

# Fonones y espectroscopía Raman en semiconductores bidimensionales.

Casimiro Victoria Castillo

March 29, 2021

## Contents

### Abstract

Los materiales bidimensionales (2D) como el grafeno son de gran interés tanto por sus propiedades físicas exclusivas como por sus aplicaciones potenciales. El estudio de la dinámica de la red cristalina (fonones) de estos materiales es un requisito previo para entender su estabilidad estructural y propiedades térmicas, así como sus propiedades de transporte y ópticas.

Este Trabajo de Fin de Grado consiste en la computación de los modos vibracionales de materiales semiconductores 2D y su correlación con los observables relevantes para la interpretación de los experimentos de dispersión de luz.

# 1 TODO Introduccion

Por ahora solo algunas ideas que hay que desarrollar.

La idea que tengo es explicar el modelo de Born y Von karman (1921), tal y como viene explicado en Brüesch, 1982, pagina 4.

Luego explicar que haciendo uso de la aproximación adiabática, podemos, siempre que sea válida tal aproximación -explicar cuando lo es y cuando deja de serlo-, considerar los nucleos ionicos y los electrones de valencia como constituyentes independientes del sólido, de manera que podemos escribir la energía potencial (o el Hamiltoniano) como una suma de las distintas contribuciones, y que para

Pasar a describir la aproximación armónica: escribir el potencial, las ecuaciones de movimiento de Lagrange, y pasar de estas ecuaciones de movimiento en el espacio de posiciones al problema de valores propios de la matriz dinámica en el espacio de vectores de onda.

Una vez concluida la introducción teórica general, valida para cualquier cristal, escribir el potencial separando el "stretching" y "bending" y escribir la matriz dinámica, teniendo en cuenta que debido a la simetria del cristal la matriz de constantes de fuerza (y su transformada de Fourier, la matriz dinámica), debe cumplir ciertas relaciones (forma de la matriz, elementos nulos, relación entre elementos, ...), Aizawa et al., 1990 (en el apendice). Hay que hacer notar que para expresar la matriz de constantes de fuerza en coordenadas cartesianas hay que hacer el correspondiente cambio de coordenadas desde las radiales-transversales.

Las vibraciones reticulares están regidas por las fuerzas que experimentan los átomos cuando se desplazan de su posición de equilibrio. La primera hipótesis es que cada átomo tiene una posición de equilibrio en el cristal, y consideraremos que estos átomos vibran con una amplitud pequeña (en comparación con la distancia interatómica) alrededor de su posición de equilibrio, de manera que el sólido se encuentra en estados que corresponden a lo que macroscópicamente se conoce como *la región de comportamiento elástico lineal*, donde se verifica la ley de Hooke.

Podremos por tanto aproximar la energía potencial de interacción por el termino armónico de su desarrollo en serie de potencias del desplazamiento red desarrollar como a partir de la energía potencial del cristal  $\mathcal{U}$ , usando una aproximación armónica, obtenemos la ecuación secular para los fonones..

Un fonón es un modo de vibración cuantizado que tiene lugar en una red cristalina. El estudio de los fonones juega un papel muy importante en la física del estado sólido porque los fonones tienen una gran importancia en muchas propiedades físicas de los sólidos. Los fonones son una versión mecano-cuántica de los modos normales de vibración de la mecánica clásica, donde cada parte de la red oscila con la misma frecuencia. Estos modos normales son importantes porque cualquier movimiento vibracional de la red puede describirse como una superposición de modos normales de distinta frecuencia, en este sentido son la base de las vibraciones de la red.

## 1.1 TODO Matriz dinámica

La matriz dinámica es una cantidad central en la dinámica reticular: las frecuencias de los fonones (vibraciones reticulares cuantificadas) se calculan a partir de los valores propios de la matriz dinámica:

$$\sum_{\alpha'} D_{\alpha\alpha'} \cdot \vec{e}_{\alpha'}(\vec{q}) = \omega^2 \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) \quad (1)$$

Por lo tanto, las frecuencias  $\omega$  como función de vector de ondas  $\vec{q}$  del fonón son solución de la ecuación secular:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} D_{\alpha\alpha'}^{ij}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \right| \quad (2)$$

donde  $M_{\alpha}$  es la masa del átomo  $\alpha$  y la matriz dinámica viene definida por:

$$D_{\alpha,\alpha'}^{i,j} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}^{*i}(\vec{q}) \partial u_{\alpha'}^j(\vec{q})} \quad (3)$$

donde  $u_{\alpha}^i$  representa el desplazamiento del átomo  $\alpha$  en la dirección  $i$ .

La segunda derivada de la energía de la ecuación ?? corresponde al cambio en la fuerza que actúa sobre el átomo  $\alpha'$  en la dirección  $j$  cuando se desplaza el átomo  $\alpha$  en la dirección  $i$

$$D_{\alpha\alpha'}^{ij}(\vec{q}) = \frac{\partial}{\partial u_{i\alpha}^*} F_{\alpha'}^j(\vec{q}) \quad (4)$$

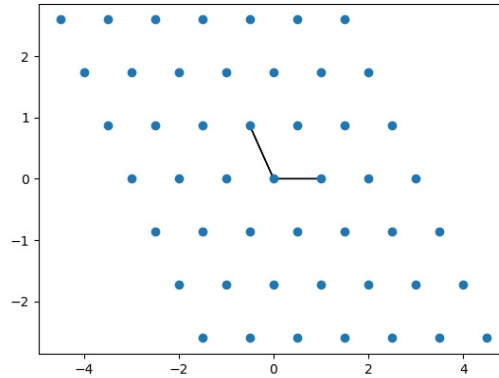
Puesto que el cálculo de los modos de vibración por primeros principios empieza por establecer la geometría del cristal en equilibrio, vamos a comprobar que con los datos proporcionados que el BN monolayer se trata de un cristal bidimensional de base diatómica, cuya celda unidad viene dada por (datos proporcionados):

$$\vec{a}_1 = a(1, 0); \quad \vec{a}_2 = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \quad (5)$$

Podemos comprobar que efectivamente se trata de una celdilla hexagonal, pues los dos vectores base forman un ángulo de  $2\pi/3$  rad

Numeraremos las celdillas unidad con un índice vectorial  $\vec{l} = (l_1, l_2)$ , notemos que aunque es habitual representar la celdilla con un índice entero  $n$  es más sencillo y facilita los cálculos (así como determinar a que celdilla no referimos) el uso de un índice vectorial. Las posiciones de los nudos son  $\vec{R}_{\vec{l}} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$ .

Visualizamos una región de la red hexagonal, con los correspondientes nudos (que no átomos), así como la correspondiente celda unidad,



*Hacer figuras de la red recíproca, primera zona de Brillouin (y puntos especiales, Gamma, K, K', M).*

Para calcular los modos de vibración por primeros principios debemos determinar primero las posiciones atómicas de equilibrio en la celda unidad **nota: proporcionadas como datos**

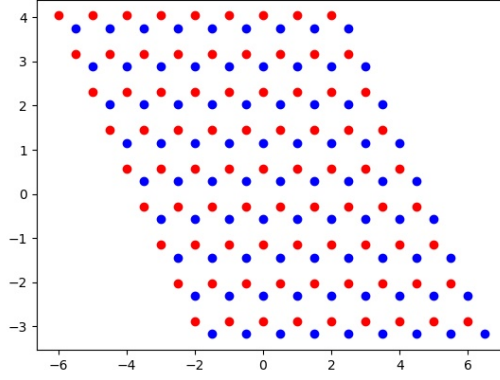
Los átomos están situados en:

$$\begin{aligned} \vec{R}_B &= \frac{1}{3}\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2 \\ \vec{R}_N &= \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 \end{aligned} \quad (6)$$

Las posiciones de equilibrio de los átomos de la base respecto de su nudo son  $\vec{R}_{\alpha}^0$ , con  $\alpha = 1, 2$ , puesto que la base tiene 2 átomos, el 1 hará referencia a los átomos de  $B$  y 2 a los de átomos de  $N$  (notemos que aunque los átomos fuesen idénticos tendríamos que especificar a que átomo de la base nos referimos, puesto que no ocupan posiciones equivalentes).

Las posiciones de equilibrio de los átomos:  $\vec{R}_{\alpha, \vec{l}} = \vec{R}_{\vec{l}} + \vec{R}_{\alpha}^0$  así como los desplazamientos atómicos:  $\vec{u}_{\alpha, \vec{l}}$  quedarán por tanto identificados por medio de dos índices.

Pasamos ahora a representar la red de átomos:



Las dimensiones del cristal son  $L_1 = N_1 a_1$  y  $L_2 = N_2 a_2$ , donde  $N_i$  ( $i = 1, 2$ ) es el número de celdillas en la dirección  $\vec{a}_i$ . El cristal tiene  $N = N_1 N_2$  celdillas unidad primitivas y  $2N$  átomos.

**La idea básica es que si la base tiene  $r$  átomos entonces debemos plantear y resolver las ecuaciones de movimiento de los  $r$  átomos de la base de la celdilla  $\vec{0}$ ,** por lo tanto en el caso que estamos estudiando debemos resolver 2 ecuaciones vectoriales de movimiento: una para el átomo de  $B$  y la otra para el de  $N$ .

*Falta reescribir completamente y ampliar mucho la introducción teórica*

Notar que aunque el cristal sea bi-dimensional, los átomos de este pueden vibrar en las 3 direcciones espaciales.

*Explicar que podemos tratar por un lado las vibraciones en el plano del cristal y por otro las vibraciones perpendiculares a este, ya que se trata de vibraciones completamente desacopladas.*

Que la ecuación secular tiene  $3N_v = 6$  soluciones que describen las 6 ramas de la relación de dispersión, es decir, las 6 frecuencias características de los 6 modos normales de vibración de vector de onda  $\vec{q}$ . Se cumple que el número total de modos normales de vibración coincide con el triple del número total de átomos, es decir, *con el de grados de libertad de movimiento de los átomos*

Debemos hacer notar que *como la energía potencial es una función cuadrática de los desplazamientos atómicos  $u_i^B(\vec{R}_i)$   $u_i^N(\vec{R}_i)$  la matriz de constantes de fuerza tiene la forma  $\phi_{ij}^{BN}(\vec{R}_i) = \phi_{ji}^{NB}(-\vec{R}_i)$ , y su transformada de Fourier, es decir, la matriz dinámica, es una matriz Hermítica* (Falkovsky, 2008),

## 2 TODO Desarrollo del trabajo

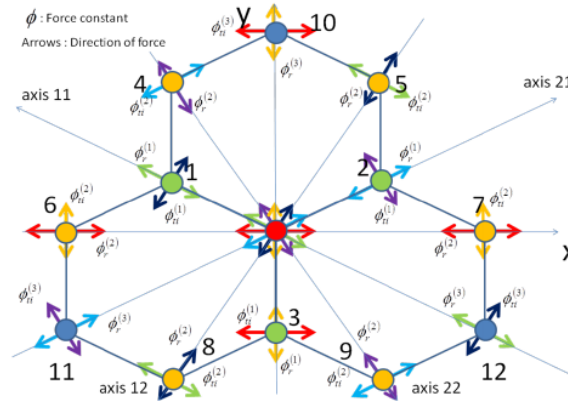
### 2.1 Matriz de constantes de fuerza y matriz dinámica

Debemos construir la matriz dinámica, ya que sus valores propios nos dan  $\omega^2$ , siendo  $\omega$  la frecuencia de propagación de cada uno de los modos.

Para ello necesitamos calcular las posiciones de equilibrio de los átomos de la red e identificar los primeros, segundos, terceros, ... vecinos. Una vez obtenidas las posiciones de los átomos y clasificados como primeros, segundos, ... vecinos segun la distancia al respectivo átomo de la celdilla  $\vec{0}$ , procedemos a calcular la contribución a la matriz dinámica de cada uno de los átomos, para lo cual, necesitamos conocer la matriz de constantes de fuerza que corresponde a la interacción de cada átomo de la celdilla unidad con su n-esimo vecino.

Vamos a suponer (por simplificar) que un desplazamiento longitudinal (radial, que estará contenido en el plano del cristal) o transversal (tangencial, sea en el plano o perpendicular al plano) solo genera una fuerza radial o transversal.

Dibujar un esquema tipo



#### 2.1.1 Primeros vecinos

Para hacer más explícito el método seguido se muestra cómo se ha construido la contribución a la matriz dinámica para los primeros vecinos del átomo de boro de la celdilla  $\vec{l} = \vec{0}$ .

*Dibujar el boro, y sus vecinos*

Podemos observar que para el átomo de nitrógeno de la celdilla  $\vec{l} = (0, 1)$  la correspondiente matriz de constantes de fuerza puede escribirse (en coordenadas cartesianas) como:

$$\Phi_1^{BN}(0, 1) = \begin{bmatrix} \phi_{1ti}^{BN} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{1r}^{BN} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{1to}^{BN} \end{bmatrix} \quad (7)$$

donde  $\phi_r$  hace referencia a la constante de fuerza en la dirección radial (*bond stretching*) y  $\phi_{ti}$  y  $\phi_{to}$  a las constantes de fuerza en dirección tangencial (*bond bending*) dentro y fuera de plano, respectivamente.

Puesto que los otros dos primeros vecinos del boro son átomos exactamente iguales que este, y se encuentran a la misma distancia, podemos calcular sus respectivas matrices de fuerza simplemente rotando esta matriz:

$$\Phi(\vec{R}_i) = U(\theta)^{-1} \Phi_1^{BN}(0, 1) U(\theta) \quad (8)$$

Donde  $U(\theta)$  es la matriz de rotación, entorno al eje  $\hat{z}$ , para llevar el átomo de nitrogeno que esta en la celdilla  $\vec{l} = (0, 1)$  a la posición que ocupan cada uno de los otros primeros vecinos en sus respectivas celdillas.

Por lo tanto tenemos que para el átomo situado en  $\vec{l} = (-1, 0)$

$$\begin{bmatrix} \frac{3\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN}}{4} & \frac{\sqrt{3}(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN})}{4} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN})}{4} & \frac{\phi_{1r}^{BN} + 3\phi_{1ti}^{BN}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{1to}^{BN} \end{bmatrix} \quad (9)$$

Y para el átomo situado en  $\vec{l} = (0, 0)$  la matriz de constantes de fuerza es:

$$\begin{bmatrix} \frac{3\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN}}{4} & -\frac{\sqrt{3}(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN})}{4} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN})}{4} & \frac{\phi_{1r}^{BN} + 3\phi_{1ti}^{BN}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{1to}^{BN} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Debemos notar, que tal y cómo hemos construido la matriz de constantes de fuerza, las vibraciones fuera del plano del cristal, en la dirección  $z$ , no estan acopladas a las interplanares, y tanto para realizar los cálculos cómo para mostrar las contibuciones las consideramos independientes, de manera que la contribución a matriz dinámica que tenemos por parte de la interacción de estos primeros vecinos teniendo en cuenta las vibraciones en el plano es:

$$(11) \quad \begin{bmatrix} \frac{\left(3\phi_{1r}^{BN} e^{iaqx} + 3\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN} e^{iaqx} + 4\phi_{1ti}^{BN} e^{\frac{ia(qx + \sqrt{3}qy)}{2}} + \phi_{1ti}^{BN}\right) e^{-iaqx}}{4\sqrt{M_B M_N}} & \frac{\sqrt{3}(1 - e^{iaqx})(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN}) e^{-iaqx}}{4\sqrt{M_B M_N}} \\ \frac{\sqrt{3}(1 - e^{iaqx})(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN}) e^{-iaqx}}{4\sqrt{M_B M_N}} & \frac{\left(\phi_{1r}^{BN} e^{iaqx} + 4\phi_{1r}^{BN} e^{\frac{ia(qx + \sqrt{3}qy)}{2}} + \phi_{1r}^{BN} + 3\phi_{1ti}^{BN} e^{iaqx} + 3\phi_{1ti}^{BN}\right) e^{-iaqx}}{4\sqrt{M_B M_N}} \end{bmatrix}$$

Mientras que la única componente no nula de la fila y columna 3 de esta matriz dinámica (la componente  $zz$ ) es:

$$\frac{\phi_{1to}^{BN} e^{i\left(-\frac{aqx}{2} + \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \phi_{1to}^{BN} + \phi_{1to}^{BN} e^{-iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}} \quad (12)$$

De manera análoga, para los primeros vecinos del átomo de nitrogeno:

Por simetría, la matriz de constantes de fuerza para la interacción entre el átomo de nitrogeno y su primer vecino situado en  $\vec{l} = (0, -1)$  es igual a la que hemos visto antes para el átomo de boro y su primer vecino (un átomo de nitrogeno) en la celdilla  $\vec{l} = (0, 1)$ :

Y por lo tanto, la contribución a matriz dinámica que tenemos por parte de la interacción de estos primeros vecinos es:

La parte que da la interacción dentro del plano:

$$(13) \quad \begin{bmatrix} \frac{3\phi_{1r}^{BN} e^{iaqx} + 3\phi_{1r}^{BN} + 4\phi_{1ti}^{BN} e^{\frac{iaqx}{2}} e^{-\frac{\sqrt{3}iaqy}{2}} + \phi_{1ti}^{BN} e^{iaqx} + \phi_{1ti}^{BN}}{4\sqrt{M_B M_N}} & \frac{\sqrt{3}(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN})(e^{iaqx} - 1)}{4\sqrt{M_B M_N}} \\ \frac{\sqrt{3}(\phi_{1r}^{BN} - \phi_{1ti}^{BN})(e^{iaqx} - 1)}{4\sqrt{M_B M_N}} & \frac{4\phi_{1r}^{BN} e^{\frac{iaqx}{2}} e^{-\frac{\sqrt{3}iaqy}{2}} + \phi_{1r}^{BN} e^{iaqx} + \phi_{1r}^{BN} + 3\phi_{1ti}^{BN} e^{iaqx} + 3\phi_{1ti}^{BN}}{4\sqrt{M_B M_N}} \end{bmatrix}$$

Mientras que la interacción fuera de plano viene dada por el elemento de matriz:

$$(14) \quad \frac{\phi_{1to}^{BN} e^{i\left(\frac{aqx}{2} - \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \phi_{1to}^{BN} e^{iaqx} + \phi_{1to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}}$$

### 2.1.2 Segundos vecinos y terceros vecinos

Pasamos a calcular las contribuciones a la matriz dinámica de los segundos y terceros vecinos.

Tenemos 6 segundos vecinos para cada uno de los dos átomos de la celdilla unidad y en este caso las interacciones son entre el mismo tipo de átomo. Fijandonos en el átomo de boro situado en la celdilla  $\vec{l} = (1, 0)$  podemos escribir la matriz de constantes de fuerza como:

$$\Phi_2^{BB}(1, 0) = \begin{pmatrix} \phi_{2r}^{(BB)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{2ti}^{(BB)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{2to}^{(BB)} \end{pmatrix} \quad (15)$$

mientras que para el átomo de nitrógeno la matriz de constantes de fuerza para el átomo situado en la celdilla  $\vec{l} = (1, 0)$  es:

$$\Phi_2^{NN}(1, 0) = \begin{pmatrix} \phi_{2r}^{(NN)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{2ti}^{(NN)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{2to}^{(NN)} \end{pmatrix} \quad (16)$$

y por tanto, la contribución a la matriz dinámica debida a estas interacciones será:

```
phi_2r_BB,phi_2ti_BB,phi_2to_BB=symbols('phi_2r_BB,phi_2ti_BB,phi_2to_BB')
# Para el átomo que ocupa la posición l=1,0
Phi_20_BB=Matrix([[phi_2ti_BB,0,0],[0,phi_2r_BB,0],[0,0,phi_2to_BB]])
def Phi_2l_BB(theta):
    return U(-theta)*Phi_20_BB*U(theta)

D_2_BB=1/M_B*(Phi_20_BB*fase(1,0)+Phi_2l_BB(pi/3)*fase(1,1)+ \
Phi_2l_BB(-pi/3)*fase(0,-1)+ Phi_2l_BB(pi)*fase(-1,0)+ \
Phi_2l_BB(2*pi/3)*fase(0,1)+Phi_2l_BB(-2*pi/3)*fase(-1,-1))

#Phi_2_BB=Matrix([Phi_2_BB[i,j].rewrite(cos).simplify() for i in range(3) \
# for j in range(3)]).reshape(3,3)
SegundosVecinosNitrogeno= Atomos(1,1)[(Atomos(1,1)['Distancia']<1.1) &\
(Atomos(1,1)['Distancia']>0.9) & (Atomos(1,1)[r"$\alpha\prime$"]==2)]
#SegundosVecinosNitrogeno.to_latex(escape=False)
phi_2r_NN,phi_2ti_NN,phi_2to_NN=symbols('phi_2r_NN,phi_2ti_NN,phi_2to_NN')
Phi_20_NN=Matrix([[phi_2ti_NN,0,0],[0,phi_2r_NN,0],[0,0,phi_2to_NN]])
# Para el átomo que ocupa la posición l=1,0
def Phi_2l_NN(theta):
    return U(-theta)*Phi_20_NN*U(theta)

D_2_NN=1/M_N*(Phi_20_NN*fase(1,0)+Phi_2l_NN(pi/3)*fase(1,1)+ \
Phi_2l_NN(-pi/3)*fase(0,-1) +Phi_2l_NN(pi)*fase(-1,0)+Phi_2l_NN(2*pi/3)*fase(0,1) \
+Phi_2l_NN(-2*pi/3)*fase(-1,-1))
#Phi_2_NN=Matrix([Phi_2_NN[i,j].rewrite(cos).simplify() for i in range(3)\
# for j in range(3)]).reshape(3,3)
```

Mientras que para los terceros vecinos:

```
TercerosVecinosBoro= Atomos(1,1)[(Atomos(1,1)['Distancia']<sqrt(21)/3) &\
(Atomos(1,1)['Distancia']>1) & (Atomos(1,1)[r"$\alpha\prime$"]==1)]
```

```
TercerosVecinosNitrogeno= Atomos(1,1)[(Atomos(1,1)['Distancia']<sqrt(21)/3) &\
(Atomos(1,1)['Distancia']>1) & (Atomos(1,1)[r"$\alpha\prime$"]==2)]
```

```
phi_3r__BN,phi_3ti__BN,phi_3to__BN=symbols('phi_3r__BN,phi_3ti__BN,phi_3to__BN')
phi_3r__NB,phi_3ti__NB,phi_3to__NB=symbols('phi_3r__BN,phi_3ti__BN,phi_3to__BN')
```

```
# Para el átomo de N de la celdilla l=-1,-1
Phi_30__BN=Matrix([[phi_3ti__BN,0,0],[0,phi_3r__BN,0],[0,0,phi_3to__BN]])
# Para el átomo de B de la celdilla l=1,1
Phi_30__NB=Matrix([[phi_3ti__NB,0,0],[0,phi_3r__NB,0],[0,0,phi_3to__NB]])
def Phi_3l__BN(theta):
    return U(-theta)*Phi_30__BN*U(theta)
```

```
def Phi_3l__NB(theta):
    return U(-theta)*Phi_30__NB*U(theta)
```

```
D_3__BN=1/sqrt(M_B*M_N)*(Phi_30__BN*fase(-1,-1)+Phi_3l__BN(2*pi/3)*fase(1,1) \
+Phi_3l__BN(-2*pi/3)*fase(-1,1))
#Phi_3__BN=Matrix([Phi_3__BN[i,j].rewrite(cos).simplify() for i in range(3) \
#for j in range(3)]).reshape(3,3)
D_3__NB=1/sqrt(M_N*M_B)*(Phi_30__NB*fase(1,1)+Phi_3l__NB(2*pi/3)*fase(-1,-1) \
+Phi_3l__NB(-2*pi/3)*fase(1,-1))
#print_latex(Phi_3__NB)
#Phi_3__NB=Matrix([Phi_3__NB[i,j].rewrite(cos).simplify() for i in range(3) for j in range(3)])
```

Debemos tener en cuenta en este punto que las constantes de fuerza de fuerza asociadas a la interaccion de un átomo red??consigo mismo o con la totalidad del cristal?? las excluimos con la ayuda de las condiciones impuestas por la invarianza respecto a la traslacion del cistal en su totalidad en las direcciones  $x/z$  (ibid.).

### 2.1.3 Matriz dinámica del cristal de BN (hasta terceros vecinos)

1. Empezamos por los primeros vecinos.

```
#Dsup=D_2__BB.col_insert(3,D_1__BN+D_3__BN);
#Dinf=(D_1__NB+D_3__NB).col_insert(3,D_2__NN)
Dsup=zeros(3).col_insert(3,D_1__BN);
Dinf=D_1__NB.col_insert(3,zeros(3))
D=Dsup.row_insert(3,Dinf)
def Matriu_com_a_Taula(Matriu,m,n):
    s = r"\begin{tabular}{|c|c|c|}\hline"
    s += r"$i$ & $j$ & $D_{i,j}$ \\ \hline"
    for i in range(m):
        for j in range(n):
            s += " $ %d $ & $ %d $ & $ %s $" %(i+1, j+1, latex(Matriu[i,j]))
            s += r"\\ \hline"
```



```
s += r"\end{tabular}"
```

```
return s
```

```
Matriu_com_a_Taula(D,6,6)
```

$i$	$j$	$D_{i,j}$
1	1	0
1	2	0
1	3	0
1	4	$\frac{\frac{3\phi_{1r}^{BN}}{4} + \phi_{1ti}^{BN} e^{i\left(-\frac{aqx}{2} + \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \frac{\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{3\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{-iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
1	5	$\frac{-\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} - \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{-iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
1	6	0
2	1	0
2	2	0
2	3	0
2	4	$\frac{-\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} - \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{-iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
2	5	$\frac{\phi_{1r}^{BN} e^{i\left(-\frac{aqx}{2} + \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \frac{\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{3\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{3\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{-iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
2	6	0
3	1	0
3	2	0
3	3	0
3	4	0
3	5	0
3	6	$\frac{\phi_{1to}^{BN} e^{i\left(-\frac{aqx}{2} + \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \phi_{1to}^{BN} + \phi_{1to}^{BN} e^{-iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
4	1	$\frac{\frac{3\phi_{1r}^{BN}}{4} + \phi_{1ti}^{BN} e^{i\left(\frac{aqx}{2} - \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \frac{\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{3\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
4	2	$\frac{-\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} - \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
4	3	0
4	4	0
4	5	0
4	6	0
5	1	$\frac{-\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{\sqrt{3}\phi_{1r}^{BN}}{4} - \frac{\sqrt{3}\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
5	2	$\frac{\phi_{1r}^{BN} e^{i\left(\frac{aqx}{2} - \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \frac{\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{3\phi_{1ti}^{BN}}{4} + \left(\frac{\phi_{1r}^{BN}}{4} + \frac{3\phi_{1ti}^{BN}}{4}\right) e^{iaqx}}{\sqrt{M_B M_N}}$
5	3	0
5	4	0
5	5	0
5	6	0
6	1	0
6	2	0
6	3	$\frac{\phi_{1to}^{BN} e^{i\left(\frac{aqx}{2} - \frac{\sqrt{3}aqy}{2}\right)} + \phi_{1to}^{BN} e^{iaqx} + \phi_{1to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}}$
6	4	0
6	5	0
6	6	0

### 2.1.4 Ajuste a los datos experimentales

Podemos evaluar la matriz dinámica en el punto  $\Gamma$  ( $q_x = 0, q_y = 0$ ).

```
from periodictable import B, N, constants
u=constants.atomic_mass_constant
D_Gamma=D.subs([(q_x,0),(q_y,0)],(M_B,B.mass*u),(M_N,N.mass*u)])
latex(Matrix([D_Gamma[i,j].factor() for i in range(6) for j in range(6)]).reshape(6,6))
```

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{3(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2\sqrt{M_B M_N}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2\sqrt{M_B M_N}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\phi_{1to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} \\ \frac{3(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2\sqrt{M_B M_N}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2\sqrt{M_B M_N}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3\phi_{1to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Deebemos determinar las constantes de fuerza sabiendo que demeos obtener  $830cm^{-1}$  para el fonon fuera de plano,  $1395cm^{-1}$  para los dos degenerados en el plano, y 0 3 veces.

```
#D_Gamma=D.subs([(q_x,0),(q_y,0),(M_B,B.mass*u),(M_N,N.mass*u)])
P_Gamma,D_Gamma_diagonalitzada=D_Gamma.diagonalize()
latex(D_Gamma_diagonalitzada)
```

$$\begin{bmatrix} -3\phi_{1to}^{BN}\sqrt{\frac{1}{M_B M_N}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3\phi_{1to}^{BN}\sqrt{\frac{1}{M_B M_N}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3\sqrt{\frac{1}{M_B M_N}}(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3\sqrt{\frac{1}{M_B M_N}}(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{\frac{1}{M_B M_N}}(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{\frac{1}{M_B M_N}}(\phi_{1r}^{BN} + \phi_{1ti}^{BN})}{2} \end{bmatrix}$$

De manera que los valores propios que obtenemos son:

```
def Valors_propis(Matriu,n):
    P,valors=Matriu.diagonalize()
    s = r"\begin{tabular}{|c|c|}\hline"
    s += r"$i$ & $\omega^2$ \\\hline"
    for i in range(n):
        s += " $ %d $ & $ %s $" %(i, valors[i,i] )

    s += r"\end{tabular}"

    return s
```

```
#+end_export
```

## References

- Aizawa, T. et al. (1990). “Bond Softening in Monolayer Graphite Formed on Transition-Metal Carbide Surfaces”. In: *Physical Review B* 42.18, pp. 11469–11478. DOI: 10.1103/physrevb.42.11469. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.42.11469>.
- Brüesch, Peter (1982). *Phonons: Theory and Experiments I*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, nil. DOI: 10.1007/978-3-642-81781-6. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-81781-6>.
- Falkovsky, L.A. (2008). “Symmetry Constraints on Phonon Dispersion in Graphene”. In: *Physics Letters A* 372.31, pp. 5189–5192. DOI: 10.1016/j.physleta.2008.05.085. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.05.085>.

vec