_{k'}, \quad (3.9)$$

$$H_{el-ph} = iN^{-\frac{1}{2}} \sum_{k,k'} (k' - k) u_{k-k'} V_{k-k'} a_k^\dagger a_{k'}. \quad (3.10)$$

Pomak  $u_{k-k'}$  sada možemo zapisati preko operatora stvaranja i poništenja fononskih stanja pa hamiltonijan (3.10) glasi

$$H_{el-ph} = i \sum_{k-k'} \left( \frac{\hbar}{2M\omega_{k-k'}} \right)^{\frac{1}{2}} (k' - k) V_{k-k'} (b_{k'-k}^\dagger + b_{k-k'}) a_k^\dagger a_{k'} \quad (3.11)$$

$$= \sum_{k,q} g_q (b_{-q}^\dagger + b_q) a_{k+q}^\dagger a_k, \quad (3.12)$$

gdje je  $g_q$  konstanta vezanja elektrona i fonona koja iznosi

$$g_q = i \left( \frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} |q| V_q. \quad (3.13)$$

Kada spojimo doprinose od elektrona, fonona i elektron-fonon interakcije dobijemo Fröhlichov hamiltonijan koji glasi

$$H = \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k + \sum_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q + \sum_{k,q} g_q a_{k+q}^\dagger a_k (b_{-q}^\dagger + b_q). \quad (3.14)$$

U slučaju 1D elektronskog plina za kojeg vrijedi disperzijska relacija (2.22), blizu  $\pm k_F$ , sustav vezanih elektrona i fonona je nestabilan. Efekte interakcije elektrona i fonona na vibracije rešetke možemo opisati jednadžbama gibanja u normalnim koordinatama. Za male amplitude pomaka imamo sljedeću jednadžbu:

$$\hbar^2 \ddot{Q}_q = -[[Q_q, H], H]. \quad (3.15)$$

Iz toga slijedi

$$\ddot{Q}_q = -\omega_q^2 Q_q - g \left( \frac{2\omega_q}{M\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_q, \quad \rho_q = \sum_k a_{k+q}^\dagger a_k, \quad (3.16)$$

gdje je vezanje  $g$  uzeto u obzir kao neovisno o  $q$ . Iz poglavlja 2 znamo da je  $\rho(q) = \chi(q, T)\Phi(q)$  i znamo da je  $\Phi(q) = g \left( \frac{2M\omega_q}{\hbar} \right)^{1/2} Q_q$  te se iz toga dobije

$$\rho(q) = \chi(q, T)g \left( \frac{2M\omega_q}{\hbar} \right)^{1/2} Q_q. \quad (3.17)$$

Jednadžba gibanja postaje

$$\ddot{Q}_q = - \left[ \omega_q^2 + \frac{2g^2\omega_q}{\hbar} \chi(q, T) \right] Q_q. \quad (3.18)$$

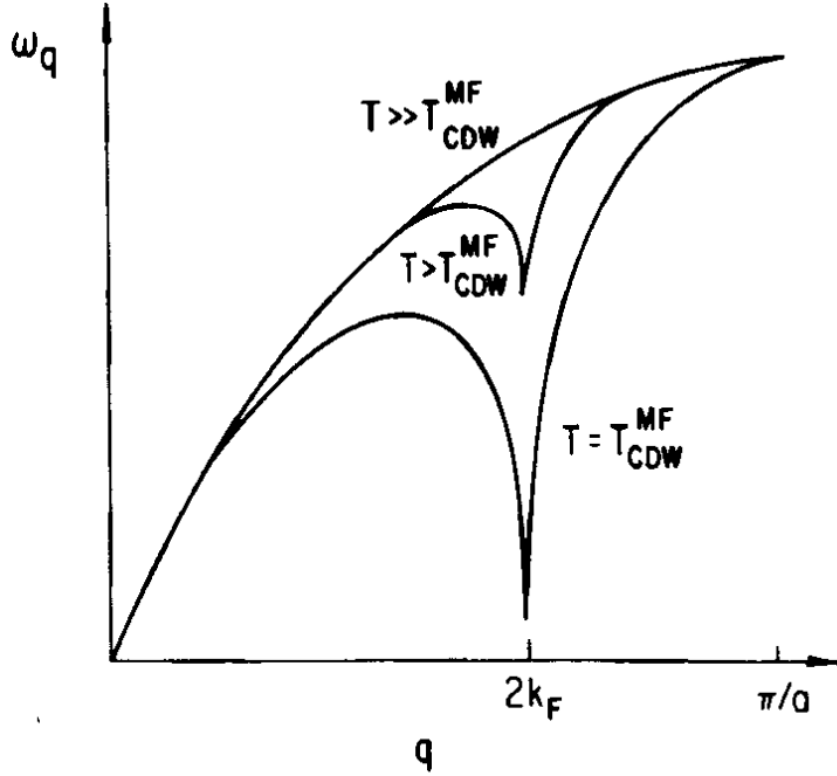
Iz ove jednadžbe gibanja dolazimo do renormalizirane frekvencije fonona

$$\omega_{ren,q}^2 = \omega_q^2 + \frac{2g^2\omega_q}{\hbar} \chi(q, T). \quad (3.19)$$

Znamo da  $\chi(q, T)$  ima maksimum za  $q = 2k_F$ , pa je onda i redukcija fononskih frekvencija najjača na tim valnim vektorima

$$\omega_{ren,2k_F}^2 = \omega_{2k_F}^2 - \frac{2g^2n(\epsilon_F)\omega_{2k_F}}{\hbar} \ln \left( -\frac{1.14\epsilon_0}{k_B T} \right). \quad (3.20)$$

Iz ove jednadžbe vidimo da kako se temperatura smanjuje, renormalizirana fononska frekvencija ide u nulu kao što je prikazano na slici 3.1 te se definira temperatura prijelaza kada nastane zamrznuta distorzija. Fazni prijelaz je definiran temperaturom kada  $\omega_{ren,2k_F} \rightarrow 0$ , do njega dolazi zbog jakog divergentnog odziva 1D elektronskog plina.



Slika 3.1: Fononska disperzijska relacija 1D metala na temperaturama  $T_{CDW}^{MF}$  i većim, a koja pokazuje renormalizaciju spektra na  $q = 2k_F$  zbog Kohnove anomalije. Preuzeto iz [2].

Ispod temperature faznog prijelaza, renormalizirana fononska frekvencija je nula indicirajući zamrznutu rešetku. To su makroskopski okupirana fononska stanja čija je očekivana vrijednost  $\langle b_{2k_F} \rangle = \langle b_{-2k_F}^\dagger \rangle$  konačna. Sada možemo definirati parametar uređenja kao

$$\Delta = |\Delta| e^{i\phi} = g \left( \langle b_{2k_F} \rangle + \langle b_{-2k_F}^\dagger \rangle \right). \quad (3.21)$$

Pomak rešetke, tj. očekivana vrijednost operatora pomaka  $u(x)$  je dana s

$$\langle u(x) \rangle = \left( \frac{\hbar}{2NM\omega_{2k_F}} \right)^{1/2} [i(\langle b_{2k_F} \rangle + \langle b_{2k_F}^\dagger \rangle) e^{i2k_F x} + c.c.] \quad (3.22)$$

$$= \left( \frac{\hbar}{2NM\omega_{2k_F}} \right)^{1/2} \frac{2|\Delta|}{g} \cos(2k_F x + \phi) \quad (3.23)$$

$$= \Delta u \cos(2k_F x + \phi). \quad (3.24)$$

U okviru aproksimacije srednjeg polja hamiltonijan (3.14) glasi

$$H_{MF} = \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k + \sum_q \hbar\omega_q \langle b_q^\dagger b_q \rangle + \sum_{k,q} g_q a_{k+q}^\dagger a_k \langle b_{-q}^\dagger + b_q \rangle. \quad (3.25)$$

Kada imamo da je  $q = 2k_F$  i  $\langle b_{2k_F} \rangle = \langle b_{-2k_F}^\dagger \rangle$ , onda vrijedi:

$$H_{MF} = \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k + 2\hbar\omega_{2k_F} \langle b_{2k_F} \rangle^2 + 2g \sum_k \left[ a_{k+2k_F}^\dagger a_k \langle b_{-2k_F}^\dagger \rangle + a_{k+2k_F}^\dagger a_k \langle b_{-2k_F} \rangle \right]. \quad (3.26)$$

Koeficijent 2 ispred sume je doprinos od  $\pm 2k_F$ . Elektronski doprinos hamiltonijanu je

$$H_{el} = \sum_k \left[ \epsilon_k a_k^\dagger a_k + |\Delta| e^{i\phi} a_{k+2k_F}^\dagger a_k + |\Delta| e^{-i\phi} a_{k-2k_F}^\dagger a_k \right]. \quad (3.27)$$

Zanimaju nas stanja blizu Fermijevog nivoa, blizu  $+k_F$  i  $-k_F$ . Ta stanja označavamo indeksima 1 za  $+k_F$ , a 2 za  $-k_F$ . Često u literaturi  $+k_F$  nazivaju *right moving*, a  $-k_F$  nazivaju *left moving*. Gornju jedndžbu možemo prepisati s novim oznakama te imamo:

$$H = \sum_k \left[ \epsilon_k \left( a_{1,k}^\dagger a_{1,k} - a_{2,k}^\dagger a_{2,k} \right) + |\Delta| e^{i\phi} a_{1,k}^\dagger a_{2,k} + |\Delta| e^{-i\phi} a_{2,k}^\dagger a_{1,k} \right]. \quad (3.28)$$

Potrebno je dijagonalizirati hamiltonijan. To možemo napraviti ako definiramo novi skup operatora:

$$\gamma_{1,k} = U_k a_{1,k} - V_k^* a_{2,k} = |U_k| e^{-i\frac{\phi}{2}} a_{1,k} - |V_k| e^{i\frac{\phi}{2}} a_{2,k}, \quad (3.29)$$

$$\gamma_{2,k} = V_k a_{1,k} - U_k^* a_{2,k} = |V_k| e^{-i\frac{\phi}{2}} a_{1,k} - |U_k| e^{i\frac{\phi}{2}} a_{2,k}, \quad (3.30)$$

uz uvjet da  $|U_k|^2 + |V_k|^2 = 1$ , što transformaciju nad prvotnim skupom operatora čini unitarnom. Hamiltonijan možemo napisati pomoću novih operatora

$$H = \sum_k \left[ \epsilon_k (|U_k|^2 - |V_k|^2) - 2|\Delta| U_k V_k \right] \left( \gamma_{1,k}^\dagger \gamma_{1,k} - \gamma_{2,k}^\dagger \gamma_{2,k} \right) + \left[ 2\epsilon_k U_k V_k + |\Delta| (|U_k|^2 - |V_k|^2) \right] \left( \gamma_{1,k}^\dagger \gamma_{2,k} - \gamma_{2,k}^\dagger \gamma_{1,k} \right). \quad (3.31)$$

Ovaj hamiltonijan je dijagonaliziran ako su koeficijenti ispred nedijagonalnih članova



jednaki nuli, odnosno ako je

$$2\epsilon_k U_k V_k + |\Delta|(|U_k|^2 - |V_k|^2) = 0. \quad (3.32)$$

Taj postupak nazivamo Bogoljubovljeva transformacija. Navedeni uvjet unitarnosti može se zadovoljiti izborom

$$V_k = \cos \frac{\theta_k}{2}, \quad U_k = \sin \frac{\theta_k}{2} \quad (3.33)$$

te iz tog uvjeta i uvjeta dijagonalizacije (3.32) dobivamo

$$\tan \theta_k = -\frac{|\Delta|}{\epsilon_k}. \quad (3.34)$$

Dalje se dobije

$$V_k^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon_k}{(\epsilon_k^2 + \Delta^2)^{1/2}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon_k}{E_k} \right), \quad (3.35)$$

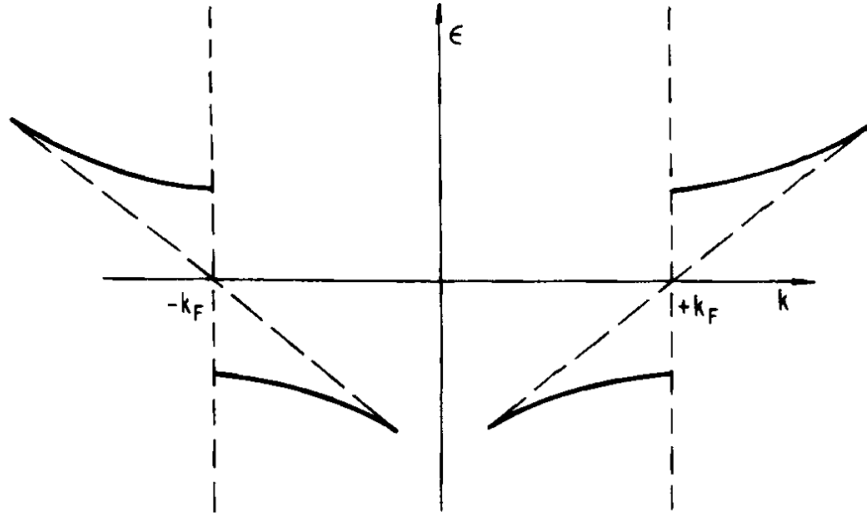
gdje je nova disperzijska relacija

$$E_k = \epsilon_k + \text{sign}(k - k_F) [\hbar^2 v_F^2 (k - k_F)^2 + \Delta^2]^{1/2}, \quad (3.36)$$

pri čemu  $\Delta$  označava  $|\Delta|$  radi jednostavnosti. Hamiltonijan sada poprima novi oblik

$$H = \sum_k E_k \left( \gamma_{1,k}^\dagger \gamma_{1,k} + \gamma_{2,k}^\dagger \gamma_{2,k} \right) + \frac{\hbar \omega_{2k_F} \Delta^2}{2g^2}. \quad (3.37)$$

Drugi član hamiltonijana dolazi od same distorzije rešetke jer se dio energije troši na njezinu statičku deformaciju. U elektronskom spektru otvara se procijep iznosa  $2\Delta$  na  $\pm k_F$  kao što je prikazano na slici 3.2.



Slika 3.2: Disperzijska relacija za  $\epsilon_k$  (crtkano) i  $E_k$  (puna crta) u blizini valnog vektora  $-k_F$  i  $+k_F$ . Preuzeto iz [2].

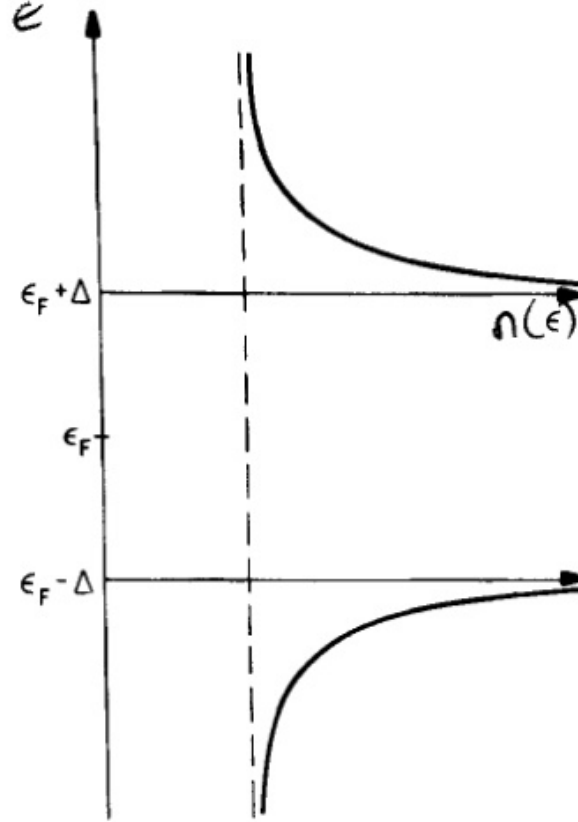
Gustoću stanja  $n_{CDW}$  u CDW stanju možemo dobiti iz uvjeta

$$n_{CDW}(E)dE = n_e d\epsilon, \quad (3.38)$$

gdje je  $n_e$  gustoća stanja u normalnom stanju. Ovdje pretpostavljao da gustoća stanja ne ovisi o energiji. To možemo pretpostaviti zbog pretpostavljene linearne disperzije u okolini Fermijeve plohe. Gustoća stanja u uređenom CDW stanju iznosi

$$\frac{n_{CDW}}{n_e} = \frac{d\epsilon}{dE} = \begin{cases} 0 & |E| < \Delta \\ \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & |E| > \Delta \end{cases} \quad (3.39)$$

i prikazana je na slici 3.3.



Slika 3.3: Ovisnost gustoće stanja  $n(\epsilon)$  o energiji u blizini  $\pm k_F$  u normalnom stanju (crtkano) i CDW stanju (puna crta). Preuzeto iz [2] .

Veličina procijepa se dobiva minimiziranjem energije hamiltonijana (3.37). Otvaranje procijepa spušta energiju elektronske vrpce, što je opisano izrazom

$$E_{el} = \sum_k (-E_k + v_F k) = n(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon - (\epsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}) d\epsilon. \quad (3.40)$$

Iznimno bitno je napomenuti da su granice ovog intervala u odnosu na Fermijevu energiju gdje promatramo područje od *cut-off* valnog vektora do Fermijevog valnog vektora jer je promjena energije relevantna samo za te elektrone, a što daje

$$E_{el} = \frac{n(\epsilon_F)}{2} \left[ \epsilon_F^2 - \left( \epsilon_F (\epsilon_F^2 + \Delta^2)^{1/2} + \Delta^2 \log \frac{\epsilon_F + (\epsilon_F^2 + \Delta^2)^{1/2}}{\Delta} \right) \right]. \quad (3.41)$$

Kada je  $\epsilon_F \gg \Delta$  (u režimu tzv. slabog vezanja), tada možemo razviti izraz pod logaritmom i dobijemo

$$E_{el} = n(\epsilon_F) \left[ -\frac{\Delta^2}{2} - \Delta^2 \log \frac{2\epsilon_F}{\Delta} \right], \quad (3.42)$$

gdje smo zanemarili ostatak u  $\Delta/\epsilon_F$ . S druge strane, distorzija rešetke dovodi do povećanja energije

$$E_{lattice} = \frac{\hbar\omega_{2k_F}\Delta^2}{2g^2} = \frac{\Delta^2 n(\epsilon_F)}{\lambda}, \quad (3.43)$$

gdje je

$$\lambda = \frac{n(\epsilon_F)g^2}{\hbar\omega_{2k_F}} \quad (3.44)$$

bezdimenzionalna konstanta elektron-fonon vezanja. Dolazimo do ukupne energije stanja vala gustoće naboja koja je jednaka zbroju doprinosa od elektrona i rešetke te glasi

$$E_{tot} = E_{el} + E_{lattice} = n(\epsilon_F) \left[ -\frac{\Delta^2}{2} - \Delta^2 \log \frac{2\epsilon_F}{\Delta} + \frac{\Delta^2}{\lambda} \right]. \quad (3.45)$$

Kada je  $\lambda \ll 1$ , direktnom minimizacijom izraza (3.45) po  $\Delta$ , dobivamo optimalnu vrijednost  $\Delta = 2\epsilon_F e^{-\frac{1}{\lambda}}$ . Možemo definirati energiju kondenzacije kao razliku energije normalnog uređenja i energije osnovnog stanja vala gustoće naboja

$$E_{cond} = E_{normal} - E_{CDW} = \frac{n(\epsilon_F)}{2} \Delta^2. \quad (3.46)$$

Budući da je razlika pozitivna, energija osnovnog stanja CDW je niža, a to znači da je osnovno stanje CDW energetski povoljnije, tj. predstavlja osnovno stanje sustava. Funkcija gustoće naboja u ovisnosti o koordinati  $x$  glasi

$$\rho(x) = \langle \Phi_0 | \psi^*(x) \psi(x) | \Phi_0 \rangle, \quad \psi(x) = \sum_k (a_{1,k} e^{ik_F x} + a_{2,k} e^{-ik_F x}), \quad (3.47)$$

gdje je

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{|k| < k_F} (U_k e^{i\psi/2} a_{1,k}^\dagger - V_k e^{-i\psi/2} a_{2,k}^\dagger) \times (V_k e^{i\psi/2} a_{1,k}^\dagger + U_k e^{-i\psi/2} a_{2,k}^\dagger) |0\rangle. \quad (3.48)$$

Pomoću te jednadžbe i supstitucijom sljedećih

$$\langle \Phi_0 | \gamma_{2,k}^\dagger \gamma_{2,k} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \gamma_{1,k}^\dagger \gamma_{1,k} | \Phi_0 \rangle = 1, \quad (3.49)$$

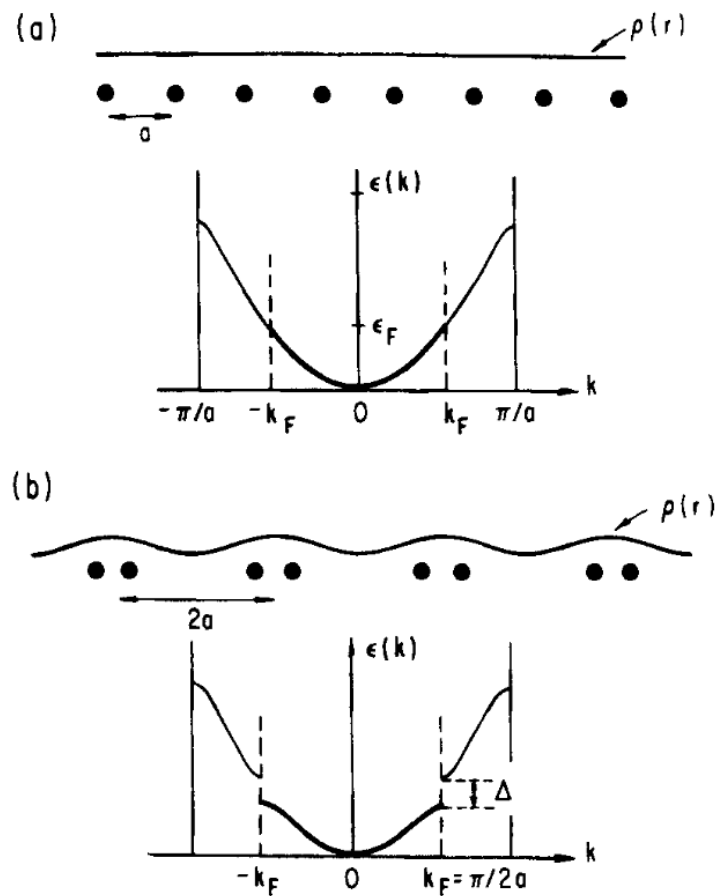
$$\langle \Phi_0 | \gamma_{1,k}^\dagger \gamma_{2,k} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \gamma_{2,k}^\dagger \gamma_{1,k} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (3.50)$$

dobijemo izraz za varijaciju gustoće naboja koji integriramo preko svih stanja da

bismo dobili

$$\rho(x) = \rho_0 \left[ 1 + \frac{\Delta}{\hbar v_F k_F \lambda} \cos(2k_F x + \delta) \right]. \quad (3.51)$$

Osnovno stanje CDW pokazuje periodičku modulaciju gustoće naboja i distorzije rešetke. Jednočestična pobuđenja imaju procijep određen s  $\Delta$  na Fermijevoj energiji te zbog toga prilikom nastanka CDW metal prelazi u izolator. Kondenzacijska energija ne ovisi o fazi  $\delta$ , kada je period vala gustoće nekomenzurabilan s periodičnošću kristalne rešetke (što vrijedi općenito za proizvoljno popunjene vrpce). Opisani scenarij formiranja osnovnog stanja vala gustoće naboja je pri temperaturi  $T = 0$ .



Slika 3.4: Peierlsova distorzija za jednodimenzionalni metal s polupopunjenom vrpcom, gdje je  $k_F$  Fermijev valni vektor i  $a$  početna konstanta rešetke: a) na temperaturama iznad  $T_{CDW}$  i b) ispod temperature  $T_{CDW}$ . Preuzeto iz [2].

Kod konačnih temperatura termalna pobuđenja preko procijepa stvaraju zasjenjenje elektron-fonon interakcije, a to dovodi do redukcije kondenzacijske energije dobivene stvaranjem procijepa, a ponekad i do faznog prijelaza. Tu pojavu možemo

uočiti ako pogledamo jednađbu (3.20) pri  $\omega_{ren,2k_F} = 0$ ,

$$\omega_{2k_F} = -\frac{2g^2}{\hbar}\chi(2k_F, T). \quad (3.52)$$

Odzivna funkcija ima sljedeći oblik

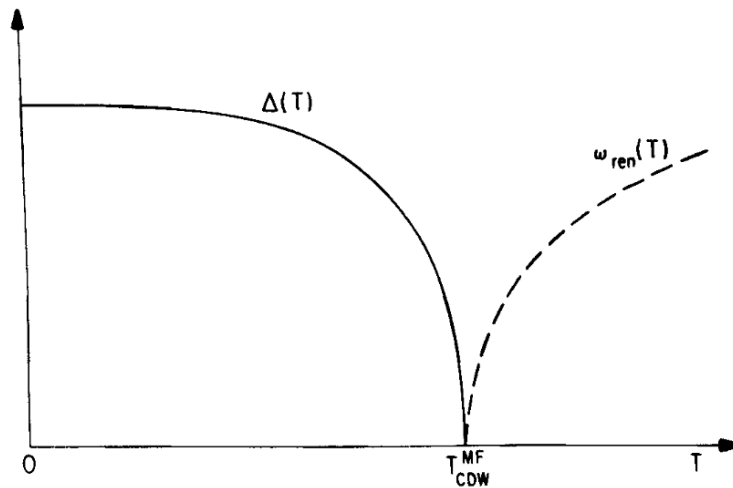
$$\chi(2k_F, T) = -n(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_0} \tanh\left(\frac{\epsilon_k}{2k_b T} \frac{d\epsilon_k}{(\epsilon_k^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}\right). \quad (3.53)$$

Povezivanjem izraza (3.52) i (3.53), uz korištenje izraza za bezdimenzionalno elektron-fonon vezanje (3.44), dobivamo jednađbu

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\epsilon_0} \tanh\left(\frac{\epsilon_k}{2k_b T} \frac{d\epsilon_k}{(\epsilon_k^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}\right), \quad (3.54)$$

koja opisuje temperaturnu ovisnost procijepa ovisno o jaćini elektron-fonon interakcije. Izraz je isti kao i u BCS. Kod temperatura puno ispod  $T_{CDW}^{MF}$  temperaturna varijacija  $\Delta$  je mala jer je samo mali broj kvazićestica pobuđen preko procijepa. Blizu temperature  $T_{CDW}^{MF}$  gdje se procijep približava nuli, jednađba

$$k_B T_{CDW}^{MF} = 1.14\epsilon_0 e^{-\frac{1}{\lambda}} \xrightarrow{\text{postaje}} \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_{CDW}^{MF}}\right)^{1/2}. \quad (3.55)$$



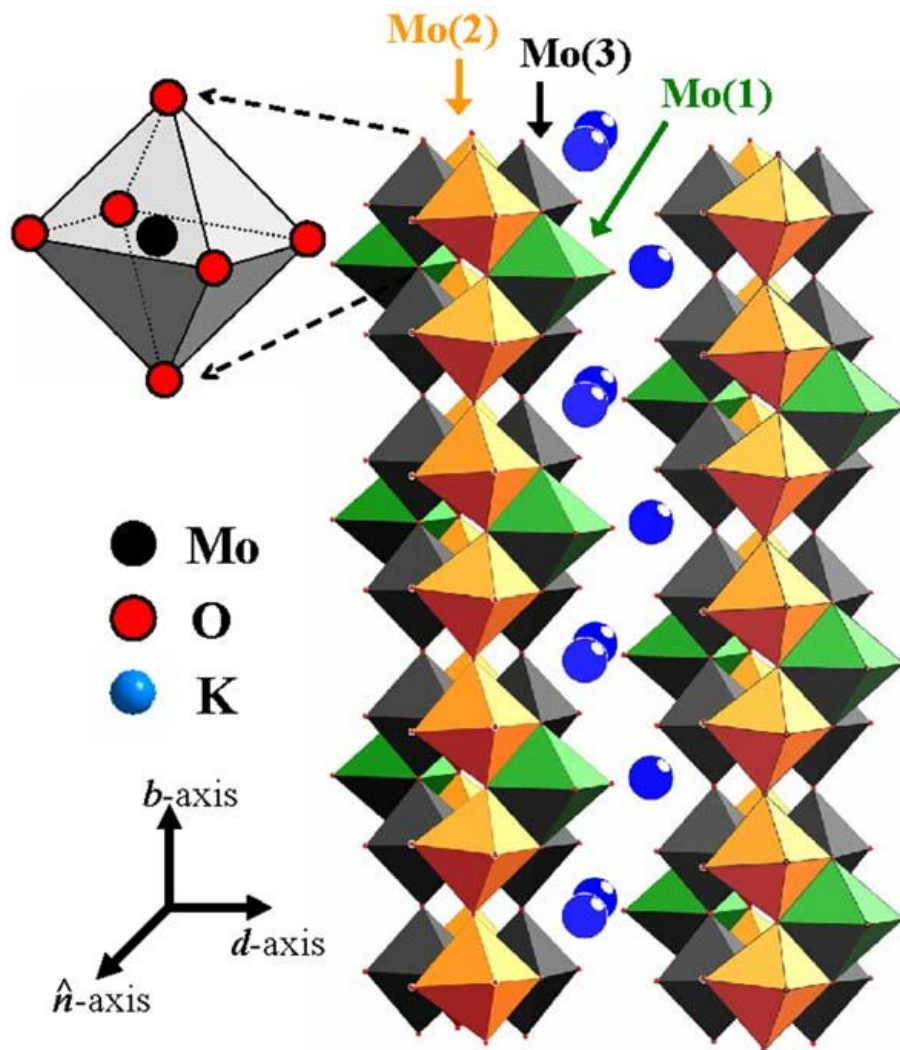
Slika 3.5: Temperaturna ovisnost renormalizirane fononske frekvencije  $\omega_{ren,2k_F}(T)$  prikazano iscrtkanom crtom i temperaturna ovisnost velićine procijepa  $\Delta(T)$  prikazana punom crtom. Preuzeto iz [2].

Sada možemo rekapitulirati bitne pojmove i informacije. Procijep u energiji za CDW nastaje kao odgovor statičkoj distorziji pozadinske rešetke i relaksacijski efekti nemaju ulogu. Elektronski spektar je pod utjecajem elektron-fonon interakcije i relativne *cut-off* energije  $\epsilon_0$  reda veličine  $\epsilon_F$ . Razlike u energetske skali između CDW i BCS vode do vrijednosti  $T_{CDW}^{MF}$  koje su veće od tipičnih supravodljivih temperatura. Do singulariteta susceptibilnosti dolazi zbog zbog 1D karakteristika elektronskog spektra, a u višim dimenzijama singulariteta nema.

## 3.2 Materijali

Do sada smo opisali mehanizme formiranja CDW uređenog stanja koristeći samo matematičke alate. U ovom potpoglavlju pokazat ćemo stvarne materijale kod kojih je uočeno formiranje CDW stanja. Mnoge anorganske i organske tvari imaju kristalnu rešetku u kojoj osnovne gradivne jedinice formiraju linearne lance. Iako većina tih tvari nema pogodnu strukturu za nastajanje CDW osnovnog stanja, nekolicina ih ima povoljno popunjene elektronske vrpce zbog čega na visokim temperaturama pokazuju metalna svojstva. Do sada spomenuti mehanizmi formiranja CDW osnovnog stanja oslanjali su se na činjenicu da su materijali u kojima opažamo CDW kvazi-jednodimenzionalni. To je moguće zbog specifičnog preklapanja valnih funkcija elektrona koje tvore kvazi-1D elektronske disperzije, a interakcije omogućuju uređeno osnovno stanje.

Razni anorganski materijali imaju anizotropnu kristalnu strukturu zbog čega mogu prijeći iz metalnog stanja u nemetalno stanje. Neke od tih anorganskih tvari su bronce. Naziv bronca opisuje veliki broj kristalnih faza oksida prelaznih metala. Primjer takvog spoja je ternarni molibdenov oksid (TMO). Kemijska formula tih spojeva je oblika  $A_{0,3}MoO_3$ , gdje je A oznaka za alkalijski metal (npr. K, Rb, Tl). Zajednički naziv ovih spojeva je plava bronca. Struktura za TMO s kalijem prikazan je na slici 3.6.

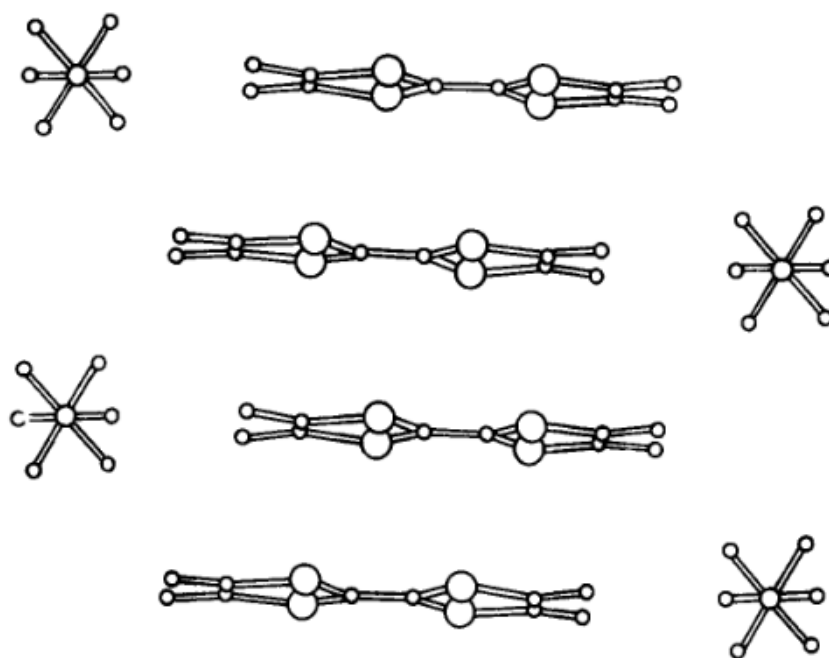


Slika 3.6: Shematski prikaz strukture  $K_{0.3}MoO_3$  koja se sastoji od klastera s po deset  $MoO_3$  oktaedara koji se diraju s rubovima duž  $b$ -osi. Preuzeto iz [5].

Točke dodira klastera stvaraju put vodljivim elektronima. Struktura vrpce je kompleksna no pokazuje preklapanje dviju vrpce na Fermijevoj energiji. Obje vrpce su otprilike 3/4 popunjene. Sve navedeno slaže se s teorijskim predviđanjem distorzije kristalne rešetke kao što se opaža u CDW osnovnom stanju.

Osim anorganskih materijala, CDW osnovno stanje se može uočiti i kod organskih materijala. Planarne organske molekule često tvore linearne lance čije se  $\pi$  orbitale preklapaju duž smjera lanca. Takvo preklapanje rezultira kvazi-jednodimenzionalnosti. Kada to povežemo s protuionima ili molekulama, rezultirajuće soli mogu imati polu-popunjene vrpce zbog čega pokazuju metalna svojstva. Kristalna struktura materijala  $(TMTSF)_2PF_6$  prikazana je na slici 3.7.



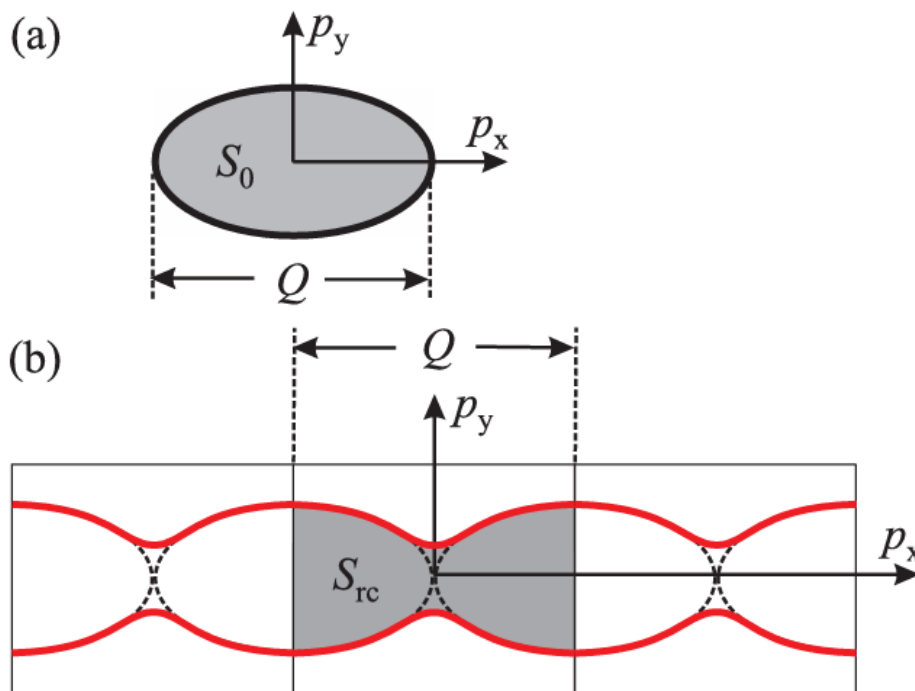


Slika 3.7: Shematski prikaz kristalne strukture  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . Duguljaste molekule su često u literaturi označene s M, a kružne molekule s X. Preuzeto iz [2].

Ovakve tvari spadaju u skupinu tvari koje nazivamo Bechgaardove soli. Sastoje se od razdvojenih nakupina TMTSF i  $\text{PF}_6$  molekula. TMTSF (M) molekule su dobri donori te kada ih povežemo s jakim akceptorima kao što je  $\text{PF}_6$  (X) dolazi do prijenosa naboja s M na X. Kada se naboji prenesu, vrpca TMTSF je  $3/4$  popunjena. Sve navedeno rezultira povoljnom topologijom Fermijeve plohe što omogućuje ugnježđenje, a time i formiranje CDW osnovnog stanja.

## 4 Topološke nestabilnosti u 2D vodičima

Nakon što smo proučili temelje mehanizma nastajanja valova gustoće naboja u kvazi-1D materijalima, možemo prijeći na 2D materijale. Do sad jedino objašnjenje pojave valova gustoće naboja je već spomenuto savršeno ugnježđenje Fermijevih ploha (Peierlsov mehanizam). Materijali kao što je Bechgaardova sol imaju povoljnu topologiju Fermijevih ploha koja omogućava ugnježđenje. No što s materijalima čija Fermijeva ploha to ne dozvoljava, a opaženo je formiranje vala gustoće? Njihove Fermijeve plohe su zatvorene (tzv. "džepovi") i manje ili više izotropne pa je mehanizam savršenog ugnježđenja u potpunosti isključen kao objašnjenje mehanizma nastajanja valova gustoće. Rad koji sam proučavao predlaže kvalitativno novi mehanizam nastajanja valova gustoće. Temeljen je na topološkoj rekonstrukciji Fermijevih ploha induciranih samosuglasnim potencijalom periodičkog vala gustoće. Zbog tog potencijala prvobitno zatvorene Fermijeve plohe transformirane su u otvorene. Princip se može vidjeti na slici 4.1.



Slika 4.1: a) Zatvorena Fermijeva ploha  $S_0$  u impulsnom prostoru  $(p_x, p_y)$ , veličine  $Q$  u  $p_x$  smjeru. b) Rekonstruirana Fermijeva ploha  $S_{rc}$  na segmentu nove periodičnosti sustava  $Q$  duž  $p_x$  smjera. Crveno je označena kontura nove, otvorene Fermijeve plohe. Preuzeto iz [4].

Pokazat ćemo da takva rekonstrukcija Fermijeve plohe vodi ka smanjenju energije elektronske vrpce, a upravo zbog tog smanjenja energije stabilizira se osnovno stanje vala gustoće naboja kompenzirajući povišenje energije zbog periodičke modulacije rešetke.

#### 4.1 Kvalitativna razmatranja

Proučimo 2D vodič koji početno ima jednostavnu kvadratnu disperziju

$$\epsilon(p_x, p_y) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} \quad (4.1)$$

gdje je  $m$  efektivna masa elektrona, a  $p_x$  i  $p_y$  pripadni impulsi u  $x$  i  $y$  smjeru. Samosuglasno uvodimo jednostavnu periodičku modulaciju naboja u  $x$  smjeru koja stvara potencijal definiran sa

$$V(x) = \Delta \cos\left(\frac{Qx}{\hbar} + \Phi\right). \quad (4.2)$$

U ovoj jednadžbi  $Q$  i  $\Delta$  su valni vektor i amplituda parametra uređenja vala gustoće. Fazu zanemarujemo u daljnjem razmatranju jer promatramo samo osnovno stanje. Naše daljnje razmatranje započinjemo pretpostavkom da je valni vektor  $Q$  približno jednak dvostrukoj Fermijevoj količini gibanja  $p_{F0} = \sqrt{2m\epsilon_{F0}}$ , gdje je  $\epsilon_{F0}$  početna Fermijeva energija. Dakle pretpostavljamo da vrijedi

$$Q = 2p_{F0}. \quad (4.3)$$

Gore navedeni potencijal  $V(x)$  spaja početno zatvorene Fermijeve površine u beskonačni lanac Fermijevih ploha s uklonjenom degeneracijom na točkama preklopa. Time smo definirali novu Brillouinovu zonu. Ishodište impulsnog prostora smjestit ćemo na rub nove zone pomakom koordinate  $p_x$  na način

$$p_x \rightarrow p_x + Q/2. \quad (4.4)$$

Rekonstrukcija je vidljiva na slici 4.1 te možemo primijetiti da je površina rekonstruirane Fermijeve plohe unutar jedne ćelije veća nego početna površina. Broj čestica

određen je površinom Fermijeve plohe i dan je izrazom

$$n_0(\epsilon_{F0}) = \frac{S_0(\epsilon_{F0})}{(2\pi\hbar)^2}. \quad (4.5)$$

Broj čestica u rekonstruiranoj vrpici na početnoj Fermijevoj energiji bio bi veći nego za početnu Fermijevu plohu (jer je  $S_{rc}$  veća od  $S_0$ ). Da bi broj elektrona ostao nepromijenjen, Fermijeva energija mora se sniziti, i/ili moramo smanjiti  $S_{rc}$  tako da reduciramo veličinu Brillouinove zone u  $p_x$  smjeru konačnim preklapanjem inicijalnih Fermijevih ploha tj. redukcijom  $Q$  u odnosu na  $2p_{F0}$ , odnosno vrijedi

$$n_{rc}(\epsilon_F) = n_0(\epsilon_{F0}) \rightarrow \int_{\epsilon(p_x, p_y) = \epsilon_F} dp_x dp_y = \pi p_{F0}^2, \quad (4.6)$$

gdje se integracija vrši preko površine nove Fermijeve plohe. Rekonstrukcija može voditi na smanjenje energije elektronske vrpce. Takvo smanjenje može stabilizirati val gustoće kompenzirajući porast doprinosa ukupne energije zbog formiranja periodičkog potencijala.

## 4.2 Topološka rekonstrukcija Fermijeve plohe

Daljnju razradu započinjemo proučavanjem osnovnog stanja vala gustoće na  $T = 0$  pomoću Fröhlichovog hamiltonijana (3.13) kojeg smo modificirali zanemarivanjem ovisnosti elektron-fonon vezanja  $g$  o valnom vektoru očekujući njegov značajan doprinos samo za valne vektore približno jednake  $2k_{F0}$ ,

$$H = \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega(\vec{q}) b_{\vec{q}}^\dagger b_{\vec{q}} + \frac{1}{\sqrt{A}} g \sum_{\vec{k}, \vec{q}} a_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}} (b_{\vec{q}}^\dagger + b_{\vec{q}}). \quad (4.7)$$

Ovdje je  $A$  površina 2D sustava, dok su  $a_{\vec{k}}^\dagger, a_{\vec{k}}, b_{\vec{q}}^\dagger, b_{\vec{q}}$  operatori stvaranja i poništenja elektronskih i fononskih stanja s energijom  $\epsilon(\vec{k})$  i valnim vektorom  $\vec{k}$  za elektronska stanja i energijom  $\hbar\omega(\vec{q})$  i valnim vektorom  $\vec{q}$  za fononska stanja. Ako pretpostavimo konačnu modulaciju vala gustoće i primijenimo aproksimaciju srednjeg polja, hamiltonijan postaje

$$H_{MF} = \sum_{\vec{k}} \left[ \epsilon(\vec{k}) a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + \Delta e^{i\phi} a_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger a_{\vec{k}} + \Delta e^{-i\phi} a_{\vec{k}-\vec{Q}}^\dagger a_{\vec{k}} \right] + \frac{A\hbar\omega_{\vec{Q}}}{2g^2} \Delta^2. \quad (4.8)$$

Parametar uređenja je definiran kao

$$\sqrt{A}\Delta e^{i\phi} = g(\langle b_{\vec{Q}} \rangle + \langle b_{-\vec{Q}}^\dagger \rangle), \quad (4.9)$$

a  $\langle b_{\vec{Q}} \rangle = \langle b_{-\vec{Q}}^\dagger \rangle$  je neisčezavajuća očekivana vrijednost makroskopski okupiranog fononskog moda valnog vektora  $\vec{Q}/\hbar$ . Dijagonalizacijom hamiltonijana (4.8) dolazimo do elektronskog spektra perturbiranog sustava

$$\epsilon_{\pm}(\vec{p}) = \frac{\epsilon_1(\vec{p}) + \epsilon_2(\vec{p})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1(\vec{p}) - \epsilon_2(\vec{p})}{2}\right)^2 + \Delta^2} \quad (4.10)$$

gdje je

$$\epsilon_{1,2}(\vec{p}) \equiv \epsilon(p_x \pm \frac{Q}{2}, p_y) = \frac{(p_x \pm Q/2)^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m}. \quad (4.11)$$

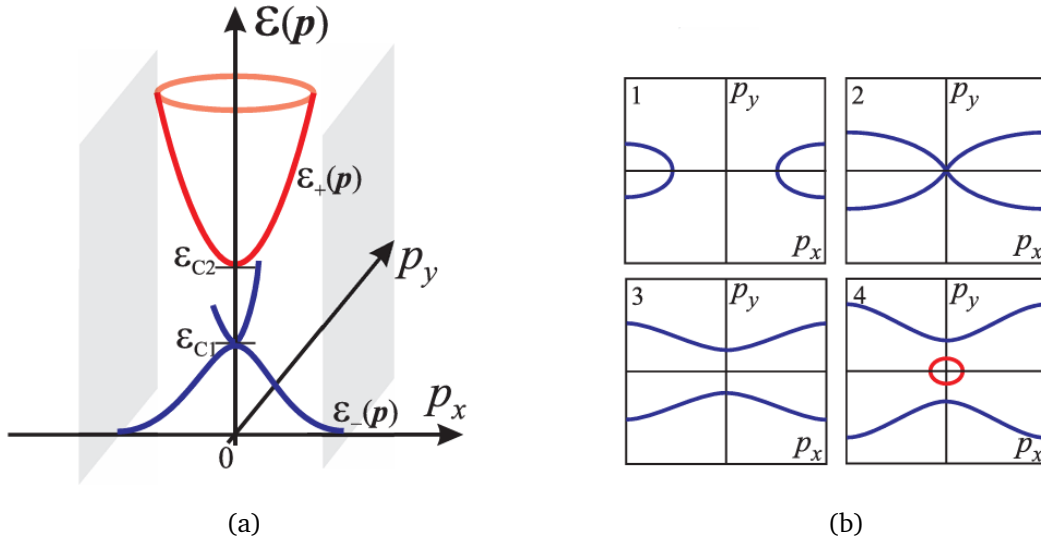
Kada se jednadžba (4.11) uvrsti u (4.10), dobije se

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}(\vec{p}) &= \frac{1}{2} \left( \frac{(p_x + Q/2)^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{(p_x - Q/2)^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} \right) \\ &\pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{(p_x + Q/2)^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} - \frac{(p_x - Q/2)^2}{2m} - \frac{p_y^2}{2m} \right)^2 + \Delta^2}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Iz toga slijedi izraz za disperziju rekonstruirane elektronske vrpce

$$\epsilon_{\pm}(\vec{p}) = \frac{(Q/2)^2 + p_x^2 + p_y^2 \pm \sqrt{(p_x Q)^2 + (2m\Delta)^2}}{2m}. \quad (4.13)$$

Disperzija i površine jednakih energija prikazane su na slici 4.2.



Slika 4.2: a) Shematska reprezentacija topološke rekonstrukcije energetskog spektra 2D elektronskog plina (dobivena iz jednađbe (4.13)) u blizini sedlene točke  $\epsilon = \epsilon_{C1}$  unutar jedne ćelije nove Brillouinove zone. b) Ekvienergetske linije u  $(p_x, p_y)$  ravnini za: 1) energiju ispod sedlene točke; 2) energiju na sedlenoj točki  $\epsilon_{C1}$ ; 3) energiju između sedlene i eliptične točke  $\epsilon_{C1} < \epsilon < \epsilon_{C2}$ ; 4) energiju iznad dna gornje vrpce  $\epsilon > \epsilon_{C2}$  gdje se otvara džep. Preuzeto iz [4].

Površine jednakih energija donje vrpce  $\epsilon_-(\vec{p}) = \epsilon$  su prisutne na svim energijama iznad dna originalne vrpce. Ta vrpca ima sedlenu točku na valnom vektoru  $p_x = p_y = 0$  i energiji  $\epsilon_{C1} = \frac{(Q/2)^2}{2m} - \Delta$ . U sljedećem poglavlju pokazat ćemo da upravo ta svojstva vrpce vode ka smanjenju energije i ka stabiliziranju osnovnog stanja vala gustoće.

### 4.3 Energija vrpce i stabilizacija vala gustoće

Budući da detaljna analiza potvrđuje kvalitativne argumente iz potpoglavlja 4.1 u kojem nagovještavamo režime u kojima se stabilizira val gustoće, daljnje razmatranje ograničavamo na područje vrijednosti valnog vektora  $Q$  za koje je početna Fermijeva energija  $\epsilon_{F0}$  između sedlene točke donje vrpce  $\epsilon_{C1}$  i minimuma gornje vrpce  $\epsilon_{C2}$ . Ako pogledamo sliku 4.1, vidimo da su nam vrijednosti  $p_x \in \langle 0, Q/2 \rangle$  i  $p_y \in \langle 0, p_y^{F-}(p_x) \rangle$ , gdje je  $p_y^{F-}(p_x)$  vrijednost Fermijevog impulsa u transverzalnom smjeru. Tražimo energiju rekonstruirane vrpce

$$E_B = 2 \int_{\epsilon_-(\vec{p})=\epsilon_F} \epsilon_-(\vec{p}) \frac{d^2p}{(2\pi\hbar)^2} \quad (4.14)$$

$$= \frac{4}{(2\pi\hbar)^2 m} \int_0^{Q/2} dp_x \int_0^{p_y^{F-}(p_x)} [(Q/2)^2 + p_x^2 + p_y^2 - \sqrt{(p_x Q)^2 + (2m\Delta)^2}] dp_y. \quad (4.15)$$

Zagradu množimo s četiri jer površina koju računamo je samo četvrtina ukupne površine u Brillouinovoj zoni. Gornja granica intervala za  $p_y$  je funkcija koja opisuje konturu Fermijeve površine te je dana s

$$p_y^{F-}(p_x) = \left( 2m\epsilon_F - p_x^2 - \left(\frac{Q}{2}\right)^2 + \sqrt{(p_x Q)^2 + (2m\Delta)^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.16)$$

Integriranjem izraza (4.15) dobijemo

$$E_B = \frac{4}{(2\pi\hbar)^2 m} \int_0^{Q/2} \left( (Q/2)^2 p_y^{F-}(p_x) + p_x^2 p_y^{F-}(p_x) + \frac{(p_y^{F-}(p_x))^3}{3} - p_y^{F-}(p_x) \sqrt{(p_x Q)^2 + (2m\Delta)^2} \right) dp_x. \quad (4.17)$$

U ovaj izraz sada možemo uvrstiti izraz za  $p_y^{F-}(p_x)$  pa se dobije

$$E_B = \frac{4}{(2\pi\hbar)^2 m} \int_0^{\frac{Q}{2}} \left( p_y^{F-}(p_x) (2m\epsilon_F - (p_y^{F-}(p_x))^2) + \frac{(p_y^{F-}(p_x))^3}{3} \right) dp_x \quad (4.18)$$

te tako dolazimo do konačnog izraza za  $E_B$

$$E_B = \frac{4}{(2\pi\hbar)^2 m} \int_0^{\frac{Q}{2}} \left( 2m\epsilon_F p_y^{F-}(p_x) - \frac{2}{3} (p_y^{F-}(p_x))^3 \right) dp_x. \quad (4.19)$$

Kada znamo kako glasi izraz za energiju vrpce, potrebno je odrediti razliku te energije i energije početnog stanja. Energija početnog stanja dana je izrazom

$$E_0 = \frac{2\pi m \epsilon_{F0}^2}{(2\pi\hbar)^2}. \quad (4.20)$$

Razlika energije  $E_B$  i  $E_0$  iznosi

$$\Delta E_B = \frac{4}{(2\pi\hbar)^2 m} \left( 2m\epsilon_F \int_0^{Q/2} p_y^{F-}(p_x) dp_x - \frac{2}{3} \int_0^{Q/2} (p_y^{F-}(p_x))^3 dp_x \right) - \frac{2\pi m \epsilon_{F0}^2}{(2\pi\hbar)^2}. \quad (4.21)$$

Budući da se broj elektrona ne mijenja, vrijedi da je

$$4 \int_0^{Q/2} p_y^{F-}(p_x; \epsilon_F, Q) dp_x = 2\pi m \epsilon_{F0} \quad (4.22)$$

te iz toga slijedi

$$\Delta E_B = \frac{4}{(2\pi\hbar)^2 m} 2m\epsilon_F \frac{1}{4} 2\pi\epsilon_{F0} - \frac{4}{(2\pi\hbar)^2 m} \int_0^{Q/2} \frac{2}{3} (p_y^{F-}(p_x))^3 dp_x - \frac{2\pi m \epsilon_{F0}^2}{(2\pi\hbar)^2}. \quad (4.23)$$

Konačan izraz za  $\Delta E_B$  glasi

$$\Delta E_B = \frac{4\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \left[ \epsilon_F \epsilon_{F0} - \frac{\epsilon_{F0}^2}{2} - \frac{8}{3\pi} \frac{1}{(2m)^2} \int_0^{Q/2} [p_y^{F-}(p_x)]^3 dp_x \right]. \quad (4.24)$$

Iz jednadžbe (4.24), uz korištenje uvjeta (4.22) određujemo ovisnost sniženja energije elektronske vrpce s početnom Fermijevom energijom  $\epsilon_{F0}$  o valnom vektoru  $Q$  i parametrom uređenja  $\Delta$ . Optimalne vrijednosti  $Q$  i  $\Delta$  određujemo minimizacijom energije  $\Delta E_B$ , odnosno maksimiziranjem negativnog dobitka u energiji uspostavom CDW uređenja. U hamiltonijanu srednjeg polja zanemarujemo sporu ovisnost faktora koji množi  $\Delta^2$  u izrazu za deformacijsku energiju rešetke o  $Q$ . Za daljnje razmatranje prvo je potrebno odgovoriti na pitanje: "Ako imamo zadanu vrijednost parametra uređenja  $\Delta$ , koja je vrijednost  $Q_m$  koja minimizira ukupnu energiju vrpce?" Pretpostavimo prvo da je vrijednost  $Q$  fiksirana te tražimo za koju vrijednost Fermijeve energije  $\epsilon_{F0}$  je ukupna energija rekonstruirane vrpce  $\Delta E_B$  minimalna. Dakle tražimo za koju energiju je ispunjen sljedeći uvjet:

$$\frac{d\Delta E_B}{d\epsilon_{F0}} = \frac{\partial \Delta E_B}{\partial \epsilon_{F0}} + \frac{\partial \Delta E_B}{\partial \epsilon_F} \frac{\partial \epsilon_F}{\partial \epsilon_{F0}} = 0. \quad (4.25)$$

Korištenjem izraza (4.22), koji veže  $\epsilon_F$  i  $\epsilon_{F0}$ , nalazimo da je

$$\frac{4\pi m}{(2\pi\hbar)^2} (\epsilon_F - \epsilon_{F0}) = 0. \quad (4.26)$$



Ovaj izraz je jednak nuli ako je  $\epsilon_F - \epsilon_{F0} = 0$  pa iz toga dobijemo

$$\epsilon_F = \epsilon_{F0}. \quad (4.27)$$

Iz ovoga vidimo da će se optimalno uređenje vala gustoće dogoditi kada se Fermijeve energije početnog i rekonstruiranog sustava izjednače. Sada uvrštavanjem tog uvjeta u izraz razlike energije  $\Delta E_B$  možemo minimizirati ukupnu energiju vala gustoće koja iznosi

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = \frac{\Delta E_B + E_{latt}}{E_0}, \quad (4.28)$$

gdje je  $E_{latt}$  energija koja dolazi od deformacija rešetke, a izraz pronalazimo u zadnjem članu hamiltonijana (4.8)

$$E_{latt} = \frac{A\hbar\omega_q}{2g^2} \Delta^2. \quad (4.29)$$

Kada se to uvrsti u izraz (4.28), dobije se

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = \frac{4\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \left[ \epsilon_F \epsilon_{F0} - \frac{\epsilon_{F0}}{2} - \frac{8}{3\pi} \frac{1}{(2m)^2} \int_0^{Q/2} p_y^3(p_x) dp_x \right] + \frac{A\hbar\omega_Q}{2g^2} \frac{\Delta^2}{(2\pi\hbar)^2}, \quad (4.30)$$

odakle uvrštavanjem jednakosti (4.27) nalazimo

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = \frac{2}{\epsilon_{F0}^2} \left( \epsilon_{F0}^2 - \frac{\epsilon_{F0}^2}{2} - \int_0^{Q/2} p_y^3(p_x) dp_x \right) + \frac{\pi\hbar}{m} \frac{2\hbar\omega_Q}{g^2} \frac{\Delta^2}{\epsilon_{F0}^2}. \quad (4.31)$$

Ako definiramo bezdimenzionalno elektron-fonon vezanje  $\lambda$  kao

$$\lambda \equiv \frac{m}{\pi\hbar^2} \frac{g^2}{2\hbar\omega_Q}, \quad (4.32)$$

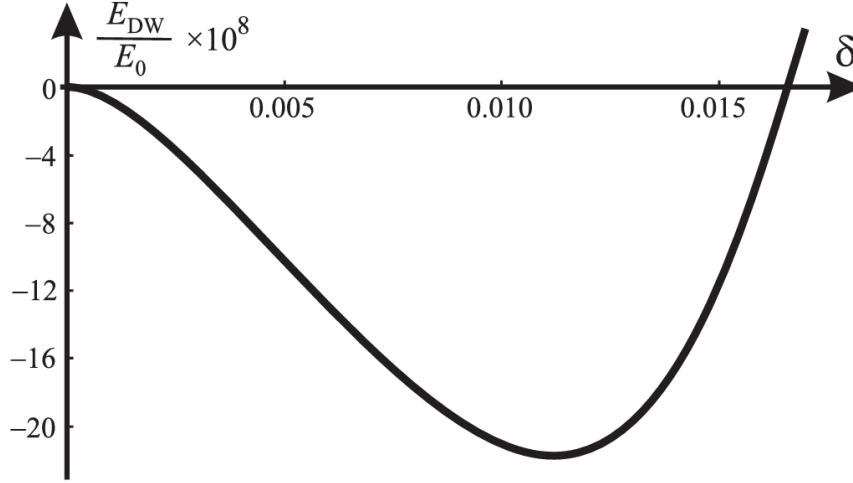
izraz glasi

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = \frac{2}{\epsilon_{F0}^2} \left( \epsilon_{F0}^2 - \frac{\epsilon_{F0}^2}{2} - \int_0^{Q/2} p_y^3(p_x) dp_x \right) + \frac{1}{\lambda} \frac{\Delta^2}{\epsilon_{F0}^2}. \quad (4.33)$$

Konačan izraz za ukupnu energiju CDW stanja glasi

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = 1 - \frac{16}{3\pi p_{F0}^4} \int_0^{Q/2} (p_y^{F-}(p_x))^3 dp_x + \frac{1}{\lambda} \frac{\Delta^2}{\epsilon_{F0}^2}. \quad (4.34)$$

Numerička minimizacija jednadžbe (4.34) uz uvjet (4.22) vodi do ovisnosti ukupne energije o normaliziranom parametru reda  $\delta \equiv \frac{\Delta}{\epsilon_{F0}}$  što je prikazano na slici 4.3.



Slika 4.3: Ovisnost promjene normalizirane ukupne energije zbog nastajanja DW uređenja o bezdimenzionalnom parametru uređenja za vrijednost bezdimenzionalne konstante elektron-fonon vezanja  $\lambda = 0.613$ . Preuzeto iz [4].

Sa slike vidimo da imamo stabilizaciju uređenog stanja s konačnom vrijednosti parametra uređenja vala gustoće. Direktniji analitički uvid u karakteristike uređenja dolaze iz razvoja izraza (4.34). Prvi korak u analitičkoj analizi je određivanje valnog vektora  $Q_m$  stabiliziranog uređenja vala gustoće.  $Q_m$  određujemo kao funkciju ovisnu o fiksnom  $\delta$ , a ona predstavlja impuls koja minimizira  $\Delta E_B$  ovisno o zadanom  $\epsilon_{F0}$  temeljeno na jednadžbama (4.22) i (4.27). Prije izvođenja približnog rješenja korisno je definirati bezdimenzionalne varijable:

$$\frac{2m\epsilon_{F0}}{(Q_m/2)^2} = \frac{1}{q_m^2} \equiv \tilde{\epsilon}_{F0}, \quad (4.35)$$

$$\frac{2m\Delta}{(Q_m/2)^2} = \frac{\delta}{q_m^2} \equiv \tilde{\delta}, \quad (4.36)$$

$$\frac{p_x}{Q_m/2} \equiv x. \quad (4.37)$$

Slijedi

$$4 \int_0^{Q/2} \left[ 2m\epsilon_{F0} - \left(\frac{Q}{2}\right)^2 - p_x^2 + \sqrt{(Qp_x)^2 + (2m\Delta)^2} \right]^{\frac{1}{2}} dp_x = 2\pi m\epsilon_{F0}, \quad (4.38)$$

$$4 \int_0^1 \left[ \frac{2m\epsilon_{F0}}{(Q_m/2)^2} - 1 - \frac{p_x^2}{(Q_m/2)^2} + \sqrt{\frac{(Qp_x)^2}{(Q_m/2)^2} + \frac{(2m\Delta)^2}{(Q_m/2)^2}} \right]^{\frac{1}{2}} dx \frac{Q}{2} = \pi \frac{2m\epsilon_{F0}}{Q/2}, \quad (4.39)$$

$$\int_0^1 \sqrt{\tilde{\epsilon}_{F0} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2}} dx = \frac{\pi}{4} \tilde{\epsilon}_{F0}. \quad (4.40)$$

Numerički uvid u ovu jednadžbu pokazuje da za fizikalni raspon parametra uređenja  $\tilde{\delta} \ll 1$ , rješenje za  $\tilde{\epsilon}_{F0}$  je malo ispod kritične vrijednosti  $\epsilon_{C2}$  unutar intervala  $\langle \epsilon_{C1}, \epsilon_{C2} \rangle$ , tzv. pseudoprocijepa u elektronskom spektru. Za  $\tilde{\epsilon}_{F0}$  ta je vrijednost manja za  $1 + \tilde{\delta}$  pa pišemo

$$\tilde{\epsilon}_{F0} - (1 + \tilde{\delta}) \equiv f(\tilde{\delta}). \quad (4.41)$$

Izraz s lijeve strane jednakosti (4.40) razvijamo po maloj veličini  $f(\tilde{\delta})$ . Vodeći član u tom razvoju iznosi

$$f(\tilde{\delta}) \simeq -\frac{1}{\pi\sqrt{2}} \tilde{\delta}^{\frac{3}{2}}. \quad (4.42)$$

Sada možemo spojiti gornja dva izraza te, ako u njih uvrstimo dimenzionalne veličine, dobije se:

$$\tilde{\epsilon}_{F0} \simeq 1 + \tilde{\delta} - \frac{1}{\pi\sqrt{2}} (\tilde{\delta})^{3/2}, \quad (4.43)$$

$$\frac{1}{q_m^2} = 1 + \frac{\delta}{q_m^2} - \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \left(\frac{\delta}{q_m^2}\right)^{3/2}, \quad (4.44)$$

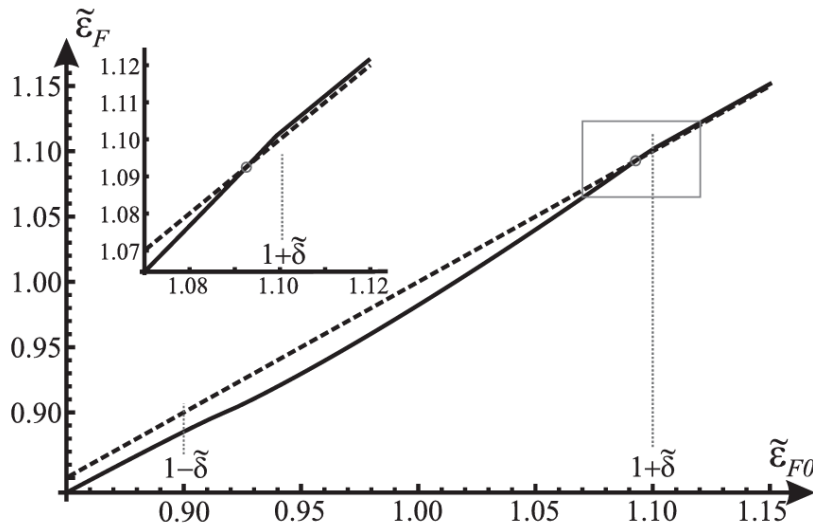
$$q_m = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\delta}{q_m^2} - \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \left(\frac{\delta}{q_m^2}\right)^{3/2}}}. \quad (4.45)$$

Razvijamo korijen te dobijemo

$$q_m \simeq 1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{q_m^2} + \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \left( \frac{\delta}{q_m^2} \right)^{3/2} + \dots, \quad (4.46)$$

$$q_m \approx 1 - \frac{\delta}{2} + \frac{1}{\pi} \left( \frac{\delta}{2} \right)^{\frac{3}{2}} + O(\delta^2). \quad (4.47)$$

Dobiveni analitički rezultat slaže se i kvalitativno potvrđuje predviđanja iz poglavlja 4.1. Također se u potpunosti slaže s numeričkim izračunima koje možemo vidjeti na slici 4.4.



Slika 4.4: Fermijeva energija rekonstruirane vrpce kao funkcija u ovisnosti o originalnoj Fermijevoj energiji za  $\delta = 0.1$ . Preuzeto iz [4].

Točka u kojoj se sijeku linije  $\tilde{\epsilon}_F(\tilde{\epsilon}_{F0})$  i  $\tilde{\epsilon}_F = \tilde{\epsilon}_{F0}$  se realizira malo ispod dna gornje vrpce (slika 4.1). Nadalje, linija  $\tilde{\epsilon}_F(\tilde{\epsilon}_{F0})$  prelazi liniju  $\tilde{\epsilon}_F = \tilde{\epsilon}_{F0}$  od ispod tako da joj prilazi s lijeva što se slaže s uvjetom da

$$\left[ \frac{\partial \epsilon_F}{\partial \epsilon_{F0}} \right]_{\epsilon_F = \epsilon_{F0}} > 1, \quad (4.48)$$

koji je potrebno ispuniti da bi ekstrem  $\Delta E_B$  bio minimum (vidi izraze (4.25), (4.26)). Sada, kada znamo ovisnost  $Q_m$  o  $\delta$ , možemo napraviti drugi korak, razvoj i optimizaciju ukupne energije CDW stanja po parametru uređenja. Koristeći bezdimenzionalne

varijable zapisujemo izraz (4.34) u obliku

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = 1 - \frac{16}{3\pi} q_m^4 I + \frac{1}{\lambda} \delta^2, \quad (4.49)$$

gdje je

$$I = \int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2} \right]^{\frac{3}{2}} dx, \quad (4.50)$$

a izraz za očuvanje broja elektrona glasi

$$q_m^2 \int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2} \right]^{\frac{1}{2}} dx = \frac{\pi}{4}. \quad (4.51)$$

Prvo nas zanima kako izgleda

$$\frac{dI}{d\tilde{\delta}} = \frac{\partial I}{\partial q_m^{-2}} \frac{dq_m^{-2}}{d\tilde{\delta}} + \frac{\partial I}{\partial \tilde{\delta}}. \quad (4.52)$$

Iz jednadžbe (4.51) slijedi

$$\int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2} \right]^{\frac{1}{2}} dx = \frac{\pi}{4} q_m^{-2}. \quad (4.53)$$

Ako deriviramo izraz (4.50) po  $q_m^{-2}$ , dobijemo

$$\frac{\partial I}{\partial q_m^{-2}} = \frac{3}{2} \int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2} \right]^{\frac{1}{2}} dx, \quad (4.54)$$

te ako uvrstimo izraz (4.53) u gornju jednadžbu, slijedi

$$\frac{\partial I}{\partial q_m^{-2}} = \frac{3\pi}{8} q_m^{-2}. \quad (4.55)$$

Nadalje, potrebno je odrediti

$$\begin{aligned} \frac{\partial I}{\partial \tilde{\delta}} &= \frac{3}{2} \int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2} \right]^{\frac{1}{2}} dx \cdot \frac{1}{2} (4x^2 + \tilde{\delta}^2)^{-1/2} \cdot 2\tilde{\delta} \\ &= \frac{3}{2} \tilde{\delta} \int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{dx}{\sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2}}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Sve zajedno možemo uvrstiti u izraz (4.52) iz čega slijedi

$$\frac{dI}{d\tilde{\delta}} = \frac{3\pi}{16} \frac{dq_m^{-4}}{d\tilde{\delta}} + \frac{3}{2} \tilde{\delta} \int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{dx}{\sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2}}. \quad (4.57)$$

Integracijom ovog izraza po  $\tilde{\delta}$  te uzimajući u obzir da za  $\tilde{\delta} = 0 \Rightarrow q_m^{-2} = 1$ , slijedi

$$\int_0^I \frac{dI}{d\tilde{\delta}} d\tilde{\delta} = \frac{3\pi}{16} \int_0^{q_m^{-4}} \frac{dq_m^{-4}}{d\tilde{\delta}} d\tilde{\delta} + \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{\delta}' \int_0^1 \left[ q_m^{-2} - 1 - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}'^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{dx}{\sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}'^2}} d\tilde{\delta}'. \quad (4.58)$$

U konačnici nalazimo

$$I = \frac{3\pi}{16} q_m^{-4} + \frac{3}{2} \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{\delta}' J[\epsilon(\tilde{\delta}'), \tilde{\delta}'] d\tilde{\delta}', \quad (4.59)$$

gdje je

$$J[\epsilon(\tilde{\delta}'), \tilde{\delta}'] = \int_0^1 \left[ \epsilon - x^2 + \sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}'^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{dx}{\sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}'^2}}, \quad \epsilon = q_m^{-2} - 1. \quad (4.60)$$

$I$  možemo uvrstiti u jednadžbu za ukupnu energiju (4.49)

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = 1 - \frac{16}{3\pi} q_m^4 \left( \frac{3\pi}{16} q_m^{-4} + \frac{3}{2} \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{\delta}' J[\epsilon(\tilde{\delta}'), \tilde{\delta}'] d\tilde{\delta}' \right) + \frac{1}{\lambda} \delta^2 \quad (4.61)$$

te konačno dobijemo izraz za ukupnu energiju

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = -\frac{8}{\pi} q_m^4 \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{\delta}' J[\epsilon(\tilde{\delta}'), \tilde{\delta}'] d\tilde{\delta}' + \frac{1}{\lambda} \delta^2. \quad (4.62)$$

Razvit ćemo integral  $J[\epsilon(\tilde{\delta}'), \tilde{\delta}']$  po  $\tilde{\delta}$ . Važno je napomenuti da, iako su obje veličine puno manje od 1, direktan razvoj po potencijama ne može se kontrolirati zbog divergentne prirode integrala koji se pojavljuju u koeficijentima kod donje granice integracije. Da bismo to izbjegli, interval  $0 < x < 1$  podijelimo na dva podintervala  $0 < x < r$  i  $r < x < 1$  s  $0 \ll \tilde{\delta}$ ,  $\epsilon \ll r \ll \sqrt{\tilde{\delta}}$  i  $\sqrt{\epsilon} \ll 1$ . Dalje radimo adekvatne razvoje u svakom podintervalu. U prvom podintervalu član  $x^2$  je zanemariv s obzirom na  $\sqrt{4x^2 + \tilde{\delta}^2}$  dok u drugom podintervalu možemo zanemariti član  $\tilde{\delta}^2$  pod korijenom

u odnosu na  $4x^2$ . Nakon ovih aproksimacija, razvoji po  $\epsilon - \tilde{\delta}$  i  $\tilde{\delta}$  vode na rezultat

$$J[\epsilon(\tilde{\delta}'), \tilde{\delta}'] \simeq \frac{2 + \pi}{4} - \frac{\epsilon}{4} + \frac{\pi(\epsilon - \tilde{\delta})}{4\sqrt{2\tilde{\delta}}}, \quad (4.63)$$

a kako je vodeći član u  $\epsilon - \tilde{\delta}$  određen funkcijom  $f(\tilde{\delta})$ , u konačnici dobivamo

$$J(\tilde{\delta}) \simeq \frac{2 + \pi}{4} - \frac{3}{8}\tilde{\delta}. \quad (4.64)$$

Uvrštavanjem ovog člana u izraz za ukupnu energiju slijedi:

$$\begin{aligned} \frac{E_{DW}}{E_0} &= -\frac{8q_m^4}{\pi} \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{\delta}' \left( \frac{2 + \pi}{4} - \frac{3}{8}\tilde{\delta}' \right) d\tilde{\delta}' + \frac{1}{\lambda} \delta^2 \\ &= -\frac{8q_m^4}{\pi} \left( \frac{2 + \pi}{4} \frac{\tilde{\delta}^2}{2} - \frac{3}{8} \frac{\tilde{\delta}^3}{3} \right) + \frac{1}{\lambda} \delta^2 \\ &= \frac{2 + \pi}{\pi} \delta^2 + \frac{1}{\lambda} \delta^2 + \frac{\delta^3}{\pi} \frac{1}{q_m^2} \\ &= \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_C} \right) \delta^2 + \frac{\delta^3}{\pi} \frac{1}{\left( 1 - \frac{\delta}{2} + \frac{1}{\pi} \left( \frac{\delta}{2} \right)^{3/2} \right)^2}. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Razvijamo izraz u nazivniku u red

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_C} \right) \delta^2 + \frac{\delta^3}{\pi} \cdot 1 + \frac{1}{\pi} \delta^4 + O(\delta^5) \quad (4.66)$$

te dobivamo konačan izraz za totalnu energiju:

$$\frac{E_{DW}}{E_0} = \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_C} \right) \delta^2 + \frac{\delta^3}{\pi} + O(\delta^{7/2}), \quad (4.67)$$

gdje je

$$\lambda_C = \frac{1}{1 + \frac{2}{\pi}}. \quad (4.68)$$

Minimizacijom totalne energije možemo dobiti izraz za normalizirani parametar uređenja  $\delta_m$

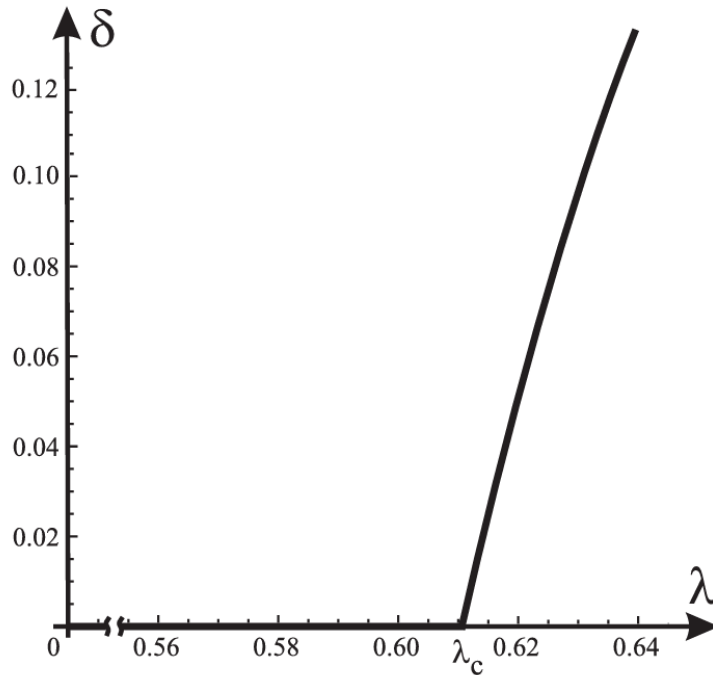
$$\frac{E_{DW}}{E_0} = \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_C} \right) \delta^2 + \frac{\delta^3}{\pi} + O(\delta^{7/2}) / \frac{d}{d\delta}, \quad (4.69)$$

$$2\delta \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_C} + \frac{3}{2\pi} \delta \right) = 0. \quad (4.70)$$

Postoje dva rješenja od kojih je jedno netrivialno

$$\delta_m = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{1}{\lambda_C} - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (4.71)$$

dok je drugo trivijalno  $\delta = 0$ . Ispod kritične vrijednosti ( $\lambda < \lambda_C$ ) stabilno rješenje je ono za koje nemamo uređenje, odnosno kada je  $\delta = 0$ . To rješenje gubi stabilnost na vrijednostima  $\lambda \geq \lambda_C$ , ustupajući mjesto rješenju s konačnim parametrom uređenja (4.71) kao što je prikazano na slici 4.5.



Slika 4.5: Ovisnost normaliziranog parametra uređenja  $\delta$  o bezdimenzionalnoj konstanti vezanja  $\lambda$ . Preuzeto iz [4].

Dakle, vrijednost  $\lambda_C$  definira kritičnu vrijednost kvantnog faznog prijelaza. Budući da je smanjenje energije vrpce kvadratično u  $\delta$ , za razliku od uobičajene nestabilnosti kod ugnježđenja kod kojih je prisutna logaritamska divergencija kada  $\delta \rightarrow 0$ , nesta-



bilnosti koje vode na val gustoće su moguće samo kada je  $\lambda$  dovoljno velika tj. veća od kritične kao što vidimo iz jednažbi (4.67) i (4.68).

Valni vektor modulacije vala gustoće varira s parametrom uređenja  $\delta$ , za razliku od konvencionalnoga niskodimenzionalnog vala gustoće kod kojeg je određen geometrijskom konstantnom ugnježđenja. To je jedan od razloga našoj sklonosti terminu "diranje", a ne "ugnježđenje" Fermijevih ploha.

Kao što vidimo iz slike 4.5 parametar uređenja naglo raste s  $\lambda - \lambda_C$ . To ograničuje valjanost našeg pristupa pomoću aproksimacije srednjeg polja i daljnjeg razvoja valnog vektora i energije vala gustoće na poprilično uzak raspon vrijednosti blizu kvantne kritične točke.

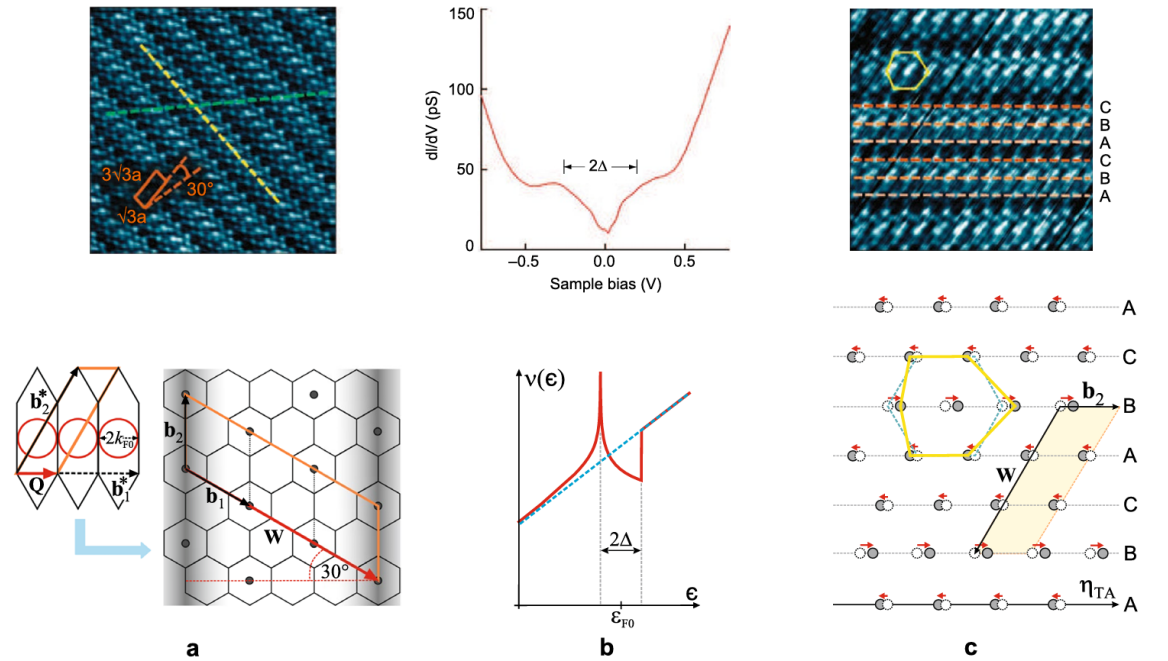
## 5 Nabojne pruge u materijalima temeljenim na grafenu

Kroz ovaj smo rad proučavali teorijske modele koji objašnjavaju mehanizme nastajanja valova gustoće naboja. U ranijem poglavlju o materijalima pokazali smo na kojim sve kvazi-1D materijalima pronalazimo uređeno stanje vala gustoće naboja. Daljnje razmatranje predlaže potpuno novi teorijski model formiranja CDW osnovnog stanja preko topološke rekonstrukcije Fermijeve plohe. U ovom poglavlju pokazat ćemo u kojim 2D materijalima uočavamo CDW, a za koje ugnježđenje Fermijevih ploha ne može biti mehanizam formiranja uređenog stanja vala gustoće naboja.

Da bismo rezultate smjestili u kontekst stvarnog materijala, ključno je naglasiti da formiranje osnovnog stanja vala gustoće naboja pripisujemo nestabilnosti elektronske vrpce do koje dolazi zbog rekonstrukcije Fermijeve plohe. Rekonstrukcija uzrokuje nastanak pseudoprocijepa u gustoći stanja i snižavanja energije vrpce. Da bi formiranje CDW uređenog stanja uopće bilo moguće, materijal kojeg promatramo mora imati povoljnu geometriju Brillouinove zone, povoljni oblik i veličinu Fermijeve plohe te specifičan fononski mod, a sve to mora biti kompatibilno s CDW valnim vektorom koji određuje preklop Fermijevih ploha. Taj valni vektor ne smije biti prekratak niti predugačak jer u oba slučaja kondenzacijska energija nestaje, a time CDW uređeno stanje više nije energetski najpovoljnije. Mekani fononski mod koji uzrokuje statičku deformaciju rešetke mora biti kompatibilan s geometrijom i periodičnosti vala gustoće naboja. Nadalje, elektron-fonon vezanje mora biti veće od kritične vrijednosti. Zbog svih gore navedenih zahtjeva, u većini materijala ne vidimo nastajanje CDW uređenog stanja.

Realni materijal koji ćemo promatrati je kalcijem interkalirani grafit  $\text{CaC}_6$ . Kalcijevi interkalati kemijski dopiraju ugljikove  $\pi$  vrpce s 0.2 elektrona po ugljikovom atomu što stvara Fermijeve plohe promjera  $2k_{F0} \simeq 0.56\text{\AA}^{-1}$ , a to je karakteristična veličina CDW valnog vektora  $\vec{Q}$ . Taj valni vektor jednak je 1/3 duljine jediničnog recipročnog vektora  $\vec{b}_1^*$  sloja interkaliranog grafita. Kalcijeva interkalirana kristalna rešetka je pogodna za formiranje CDW nestabilnosti iz dva razloga: 1) Među svim fononskim modovima Ca kristalne rešetke, postoji mod na valnom vektoru  $\vec{Q}$  koji je kompatibilan s geometrijom CDW stanja. 2) Iako postoje *ab initio* istraživanja elektron-fonon vezanja koja proučavaju interkalirane sustave, malo ih se fokusira

na rezoluciju po valnom vektoru. Za razliku od pojave supravodljivosti, koja je uvelike istraživana, formiranje CDW uređenja zahtijeva dovoljno snažno vezanje s određenim fononskim modom na valnom vektoru  $\vec{Q}$ . U ovom slučaju mala odstupanja od kružnog oblika Fermijeve plohe u odnosu na  $\Delta/\hbar v_F$  skalu nisu kritična za suzbijanje CDW uređenja (kao što je u modelu ugnježđenja). To objašnjava eksperimentalno nađeni valni vektor  $\vec{Q} = b_1^*/3$ . Fononski mod se zamrzne zbog Kohnove anomalije stvarajući statičnu deformaciju Ca kristalne rešetke čime se CDW stabilizira. Transverzalni akustički mod pomiče Ca atome u smjeru vektora pripadne polarizacije  $\vec{\eta}_{TA}$  paralelno s brijegom CDW-a. Taj pomak proporcionalan je parametru uređenja  $d \sim \langle b_{\vec{Q}} \rangle \sim \Delta$ . Gore navedeni rezultati prikazani su na slici 5.1.



Slika 5.1: Usporedba eksperimentalnih opažanja (gornji red) s teorijskim predviđanjima (donji red). a) CDW nestabilnost određuje CDW valni vektor duljine  $Q \simeq 2k_{F0} = |b_1^*|/3$  usmjeren duž jediničnog vektora recipročne rešetke  $b_1^*$  koji se smanjio tri puta zbog nastajanja CDW uređenog stanja (narančasti romb). U realnom prostoru to rezultira povećanjem  $\text{CaC}_6$  jedinične ćelije za tri puta duž realnog vektora  $b_1$  (narančasti romb). Dakle, vektor  $\vec{W} = 3b_1$ . Nabojne pruge stvaraju brijegove, udaljene za 4,5 konstanti rešetke grafena. U STM eksperimentalnoj slici brijeg nabojne pruge označen je žutom linijom, a narančasti romb predstavlja izduženu jediničnu ćeliju  $\text{CaC}_6$  s uređenim CDW stanjem. b) Zbog rekonstrukcije Fermijeve plohe nastaje pseudoprocijep, širine  $2\Delta$  oko Fermijeve energije, u gustoći stanja. Plavom iscrtkanom crtom prikazana je gustoća stanja prije rekonstrukcije, a crvenom crtom nakon rekonstrukcije Fermijevih ploha. Mjerenjem diferencijalne vodljivosti STM tunelirajuće struje dobiveni su eksperimentalni rezultati prikazani u gornjem redu, gdje se može uočiti pseudoprocijep širine  $2\Delta$ . c) Statička deformacija početne rešetke (plavi iscrtkani šesterokut) nastala zbog zamrznutog TA fononskog moda u CDW osnovnom stanju. Pomaci kalcijevih atoma (crvene strelice) su duž polarizacijskog smjera  $\vec{\eta}_{TA} \parallel b_2^*$ . Fononski mod je najmekši na valnom vektoru  $\vec{Q}$  te pomiče Ca atome koji se nalaze na  $\vec{R}_{nm}$  za  $\vec{d}_{nm}$  tako da se lanci B pomaknu za  $+d$ , a lanci A i C za  $-d/2$  duž  $\vec{\eta}_{TA}$  smjera. Kalcijev šesterokut u deformiranoj rešetki prikazan je žutim obrubom, odgovarajući eksperimentalno opaženom uzorku u STM metodi. Preuzeto iz [5].

## 6 Zaključak

Valovi gustoće naboja (CDW) su periodičke modulacije elektronske gustoće koje se pojavljuju zajedno s periodičnom deformacijom kristalne rešetke materijala. Pokazali smo povijesni pregled fenomena, od ranih koncepata vala gustoće naboja u 1930-ima, preko njihovog opisa kroz Peierlsovu nestabilnost, pa sve do prvih eksperimentalnih otkrića. Pokazali smo kako je objašnjenje fenomena valova gustoće naboja usko povezano s konceptom savršenog ugnježđenja Fermijeve plohe te je ta ideja bila uspješna u objašnjavanju pojave CDW uređenog stanja u kvazi-1D materijalima. Pokazali smo neke primjere tih materijala i zašto je CDW uređenje kod njih moguće. Pronalazak kvazi-2D materijala s opaženim valovima gustoće naboja, a za koje dotadašnja teorija više nije davala točna predviđanja je motivacija za daljnju razradu teorije i predlaganje novog teorijskog objašnjenja pojave. Teorijsko objašnjenje koje nudi objašnjenje u ovoj klasi materijala temelji se na topološkoj rekonstrukciji Fermijeve plohe. Pokazali smo da izotropni 2D sustavi sa zatvorenim Fermijevim ploham, kod kojih je savršeno ugnježđenje nemoguće, mogu stabilizirati CDW osnovno stanje specifičnom rekonstrukcijom Fermijeve plohe. Topološka rekonstrukcija transformira lanac početno zatvorenih Fermijevih ploha u otvorene konture. Takva rekonstrukcija smanjuje energiju vrpce čime je CDW stanje stabilizirano. Štoviše, pokazali smo da postoji kritična vrijednost konstante elektron-fonon vezanja za koju je CDW stabilan. Za kraj smo proučavali  $\text{CaC}_6$  interkalirani grafit te smo uspoređivali teorijska predviđanja s eksperimentalnim opažanjima. Kao i svaku drugu, tako i ovu teoriju treba dodatno provjeriti na drugim materijalima u kojima eksperimentalno uočavamo formiranje CDW uređenog stanja.

## Literatura

- [1] Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solids* (Clarendon Press Oxford, 1955)
- [2] Grüner, G. *The dynamics of charge-density waves.*, (Addison-Wesley Publishing company 1994) *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129–1181 (1988).
- [3] Tsai, Huang-Ming & Kandasami, Asokan & Pao, Chih-Wen & Chiou, Jau-Wern & Du, Ch & Pong, Way-Faung & Tsai, M.-H & Jang, Ling-Yun. (2007). *Anisotropic electronic structure in quasi-one-dimensional  $KO_3MoO_3$ : An angle-dependent x-ray absorption study.* *Applied Physics Letters.* **91**. 022109-022109. 10.1063/1.2756358.
- [4] Kadigrobov, A. M., Bjeliš, A. & Radić, D. *Topological instability of two-dimensional conductors.* *Phys. Rev. B* **97**, 235439 (2018).
- [5] Grozić, P., Keran, B., Kadigrobov, A. M., & Radić, D. *Charge stripes in the graphene-based materials.* *Scientific Reports* **13**:18931 (2023)
- [6] Grozić, P. *Charge density wave ground state in the intercalated graphite  $CaC_6$ .* Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2024.