

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Teorinės fizikos katedra

Emilis Pileckis

Elektronų tarpusavio sąveikos grafene modeliavimas sklaidos matricos metodu

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

TEORINĖS FIZIKOS IR ASTROFIZIKOS STUDIJŲ PROGRAMA

Studentas

Emilis Pileckis

Darbo vadovas

prof. dr. Darius Abramavičius

Recenzentas

dr. Mindaugas Ramonas

Katedros vedėjas

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas

Vilnius 2016

Turinys

Įvadas	3
1. Teorija	5
1.1. Grafenas	5
1.2. Sklaidos matricos formalizmas	9
1.3. Dvimatė koherentinė spektroskopija	10
2. Modelis	14
2.1. Banginių funkcijų bazė	14
2.2. Kulono sąveikos hamiltonianas	15
2.2.1. Hamiltoniano blokai ir jų atitinkamos būsenos	16
2.3. Stipraus ryšio hamiltonianas antisimetrinėse ir simetrinėse būsenose	17
2.3.1. Antisimetrinėse realios erdvės būsenose	17
2.3.2. Simetrinėse realios erdvės būsenose	17
2.4. Hamiltoniano blokų išraiškos	18
2.4.1. Antisimetrinių erdvinių funkcijų blokai	18
2.4.2. Simetrinių erdvinių funkcijų blokai	19
2.4.3. Tarpsubgardelinių erdvinių funkcijų blokai	21
2.5. Kulono sąveikos ekranavimas	22
2.6. Evoliucijos operatorius	22
2.7. Sklaidos matricos ir 2D spektro skaičiavimas grafeno atveju	23
3. Rezultatai ir jų aptarimas	24
Išvados	29
Literatūros sąrašas	31

Įvadas

Anglis yra vienas iš svarbiausių ir labiausiai paplitusių žemės elementų. Anglis taip pat yra visų organinių molekulių pagrindas. Grynoji anglis turi kelias atmainas (alotropines formas), žinomiausios kurių yra deimantas ir grafitas. Anglies atmainų sandara skiriasi skirtingu atomų išsidėstymu gardelėje ir tai lemia ryškius jų savybių skirtumus: deimantas yra labai kieta, skaidri ir nelaidi srovei medžiaga, grafitas atvirkščiai yra trapus, neskaidrus ir neblogas laidininkas.

Dirbtinių anglies atmainų istorija prasidėjo 1980 m., kai pirmą kartą buvo stebėta medžiaga, vėliau 1985 m. pavadinta fullerenu [1]. Vėliau buvo susintetinti ir pradėti tirti anglies nanovamzdelių dariniai. Paskutinis pasiekimas šioje srityje - grafeno (vieno grafito sluoksnio) išskyrimas, nors jau anksčiau buvo atliekami ir eksperimentiniai ypatingai plonų (bet ne vieno anglies atomų sluoksnio storio) grafito tyrimai. Dėl ypatingų grafeno savybių (kurių dalis buvo numatyta dar 1962 m. [2]) už šį darbą, kuris buvo atliktas 2004 m. [3] 2010 m. buvo skirta Nobelio premija.

Dvimatė medžiaga - grafenas - tarp kitų savybių, pasižymi dideliu Jungo moduliu (tuo jis panašūs į anglies nanovamzdelius), dideliu cheminiu aktyvumu ir kitomis įdomiomis savybėmis, bet įdomiausios jų yra elektroninės. Grafenas pasižymi ribinėmis savybėmis tarp puslaidininkio ir metalo. Jo draustinės juostos plotis yra nykstantai mažas ir gali būti valdomas ne tik įprastais cheminiais metodais (oksidacija ir pan.), bet ir labai jautriai - pasitelkiant elektromagnetinį lauką. Aukštas elektronų judris grafene leidžia tikėtis, kad grafenas galėtų tapti aukšto dažnio tranzistorių pagrindu ir ateities elektronikos medžiaga. Dėl silpnos sukinio-orbito sąveikos galimas pritaikymas ateities spintronikos įrenginiams [4].

Grafenas taip pat kelia susidomėjimą dėl to, kad mažų energijų elektronai jame paklūsta dėsniams panašiems į tuos, kuriems paklūsta reliatyvistinės arba neturinčios masės dalelės [5, 6, 7]. Visos šios neįprastos ir kartais stulbinančios savybės galioja vienelektroniniame artinyje, t.y. neįskaitant elektronų tarpusavio sąveikos. Šis artinys neretai gerai pasiteisina, bet elektronų tarpusavio sąveika puslaidininkuose ir pusmetaliuose gali stipriai keisti medžiagos savybes, pavyzdžiui versti prarasti laidumo savybes (tokia medžiaga vadinama Mott'o izoliatoriumi) [8]. Grafene elektron-elektroninės sąveikos turėtų būti stipresnės, negu metaluose [9]; norint geriau suprasti grafeno savybės, reikia tirti jo daugiaelektronės sąveikos mechanizmus. Dabartiniai tyrimai rodo, kad dažnai daugiaelektroninės sąveikos grafene pasinaikina [10, 11] arba nėra pamatuojamos. Grafenas pasižymi didele trečios eilės optine skvarba $\chi^{(3)}$ [12]; nors sužadintų atomų skaičius ir yra mažas, tai rodo, kad galima nagrinėti daugiaelektronines sąveikas netiesinio optinio atsako matavimais, kam galima panaudoti dvimatės (2D) spektroskopijos metodus. Iš 2D spektro gaunama informacija galėtų būti panaudota tirti elektroninių ir skylinių būsenų relaksacijos dinamiką ir ekranavimo efektus grafene.

Darbo tikslai yra:

1. teoriškai aprašyti Kulono sąveiką tarp elektronų grafene panaudojant sklaidos matricos

formalizmą bei ją suskaičiuoti;

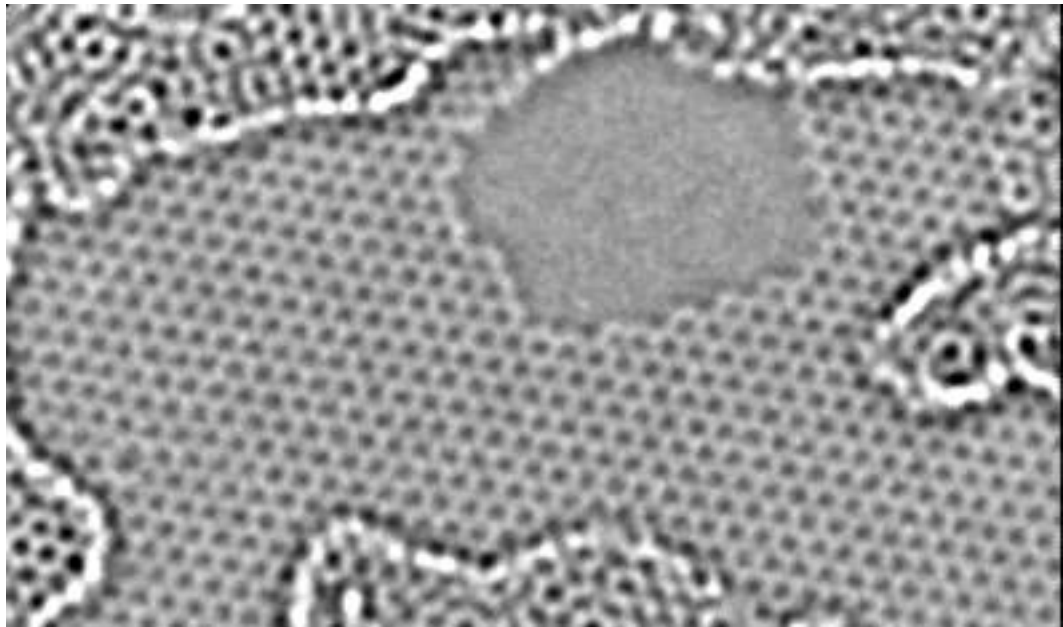
2. sumodeliuoti grafeno 2D spektrą arti nulinio draustinės juostos tarpo taškų bei įvertinti jo ryšį su ekranavimo stipriu grafene.

1. Teorija

Šiame skyriuje bus aprašytos pagrindinės darbo sudedamosios dalis - grafeno savybės ir dvimačios koherentinės spektroskopijos metodai.

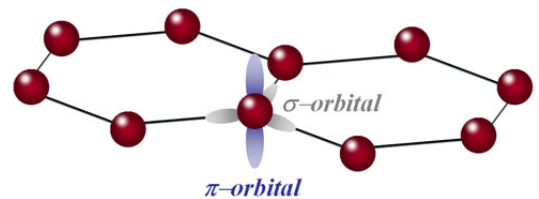
1.1. Grafenas

Grafenas yra vienas grafito sluoksnis, kuris suformuoja šešiakampę („bičių korio“) gardelę, kurios mazguose yra po vieną anglies atomą. 1 pav. yra grafeno gardelės fotografija padaryta elektroniniu mikroskopu. Yra žinoma teorema, kad tvarkinga dvimatė medžiaga baigtinėje temperatūroje negali egzistuoti dėl šiluminių gardelės poslinkių [13]. Bet grafenas ant tam tikrų padėklų lieka tvarkioje formoje, nors jo hamiltonianas priklauso tik nuo dviejų erdviųjų koordinatų.



1 pav. Grafeno gardelės mikroskopinis vaizdas¹.

Anglies atomas turi 4 valentinius elektronus. Anglies atomo elektroninė konfigūracija yra $2s^2 2p^2$. Jo alotropinių atmainų tarpatominiai ryšiai paaiškinami hibridizacijos teorijos rėmuose [14]. Du tarpusavio anglies atomų ryšių tipai vadinami σ ir π . Dėl hibridizacijos anglies atomas yra sp^2 konfigūracijoje, ir tarp jo ir trijų kaimynų susiformuoja σ -ryšis. Vienas elektronas lieka p_z orbitalėje ir dalyvauja



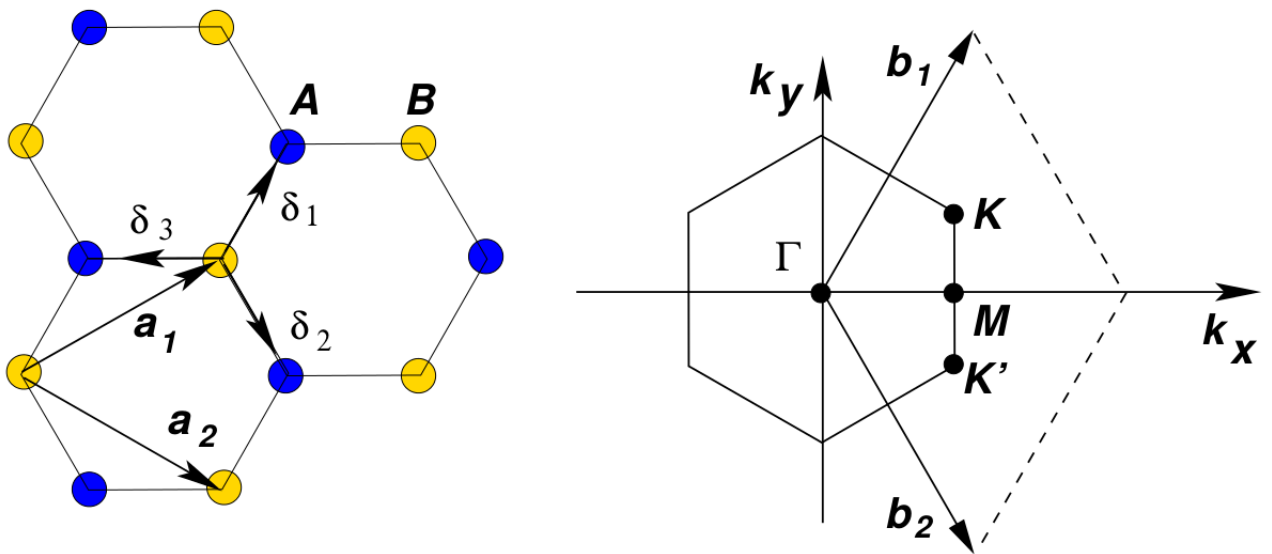
2 pav. Anglies atomo elektroninės orbitalės grafene.

Vienas elektronas lieka p_z orbitalėje ir dalyvauja

¹Zettl tyrimo grupė, Lourenso Berkli Nacionalinė laboratorija ir Kalifornijos universitetas Berklyje.

π -ryšyje. π -orbitalių elektronai yra beveik laisvi ir lemia grafeno laidumo ir krūvininkų judrio savybes.

Šešiakampę gardelę galima suvokti kaip dvejų trikampių gardelių kombinaciją; jas priimta žymėti A ir B (3 pav.), nors jų sąrybės niekaip išskyrus tarpusavio poslinkį erdvėje nesiskiria. Grafeno elementarusis narvelis susideda iš dvejų anglies atomų. Vienas grafeno atomas gardelėje turi 3 kaimyninius anglies atomus. Atstumas tarp artimiausių kaimynų yra 1.42 \AA , o tarp tos pačios subgardelės artimiausių kaimynų - 2.45 \AA . Grafeno vienelektroninio energijos spektro juostos nei persikloja, nei atsiskiria - draustinės juostos tarpas lygus nuliui. Jis klasifikuojamas arba kaip nulinės draustinės juostos puslaidininkis, arba kaip pusmetalis.



3 pav. Grafeno gardelės schema ir svarbiausi dydžiai [15]. Kairėje - realioji gardelė. Dešinėje - atvirkštinės gardelės vektoriai ir pirmoji Brijueno zona.

Realioji trikampė grafeno subgardelė aprašoma dviem vektoriais

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2}d_{c-c} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{c-c} \hat{y}, \quad \vec{a}_2 = \frac{3}{2}d_{c-c} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{c-c} \hat{y},$$

čia d_{c-c} yra atstumas tarp artimiausių atomų. Atstumai tarp artimiausių kaimynų žymimi vektoriais

$$\vec{\delta}_1 = \frac{1}{2}d_{c-c} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{c-c} \hat{y}, \quad \vec{\delta}_2 = \frac{1}{2}d_{c-c} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{c-c} \hat{y}, \quad \vec{\delta}_3 = -d_{c-c} \hat{x}.$$

Atvirkštinė gardelė aprašoma vektoriais

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3d_{c-c}} \hat{x} + \frac{2\pi}{\sqrt{3}d_{c-c}} \hat{y}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3d_{c-c}} \hat{x} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}d_{c-c}} \hat{y}$$

Realios ir atvirkštinės gardelės vektoriai tenkina lygybę $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Pirmoje Brijueno zonoje yra du netapatūs taškai, vadinami Dirako taškais - K ir K' , kuriuose valentinė ir draustinė juostos liečiasi. Arti šių taškų krūvininkai grafene yra aprašomi Dirako reliatyvistinei lygtimi, kurioje šviesos greitį pakeičia vadinamas Fermi greitis $v_F \approx \frac{1}{300}c$. Tokie krūvininkai vadinami bemasiais Dirako fermionais [16, 17]. Vienas iš variantų pasirinkti šių taškų vertes yra

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3d_{c-c}}\hat{x} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}d_{c-c}}\hat{y}, \quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{3d_{c-c}}\hat{x} - \frac{2\pi}{3\sqrt{3}d_{c-c}}\hat{y}.$$

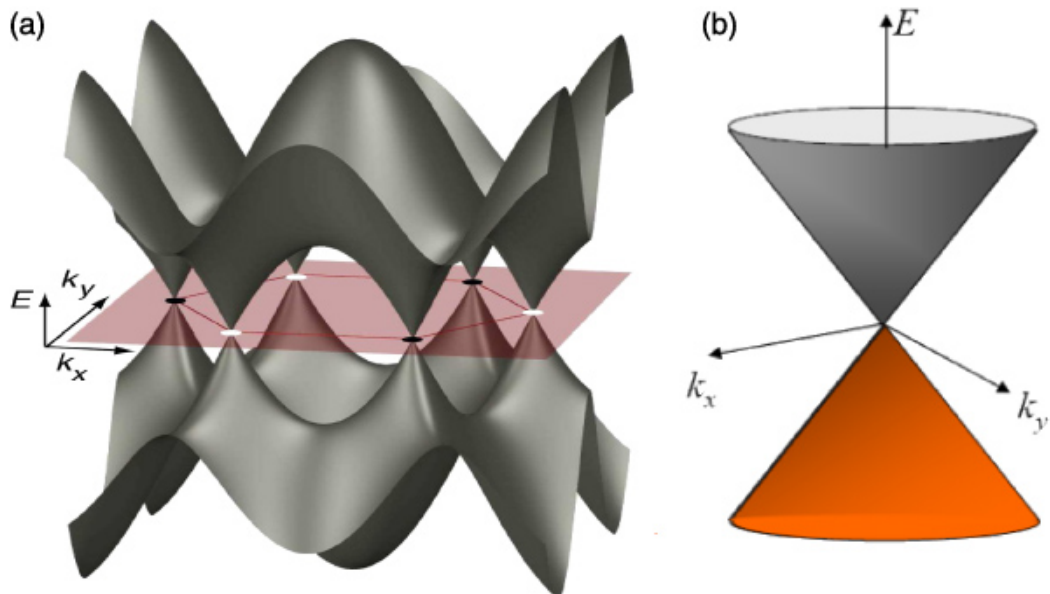
Grafeno stipriojo ryšio modelio energijos juostų struktūra

Vyraujantis kondensuotų medžiagų juostinės struktūros modelis yra stipriojo ryšio modelis. Šio modelio esmę sudaro prielaida, kad elektronai yra lokalizuoti srityje netoli gardelės mazgo atomo ir jų banginės funkcijos beveik neišplinta toli nuo mazgo. Tokių būdu pastebima, kad sanklotos tarp atskirų mazgų banginių funkcijų yra mažos, kas žymiai supaprastina skaičiavimą.

Elektrono banginė funkcija begalinėje arba kitaip periodines kraštines sąlygas turinčioje gardelėje turi tenkinti vienodos tikimybės būti gardelės mazguose reikalavimą. Pagal Blocho teoremą [18], dėl poslinkio operatoriaus poveikio elektrono banginė funkcija gardelėje pakinta tik faziniu daugikliu:

$$\psi(\vec{r} + \vec{m}) = e^{i\vec{k}\vec{m}}\psi(\vec{r}),$$

čia \vec{k} yra būsenos funkcijos banginis vektorius.



4 pav. Grafeno energijos juostos vienelektroniame stipraus ryšio artimųjų kaimynų sąveikos modelyje (a) ir juostinė struktūra arti Dirako taškų (b) [19]. (a) 3 tapatūs taškai pažymėti balta ir 3 - juoda spalva. Šiame paveikslėlyje k_x ir k_y kryptis yra sukeistos.

Šio artinio grafeno spektras buvo suskaičiuotas dar 1947 m. kaip atskiras grafito spektro

artinys [20]. Pradėkime išvedimą užrašydami grafeno vienelektroninį hamiltonianą realioje erdveje. Paprastumo dėlei naudokime tik artimųjų kaimynų sąveiką:

$$H = -\sum_{i,j} |a_i\rangle t \langle b_j| + e.j., \quad (1)$$

čia t yra šuolinė sąveikos energija, a ir b žymi skirtingas subgardes, i yra mazgų indeksai A subgardelėje, j - artimųjų kaimynų indeksai, e.j. - ermitiškai jungtinis narys. Galime išskleisti atskiras bangines funkcijas per Furjė transformaciją:

$$|a_i\rangle = \sum_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| a_i\rangle = \sum_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{r}_i}, |b_j\rangle = \sum_{\vec{k}'} |\vec{k}'\rangle \langle \vec{k}'| b_j\rangle = \sum_{\vec{k}'} |\vec{k}'\rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}'(\vec{r}_i + \vec{\delta}_j)}, \quad (2)$$

čia N yra atomų skaičius, o \vec{r}_i - i -ojo atomo A subgardelėje padėtis (būsenos $|\vec{k}\rangle$ ir $|\vec{k}'\rangle$ yra skirtingų subgardelių būsenos). Tada

$$H = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', i, j} |\vec{k}\rangle t \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}'\cdot(\vec{r}_i + \vec{\delta}_j)} \right) \langle \vec{k}'| + e.j. = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', i, j} |\vec{k}\rangle t \left(e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{\delta}_j} \right) \langle \vec{k}'| + e.j. \quad (3)$$

Jei $\vec{k} \neq \vec{k}'$, tada $\sum_i e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{r}_i} = 0$; jei $\vec{k} = \vec{k}'$, tada $\sum_i e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{r}_i} = N$ ir

$$H = -\sum_{\vec{k}=\vec{k}'} |\vec{k}\rangle t \sum_j \left(e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{\delta}_j} \right) \langle \vec{k}'| + e.j. \quad (4)$$

Matricinėje formoje šią lygtį galima užrašyti kaip

$$H = -t \sum_{\vec{k}=\vec{k}'} \begin{bmatrix} |\vec{k}\rangle & |\vec{k}'\rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_j} \\ \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_j} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \vec{k}| \\ \langle \vec{k}'| \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Šis hamiltonianas turi blokinę struktūrą:

$$H = \dots \begin{bmatrix} 0 & \sum_j e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{\delta}_j} & 0 & 0 & \dots \\ \sum_j e^{-i\vec{k}_1\cdot\vec{\delta}_j} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sum_j e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{\delta}_j} & \dots \\ 0 & 0 & \sum_j e^{-i\vec{k}_2\cdot\vec{\delta}_j} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \dots \quad (6)$$

Atlikus sumavimą per j :

$$\sum_{\vec{k},j} -e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_j} = -e^{-id_{c-c}k_x} \left(e^{i\frac{3}{2}d_{c-c}k_x} 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}d_{c-c}k_y\right) + 1 \right) \quad (7)$$

gausime, kad hamiltoniano tikrinės energijos

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{4\cos\left(\frac{3}{2}d_{c-c}k_x\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}d_{c-c}k_y\right) + 2\cos\left(\sqrt{3}d_{c-c}k_y\right) + 3}; \quad (8)$$

jos aprašo grafeno juostinę struktūrą vienelektroniniame artimųjų kaimynų artinyje. Mažų energijų sužadanimams galima išskleisti šią priklausomybę arti Dirako taškų (5). Skleiskime vektoriumi \vec{q} , užrašydami $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, $|\vec{K}| \gg |\vec{q}|$:

$$\sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_j} = \sum_j e^{i(\vec{K}+\vec{q})\cdot\vec{\delta}_j} \approx \sum_j e^{i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_j} (1 + i\vec{q}\cdot\vec{\delta}_j) \approx \frac{3t}{2}d_{c-c}(q_x - iq_y). \quad (9)$$

Dabar vienas hamiltoniano (5) blokas, ištraukus daugiklį $\sum_j e^{i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_j}$ (kas nepaveikia tikrinių verčių), gali būti užrašytas kaip

$$H_K = \frac{3t}{2}d_{c-c} \begin{bmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{bmatrix} = \frac{3t}{2}d_{c-c}(\vec{\sigma}\cdot\vec{q}), \quad (10)$$

čia $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ yra pseudosukinio Pauli matricos. Šis blokas vadinamas mažos energijos hamiltonianu, jo tikrinės energijos

$$E(\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}) = \pm \frac{3t}{2}d_{c-c}\sqrt{q_x^2 + q_y^2} = \pm v_F|\vec{q}|, \quad (11)$$

čia $v_F = \frac{3t}{2}d_{c-c}$ yra vadinamas Fermi greitis. Skleidžiant hamiltonianą apie kitą Dirako tašką K' , gausime

$$H_{K'} = \frac{3t}{2}d_{c-c} \begin{bmatrix} 0 & q_x + iq_y \\ q_x - iq_y & 0 \end{bmatrix} = \frac{3t}{2}d_{c-c}(\vec{\sigma}^*\cdot\vec{q}); \quad (12)$$

šio bloko tikrinės energijos tokios pat, kaip ir H_K . Verta pastebėti, kad įskaitant sąveiką su daugiau artimųjų kaimynų, juostinės struktūros pobūdis prie Dirako taškų nepasikeičia ir išlieka kūgio formos.

1.2. Sklaidos matricos formalizmas

Apibrėžkime evoliucijos operatorių $\mathcal{G}_0(t)$, kuris tenkintų lygtį

$$|\psi(t)\rangle = \mathcal{G}_0(t)|\psi(0)\rangle. \quad (13)$$

Iš Šriodingerio lygties $i\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}_0|\psi(t)\rangle$ (visur toliau naudojama vienetų sistema, kur $\hbar = 1$) gauname

$$\mathcal{G}_0(t) = \theta(t)e^{-i\hat{H}_0 t}. \quad (14)$$

Furjė transformacija

$$\mathcal{G}_0(\omega) = \int dt \mathcal{G}_0(t)e^{-i\omega t} = i(\omega - \hat{H}_0 + i\eta)^{-1}, \quad (15)$$

čia $\eta \rightarrow 0$. Galima pastebėti, kad dydis η atitinka relaksacijos spartą.

Prie hamiltoniano pridėjus hamiltonianą \hat{H}_1 evoliucijos operatorius pakinta ir jo Furjė vaizdas bus

$$\mathcal{G}(\omega) = i[\omega - (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) + i\eta]^{-1}. \quad (16)$$

Sklaidos matrica $\Gamma(\omega)$ apibrėžiama pagal

$$\mathcal{G}(\omega) = \mathcal{G}_0(\omega) + \mathcal{G}_0(\omega)\Gamma(\omega)\mathcal{G}_0(\omega), \quad (17)$$

čia sistemos dvigubų sužadinių evoliucijos operatorius išskiriamas į dvi dalis - pradinį sistemos evoliucijos operatorių ir sklaidos narį. Dvigubų sužadinių erdvėje evoliucijos operatorius \mathcal{G} ir kiti operatoriai yra tetradinės matricos.

Atsižvelgiant į tai, kad matricoms A ir B , kurių determinantas nelygus 0, $(A^{-1} + B^{-1})^{-1} = A^{-1}(A + B)A^{-1}$ [21], galima parodyti, kad

$$\Gamma(\omega) = -i\hat{H}_1(1 + i\mathcal{G}_0(\omega)\hat{H}_1)^{-1}. \quad (18)$$

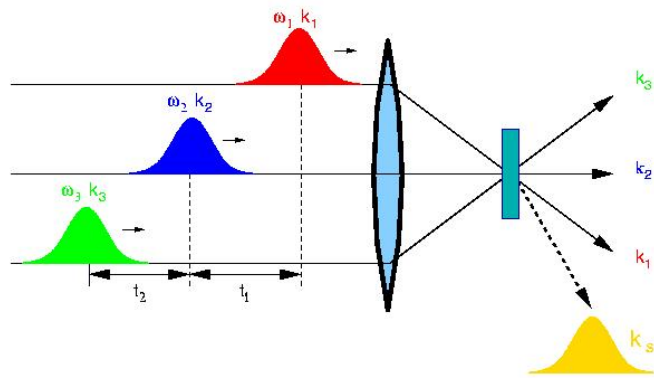
Sklaidos matricos formalizme galima gauti netiesinio optinio atsako išraiškas [22]. Patogiausia naudoti šį formalizmą tikrinėje H_0 bazėje, kur \mathcal{G}_0 yra diagonalus. Sklaidos matricos realioji dalis atitinka dvigubų sužadinių rezonansą ir sugertį.

1.3. Dvimatė koherentinė spektroskopija

Dvimatė (2D) koherentinė spektroskopija yra spektroskopijos šaka, kuria galima išskirti visą trečios eilės optinio atsako informaciją. 2D spektroskopijos metodų šeima leidžia nustatyti energijos lygmenų anharmoniškumą, lygmenų tarpusavio rezonansus, mikroskopinius parametrus, tokius kaip šuolių dipolių tarpusavio orientaciją, eksitonų delokalizacijos charakteringus ilgius [23, 24, 25].

Keturbangis maišymas

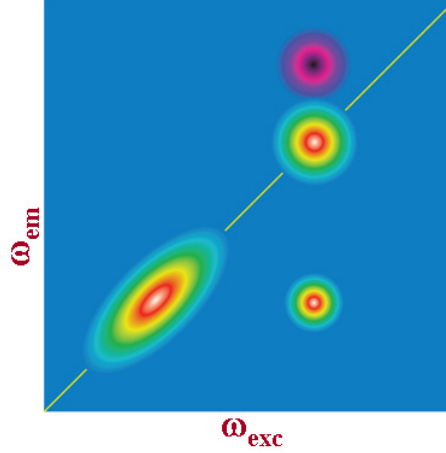
Keturbangiu maišymu vadinamas matavimų būdas, kai tiriamoji medžiaga veikiamą 3-mis intensyviais pluoštais skirtingomis kryptimis ($\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$) (5 pav.). Stipriausia spinduliuotė gali būti pamatuota fazinio sinchronizmo kryptimis: $\mathbf{k}_I = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_{II} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_{III} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3$. Šiomis kryptimis spinduliuojamas signalas suteikia pilną spektroskopinio signalo aprašymą (apima visas įmanomas atsako funkcijos dedamąsias).



5 pav. Keturbangio maišymo eksperimento schema².

5 pav. pavaizduota supaprastinta keturbangio maišymo eksperimento schema: pažymėti laiko tarpai tarp 1-osios ir 2-osios sąveikos - t_1 (vadinamoji koheretiškumo trukmė), tarp trečiosios ir antrosios - t_2 (užpildos trukmė). t_3 yra signalo trukmė tarp matavimo ir trečiosios sąveikos. 2D spektro matavimo metu naudojamas paveiksluke nepažymėtas ketvirtas LO (“local oscillator”) impulsas, kuriuo atliekamas heterodininis signalo matavimas. 2D spektras gaunamas atliekant Furjė transformaciją pasirinktų laikų (t_1, t_2 arba t_3) atžvilgiu.

²MBI, E. Nibbering, O. Kornilov, <https://www.mbi-berlin.de/de/research/projects/3.1/topics/history/Subproject5>



6 pav. Hipotetinis 2D spektras. ω_{em} atitinka išspinduliavimo, ω_{exc} - sužadavimo dažnį. Apvali smailė ant diagonalės žymi lygmens sugertį. Pailgoji sritis ant diagonalės atitinka nehomogeninį išplitimą - lygmenų energijos išsibarstymą. Nutolusi nuo diagonalės sritis parodo pernašą tarp lygmenų. Violetinė sritis virš diagonalės atitinka sugertį į aukštesnį lygmenį (ESA).³.

2D spektre dėl pasikeitusios po trečiosios sąveikos sistemos būsenos spektre stebimi trys efektai - priverstinė spinduliuotė ir relaksacija į pagrindinį lygmenį (juosta) („Stimulated emission” arba SE), priverstinė sugertis ir sužadimas į trečiąjį lygmenį (juosta) („Stimulated absorption”, SA) arba išblyškimas („Ground state bleach”, GSB) dėl užpildos perkėlimo iš pagrindinio lygmens į kitus lygmenis ir sekančios sumažėjusios sugerties.

Trečiosios eilės spektrą generuoja trečiosios eilės poliarizacija

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) E(\mathbf{r}, t - t_3) E(\mathbf{r}, t - t_3 - t_2) E(\mathbf{r}, t - t_3 - t_2 - t_1); \quad (19)$$

tai yra svarbiausias netiesinės spektroskopijos matuojamas dydis. Dvimatis susifazuojantis („rephasing”) spektras (kurio fazinio sinchronizmo kryptis \mathbf{k}_I) išreiškiamas per trečios eilės atsako funkcija pasirinktąją signalo kryptimi:

$$S^{\mathbf{k}_I}(\omega_3, t_2, \omega_1) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_3 i S^{(3)\mathbf{k}_I}(t_1, t_2, t_3) e^{i\omega_1 t_1 + i\omega_3 t_3}. \quad (20)$$

Daugialygmenių sistemų dvimatis spektras gali būti suskaičiuotas pagal išraišką [26]

$$S^{k_I}(\omega_3, t_2 = 0, \omega_1) = \sum_{abcd \in \{e\}} \frac{2 \langle \mu_d^{V_4} \mu_c^{V_3} \mu_b^{V_2} \mu_a^{V_1} \rangle \Gamma_{da, bc}(\omega_3 + \xi_a^*)}{(\omega_3 - \xi_d)(\omega_1 + \xi_a^*)(\omega_3 - \xi_b - \xi_c + \xi_a^*)}, \quad (21)$$

čia a, b, c, d - sužadintų būsenų indeksai, kompleksinė energija $\xi_e = \epsilon_e - i\eta_e$, μ_e^V - dipolinio šuolio projekcijos į elektrinio lauko vektorių, η_e - atitinkamos sužadintos būsenos relaksacijos sparta, o

³<http://www.chemphys.lu.se/research/techniques/2Dspec/>

$\langle \rangle$ reiškia orientacinį vidurkinimą, kuris reikalingas jeigu matuojamo bandinio molekulių kryptys yra pasiskirsčiusios chaotiškai (pvz. tirpale). Puslaidininkinėms sistemoms dvielektroninės sąveikos yra pagrindinis indėlis, generuojantis trečiosios eilės netiesinį optinį atsaką, tuo pačiu ir 2D koherentinį spektrą.

2. Modelis

2.1. Banginių funkcijų bazė

Naudosime žymėjimus: $|i\rangle$ - būseną, kai elektronas yra i -ajame mazge realioje erdvėje, $|k\rangle$ - būseną k -erdvėje. Viennelektroninės busenos matematiškai sukuriamos sužadavimo operatoriumi veikiant ket pagrindinę būseną (žymima $|0\rangle$): $|i\rangle = \hat{a}_i^\dagger|0\rangle$, $|k\rangle = \hat{a}_k^\dagger|0\rangle$. Išnykimo (anihiliacijos) operatorius gražina sužadintą būseną į pagrindinę būseną: $\hat{a}_i|i\rangle = |0\rangle$, $\hat{a}_k|k\rangle = |0\rangle$. Jeigu operatorius veikia bra- būseną, jo poveikis yra atvirkštinis.

Galime skleisti realios erdvės būsenas k -erdvėje:

$$|i\rangle = \sum_{\vec{k}_i} |\vec{k}_i\rangle \langle \vec{k}_i | i \rangle = \sum_{\vec{k}_i} |\vec{k}_i\rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}_i \vec{r}_i}, \quad (22)$$

pažymėtina, kad menamas vienetas i turi kitą reikšmę, negu gardelės pozicijos indeksas i : \vec{r}_i .

Kadangi elektronai yra fermionai, nagrinėjant dvielektronines būsenas yra svarbu atsižvelgti į antisimetriją ir sukinį. Dvielektroninės busenos $|ij\rangle$ nėra lygios nepriklausomų būsenų sandagai $|i\rangle|j\rangle$. Galima apibrėžti antisimetrinių būsenų rinkinį

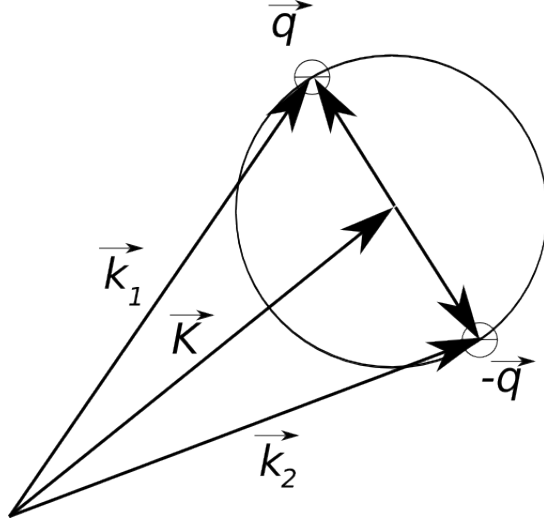
$$|ji\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(|j\rangle|i\rangle - |i\rangle|j\rangle), \quad j > i, \quad (23)$$

kuris turi savybę $|ji\rangle_a = -|ij\rangle_a$, ir simetrinių būsenų rinkinį

$$|ji\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(|j\rangle|i\rangle + |i\rangle|j\rangle), \quad j > i \quad (24)$$

$$|ii\rangle_s = |i\rangle|i\rangle, \quad j = i, \quad (25)$$

kuris turi savybę $|ji\rangle_s = |ij\rangle_s$. Daugiklis $\frac{1}{\sqrt{2}}$ atsiranda iš ortonormavimo sąlygų: $\langle ij|_{a,s}|ji\rangle_{a,s} = 1$.



7 pav. Banginių vektorių vidurkis \vec{K} atitinka vidutinį “judesio kiekį”, dydis \vec{q} parodo skirtumą tarp pačių vektorių ir jų vidurkio.

Naudojant judesio kiekio vaizdavimą bus naudinga pereiti į kintamuosius $\vec{K} = \frac{\vec{k}_1 + \vec{k}_2}{2}$, $\vec{q} = \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2}$. Taip pat, kaip banginės funkcijos realioje erdvėje, antisimetrinės banginės funkcijos k -erdvėje $|K, q\rangle_a = -|K, -q\rangle_a = |k_1 k_2\rangle_a = -|k_2 k_1\rangle_a$ nėra tokios pačios, kaip nepriklausomų būsenų sandaugos $|K, q\rangle = |k_{a_2}\rangle |k_{a_1}\rangle$. Apibrėžkime antisimetrines funkcijas kaip

$$|K, q\rangle_a = |k_2 k_1\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|k_2\rangle |k_1\rangle - |k_1\rangle |k_2\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|K, q\rangle - |K, -q\rangle \right); q > 0, \quad (26)$$

ir simetrines funkcijas kaip

$$|K, q\rangle_s = |k_{a_2} k_{a_1}\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|k_{a_2}\rangle |k_{a_1}\rangle + |k_{a_1}\rangle |k_{a_2}\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|K, q\rangle + |K, -q\rangle \right); q > 0;$$

$$|k_1\rangle |k_1\rangle = |K, 0\rangle_s = |K, 0\rangle, \quad (27)$$

kurios turi tas pačias sąvybes, kaip ir (24)-(25).

Pažymėkime priešingų sukinių funkcijas kaip $|+\rangle$ ir $|-\rangle$. Yra tris simetrinės ir viena antisimetrinė ortonormuotos dveju sukinių būsenos: $|++\rangle_s = |+\rangle |+\rangle$, $|--\rangle_s = |-\rangle |-\rangle$, $|+-\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle \right)$ (vadinamos tripletinės būsenos) ir $|+-\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+\rangle |-\rangle - |-\rangle |+\rangle \right)$ (singletinė būsenos).

2.2. Kulono sąveikos hamiltonianas

Bendra hamiltoniano nepriklausomom dvielektroninėm būsenom išraiška yra

$$H = \sum_{j>i} |j\rangle |i\rangle \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle i | \langle j | + \sum_i |i\rangle |i\rangle \Delta \langle i | \langle i | = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} |j\rangle |i\rangle \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle i | \langle j | + \sum_i |i\rangle |i\rangle \Delta \langle i | \langle i |, \quad (28)$$

čia $c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ ir Δ yra dviejų elektronų su priešingais sukiniais sąveikos energija jiems esant ant to paties mazgo (vadinama Hubbard'o energija), kuri yra baigtinė, kadangi iš tikrųjų banginės funkcijos nėra sukonzentruotos tik viename erdvės taške.

Hamiltoniano elementai $\langle i|\langle j|H|j\rangle|i\rangle$ atitinka 2 elektronus, kurie susikuria mazguose i ir j ir išnyksta tuose pačiuose mazguose. Šiame hamiltoniane nėra įtraukti $\langle i|\langle j|H|m\rangle|n\rangle, m, n \neq i, j$ tipo elementai. Šio hamiltoniano funkcijų rinkinys neatitinka antisimetrizacijos ir simetrizacijos reikalavimų, todėl reikia jį pervesti į tinkamą dvielektroninių banginių funkcijų rinkinį.

2.2.1. Hamiltoniano blokai ir jų atitinkamos būsenos

Bendra 2-elektroninė banginė funkcija yra erdvinės (realioje arba k -erdvėje) ir sukinio banginių funkcijų sandauga. Šiame darbe ji pasirinkta pagal analogija su vandenilio molekulės dvielektronine bangine funkcija[27]. Kadangi elektronai yra fermionai, ji turi tenkinti antisimetriškumo sąlygą, todėl viena iš jų turi būti simetrinė, o kita antisimetrinė: yra keturios galimos sandaugos:

$$\begin{aligned} &|ji\rangle_a|++\rangle_s, \\ &|ji\rangle_a|--\rangle_s, \\ &|ji\rangle_a|+-\rangle_s \text{ ir} \\ &|ji\rangle_s|+-\rangle_a. \end{aligned}$$

Šio rinkinio funkcijos yra tarpusavyje ortonormuotos.

Kulono sąveika priklauso nuo atstumų tarp elektronų, kuris priklauso nuo subgardelės, kurioje yra elektronai. Tai leidžia spėti, kad galima klasifikuoti bangines funkcijas taip pat ir pagal elektronų padėtis subgardelėse:

	$ ++\rangle_s$	$ --\rangle_s$	$ +-\rangle_s$	$ +-\rangle_a$
$ j_A i_A\rangle$	1 atvejis	1 atvejis	1 atvejis	2 atvejis
$ j_A i_B\rangle$	3 atvejis	3 atvejis	3 atvejis	3 atvejis
$ j_B i_B\rangle$	1 atvejis	1 atvejis	1 atvejis	2 atvejis

1 atvejis: antisimetrinės erdvinės funkcijos toje pačioje subgardelėje. Jeigu i ir j yra padėties indeksai ir dvisukininė funkcija yra simetrinė, erdvinės banginės funkcijos turi būti antisimetrinės: $|ji\rangle_a, j > i$; šiuo atveju banginės funkcijos gali būti sugrupuotos į šešius rinkinius:

$$\begin{aligned} &|j_A i_A\rangle_a|++\rangle_s, |j_A i_A\rangle_a|--\rangle_s, |j_A i_A\rangle_a|+-\rangle_s \text{ AA ir} \\ &|j_B i_B\rangle_a|++\rangle_s, |j_B i_B\rangle_a|--\rangle_s \text{ bei } |j_B i_B\rangle_a|+-\rangle_s \text{ BB elektronams.} \end{aligned}$$

Šios funkcijos suformuoja atskirus 6 hamiltoniano blokus.

2 atvejis: simetrinės erdvinės funkcijos toje pačioje subgardelėje. Jeigu dvisukininė funkcija yra antisimetrinė, erdvinės banginės funkcijos turi būti simetrinės: $|ji\rangle_s, j \geq i$. Šios funkcijos suformuoja 2 hamiltoniano blokus: $|j_A i_A\rangle_s|+-\rangle_a, |j_B i_B\rangle_s|+-\rangle_a$.

3 atvejis: abu elektronai skirtingose subgardelėse. Jei indeksai i ir j priklauso skirtingoms subgardelėms, tada galima pasirinkti būsenų rinkinį neatsižvelgiant į jų simetriją arba antisimetriją: $|ji\rangle$, kur i, j perbėga visas padėtis atitinkamoje subgardelėje.

Banginės funkcijos $|jB^iA\rangle_a|++\rangle_s$, $|jB^iA\rangle_a|--\rangle_s$, $|jB^iA\rangle_a|+-\rangle_s$ ir $|jB^iA\rangle_s|+-\rangle_a$ suformuoja 4 atskirus hamiltoniano blokus.

2.3. Stipraus ryšio hamiltonianas antisimetrinėse ir simetrinėse būsenose

2.3.1. Antisimetrinėse realios erdvės būsenose

Naudodami erdvinių antisimetrinių būsenų $|mn\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m\rangle|n\rangle - |n\rangle|m\rangle)$, ($m > n$) rinkinį užrasome jame Kulono sąveikos hamiltonianą:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{m > n} |mn\rangle \langle nm| j \rangle |i\rangle \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle i| \langle j| mn \rangle \langle nm| \quad (29)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{2} \sum_{m > n} |mn\rangle \left[\langle n| \langle m| j \rangle |i\rangle - \langle m| \langle n| j \rangle |i\rangle \right] \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \left[\langle i| \langle j| m \rangle |n\rangle - \langle i| \langle j| n \rangle |m\rangle \right] \langle nm| \quad (30)$$

$$H = \frac{1}{4} \sum_{m > n} \sum_{j \neq i} |mn\rangle \left[\delta_{ni} \delta_{mj} - \delta_{nj} \delta_{mi} \right]^2 \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle nm| \quad (31)$$

$$H = \frac{1}{4} \sum_{m > n} \sum_{j \neq i} |mn\rangle \left[(\delta_{ni} \delta_{mj})^2 + (\delta_{nj} \delta_{mi})^2 - 2 \delta_{ni} \delta_{mj} \delta_{nj} \delta_{mi} \right] \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle nm| \quad (32)$$

Žinome, kad $i \neq j$ ir $n \neq m$, todėl $\delta_{ni} \delta_{mj} \delta_{nj} \delta_{mi}$ visada bus 0 ir

$$H = \frac{1}{4} \sum_{m > n} |mn\rangle \left[\frac{c}{|\vec{r}_m - \vec{r}_n|} + \frac{c}{|\vec{r}_n - \vec{r}_m|} \right] \langle nm| = \frac{1}{2} \sum_{m > n} |mn\rangle \left[\frac{c}{|\vec{r}_m - \vec{r}_n|} \right] \langle nm| \quad (33)$$

Nenaudojant stipriojo ryšio artinio, visi $\langle n| \langle m| j \rangle |i\rangle$ nariai bus integralai, ir jeigu banginės funkcijos persikloja, bendrai $\langle m| \langle n| j \rangle |i\rangle$ nebūtinai bus lygūs 0 arba 1. Šiuo atveju analizė būtų žymiai sudėtingesnė.

2.3.2. Simetrinėse realios erdvės būsenose

Turime simetrinių funkcijų rinkinį $|mn\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m\rangle|n\rangle + |n\rangle|m\rangle)$, $m > n$ ir $|nn\rangle$. Naudodami tokį pat metodą gausime

$$H = \frac{1}{2} \sum_{m > n} |mn\rangle \left[\frac{c}{|\vec{r}_m - \vec{r}_n|} \right] \langle nm| + \sum_n |nn\rangle \Delta \langle nn|. \quad (34)$$

2.4. Hamiltoniano blokų išraiškos

2.4.1. Antisimetrinių erdvių funkcijų blokai

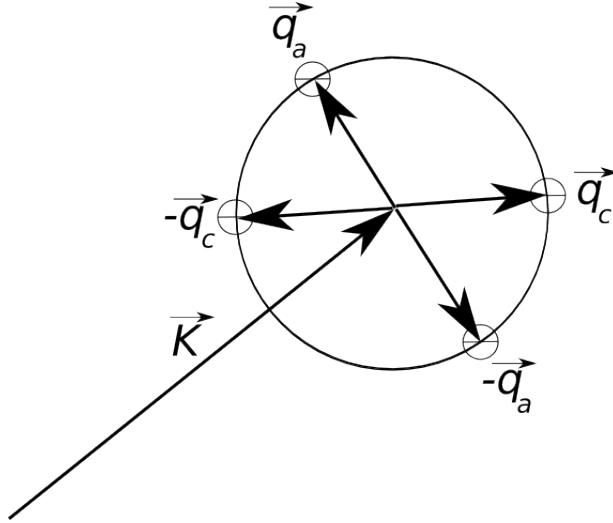
$$H = \frac{1}{2} \sum_{j>i} |\dots\rangle_s |ji\rangle_a \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle ij|_a \langle \dots|_s \quad (35)$$

Toliau tęsdami nerašysime $|\dots\rangle_s$. Taip nežymėsime vektorių ženklų, kai vektorius bus sumos indekse ar žymės būsenas. Laikoma, kad k -erdvės būseną su indeksu 0 yra būseną, kurios vektorius lygus nuliui; teigiami indeksai žymi vienos pusplokštumos dalies vektorius, neigiami - kitos. Atliekame Furjė transformaciją kaip ir (22):

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j>i} \sum_{k_{a_1}, k_{a_2}} \sum_{k_{c_1}, k_{c_2}} |k_{a_2}\rangle |k_{a_1}\rangle \langle k_{a_1}| \langle k_{a_2}| \frac{1}{\sqrt{2}} (|j\rangle |i\rangle - |i\rangle |j\rangle) \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \frac{1}{\sqrt{2}} (-\langle j| \langle i| + \langle i| \langle j|) |k_{c_2}\rangle |k_{c_1}\rangle \langle k_{c_2}| \langle k_{c_1}| \quad (36)$$

ir gauname

$$H = \sum_{j>i} \sum_{k_{a_1}, k_{a_2}} \sum_{k_{c_1}, k_{c_2}} |k_{a_2}\rangle |k_{a_1}\rangle \frac{c}{4N^2} e^{i(\vec{k}_{a_2} + \vec{k}_{a_1} - \vec{k}_{c_2} - \vec{k}_{c_1}) \vec{r}_i} \times \frac{(e^{i\vec{k}_{a_2}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} - e^{i\vec{k}_{a_1}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)}) (e^{-i\vec{k}_{c_2}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} - e^{-i\vec{k}_{c_1}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)})}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle k_{c_2}| \langle k_{c_1}| \quad (37)$$



8 pav. Būsenų sklaida. Bendras elektronų “judesio kiekis” (banginių vektorių vidurkis) lieka pastovus.

Apibrėžkime “masių centro” banginį vektorių

$$\vec{K}_{a,c} = \frac{\vec{k}_{a_1,c_1} + \vec{k}_{a_2,c_2}}{2} \quad (38)$$

ir skirtuminį banginį vektorių

$$\vec{q}_{a,c} = \frac{\vec{k}_{a_1,c_1} - \vec{k}_{a_2,c_2}}{2}. \quad (39)$$

Galime perrašyti išraiškas naudojant keitinius

$$\vec{k}_{a_1} = \vec{K}_a + \vec{q}_a, \vec{k}_{a_2} = \vec{K}_a - \vec{q}_a, \vec{k}_{c_1} = \vec{K}_c + \vec{q}_c, \vec{k}_{c_2} = \vec{K}_c - \vec{q}_c; \vec{k}_{c_2} - \vec{k}_{a_2} = \vec{q}_a - \vec{q}_c. \quad (40)$$

Taip pat galime padalinti suma $\sum_{j>i}$ į dvi sumas $\sum_i \sum_{j>0}$ bei įvesti kintamąjį $|\vec{r}_j - \vec{r}_i| = |\vec{r}_j|$. Atlikę visus šiuos pakeitimus gausime

$$H = \sum_i \sum_{j>0} \sum_{K_a, q_a} \sum_{K_c, q_c} |K_a, q_a\rangle \frac{c}{4N^2} e^{i2(\vec{K}_a - \vec{K}_c)\vec{r}_i} \frac{e^{i(\vec{K}_a - \vec{K}_c)\vec{r}_j} \left(e^{-i\vec{q}_a\vec{r}_j} - e^{i\vec{q}_a\vec{r}_j} \right) \left(e^{i\vec{q}_c\vec{r}_j} - e^{-i\vec{q}_c\vec{r}_j} \right)}{|\vec{r}_j|} \langle K_c, q_c| \quad (41)$$

Kadangi $\sum_i e^{i2(\vec{K}_a - \vec{K}_c)\vec{r}_i} = N\delta_{\vec{K}_a, \vec{K}_c}$, $\sum_{\vec{K}_a, \vec{K}_c} \delta_{\vec{K}_a, \vec{K}_c} = \sum_{\vec{K}_a}$ galime užrašyti $\vec{K}_a = \vec{K}_c = \vec{K}$, ir

$$H = \sum_K \sum_{q_a, q_c} N |K, q_a\rangle \frac{c}{4N^2} \sum_{j>0} \frac{4[-i \sin(\vec{q}_a\vec{r}_j)][i \sin(\vec{q}_c\vec{r}_j)]}{|\vec{r}_j|} \langle K, q_c|, \quad (42)$$

Apibrėžkime funkcija

$$f_1(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_j) = \frac{[\sin(\vec{q}_a\vec{r}_j)][\sin(\vec{q}_c\vec{r}_j)]}{|\vec{r}_j|}, \quad (43)$$

$f_1(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_j)$ yra nelyginė funkcija kiek \vec{q}_a tiek \vec{q}_c atžvilgiu, bet lyginė \vec{r}_j atžvilgiu; tai leidžia pridėti kitos pusplokštumos \vec{r}_j vektorių funkcijos $f_1(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_j)$ vertes ir padalinti iš 2: $\sum_{j>0} f_1(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0} f_1(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_j)$. Kita šios funkcijos savybė yra $f_1(0, 0, \vec{r}_j) = 0$; teisingai numatoma, kad neegzistuoja antisimetrinė funkcija, kurios abu elektronai turėtų vienodą banginį vektorių (t.y. būtų toje pačioje būsenoje). Kartu paėmus galima užrašyti

$$H = \sum_K \sum_{q_a, q_c > 0} 2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|K, q_a\rangle - |K, -q_a\rangle) \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0} \frac{c}{4N} 4 f_1(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_j) \frac{1}{\sqrt{2}} (-\langle -q_c, K| + \langle q_c, K|) \right] \quad (44)$$

ir galutinė antisimetrinio hamiltoniano bloko išraiška yra

$$H = \sum_K \sum_{q_a, q_c > 0} \sum_a \left[|K, q_a\rangle_a \sum_{j \neq 0} \frac{c}{2N} f_1(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_j) \langle q_c, K|_a \right]. \quad (45)$$

2.4.2. Simetrinių erdvių funkcijų blokai

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j>i} |\dots\rangle_a |j\rangle_s \frac{c}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \langle ij|_s \langle \dots|_a + \sum_i |\dots\rangle_a |ii\rangle_s \Delta \langle ii|_s \langle \dots|_a; \quad (46)$$

taip pat toliau nerašysime antisimetrinės dvisukinės funkcijos $|\dots\rangle_a$ ir praleisime vektorių žymėjimus sumų indeksuose ir būsenose.

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j>i} |ji\rangle_s \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \langle ij|_s + \sum_i |ii\rangle_s \Delta \langle ii|_s \quad (47)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j>i} \sum_{k_{a_1}, k_{a_2}} \sum_{k_{c_1}, k_{c_2}} |k_{a_2}\rangle |k_{a_1}\rangle \langle k_{a_1}| \langle k_{a_2}| \frac{1}{\sqrt{2}} (|j\rangle |i\rangle + |i\rangle |j\rangle) \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle j| \langle i| + \langle i| \langle j|) |k_{c_2}\rangle |k_{c_1}\rangle \langle k_{c_2}| \langle k_{c_1}| + \sum_i \sum_{k_{a_1}, k_{a_2}} \sum_{k_{c_1}, k_{c_2}} |k_{a_2}\rangle |k_{a_1}\rangle \langle k_{a_1}| \langle k_{a_2}| i\rangle |i\rangle \Delta \langle i| \langle i| k_{c_1}\rangle \langle k_{c_2}| \langle k_{c_1}| \quad (48)$$

Matome, kad ši išraiška nuo (36) skiriasi tik + ženklais. Atlikus analogiškus praeitam skyreliui veiksmus gauname

$$H = \sum_i \sum_{J>0} \sum_{K_a, q_a} \sum_{K_c, q_c} |K_a, q_a\rangle \frac{c}{4N^2} e^{i2(\vec{K}_a - \vec{K}_c) \vec{r}_i} \frac{e^{i(\vec{K}_a - \vec{K}_c) \vec{r}_J} \left(e^{-i\vec{q}_a \vec{r}_J} + e^{i\vec{q}_a \vec{r}_J} \right) \left(e^{i\vec{q}_c \vec{r}_J} + e^{-i\vec{q}_c \vec{r}_J} \right)}{|\vec{r}_J|} \langle K_c, q_c| + \sum_i \sum_{K_a, q_a} \sum_{K_c, q_c} |K_a, q_a\rangle \frac{1}{N^2} e^{i2(\vec{K}_a - \vec{K}_c) \vec{r}_i} \Delta \langle K_c, q_c| \quad (49)$$

ir supaprastinus

$$H = \sum_K \sum_{q_a q_c} N |K, q_a\rangle \left(\frac{\Delta}{N^2} + \sum_{J>0} \frac{c}{4N^2} \frac{4[\cos(\vec{q}_a \vec{r}_J)][\cos(\vec{q}_c \vec{r}_J)]}{|\vec{r}_J|} \right) \langle K, q_c| \quad (50)$$

Apibrėžiame funkciją

$$f_2(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_J) = \frac{[\cos(\vec{q}_a \vec{r}_J)][\cos(\vec{q}_c \vec{r}_J)]}{|\vec{r}_J|} \quad (51)$$

$f_2(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_J)$ funkcija yra lyginė \vec{q}_a , \vec{q}_c bei \vec{r}_J atžvilgiu. Ji įgyja maksimalią vertę ties $\vec{q}_a = \vec{q}_c = 0$.
 $\sum_{J>0} f_2(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_J) = \frac{1}{2} \sum_{J \neq 0} f_2(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_J)$;

$$H = \sum_K \sum_{q_a, q_c > 0} 2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|K, q_a\rangle + |K, -q_a\rangle) \left(\frac{\Delta}{N} + \frac{c}{2N} \sum_{J \neq 0} f_2(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_J) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -q_c, K| + \langle q_c, K|) \right] + \sum_K \sum_{q_c > 0} \sqrt{2} \left[|K0\rangle \left(\frac{\Delta}{N} + \frac{c}{2N} \sum_{J \neq 0} f_2(0_a, \vec{q}_c, \vec{r}_J) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -q_c, K| + \langle q_c, K|) \right] + \sum_K \sum_{q_a > 0} \sqrt{2} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|K, q_a\rangle + |K, -q_a\rangle) \left(\frac{\Delta}{N} + \frac{c}{2N} \sum_{J \neq 0} f_2(\vec{q}_a, 0, \vec{r}_J) \right) \langle 0, K| \right] +$$

$$\sum_K \left[|K, 0\rangle \left(\frac{\Delta}{N} + \frac{c}{2N} \sum_{J \neq 0} f_2(0, 0, \vec{r}_J) \right) \langle 0, K| \right]. \quad (52)$$

Panaudojant žymėjimą $\xi_q = \sqrt{2}(1 - \delta_{q0}) + \delta_{q0}$ galima užrašyti glaustesnę išraišką:

$$H = \sum_K \sum_{q_a, q_c \geq 0} \left[|K, q_a\rangle_s \xi_{q_a} \xi_{q_c} \left(\frac{\Delta}{N} + \frac{c}{2N} \sum_{J \neq 0} f_2(\vec{q}_a, \vec{q}_c, \vec{r}_J) \right) \langle q_c, K|_s \right]. \quad (53)$$

2.4.3. Tarpsubgardelinių erdvinių funkcijų blokai

Dabar banginė funkciją yra sudaryta iš būsenų skirtingose subgardelėse.

$$|j_b i_a\rangle_{a,s} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|j_b\rangle |i_a\rangle \mp |i_a\rangle |j_b\rangle). \quad (54)$$

Dabar nepriklausomos būsenų sandaugos $|j_b\rangle |i_a\rangle$ ir $|i_b\rangle |j_a\rangle$ turi skirtingą prasmę, kai $i = j$. Tas pats galioja ir $|k_{a_1}^a\rangle |k_{a_2}^b\rangle$ bei $|k_{a_1}^b\rangle |k_{a_2}^a\rangle$.

Panaudokime vieną iš $\vec{\delta}_j$ vektorių aprašyti atstumo pokytį tarp skirtingų subgardelių: žymėkime jį \vec{s} . Apibrėžiame vienelektronės bangines funkcijas taip, kad jų projekcijos yra

$$\langle k_{a_1}^a | i_a \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}_{a_1}^a \vec{r}_i}, \langle k_{a_1}^a | j_b \rangle = 0, \langle k_{a_2}^b | i_a \rangle = 0, \langle k_{a_2}^b | j_b \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}_{a_2}^b (\vec{r}_j + \vec{s})}. \quad (55)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j,i} |\dots\rangle_{s,a} |j_b i_a\rangle_{a,s} \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{s}|} \langle i_a j_b |_{a,s} \langle \dots |_{s,a} \quad (56)$$

Nerašome sukinių funkcijos ir skleidžiame funkcijas realioje erdvėje funkcijomis k -erdvėje:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j,i} \sum_{k_{a_1}^a, k_{a_2}^b} \sum_{k_{c_1}^a, k_{c_2}^b} |k_{a_2}^b\rangle |k_{a_1}^a\rangle \langle k_{a_1}^a | \langle k_{a_2}^b | \frac{1}{\sqrt{2}} (|j_b\rangle |i_a\rangle \mp |i_a\rangle |j_b\rangle) \frac{c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{s}|} \times \\ (\langle i_a | \langle j_b | \mp \langle j_b | \langle i_a |) \frac{1}{\sqrt{2}} |k_{c_2}^b\rangle |k_{c_1}^a\rangle \langle k_{c_1}^a | \langle k_{c_2}^b | \quad (57)$$

Dėl (55) sąlygų nariai, lemiantis skirtumą tarp antisimetrinių ir simetrinių būsenų, išnyks:

$$H = \sum_{j,i} \sum_{k_{a_1}, k_{a_2}} \sum_{k_{c_1}, k_{c_2}} |k_{a_2}\rangle |k_{a_1}\rangle \frac{1}{4N^2} c \frac{e^{i(\vec{k}_{a_2} (\vec{r}_j + \vec{s})_j + \vec{k}_{a_1} \vec{r}_i - \vec{k}_{c_2} (\vec{r}_j + \vec{s}) - \vec{k}_{c_1} \vec{r}_i)}}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{s}|} \langle k_{c_2} | \langle k_{c_1} | \quad (58)$$

Atliekant veiksmus analogiškai su praeitais poskyriais gauname

$$H = \sum_K \sum_{q_a, q_c} |K_a, q_a\rangle \frac{c}{4N} \sum_J \frac{e^{-i(\vec{q}_a - \vec{q}_c) (\vec{r}_J + \vec{s})}}{|\vec{r}_J + \vec{s}|} \langle K_a, q_c|. \quad (59)$$

2.5. Kulono sąveikos ekranavimas

Kietuosiuose kūnuose yra efektinis likusių krūvininkų (taip pat ir jonų) poveikis, kuris nuslo-pina elektrostatinę sąveiką, vadinamas ekranavimu. Ekranavimas lemiamas likusių krūvininkų poliarizacija: jis atsiranda esant bagtinei temperatūrai, kai egzistuoja tam tikrą krūvininkų koncentracija; esant artimai nuliui temperatūrai krūvininkų koncentracija yra nykstamai maža, dėl to ekranavimas nepasireiškia. Thomas'o-Fermi ekranavimo teorijoje trimačiams metalams [28] kulono sąveikos ekranavimas aprašomas Jukavos potencialu

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^2 \frac{\exp\left(-\frac{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}{\lambda}\right)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (60)$$

čia λ - charakteringas slopimo atstumas; metaluose jis yra $\lesssim 1$ nm eilės. Grafenui ši teorija negali būti tiksliai taikoma, kadangi ji tinka tuo atveju, kai Fermi paviršiaus vektorius $\vec{k}_F \gg \vec{k}$, bet šis sąveikos pavidalas kokybiškai atspindi fizikinę prasmę (didesnį slopimą didėjant atstu-mui) ir gali būti panaudotas. Šio darbo modelyje atstumas tarp elektronų \vec{r}_j natūraliai įeina į visų hamiltoniano blokų išraiškas (45), (53), (59) ir šio pavidalo ekranavimo įskaitymas tik papildo visus sumų elementus daugikliu $e^{-\frac{|\vec{r}_j|}{\lambda}}$.

2.6. Evoliucijos operatorius

Evoliucijos operatorius $\mathcal{G}(t)$ apibrėžiamas pagal (14). Tarkime, turime 2 elektronus, ku-riuos žymime i and j . Pilnas juos aprašantis hamiltonianas yra $H = H_i^0 + H_j^0 + H_{ij}$, čia $H_{i,j}^0$ nesąveikaujančių elektronų hamiltonianai, o H_{ij} yra elektronų sąveikos hamiltonianas. Šiame skyrius išvesime evoliucijos operatorių nesąveikaujančių elektronų dvielektronėms funkcijoms, naudojamą sklaidos matricos formalizme; šiuo atveju hamiltonianas yra $H^0 = H_i^0 + H_j^0$.

Kaip ir anksčiau, pradedame nuo evoliucijos operatoriaus išraiškos realioje erdvėje:

$$\mathcal{G}^0(t) = \sum_{j,i} |i\rangle|j\rangle e^{-i\left(\frac{H_i^0 + H_j^0}{\hbar}\right)t} \langle j|\langle i| = \sum_{j>i} |ji\rangle_a e^{-i\left(\frac{H_i^0 + H_j^0}{\hbar}\right)t} \langle ij|_a + \sum_{j\geq i} |ji\rangle_s e^{-i\left(\frac{H_i^0 + H_j^0}{\hbar}\right)t} \langle ij|_s. \quad (61)$$

Atliekant Furjė transformaciją, gauname

$$\mathcal{G}^0(t) = \frac{1}{N^2} \sum_{j,i} \sum_{k_i k_j} e^{ik_j r_j + ik_i r_i} |k_j\rangle|k_i\rangle e^{-i\left(\frac{H_i^0 + H_j^0}{\hbar}\right)t} e^{-ik_j r_j - ik_i r_i} \langle k_i|\langle k_j| = \sum_{k_i k_j} |k_j\rangle|k_i\rangle e^{-i\left(\frac{\varepsilon(k_i) + \varepsilon(k_j)}{\hbar}\right)t} \langle k_i|\langle k_j|, \quad (62)$$

nes begalinės arba kitaip periodines kraštines sąlygas turinčiai gardelei $|k\rangle$ būsenos yra tikrinės

vienelektronio hamiltoniano būsenos $\left(e^{-i\frac{H_i^0}{\hbar}t} |k_i\rangle = e^{-i\frac{\epsilon(\vec{k}_i)}{\hbar}t} |k_i\rangle \right)$.

Po kintamųjų pakeitimo $K = \frac{k_i+k_j}{2}$, $q = \frac{k_i-k_j}{2}$, $|K,q\rangle = |k_i\rangle|k_j\rangle$, $|K,-q\rangle = |k_j\rangle|k_i\rangle$, $|K,q\rangle_{a,s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|K,q\rangle \mp |K,-q\rangle)$ galima pasinaudoti keitiniais $\vec{k}_i = \vec{K} + \vec{q}$ bei $\vec{k}_j = \vec{K} - \vec{q}$ ir tada

$$\mathcal{G}^0(t) = \sum_{K,q} |K,q\rangle e^{-i\left(\frac{\epsilon(K+q)+\epsilon(K-q)}{\hbar}\right)t} \langle q,K| = \sum_{K,q} |K,q\rangle g_{Kq}(t) \langle q,K|, \quad (63)$$

čia $g_{Kq}(t) = e^{-i\left(\frac{\epsilon(K+q)+\epsilon(K-q)}{\hbar}\right)t}$. Šią išraišką mes išskiriame į dvi dalis: $q = 0$ ir $q \neq 0$. Pastarąją galima užrašyti sugrupuojant narius su $-q$ ir $+q$, taip paverčiant $q > 0$ suma: gausime

$$\mathcal{G}^0(t) = \sum_K \left[\sum_{q \geq 0} (|K,q\rangle_s g_{Kq}(t) \langle q,K|_s) + \sum_{q > 0} (|K,q\rangle_a g_{Kq}(t) \langle q,K|_a) \right]. \quad (64)$$

2.7. Sklaidos matricos ir 2D spektro skaičiavimas grafeno atveju

Kadangi išvestos hamiltoniano išraiškos pasižymi blokinę struktūrą, gaunami iš jo operatoriai (Γ ir \mathcal{G}) irgi bus blokiniai. Perrašant evoliucijos operatorių naujais judesio kiekio kintamaisiais bei darant prielaidą, kad relaksacijos spartos $\eta_a \approx const$, gauname

$$\mathcal{G}_{K_a q_a q_c}^0(\omega) = i \frac{\delta(\vec{q}_a - \vec{q}_c)}{\omega - E(\vec{K}_a - \vec{q}_a) - E(\vec{K}_a + \vec{q}_a) + 2i\eta}. \quad (65)$$

Kai $\vec{K}_a = \vec{K}$,

$$\mathcal{G}_{K_a q_a q_c}^0(\omega) = i \frac{\delta_{q_a q_c}}{\omega - v_F |\vec{q}_a| - v_F |\vec{q}_a| + 2i\eta} = i \frac{\delta_{q_a q_c}}{\omega - 2v_F |\vec{q}_a| + 2i\eta}. \quad (66)$$

Paprastumo dėlei visais atvejais buvo skaičiuojama sklaidos matrica, kai dvielektroninės būsenos yra arti Dirako taško, ir bendras banginis vektorius $\vec{K}_{a,c} = \vec{K}$. Šis atvejis pasižymi radialine simetrija (11).

Skaičiuojant, reikėjo pakankamai gerai išskirti \mathcal{G}_0 rezonansus, kurie būna esant $|\vec{q}_a| = \frac{\omega}{2v_F}$. Kadangi skaičiuojama naudojant diskretinius dydžių masyvus, mažiausius žingsnis tarp $|\vec{q}_{a,c}|$ verčių buvo parenkamas apie $\frac{\eta}{v_F}$. Skaičiuojant Γ nustatytoems ω vertėms, buvo parenkamas toks $\vec{q}_{a,c}$ intervalas, kad evoliucijos operatoriaus vardiklis taptų pakankamai didelis ir $|\mathcal{G}_{0\vec{K}_a \vec{q}_a \vec{q}_c}(\omega)| \ll \frac{1}{2\eta}$. Skaičiavimai buvo atliekami kelis kartus didinant būsenų erdvę ir skyrą, patikrinant, ar rezultatai konverguoja. S^{k_I} išraiška (21) buvo supaprastinta naudojant prielaidą, kad šuolių dipoliai siauroje srityje arti Dirako taškų yra maždaug lygūs. Dėl sklaidos matricos blokinės struktūros ji tampa

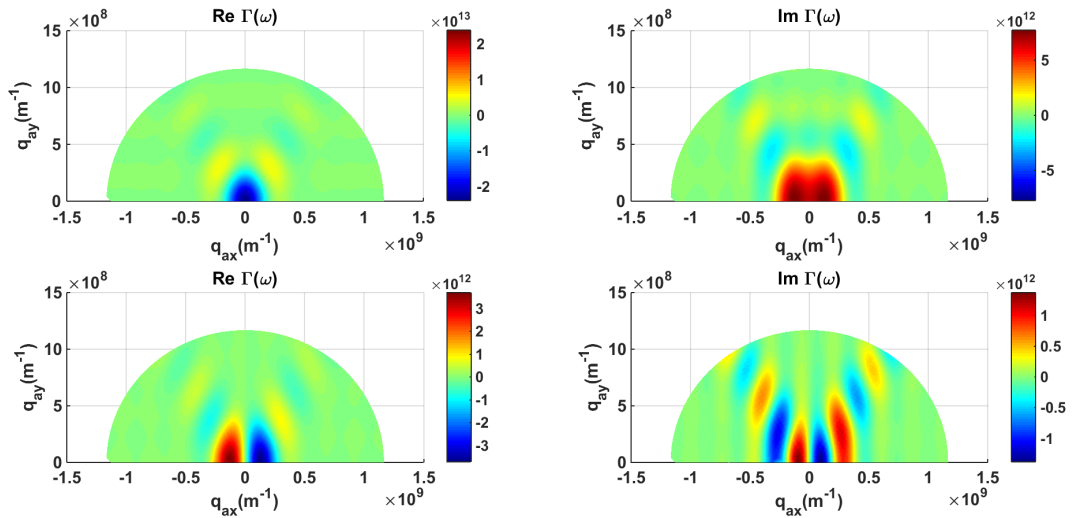
$$S^{k_I}(\omega_3, t_2 = 0, \omega_1) = \sum_{K_a q_a q_c} \frac{2\Gamma_{K_a q_a q_c}(\omega_3 + \xi_{K_a q_a}^*)}{(\omega_3 - \xi_{K_a q_a})(\omega_1 + \xi_{K_a - q_a}^*)(\omega_3 - \xi_{K_a - q_c} - \xi_{K_a q_c} + \xi_{K_a - q_a}^*)}. \quad (67)$$

3. Rezultatai ir jų aptarimas

Darbo metu išvestos lygtis aprašančios dvielektronines būsenas idealioje grafeno gardelėje. Šios lygtis atitinka antisimetrizacijos ir simetrizacijos sąlygas.

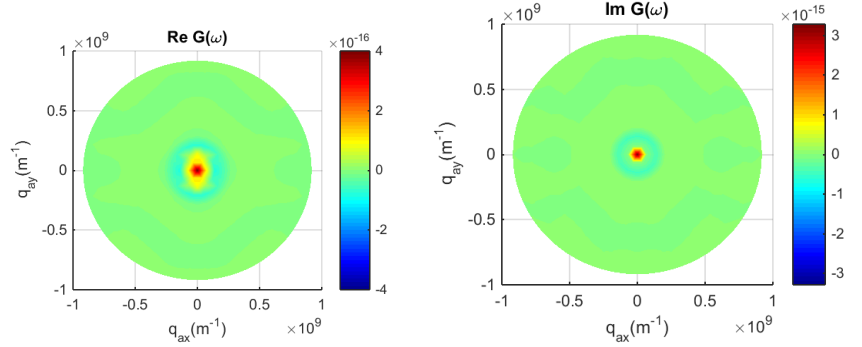
Gautas hamiltonianas turi blokinę struktūrą, kas lemia ir išvestinių operatorių blokinę struktūrą. 2D spektras gaunamas sumuojant per visus Γ sandaugos su vienelektroninių būsenų evoliucijos operatoriais elementus, todėl galima išskirti kiekvieno bloko (antisimetrinio, simetrinio ir AB) indėlius. Esant stipriam ekranavimui (mažai λ vertei) mažiausias yra kiekvieno antisimetrinio bloko indėlis, šių blokų kiekis (6, žr. **2.2.1.**) to nekompensuoja. Taip yra dėl to, kad antisimetrinio hamiltoniano bloko elementai yra (43) pavidalo sumos su daugikliu $e^{-\frac{r_J}{\lambda}}$; nariai su dideliais r_J yra ekranuojami, o su mažais r_J - pranyksta dėl $\sin(\vec{q}\vec{r}_J)$ narių. Naudojamų darbo metu parametrų atveju didžiausia indėlių į 2D spektrą pasižymėjo AB sklaidos matricos blokas, kadangi į šį bloką įeina daugiausiai būsenų. Mažiausiai jautrus λ pokyčiui yra simetriinių funkcijų blokas, kadangi net ir begaliniam ekranavimui jo hamiltonianas išsaugo elementą Δ , iš kitos pusės, nykstant ekranavimui naujai atsirandys hamiltoniane sumos nariai yra vis mažesni (nes $\cos(\vec{q}\vec{r}_J)$ tipo nariai didėjant \vec{r}_J mažėja).

Bendruoju atveju sklaidos matricos $\Gamma_{K_a q_a q_c}(\omega)$ ir evoliucijos operatoriaus $\mathcal{G}_{K_a q_a q_c}(\omega)$ elementai priklauso nuo keleto parametrų: \vec{K}_a , \vec{q}_a , \vec{q}_c yra grafeno būsenų parametrai, η_a yra sąveikos su aplinka parametrų rinkinys, o ω yra išorinis parametras. Netgi fiksuojant tam tikras vertes, pavyzdžiui \vec{K}_a ir η_a , šis dydis tampa keturių dimensijų (kadangi vektoriai $\vec{q}_{a,c}$ yra dvimatėje erdvėje). Vienas iš sprendimų yra nagrinėti Γ ir \mathcal{G} pjūvius pasirinktoms \vec{q}_c vertėms. Žemiau pavaizduoti sklaidos matricos pjūviai (elementai) pasirenkant tam matricos eilutę atitinkanti vektorių \vec{q}_c ir vaizduojant jos elementų vertės su visais galimais vektoriais \vec{q}_a . Visiems vaizduojamiems rezultatams $\vec{K}_a = \vec{K}$.

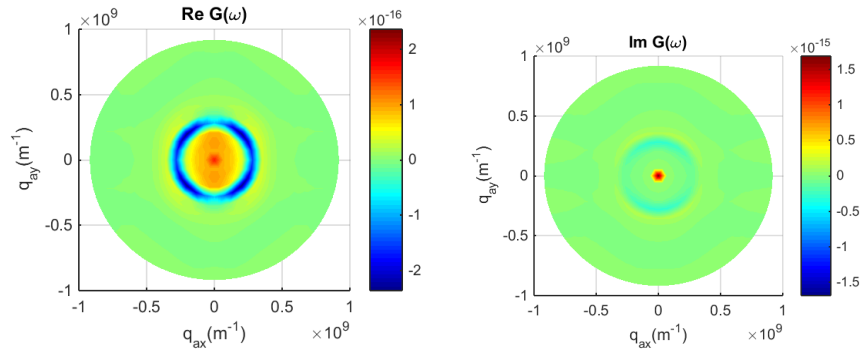


9 pav. (Anti)simetrizacijos įtaka. Viršuje - simetrinio sklaidos matricos bloko pjūvis ($\vec{q}_c = 0$), apačioje - antisimetrinės sklaidos matricos bloko pjūvis ($\vec{q}_c \approx 0$); $\omega = 7 \cdot 10^{14} s^{-1} \approx 3700 cm^{-1}$, $\eta = 0,4 \cdot 10^{14} s^{-1} \approx 210 cm^{-1}$. Skalės skiriasi.

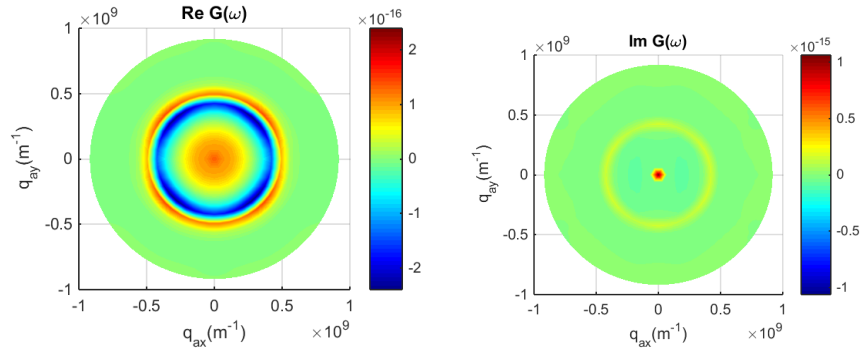
9 pav. pavaizduoti antisimetrinio ir simetrinio sklaidos matricos bloko elementai, kai \vec{q}_c yra artimas nuliui (antisimetrinių būsenų rinkinyje nėra būsenų su $\vec{q} = 0$). Antisimetrinio sklaidos matrico bloko elementų sąveika su $\vec{q}_a \approx 0$ labai silpna dėl $\dots \sin(\vec{q}_a \vec{r}_j) \dots$ nario sumoje.



(a) $\omega = 3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$.



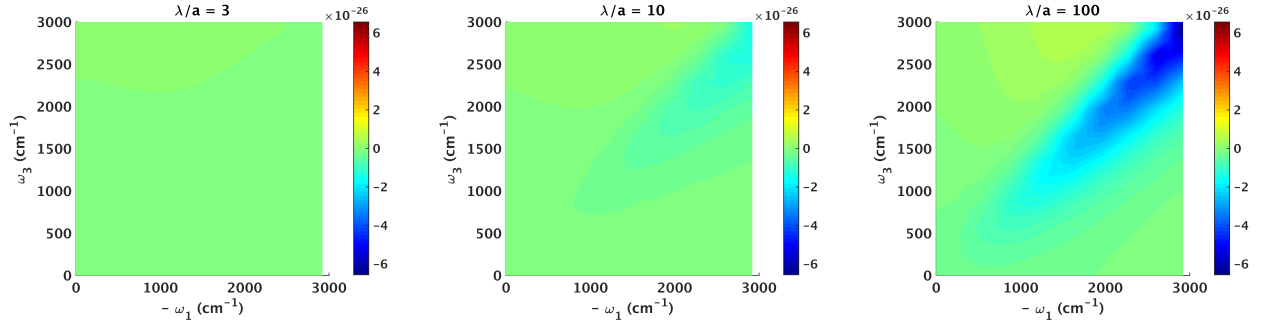
(b) $\omega = 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$.



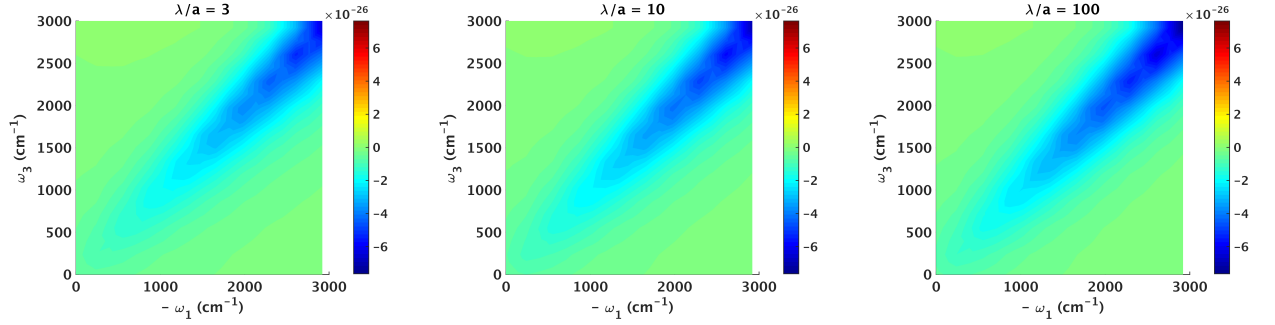
(c) $\omega = 9 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$.

10 pav. Evoliucijos operatorius; sąveika su $\vec{q}_c = 0$ elementais ($\lambda/a = 40$; a yra artimiausias grafeno tarpatominis atstumas); $\eta = 0,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \approx 260 \text{ cm}^{-1}$.

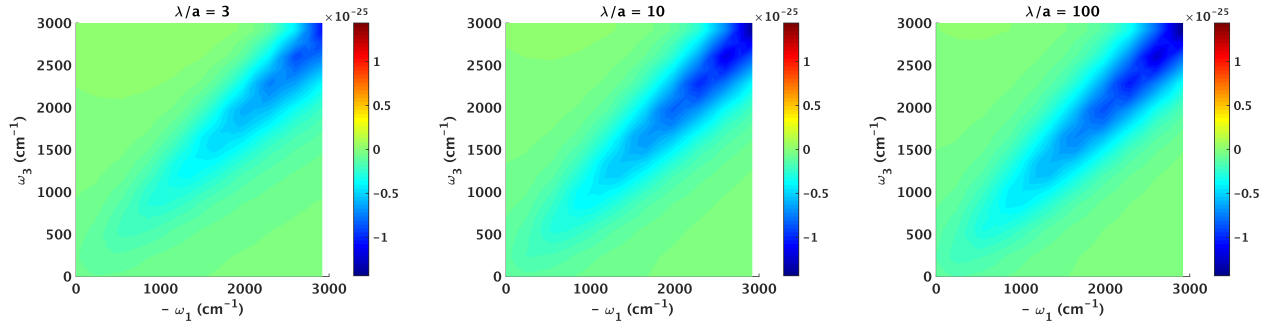
10 pav. pavaizduoti AB bloko evoliucijos operatoriaus pjūviai. Paminėtina, kad nesąveikaujančių būsenų evoliucijos operatorius yra diagonalus; atvaizduojant jį pasirinktu būdu matytumėme viena smaile $\vec{q}_a = \vec{q}_c$; dėl sąveikos šis vaizdas skyriasi. Grafikuose galima matyti $|\vec{q}_a| \approx \frac{\omega}{2v_F}$ spindulio žiedus, kurio plotis yra 2η eilės; tokios vertės atitinka \mathcal{G}^0 rezonansus (66).



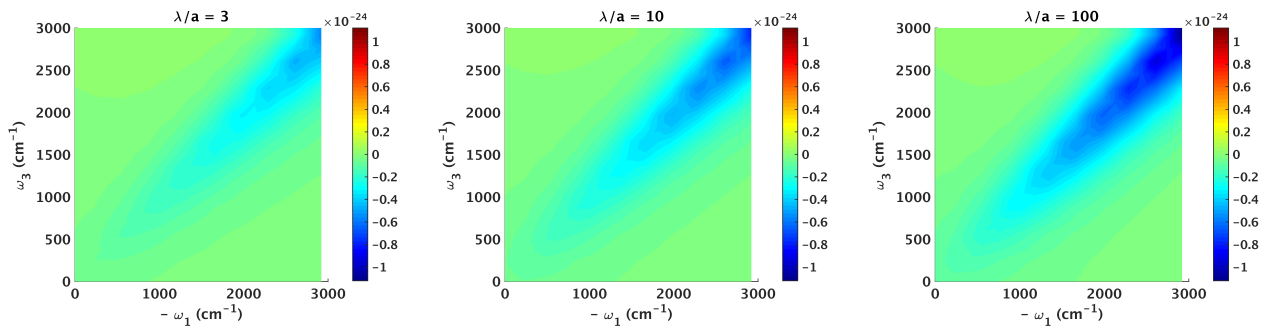
(a) Antisimetrinio bloko indėlis į 2D spektrą.



(b) Simetrinio bloko indėlis į 2D spektrą.



(c) AB bloko indėlis į 2D spektrą.



(d) Visas 2D spektras (visų blokų indėlių suma).

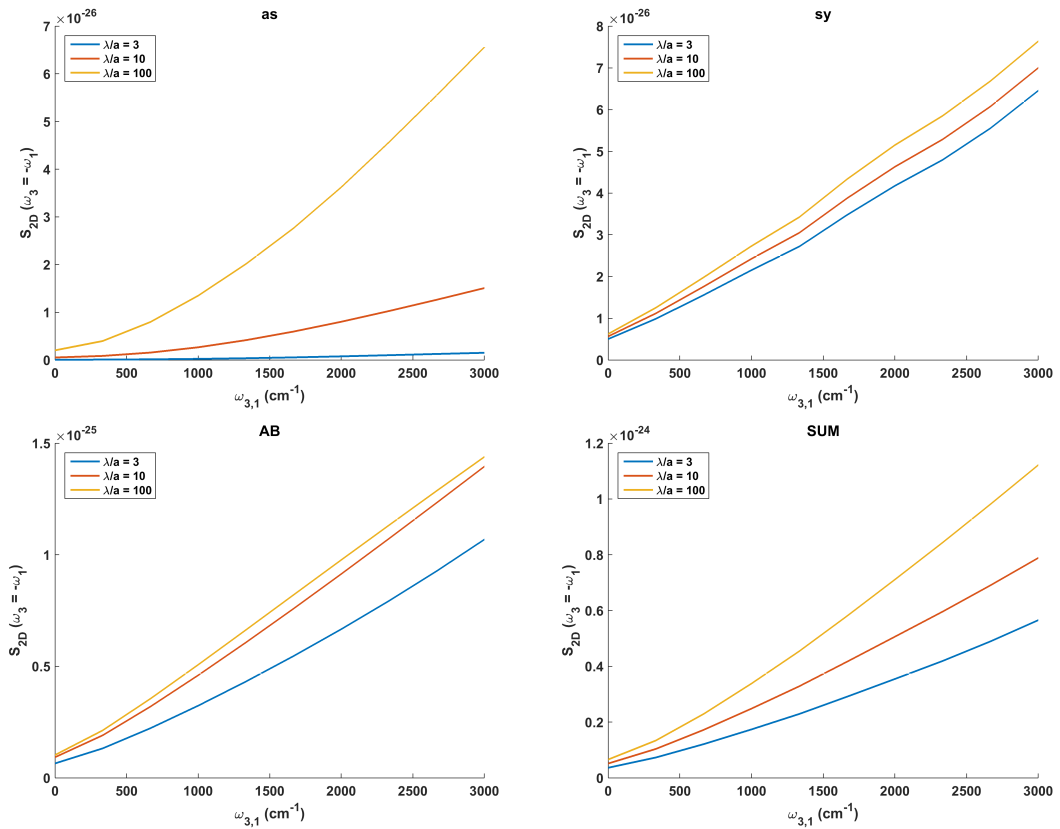
11 pav. Atskirų hamiltoniano blokų 2D spektro indėlis esant skirtingoms ekranavimo parametro λ vertėms; $\eta = 0,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \approx 260 \text{ cm}^{-1}$. Kiekvieno bloko grafikų spalvų skalė yra vienoda.

11 pav. pavaizduotas atskirų blokų indėlis į 2D spektrą ir jų suma (bendras spektras). Šiame darbe naudojamos funkcijos (21) menamoji dalis atitinka eksperimentę matuojamą realią 2D spektro dalį, atitinkančią sugertį.

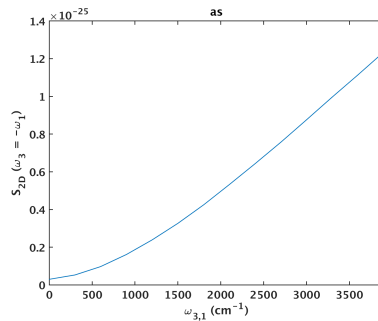
2D spektro nehomogeninis išplitimas būdingas tolydžiam būsenų tankiui (spektre nėra at-

skirų sugerties smailių). Spektro intensyvumas ant diagonalės tolydžiai didėja; taip yra dėl to, kad didėja reznuojančių su ω būsenų skaičius, ką nulemia tiesinis dispersijos dėsnis.

Matome, kad antisimetrinio bloko 2D spektro indėlis labiausiai jautrus ekranavimo parametro λ pokyčiui (kadangi jam jautrus antisimetrinių būsenų Hamiltonianas). Taip pat esant silpniausiam ekranavimui jame matosi silpna teigiamų verčių sritis virš diagonales; ši sritis atitinka sužadinto lygmens sugertį į aukštesnį lygmenį. Iš grafikų galima matyti, kad spektro amplitudė priklauso nuo ekranavimo, tuo tarpu forma keičiasi gana silpnai. 12 pav. pavaizduotos skirtingų blokų indėlių į 2D spektrą diagonalinių verčių menamoji dalis. 13 pav. parodoma, kad priklausomybė didesniems ω iš tikrųjų tampa tiesinė.



12 pav. Atskirų blokų ir bendro 2D spektro diagonalinės vertės. **as** = asimetrinis, **sy** = simetrinis, **AB** = tarpsubgardelinis blokas, **SUM** = bendras spektras.



13 pav. Antisimetrinio bloko 2D spektro diagonalinės vertės, perskaičiuotos platesniam ω režiumi ($\lambda/a = 100$).

Apibendrinus galima teigti, kad sklaidos matricos formalizmas ir dvimatė koherentinė spektroskopija gali padėti tirti grafeno elektron-elektroninės sąveikos savybes. Planuojama darbą tęsti, toliau tirti gaunamus rezultatus, įskaityti skylinių būsenų sąveikas.

Išvados

1. Nagrinėjame mažų energijų diapazone dvimatis spektras neturi išreikštų minimumų arba maksimumų, kas atitinka tolydžią tiesinę vienelektroninę dispersiją.
2. Elektronų tarpusavio sąveikoje aktyviai dalyvaujančių būsenų skaičius priklauso nuo ω . Mažų energijų srityje (kas atitinka būsenas arti Dirako taškų), kur būsenų tankis tiesiogai proporcingas skirtumui $\vec{k} - \vec{K}$, netiesinę sugertį atitinkantį 2D spektro dalis apytiksliai proporcinga ω .
3. Antisimetrinių erdviųjų būsenų sklaidos matricos blokai ir sąlygojamas 2D spektras yra jautriausi ekranavimo parametro λ pokyčiams. Kitų sklaidos matricos blokų 2D spektras įsisotina esant stipriam ekranavimui ir silpnėjant ekranavimui pakinta mažai.

Padėkos

Dėkoju Upendra Kumar, kuris padėjo išspręsti daug šio darbo problemų ir nuo kurio idėjos šis darbas prasidėjo.

Dėkoju profesoriui Leonui Valkūnui, docentui Juozui Šulskui, docentui Thomas Gajdosik, daktarui Audriui Alkauskui ir daktarui Jevgenijui Chmeliovui už vertingus patarimus darbo metu.

Darbe buvo naudotas Lietuvos nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro aukšto našumo superkompiuteris Vilniaus universitete Fizikos fakultete („HPC Saulėtekis“).

Dėkoju savo mamai ir draugams, ypatingai Dariui Gailevičiui, kurie motyvavo mane pabaigti šį darbą.

I greatly appreciate Upendra Kumar's help in solving a lot of problems in this work and his idea at foundation of it.

I also thank prof. Leonas Valkūnas, assoc. prof. Juozas Šulskus, assoc. prof. Thomas Gajdosik, PhD Audrius Alkauskas and PhD Jevgenij Chmeliov for valuable advices during this work.

Computations were performed on resources at the High Performance Computing Center „HPC Sauletekis“ in Vilnius University Faculty of Physics.

I thank my mother and friends, especially Darius Gailevičius, who motivated me to finish this work.

Literatūros sąrašas

- [1] S. Iijima, Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy, *Journal of Crystal Growth* **50**(3), 675–683 (1980).
- [2] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **316**(3-4), 119–127 (1962).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306**(5696), 666–669 (2004).
- [4] S. Cho, Y.-F. Chen, M. S. Fuhrer, Gate-tunable graphene spin valve, *Applied Physics Letters* **91**(12), 123105 (2007).
- [5] A. M. J. Schakel, Relativistic quantum hall effect, *Physical Review D* **43**(4), 1428–1431 (1991).
- [6] J. González, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano, Unconventional quasiparticle lifetime in graphite, *Physical Review Letters* **77**(17), 3589–3592 (1996).
- [7] E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, V. A. Miransky, I. A. Shovkovy, Magnetic field driven metal-insulator phase transition in planar systems, *Physical Review B* **66**(4) (2002).
- [8] N. F. Mott, The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals, *Proceedings of the Physical Society A* **62**, 416–422 (1949).
- [9] V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea, A. H. C. Neto, Electron-electron interactions in graphene: current status and perspectives, *Reviews of Modern Physics* **84**(3), 1067–1125 (2012).
- [10] S. A. Mikhailov, K. Ziegler, Nonlinear electromagnetic response of graphene: frequency multiplication and the self-consistent-field effects, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(38), 384204 (2008).
- [11] M. I. Katsnelson, Optical properties of graphene: The fermi-liquid approach, *EPL (Europhysics Letters)* **84**(3), 37001 (2008).
- [12] E. Hendry, P. J. Hale, J. Moger, A. K. Savchenko, S. A. Mikhailov, Coherent nonlinear optical response of graphene, *Phys. Rev. Lett.* **105**(9) (2010).
- [13] N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions, *Physical Review* **176**(1), 250–254 (1968).

- [14] M. Balkanski, Physical properties of carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering: B* **76**(3), 241–242 (2000).
- [15] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* **81**(1), 109–162 (2009).
- [16] G. W. Semenoff, Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly, *Physical Review Letters* **53**(26), 2449–2452 (1984).
- [17] F. D. M. Haldane, Model for a quantum hall effect without landau levels: condensed-matter realization of the "parity anomaly", *Physical Review Letters* **61**(18), 2015–2018 (1988).
- [18] F. Bloch, Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern, *Zeitschrift für Physik* **52**(7-8), 555–600 (1929).
- [19] E. Y. Andrei, G. Li, X. Du, Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport, *Reports on Progress in Physics* **75**(5), 056501 (2012).
- [20] P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Physical Review* **71**(9), 622–634 (1947).
- [21] D. S. Bernstein, *Matrix Mathematics: Theory, Facts, and Formulas* (Princeton University Press, 2009), 2nd edition.
- [22] V. Chernyak, W. M. Zhang, S. Mukamel, Multidimensional femtosecond spectroscopies of molecular aggregates and semiconductor nanostructures: The nonlinear exciton equations, *The Journal of Chemical Physics* **109**(21), 9587–9601 (1998).
- [23] F. Milota, J. Sperling, A. Nemeth, D. Abramavicius, S. Mukamel, H. Kauffmann, Excitonic couplings and interband energy transfer in a double-wall molecular aggregate imaged by coherent two-dimensional electronic spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics* **131**(5), 054510–054510 (2009).
- [24] D. Abramavicius, S. Mukamel, Time-domain chirally-sensitive three-pulse coherent probes of vibrational excitons in proteins, *Chemical Physics* **318**(1-2), 50 – 70 (2005).
- [25] A. G. Dijkstra, T. la Cour Jansen, J. Knoester, Localization and coherent dynamics of excitons in the two-dimensional optical spectrum of molecular j-aggregates, *The Journal of Chemical Physics* **128**(16), 164511 (2008).
- [26] D. Abramavičius, Exciton-exciton scattering in a one-dimensional j aggregate, *EPL (Europhysics Letters)* **101**(5), 57007 (2013).
- [27] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (OUP Oxford, 2011).

[28] C. Kittel, *Introduction To Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc, 2005), 8th edition.

Determination of electron-electron interaction in graphene using scattering matrix approach

Summary

Graphene is a carbon allotrope and a modern artificial material possessing unique properties. Its most interesting and promising properties are electronic. Vanishing bandgap in intrinsic graphene can be tunable in various ways, and high electron mobility makes it a possible candidate for future electronic devices.

Currently, numerous graphene properties have been well explained using one-electron approximation, neglecting many-body physics. However, for certain effects Coulomb electron-electron interaction can be of greater importance. One way to probe it is by applying nonlinear spectroscopy techniques, such as 2D spectroscopy. Information retrieved from a 2D spectrum can show relaxation and screening effects. Therefore, the goals of this work are 1) to theoretically describe and calculate electron-electron Coulomb interaction using scattering matrix approach and 2) to simulate 2D spectrum of graphene for energies in vanishing bandgap region and evaluate its dependence on screening strength in graphene.

In this work Coulomb interaction Hamiltonian has been derived in antisymmetric 2-electron wavefunctions set; Hamiltonian was grouped into blocks corresponding to different sublattice position and spin of electrons. The scattering matrix and the contribution of each block to 2D spectra have been calculated. Results show that in the linear dispersion region under consideration 2D spectra do not have expressed maxima or minima; the Hamiltonian block of antisymmetric 2-electron wavefunctions is the most sensitive to electron-electron interaction screening length; and that on-diagonal values of the 2D spectrum corresponding to nonlinear absorption are of approximately linearly growth with relation to excitation energy.