



CHALMERS

Kvalitativ Analys av Elektron-Fonon-Kopplingen i Grafen

Modell och Simulering inom σ -bandet

Kandidatarbete inom Teknisk Fysik

HAMPUS TORÉN
LINUS SAMUELSSON

KANDIDATARBETE 2015:VT

An Informative Headline describing the Content of the Report

A Subtitle that can be Very Much Longer if Necessary

HAMPUS TORÉN
LINUS SAMUELSSON



CHALMERS

Institutionen för Teknisk Fysik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2015

An Informative Headline describing the Content of the Report
A Subtitle that can be Very Much Longer if Necessary
HAMPUS TORÉN
LINUS SAMUELSSON

© HAMPUS TORÉN, LINUS SAMUELSSON, 2015.

Supervisor: Bo Hellsing, Institutionen för Fysik, Göteborgs Universitet
Examiner: Jan Swenson, Institutionen för Teknisk Fysik, Chalmers Tekniska Högskola

Kandidatarbete 2015:VT
Institutionen för Teknisk Fysik
Chalmers Tekniska Högskola
412 96 Göteborg
Telefon: Hamups Torén; +46 73 072 7212, Linus Samuelsson; +46 00 981 0546

Cover: Wind visualization constructed in Matlab showing a surface of constant wind speed along with streamlines of the flow.

Typsnitt i L^AT_EX
Tryckeri [Name of printing company]
Göteborg, Sverige 2015

Abstract

Innehåll

Variabel och Förkortningslista	v
1 Inledning	1
1.1 Supraledning och Elektron-Fonon-Koppling	1
1.2 Syfte	3
2 Teori	4
2.1 Vågfunktioner i en tight-binding modell	5
2.2 Fononer	5
2.3 Elektron-fonon-koppling vid låga temperaturer i grafen	7
3 Metod	10
3.1 Vågfunktioner för numerisk beräkning	11
3.2 Potential för numerisk beräkning	14
3.3 Utveckling av matriselementet $I_{\sigma'\nu}$	16
4 Resultat	17
4.1 Intrabandövergång ($\sigma \rightarrow \sigma$)	17
4.2 Interbandövergång ($\pi \rightarrow \sigma$)	18
4.3 Intrabandövergång ($\pi \rightarrow \pi$)	19
4.4 Varierande parametrar R_A och α	20
5 Diskussion	23
5.1 Intrabandövergång ($\sigma \rightarrow \sigma$)	23
5.2 Interbandövergång ($\pi \rightarrow \sigma$)	23
5.3 Intrabandövergång ($\pi \rightarrow \pi$)	24
5.4 Plott av Matriselement	24
6 Slutsats	25
Referenser	26

Variabel och Förkortningslista

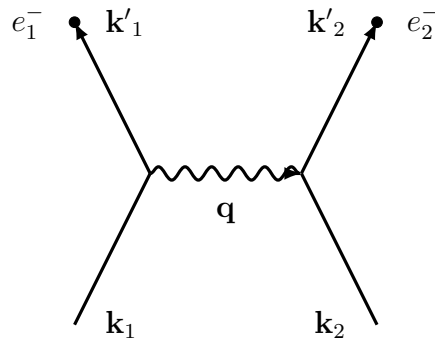
Symbol	Beskrivning
λ	Elektron-fonon kopplingsstyrkan
ψ_{jo}	Atomära Vågfunktion
χ_j	Atomkärnans vågfunktion
ϕ_{jo}	Elektronens Vågfunktion
Φ_{nk}	Elektronbandets Vågfunktion
Ψ_{nk}	Molekylens Vågfunktion
R_{nl}	Radiell Vågfunktion
Y_{lm}	Sfärisk Harmonisk Vågfunktion
V	Molekylär potential
v	Atomär potential
δV	Störd Molekylär potential
\mathbf{R}_j	Jämviktsposition
\mathbf{u}_j	Störningsvektor
ε_{nk}	Elektronens Band
\mathbf{r}_j	Positionsvektor

Inledning

Grafen är ett av framtidens kanske viktigaste material och det kommer kunna användas inom ett flertal områden. Forskning och Framsteg [10] visar tio sätt att använda grafen och några exempel är att förbättra materials värmetålighet, konstruera genomskinliga skärmar och bygga solceller. Förutom de tio olika användningsområden som Forskning och Framsteg tar upp så finns det nya rön som visar att grafen även kan komma att användas som en supraleddare. Enligt en studie av Mazzola *et al.* [4] finns det nämligen en stark elektron-fonon-koppling (ef-koppling) i grafen.

1.1 Supraleddning och Elektron-Fonon-Koppling

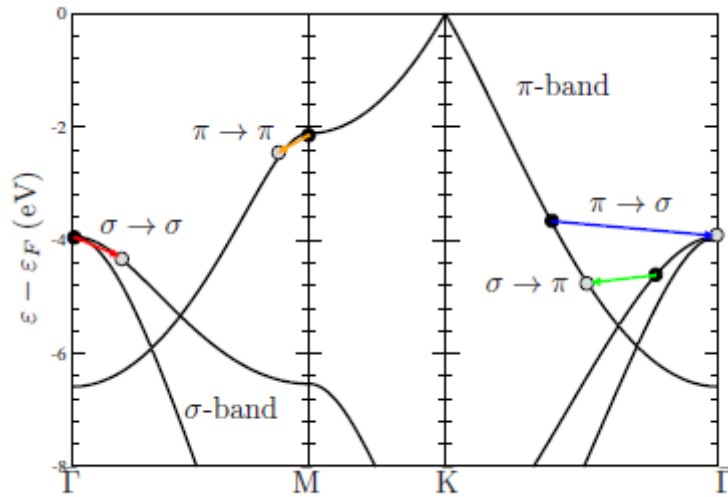
Supraleddning upptäcktes redan 1911 av Heike Kamerlingh Onnes då han studerade olika material vid låga temperaturer [14]. Mekanismen kring supraleddning studerades sedan av många framstående fysiker men det skulle dröja till 1957 innan en komplett teori var fastställd. I artikeln "Theory of Superconductivity*" [1] förklarar J. Bardeen, L. N. Cooper och J. R. Shrieffer (BCS-teorin) bland annat att supraleddning härstammar från en interaktion mellan valenselektroner och vibrationer i metallen (fononer). Denna interaktion resulterar i bundna elektronpar (Cooper-par) med samma men motsatt spinn och rörelsemängdsmoment. En enkel beskrivning av Cooper-par är att då en elektron rör sig i ett gitter attraherar den de positiva kärnorna vilket resulterar i en liten förskjutning i gittret där kärnorna dras närmare elektronen, en schematisk bild av förloppet kan ses i figur 1.1. Denna förskjutning resulterar i en skärmning av elektronen vilket innebär att en annan elektron kan attraheras av den nya samlingen av positiva kärnor. Denna interaktion är svag och kan lätt brytas vilket medför att Cooper-par endast förekommer vid låga temperaturer.



Figur 1.1: Schematisk bild av Cooper-par där elektroner är bundna till varandra genom gittervibrationer (fononer). \mathbf{k} och \mathbf{q} är elektronens samt fononens vågvektorer.

Många metaller blir supraledande vid tillräckligt låga temperaturer t.ex. aluminium som har övergångstemperaturen $T_c = 1.18$ K [11]. Enligt BCS-teorin så är övergångstemperaturen beroende av bland annat ef-kopplingens styrka λ enligt följande förenklade samband $T_c(\lambda) \approx \theta_D e^{-\frac{1}{\lambda - \mu^*}}$ K, där θ_D är Debye-temperaturen som relaterar fononer till temperatur [9] och där parametern μ^* antar värden mellan 0.1 – 0.15. Ur sambandet kan ses att T_c ökar med λ vilket är av intresse då en hög övergångstemperatur är lättare att erhålla vid kylning av metallen. Ett viktigt steg för komersiella supraledare är att de har en övergångstemperatur $T_c > 77$ K eftersom man då kan använda flytande kväve som kylmedel. Flytande kväve är lätt att framställa och att förvara vilket underlättar hanteringen av en supraledare avsevärt.

Experimentet som utfördes av Mazzola *et al.* [4] visade att ef-kopplingens styrka λ låg mellan 0.8 – 1 i σ -bandet hos grafen vilket skulle resultera i en övergångstemperatur mellan 42 – 72 K [5]. Men för grafen så är det π -bandet som skär Fermi-nivån och inte σ -bandet se figur 1.2. Detta innebär att det är elektroner ur π -bandet som skapar Cooper-par och således bidrar till supraledning. Mycket forskning har utförts kring π -bandet för grafen men man har inte lyckats erhålla ett λ -värde över 0.3 [5]. Detta är anledningen till att grafen inte ansetts som en lämplig kandidat för supraledning. Efter Mazzolas upptäckt att σ -bandet har en stark ef-koppling pågår nu ny forskning som avser att sänka Fermi-nivån till σ -bandet samtidigt som man vill behålla grafens övriga egenskaper. Detta sker med hjälp av dopning där man byter ut enstaka atomer i metallen.



Figur 1.2: Bandstruktur för elektronen där den röda- ($\sigma \rightarrow \sigma$) och den gula linjen ($\pi \rightarrow \pi$) visar de två olika intrabandövergångarna. Interbandövergångarna representeras av den blåa- ($\pi \rightarrow \sigma$) och den gröna linjen ($\sigma \rightarrow \pi$). Tagen med författarnas tillstånd från T. Frederiksem *et al.* [5].

Om dopad grafen skulle framställas med en övergångstemperatur $T_c > 77$ K så skulle det kunna utöka användningsområdena av supraledare eftersom grafen är både ett tunt och starkt material. Dagens supraledare som har en hög övergångstemperatur har en komplicerad struktur och är dessutom sköra. Ett exempel är det keramiska materialet Hg-1223 ($HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$) som har en övergångstemperatur på 127 K [3].

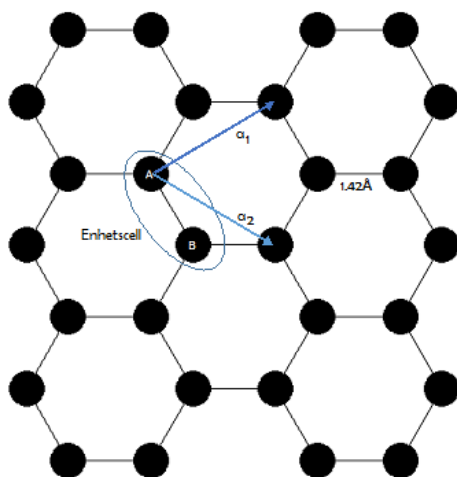
1.2 Syfte

Det pågår kontinuerligt studier på ef-kopplingen i diverse material där fokus ligger på att bestämma värdet av λ . Denna rapport avser att med enkla metoder kunna förstå vilka faktorer som bidrar till ett högt λ -värde istället för att bestämma ett explicit värde på λ . Detta görs genom en analys av matriselementet $\langle \Phi_f | \delta V_\nu | \Phi_i \rangle$ som är en av komponenterna vid beräkning av λ . Arbetet kretsar kring σ -bandet i grafen eftersom det uppmätts ett högt λ -värde där. Modellen som används består av en dimer, alltså en molekyl bestående av två atomer. Molekylens vågfunktioner byggs upp genom superponering av väteliknande atomära orbitaler i enlighet med LCAO-metoden [13] där de atomära orbitalerna är av Slatertyp [12]. Då en linjärkombination används kan matriselementet delas upp på orbital nivå.

2

Teori

Grafen består av ett atomlager med kolatomer som är ordnade i ett hexagonalt gitter, se figur 2.1. Enhetscellen i grafen byggs upp av två atomer A och B och basvektorerna \mathbf{a}_1 och \mathbf{a}_2 spänner upp gittret.



Figur 2.1: Schematisk bild på grafens hexagonala struktur där enhetscellen består av de inringade atomerna A och B, a_1 och a_2 är basvektorerna och $a = 1.42 \text{ \AA}$ är gitterkonstanten.

Kol har atomnummer $Z = 6$ och har då 6st elektroner som i grundtillståndet har konfigurationen $1s^2 2s^2 2p^2$. De två elektronerna som befinner sig i $1s$ tillståndet ligger nära kärnan och bidrar inte till kemiska reaktioner, de är inte av intresse i detta fall. Det är de bindande orbitalerna sp_σ^2 samt $2p_\pi$ som bidrar till ef-interaktion. Den bindande hybridorbitalen sp_σ^2 förekommer på grund av grafens hexagonala struktur och består av en $2s$ - och två $2p_\sigma$ -orbitaler som i en tight-binding modell

bildar följande vågfunktioner [6]

$$\begin{aligned}
|sp_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle \\
|sp_2^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \\
|sp_3^2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right),
\end{aligned} \tag{2.1}$$

förutsatt att grafen ligger i xy -planet. Då grafen är tvådimensionellt så påverkas inte den bindande $2p_\pi$ -orbitalen av den symmetriska $2s$ -orbitalen eftersom den bindande $2p_\pi$ -orbitalen är antisymmetrisk med avseende på symmetriaxeln.

2.1 Vågfunktioner i en tight-binding modell

I en tight-binding modell fås den totala vågfunktionen för en kristall genom att superponera vågfunktioner från varje atomär plats i kristallens gitter [13]. De atomära vågfunktionerna är i sin tur uppbyggda av orbitaler som bestäms av kristallens natur. I en harmonisk planvågsutveckling [11] byggs, för grafen som har en enhetscell med två atomer $s = A, B$, ett elektronband med index n upp enligt

$$\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_{o,s} e^{i(\mathbf{k}(\mathbf{R}_j + \mathbf{r}_s) - \omega_n(\mathbf{k})t)} \phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s) \tag{2.2}$$

N är antalet enhetsceller, c_s är en expansionskoefficient, \mathbf{R}_j specificerar enhetscell där \mathbf{r}_s ger atomernas position i enhetscellen och ϕ_o är atomära vågfunktionen för de orbitaler o som tillhör givet elektronband n . Med orbitaler av Slater-typ [12] bestäms vågfunktionerna ϕ_o av huvudkvanttalet n , bankvanttalet l och det magnetiska kvanttalet m enligt

$$\phi_o(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{2.3}$$

där orbitalen o bestämmer nlm . Beroende på hur symmetriaxlarna ligger mellan atomerna i ett gitter kan det förekomma hybridorbitaler

$$\phi_{o,h}(\mathbf{r}) = \sum_o g_o \phi_o(\mathbf{r}), \tag{2.4}$$

där h beskriver hybrididen och koefficienten g_o är en normeringsfaktor som beror på hybridens struktur, se ekvation (2.1) för grafens sp^2 -hybridorbitaler.

2.2 Fononer

Fononer är en kvantifiering av vibrationsenergin som uppstår av oscillerande atomer inom en kristall. Låg energiska, akustiska fononer är klassificerade som ljud och

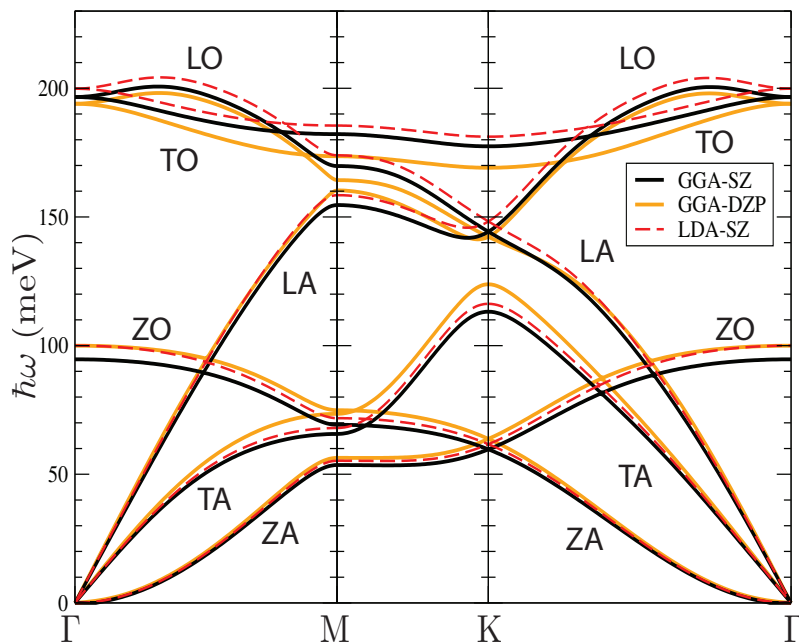
hög energiska, optiska fononer beskrivs som värme. Akustiska fononer uppstår när rörelsen av atomerna sker i samma riktning och optiska-fononer uppstår när atomerna rör sig i motsatta riktning. Optiska förekommer i tre olika sorter, longitudinell (LO), transversell (TO) och ut-ur-planet (ZO). De akustiska likaså de optiska fononmoderna för grafen kan ses i figur 2.2. De aktiva fononmoderna vid elektron-fonon-interaktion är LO, TO och ZO.

Vid termodynamisk jämvikt betar sig fononer i en kristall likt en gas med oberoende fononer som följer Bose-Einstein statistik [7]. Ockupationstalet för en fonon i bandet $\omega_\nu(\mathbf{q})$ och med energi $\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})$ kan då uttryckas som

$$n_\nu(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})/k_B T} - 1}, \quad (2.5)$$

där $k_B T$ beskriver den termiska energin i materialet [11]. Vid låga temperaturer, då $k_B T \ll \hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}$, förekommer inte termiskt exciterade fononer eftersom $n_\nu(\mathbf{q}) \rightarrow 0$. Grafen vars lägsta energi fås från fononmoden ZO som har energin $\hbar\omega_{ZO}(K) = 60 \text{ meV}$, se figur 2.2, resulterar i att $n_{ZO}(K) \approx 10^{-4}$ då $T = 80 \text{ K}$. Detta medför att vid låga temperaturer, i detta fall $T < 80 \text{ K}$, tas endast hänsyn till emission och inte adsorbition av fononer. Vid emission av fononer erhålls ockupationstalet

$$\bar{n}_\nu(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})/k_B T} - 1} + 1. \quad (2.6)$$



Figur 2.2: Fonondisersionen för grafen, uppbyggd av olika utbytes- och korrelations interaktioner och bas set beräknade vid jämviktsavstånd. De svarta linjerna (GGA-SZ) vid avståndet $R_A = 1.48\text{\AA}$, de gula linjerna (GGA-DZP) vid $R_A = 1.45\text{\AA}$ och de röda streckade linjerna (LDA-SZ) vid $R_A = 1.46\text{\AA}$. Bild hämtad med författarnas tillstånd ur T. Frederiksem *et al.* [5].

2.3 Elektron-fonon-koppling vid låga temperaturer i grafen

I Born-Oppenheimer approximationen separeras elektronernas och fononernas (kärnornas) kvantmekaniska tillstånd. Den resulterande Hamiltonoperatoren kan då delas upp i två delar

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_k \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 + V_e - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2\end{aligned}\quad (2.7)$$

där V_e är den effektiva potentiella energin som elektronen känner. En periodisk förskjutning av den atomära potentialen kring jämviktsläget ger upphov till en elektron-fonon-interaktion. Detta kan studeras genom första ordningens störningsräkning

$$\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H} + \mathcal{H}', \quad (2.8)$$

för grafen blir den störda Hamiltonoperatoren \mathcal{H}' [7]

$$\begin{aligned}\mathcal{H}' = \delta V_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{q}) &= \sum_j \sum_{s=A,B}^N v_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s - \mathbf{u}_{\nu js}(\mathbf{q})) - v_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s) \\ &\approx -\sum_j \sum_{s=A,B}^N \mathbf{u}_{\nu js}(\mathbf{q}) \nabla v_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s),\end{aligned}\quad (2.9)$$

där $\nu = \{\text{LO, TO, ZO}\}$ (se avsnitt 2.2) och $\nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s)$ är gradienten av den atomära potentialen i jämviktsläget. Atomernas förskjutning beskrivs av $\mathbf{u}_{\nu js}(\mathbf{q})$ och fås enligt G. Grimwall [7] till

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_{\nu js}(\mathbf{q}) &= A_\nu(\mathbf{q}) \epsilon_\nu e^{i(\mathbf{q}(\mathbf{R}_j + \mathbf{r}_s) - \omega_\nu(\mathbf{q})t)} \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_\nu(\mathbf{q})}} \epsilon_\nu \sqrt{\bar{n}_\nu(\mathbf{q})} e^{i(\mathbf{q}(\mathbf{R}_j + \mathbf{r}_s) - \omega_\nu(\mathbf{q})t)},\end{aligned}\quad (2.10)$$

där M är atomens massa, $A_\nu(\mathbf{q})$ är fononens amplitud och ϵ_ν är fononens polarisationsvektor där $\epsilon_\nu^2 = 1$.

Då en elektron i band $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ vid deexcitation ($\varepsilon_n(\mathbf{k}) \rightarrow \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}')$) emitterar en fonon till band $\omega_\nu(\mathbf{q})$ måste energi och rörelsemängdsmoment vara bevarat. Detta medför att

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') + \hbar\omega_\nu(\mathbf{q}) \quad (2.11)$$

samt

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathbf{G}, \quad (2.12)$$

där \mathbf{k} och \mathbf{q} är elektronens respektive fononens vågvektor och \mathbf{G} en reciprok gittervektor.

Nästa steg är att beräkna övergångsfrekvensen från alla möjliga initialtillstånd $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ till ett sluttillstånd $\Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}')$ för detta används Fermis gyllene regel

$$\begin{aligned}
\Gamma_{n'}(\mathbf{k}') &= \frac{1}{t'\hbar^2} \sum_{n\nu\mathbf{q}} \left| \lim_{t' \rightarrow \infty} \int_0^{t'} \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}') | \mathcal{H}' | \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle dt \right|^2 \\
&= \frac{1}{t'\hbar^2} \sum_{n\nu\mathbf{q}} |g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q})|^2 |M_{js}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left| \lim_{t' \rightarrow \infty} \int_0^{t'} e^{-i(\omega_n(\mathbf{k}) - \omega_{n'}(\mathbf{k}') - \omega_\nu(\mathbf{q}))t} dt \right|^2 \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n\nu\mathbf{q}} |g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q})|^2 |M_{js}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \hbar\omega_\nu(\mathbf{q}))
\end{aligned} \tag{2.13}$$

alltså säkerställer deltafunktionen att energin är bevarad enligt ekvation (2.11). $\Gamma_{n'}(\mathbf{k}')$ är nu uppdelad i flera termer på grund av hur ef-kopplingsparametern λ är definierad. Termen $M_{\nu js}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ består av följande delar

$$M_{\nu js}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{\sqrt{\bar{n}_\nu(\mathbf{q})}}{N} \sum_j \sum_s^N e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q})(\mathbf{R}_j + \mathbf{r}_s)} \tag{2.14}$$

och eftersom potentialen antas vara densamma över alla enhetsceller fås att

$$M_{\nu js}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sqrt{\bar{n}_\nu(\mathbf{q})} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q} - \mathbf{G}), \tag{2.15}$$

alltså är även rörelsemängdsmoment bevarat enligt ekvation (2.12). Elektron-fonon-kopplingsfunktionen $g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q})$ spelar en central roll vid beräkning av λ och är definierad som

$$g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q}) \equiv -A_\nu(\mathbf{q}) \epsilon_\nu \sum_j \sum_{o,s}^N I_{o'\nu}. \tag{2.16}$$

Själva kärnan i $g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q})$ är matriselementet $I_{o'\nu}$ som består av de atomära vågfunktionerna (2.3) och den atomära potentialen (2.9)

$$I_{o'\nu} = \langle \phi_{o'}(\mathbf{r}_{tot}) | \nabla v_\nu(\mathbf{r}_{tot}) | \phi_o(\mathbf{r}_{tot}) \rangle \tag{2.17}$$

där $\mathbf{r}_{tot} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s$.

I härledningen av λ tar G. Grimvall [7] följande steg. Kopplingsfunktionen $g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q})$ relaterar till spridning från en punkt \mathbf{k} till en annan punkt \mathbf{k}' men det är intressant att studera spridningen från alla initialtillstånd $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ till ett sluttillstånd $\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') + \hbar\omega_\nu(\mathbf{q})$ utan hänsyn till rörelsemängdsmoment. Därför introduceras Eliashberg funktionen $\alpha^2 F_{n'}(\mathbf{k}', \omega)$ som ges av

$$\alpha^2 F_{n'}(\mathbf{k}', \omega) = \sum_{n\nu\mathbf{q}} |g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \hbar\omega_\nu(\mathbf{q})) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_\nu(\mathbf{q})). \tag{2.18}$$

Slutligen är λ definierad som

$$\begin{aligned}
\lambda_{n'}(\mathbf{k}') &= 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F_{n'}(\mathbf{k}', \omega)}{\omega} d\omega \\
&= \sum_{n\nu\mathbf{q}} \frac{2}{\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})} |g_{n'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \hbar\omega_\nu(\mathbf{q})) \\
&= \sum_{n\nu\mathbf{q}} \frac{2A_\nu^2(\mathbf{q})}{\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})} \left| \sum_j^N \sum_{o,s} I_{o's} \right|^2 \delta(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \hbar\omega_\nu(\mathbf{q})).
\end{aligned} \tag{2.19}$$

3

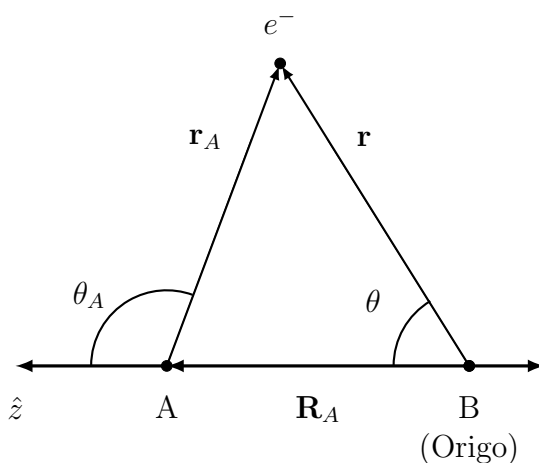
Metod

Det framgår ur ekvation (2.19) att matriselementet $I_{\sigma\nu}$ (2.17) är av avgörande roll vid beräkning av λ . För att få en god förståelse för vilka parametrar som styr λ för grafen analyserades därför $I_{\sigma\nu}$ med avseende på enhetscellen som är uppbyggd av två atomer A och B, se figur 2.1. I figur 3 visas uppställningen av enhetscellen som den användes under våra beräkningar. Där A-atomen placerades på positiva \hat{z} -axeln med avståndet $R_A = 1.42 \text{ \AA} \approx 2.68 \text{ a.u}$ från B-atomen som placerades i origo. \hat{z} -axeln användes som symmetriaxel för att underlätta konstruktionen av vågfunktionerna. Vi valde att placera ytan i yz -planet vilket resulterade i att ut-ur-planets låg i \hat{x} -axeln riktning. Med hjälp av cosinussatsen erhöles att vinkeln θ_A relaterade till θ enligt

$$\theta_A = \arccos\left(\frac{r \cos \theta - R_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}\right) \quad (3.1)$$

där

$$|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A| = \sqrt{r^2 + R_A^2 - 2rR_A \cos \theta}. \quad (3.2)$$



Figur 3.1: Schematisk bild av molekylens uppställning i enhetscellen där \hat{z} -axeln är symmetriaxel. Atom A ligger på positiva \hat{z} -axeln avståndet $R_A = 1.42 \text{ \AA}$ från atom B som ligger i origo. e^- är en elektron i rummet.

3.1 Vågfunktioner för numerisk beräkning

De atomära vågfunktionerna som användes byggdes upp av en modell som beskriver väteatomen. Som det framgår i avsnitt 2 ligger endast de bindande $|2p_\pi\rangle$ - och $|sp_\sigma^2\rangle$ -orbitalerna i närheten av Fermi-nivån för grafen och var således de enda vågfunktioner som analyserades. Den bindande $|2p_\pi\rangle$ -orbitalen lades längst \hat{x} -axeln eftersom den ska vara orienterad ut-ur-planet. I vår modell består således den bindande $|2p_\pi\rangle$ -orbitalen av två $|2p_x\rangle_s$ lokaliserade på de två atomära platserna $s = \{A, B\}$. $|2p_x\rangle_s$ -orbitalerna har kvanttalen $\{n, l, m\} = \{2, 1, \pm 1\}$ och byggdes upp enligt ekvation (2.3) till

$$|2p_x\rangle_s = R_{21}(r)Y_{1\pm 1}^x(\theta_s, \varphi), \quad (3.3)$$

där normerade radiella R - och sfäriska Y -delar definierades enligt Jong-Gi Jee [8] som i atomära enheter blev

$$R_{21}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\sqrt{6}}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_s|}{2}}, \quad (3.4)$$

samt

$$Y_{1\pm 1}^x(\theta_s, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta_s\cos\varphi. \quad (3.5)$$

Vågfunktionen för den bindande hybridorbitalen $|sp_\sigma^2\rangle$ lades längst \hat{z} -axeln och bestod av två hybridorbitaler $|sp_z^2\rangle_s$ på vardera atomär plats s . $|sp_z^2\rangle_s$ delades i sin tur upp i två delar enligt ekvation (2.1) till

$$\begin{aligned} |sp_z^2\rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle'_s \pm \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_z\rangle'_s \\ &= |2s\rangle_s \pm |2p_z\rangle_s, \end{aligned} \quad (3.6)$$

där \pm bestämmer vågfunktionens riktning (+ då $s = B$ och $-$ då $s = A$). Tillstånden $|2s\rangle'_s$ och $|2p_z\rangle'_s$ har kvanttalen $\{n, l, m\} = \{2, 0, 0\}$ respektive $\{n, l, m\} = \{2, 1, 0\}$. På motsvarande sätt som för $|2p_x\rangle_s$ -orbitalerna togs den radiella och sfäriska delen från Jong-Gi Jee [8]. För $|2s\rangle'_s$ -orbitalerna erhöles

$$R_{20}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(2 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|)e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_s|}{2}} \quad (3.7)$$

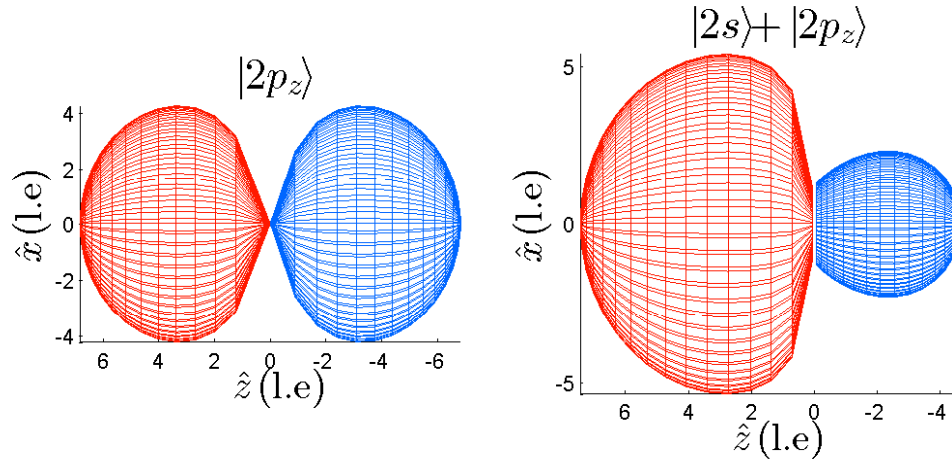
samt

$$Y_{00}(\theta_s, \varphi) = \frac{1}{4\pi}. \quad (3.8)$$

Den radiella delen R_{21} för $|2p_z\rangle'_s$ -orbitalerna var densamma som för $|2p_x\rangle_s$ -orbitalerna (3.4) men den sfäriska delen blev

$$Y_{10}(\theta_s, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta_s. \quad (3.9)$$

Effekten av hybridiseringen kan ses i figur 3.2.



Figur 3.2: Visualisering av $|2p_z\rangle$ -orbitalen (vänster) och $|sp_z^2\rangle$ -orbitalen (höger), där de blåa och röda fälten representerar negativa respektive positiva värden.

De icke-normerade bindande molekylära vågfunktionerna Ψ'_n ($n = \{\sigma, \pi\}$) för vår modell byggdes upp genom att summera de atomära orbitalerna över de atomära platserna s vilket gav

$$\Psi'_\pi(\mathbf{r}) = |2p_x\rangle_A + |2p_x\rangle_B \quad (3.10)$$

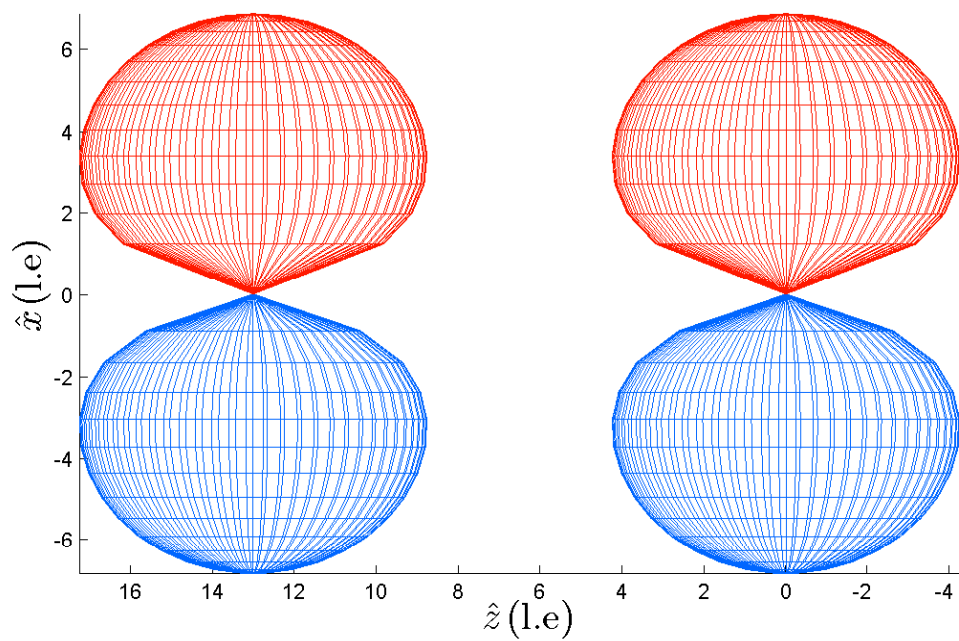
och

$$\begin{aligned} \Psi'_\sigma(\mathbf{r}) &= |sp_z^2\rangle_A + |sp_z^2\rangle_B \\ &= |2s\rangle_A - |2p_z\rangle_A + |2s\rangle_B + |2p_z\rangle_B. \end{aligned} \quad (3.11)$$

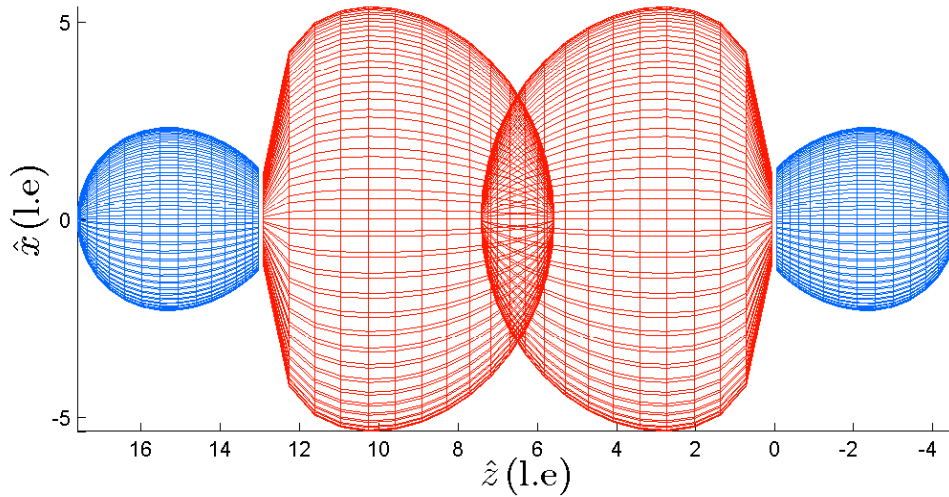
Normeringen av de molekylära vågfunktionerna gjordes sedan numeriskt i Matlab enligt följande metod

$$\begin{aligned} \Psi_n(\mathbf{r}) &= \frac{\Psi'_n(\mathbf{r})}{\langle \Psi'_n(\mathbf{r}) | \Psi'_n(\mathbf{r}) \rangle} \\ &= \frac{\Psi'_n(\mathbf{r})}{\int_V \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi'_n(\mathbf{r}) dV}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

I figur 3.3 visas den bindande orbitalen $\Psi_\pi(\mathbf{r})$ och i figur 3.4 visas den bindande hybridorbitalen $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$.



Figur 3.3: Visualisering av den bindande orbitalen $\Psi_{\pi}(\mathbf{r})$ där de blåa och röda fälten representerar den negativa respektive positiva delen.



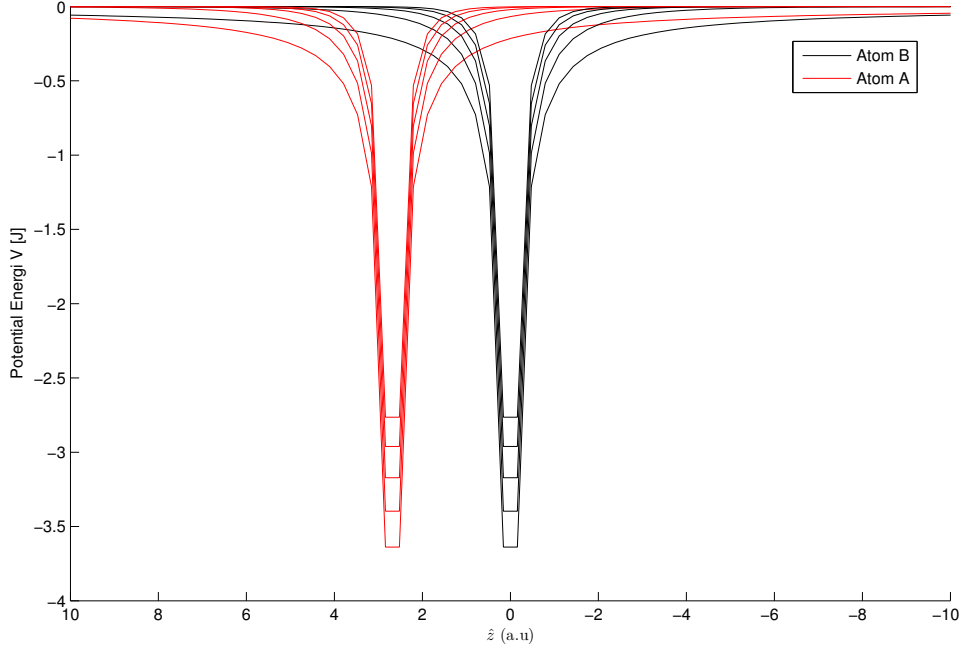
Figur 3.4: Visualisering av den bindande hybridorbitalen $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$ där de blåa och röda fälten representerar den negativa respektive positiva delen.

3.2 Potential för numerisk beräkning

För att konstruera den atomära potentialen $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)$, se ekvation (2.9), så användes en "Yukawa Potential" även kallad Screened Coloumb Potential" [2]. I atomära enheter bestämdes därför potentialen till

$$\begin{aligned} v(\mathbf{r}) &= - \sum_s \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|} e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|} \\ &= - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

där $\mathbf{R}_B = 0$ och $r = |\mathbf{r}|$. Den exponentiella termen minskar utbredningen av potentialen, där $\alpha = \frac{1}{R}$, och centrerar den tydligare kring varje atom. Detta valdes eftersom potentialen i en kristall som en elektron känner är något skärmad från omgivande elektroner. I figur 3.5 visas potentialen för olika α -värden. I vår modell valdes att $\alpha = \frac{1}{3.95}$ där $R = 3.95$ är det mest sannolika avståndet i atomära enheter för en elektron i kvanttillståndet $|2s\rangle$ att befinna sig i.



Figur 3.5: Potentialens (3.13) utbredning där $0 \leq \alpha \leq 1$ med steglängden $\Delta\alpha = 0.2$.

Vid beräkning av matriselementet $I_{\sigma\nu}$ används gradienten av potentialen $\nabla v_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)$ enligt ekvation (2.17). Av symmetriskäl valdes att enbart stora B-atomer, detta underlättade numeriska beräkningar eftersom singulariteter då undveks. De tre olika fononmoderna $\nu = \{ZO, TO, LO\}$ är ortogonala mot varandra, därför delades gradienten av potentialen upp i tre delar med avseende på vilken fononmod som studerades. I vår modell ligger ut-ur-planet ZO , transversella TO och longitudinella ZO fononmoderna i \hat{x} -, \hat{y} - respektive \hat{z} -axelns riktning. I kartesiska koordinater erhöles potentialen för B-atomer till

$$v(x, y, z) = -\frac{e^{-\alpha(\sqrt{x^2+y^2+z^2})}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (3.14)$$

Gradienten av potentialen delades därför upp enligt

$$\sum_{\nu} \nabla v_\nu(x, y, z) = \left(\frac{\partial}{\partial x} v, \frac{\partial}{\partial y} v, \frac{\partial}{\partial z} v \right). \quad (3.15)$$

där t.ex. $\nabla v_{LO}(x, y, z) = (0, 0, \frac{\partial}{\partial z} v)$. De tre bidragen blev då

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} v &= \frac{e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} x (\alpha + 1/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})}{x^2 + y^2 + z^2} \\ \frac{\partial}{\partial y} v &= \frac{e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} y (\alpha + 1/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})}{x^2 + y^2 + z^2} \\ \frac{\partial}{\partial z} v &= \frac{e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} z (\alpha + 1/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})}{x^2 + y^2 + z^2}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

vid substitution till sfäriska koordinater erhölls sedan

$$\begin{aligned}\nabla v_{ZO} &= \frac{e^{-\alpha r} r \sin \theta \cos \varphi (\alpha + 1/r)}{r^2} \\ \nabla v_{TO} &= \frac{e^{-\alpha r} r \sin \theta \sin \varphi (\alpha + 1/r)}{r^2} \\ \nabla v_{LO} &= \frac{e^{-\alpha r} r \cos \theta (\alpha + 1/r)}{r^2}.\end{aligned}\tag{3.17}$$

3.3 Utveckling av matriselementet $I_{o'\nu}$

Då vi ville undersöka övergångar från molekylära initialtillstånd Ψ_i till ett molekylärt sluttillstånd Ψ_f med avseende på de olika fononmoderna ν studerades det totala matriselementet

$$\langle \Psi_f | \nabla v_\nu | \Psi_i \rangle = \sum_{o's'os} I_{o'\nu},\tag{3.18}$$

som bygger på det atomära matriselementet $I_{o'\nu}$ se ekvation (2.17). För intrabandövergång ($\sigma \rightarrow \sigma$) utvecklades det totala matriselementet (3.18) till

$$\begin{aligned}\langle \Psi_\sigma | \nabla v_\nu | \Psi_\sigma \rangle &= \int_V \Psi_\sigma^* \nabla v_\nu \Psi_\sigma dV \\ &= \frac{\int_V \Psi_\sigma^* \nabla v_\nu \Psi'_\sigma dV}{\left(\int_V \Psi_\sigma^*(\mathbf{r}) \Psi'_\sigma(\mathbf{r}) dV\right)^2},\end{aligned}\tag{3.19}$$

där integrering sker över hela rummet V . Vidare beräknades interbandövergång ($\pi \rightarrow \sigma$) enligt

$$\begin{aligned}\langle \Psi_\sigma | \nabla v_\nu | \Psi_\pi \rangle &= \int_V \Psi_\sigma^* \nabla v_\nu \Psi_\pi dV \\ &= \frac{\int_V \Psi_\sigma^* \nabla v_\nu \Psi'_\pi dV}{\left(\int_V \Psi'_\sigma(\mathbf{r}) \Psi'_\sigma(\mathbf{r}) dV\right) \left(\int_V \Psi'_\pi(\mathbf{r}) \Psi'_\pi(\mathbf{r}) dV\right)}\end{aligned}\tag{3.20}$$

och slutligen erhöles intrabandövergång ($\pi \rightarrow \pi$) enligt

$$\begin{aligned}\langle \Psi_\pi | \nabla v_\nu | \Psi_\pi \rangle &= \int_V \Psi_\pi^* \nabla v_\nu \Psi_\pi dV \\ &= \frac{\int_V \Psi_\pi^* \nabla v_\nu \Psi'_\pi dV}{\left(\int_V \Psi'_\pi(\mathbf{r}) \Psi'_\pi(\mathbf{r}) dV\right)^2}.\end{aligned}\tag{3.21}$$

Samtliga numeriska beräkningar utfördes i Matlab.

4

Resultat

4.1 Intrabandövergång ($\sigma \rightarrow \sigma$)

De numeriska beräkningarna för intrabandövergång $\sigma \rightarrow \sigma$, se ekvation (3.19), visas i tabell 4.1. Från tabellen framgår det att den longitudinella fononmoden LO är dominerande då den är av storleksordning 10^{-4} medan TO och ZO är av storleksordningen 10^{-19} . Det största bidraget till det totala matriselementet kommer från övergångarna $|2p_z\rangle_A \rightarrow |2p_z\rangle_B$ och vice versa. Notera också, inom LO , att för övergången $|2s\rangle_A \rightarrow |2p_z\rangle_B$ så är bidraget negativt och för övergångarna $|2s\rangle_B \rightarrow |2s\rangle_B$ samt $|2p_z\rangle_B \rightarrow |2p_z\rangle_B$ så är bidraget ~ 0 .

Tabell 4.1: De tre tabellerna visar numeriskt beräknade värden för intra-bandövergångar $\sigma \rightarrow \sigma$, se ekvation (3.19), för de tre fononmoderna $\nu = \{ZO, TO, LO\}$. Tabellerna är uppdelade i orbitalernas bidrag till det totala matriselementen $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_\nu | \Psi_\sigma \rangle$ då $\alpha = 1/3.954$. Notera skillnaden i storleksordning för de tre tabellerna.

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{ZO} \Psi_\sigma \rangle, [10^{-19}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2s\rangle_A$	1.821	-0.861	-3.284	0.627	-1.697
$ 2s\rangle_B$	-0.861	12.196	7.652	0.052	19.038
$ 2p_z\rangle_A$	-3.284	7.652	13.087	-1.067	16.388
$ 2p_z\rangle_B$	0.627	0.052	-1.067	5.942	5.555
					39.284

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{TO} \Psi_\sigma \rangle, [10^{-19}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2s\rangle_A$	-0.649	0.043	0.920	-0.218	0.096
$ 2s\rangle_B$	0.043	-4.557	-2.531	-0.154	-7.200
$ 2p_z\rangle_A$	0.920	-2.531	-4.695	0.680	-5.626
$ 2p_z\rangle_B$	-0.218	-0.154	0.680	-1.430	-1.123
					-13.852

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{LO} \Psi_\sigma \rangle, [10^{-4}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2s\rangle_A$	5.784	5.936	27.022	-21.161	17.581
$ 2s\rangle_B$	5.936	~ 0	17.012	11.797	34.744
$ 2p_z\rangle_A$	27.022	17.012	16.816	91.803	152.653
$ 2p_z\rangle_B$	-21.161	11.797	91.803	~ 0	82.439
					287.417

4.2 Interbandövergång ($\pi \rightarrow \sigma$)

De numeriska beräkningarna för interbandövergångar $\pi \rightarrow \sigma$, se ekvation (3.20), visas i tabell 4.2. Det framgår ur tabellen att fononmoden ZO är den dominerande då den är av storleksordning 10^{-4} att jämföra med 10^{-19} för TO och LO . Det största bidraget kommer från övergången $|2p_x\rangle_B \rightarrow |2p_z\rangle_A$. Notera att övergångarna $|2p_x\rangle_A \rightarrow \{|2s\rangle_A, |2s\rangle_B\}$ samt $|2p_x\rangle_B \rightarrow \{|2s\rangle_A\}$ är negativa men övergången $|2p_x\rangle_B \rightarrow |2s\rangle_B$ är positiv. Bidraget från övergången $|2p_x\rangle_B \rightarrow |2p_z\rangle_B$ är ~ 0 .

Tabell 4.2: De tre tabellerna visar numeriskt beräknade värden för interbandövergångar $\pi \rightarrow \sigma$, se ekvation (3.20), för de tre fononmoderna $\nu = \{ZO, TO, LO\}$. Tabellerna är uppdelade i orbitalernas bidrag till det totala matriselementen $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_\nu | \Psi_\pi \rangle$ då $\alpha = 1/3.954$. Notera skillnaden i storleksordning för de tre tabellerna.

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{ZO} \Psi_\pi \rangle, [10^{-4}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2p_x\rangle_A$	-14.410	-4.112	29.588	12.262	23.328
$ 2p_x\rangle_B$	-23.405	6.314	60.763	~ 0	43.672
					67.000

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{TO} \Psi_\pi \rangle, [10^{-19}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2p_x\rangle_A$	0.613	0.151	-1.347	-0.560	-1.143
$ 2p_x\rangle_B$	1.014	-0.319	-2.689	-0.074	-2.068
					-3.211

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{LO} \Psi_\pi \rangle, [10^{-19}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2p_x\rangle_A$	-0.003	-0.404	0.034	2.347	1.974
$ 2p_x\rangle_B$	0.323	0.014	-0.444	2.930	2.823
					4.797

4.3 Intrabandövergång ($\pi \rightarrow \pi$)

De numeriska beräkningarna för intrabandövergångar $\pi \rightarrow \pi$, se ekvation (3.21), visas i tabell 4.3. Från tabellen ses att LO är den dominerande fononmoden med en storleksordning på 10^{-4} . Det största bidraget kommer från övergång $|2p_x\rangle_A \rightarrow |2p_x\rangle_A$. Notera att bidraget från övergång $|2p_x\rangle_B \rightarrow |2p_x\rangle_B$ är ~ 0 .

Tabell 4.3: De tre tabellerna visar numeriskt beräknade värden för intra-bandövergångar $\pi \rightarrow \pi$, se ekvation (3.21), för de tre fononmoderna $\nu = \{ZO, TO, LO\}$. Tabellerna är uppdelade i orbitalernas bidrag till det totala matriselementen $\langle \Psi_\pi | \nabla v_\nu | \Psi_\pi \rangle$ då $\alpha = 1/3.954$. Notera skillnaden i storleksordning för de tre tabellerna.

$\langle \Psi_\pi \nabla v_{ZO} \Psi_\pi \rangle, [10^{-19}]$			
Orbital	$ 2p_x\rangle_A$	$ 2p_x\rangle_B$	Totalt
$ 2p_x\rangle_A$	-8.828	-9.360	-18.188
$ 2p_x\rangle_B$	-9.360	-10.691	-20.051
			-38.239

$\langle \Psi_\pi \nabla v_{TO} \Psi_\pi \rangle, [10^{-19}]$			
Orbital	$ 2p_x\rangle_A$	$2 p_x\rangle_B$	Totalt
$ 2p_x\rangle_A$	1.221	1.388	2.609
$ 2p_x\rangle_B$	1.388	2.223	3.611
			6.220

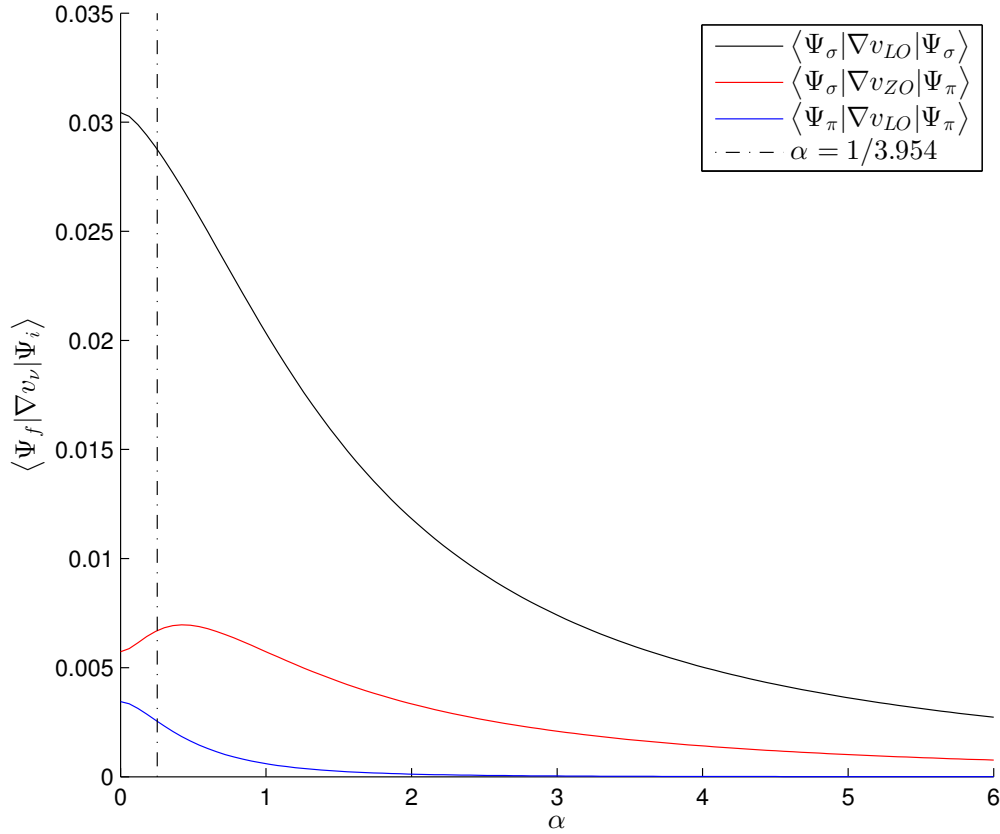
$\langle \Psi_\pi \nabla v_{LO} \Psi_\pi \rangle, [10^{-4}]$			
Orbital	$ 2p_x\rangle_A$	$ 2p_x\rangle_B$	Totalt
$ 2p_x\rangle_A$	12.225	6.563	18.788
$ 2p_x\rangle_B$	6.563	~ 0	6.563
			25.351

4.4 Varierande parametrar R_A och α

Det totala matriselementet för de dominerande fononmoderna enligt tabellerna ovan hos de tre olika övergångarna visas med ett varierande α -värde i figur 4.1. Notera att matriselementen $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_{LO} | \Psi_\sigma \rangle$ och $\langle \Psi_\pi | \nabla v_{LO} | \Psi_\pi \rangle$ avtar med ökande α medan $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_{ZO} | \Psi_\pi \rangle$ antog ett maximum då $\alpha = 0.42$. I tabell 4.4 visas numeriska beräkningar för matriselementet $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_{ZO} | \Psi_\pi \rangle$ då $\alpha = 0.42$. Vid jämförelse mellan tabell 4.2 och 4.4 framgår det att samtliga övergångar förutom $|2p_z\rangle_B \rightarrow |2s\rangle_B$ betar sig som väntat eftersom deras bidrag närmar sig 0.

Tabell 4.4: Numeriskt beräknade värden för interbandövergång $\pi \rightarrow \sigma$, se ekvation (3.20), för fononmoden ZO då $\alpha = 0.42$. Tabellen är uppdelad i orbitalernas bidrag till det totala matriselementet $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_{ZO} | \Psi_\pi \rangle$.

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{ZO} \Psi_\pi \rangle, [10^{-4}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2p_x\rangle_A$	-10.300	-0.252	25.791	9.102	24.341
$ 2p_x\rangle_B$	-18.212	10.553	52.914	~ 0	42.255
					69.596



Figur 4.1: De tre dominerande matriselementen visas med avseende på ett varierande α -värde. Exponenten i potentialen, se ekvation (3.13), trycker tydligt ner matriselementet då α växer. Den streckade linjen visar det α -värde som används i vår modell, $\alpha = 1/3.954$.

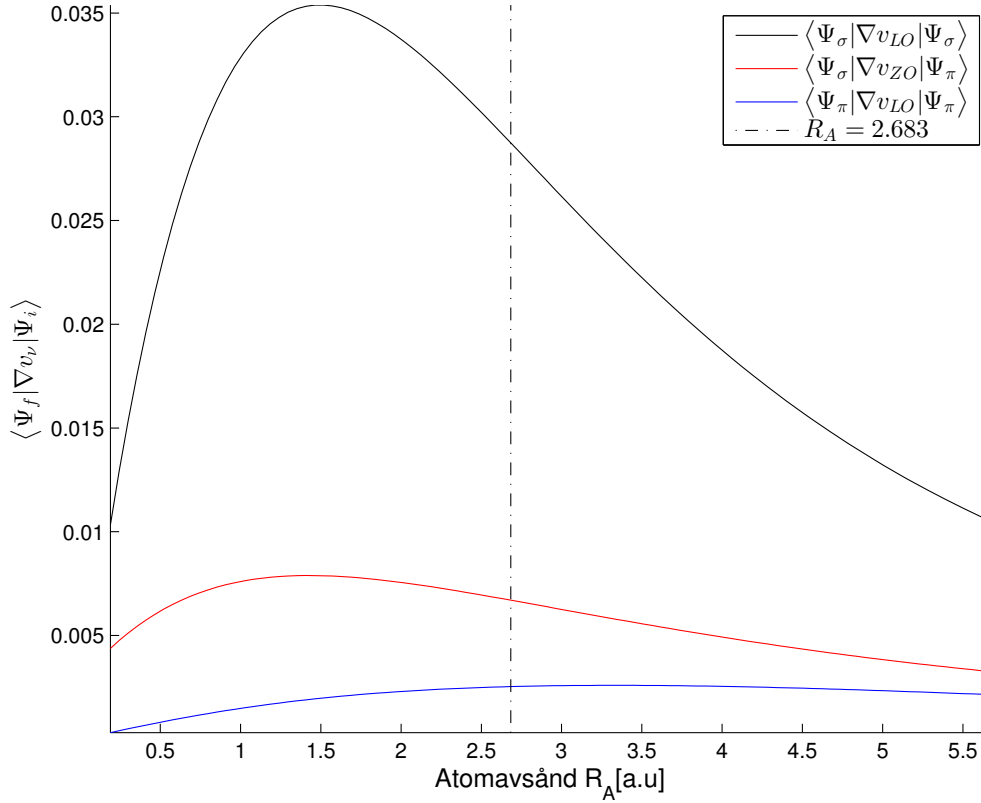
De tre dominerande fononmodernas matriselement för vardera övergång visas med varierande atomärt avstånd R_A i figur 4.2. Det framgår ur figuren att alla tre matriselement har ett maximum fast vid olika atomavstånd R_A . Nedan visas atomavståndet R_A i atomära enheter för maximalt värde på matriselementet för de tre olika övergångarna

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\sigma | \nabla v_{LO} | \Psi_\sigma \rangle_{Max} &\Rightarrow R_A = 1.518[a.u] \\ \langle \Psi_\sigma | \nabla v_{ZO} | \Psi_\pi \rangle_{Max} &\Rightarrow R_A = 1.409[a.u] \\ \langle \Psi_\pi | \nabla v_{LO} | \Psi_\pi \rangle_{Max} &\Rightarrow R_A = 3.344[a.u]. \end{aligned}$$

Eftersom matriselementet $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_{LO} | \Psi_\sigma \rangle$ har störst variation med avseende på atomavståndet R_A så gjordes även beräkningar med $R_A = 1.518$ a.u som visas i tabell 4.5. Vid jämförelse mellan tabell 4.5 och 4.1 så framgår det att bidraget från samtliga övergångar ökade då atomavståndet minskade till $R_A = 1.518$ a.u.

Tabell 4.5: Numeriskt beräknade värden för interbandövergång $\sigma \rightarrow \sigma$, se ekvation (3.20), för fononmoden LO då $R_A = 1.518$ a.u. Tabellen är uppdelad i orbitalernas bidrag till det totala matriselementet $\langle \Psi_\sigma | \nabla v_{LO} | \Psi_\sigma \rangle$.

$\langle \Psi_\sigma \nabla v_{LO} \Psi_\sigma \rangle, [10^{-4}]$					
Orbital	$ 2s\rangle_A$	$ 2s\rangle_B$	$ 2p_z\rangle_A$	$ 2p_z\rangle_B$	Totalt
$ 2s\rangle_A$	30.390	25.013	52.742	-2.109	106.036
$ 2s\rangle_B$	25.013	~ 0	16.998	14.532	56.543
$ 2p_z\rangle_A$	52.742	16.998	-44.543	76.839	102.036
$ 2p_z\rangle_B$	-2.109	14.532	76.839	~ 0	89.262
					353.877



Figur 4.2: De tre dominerande matriselementen visas med varierande atomavstånd R_A . Den streckade linjen befinner sig vid $R_A = 2.683$ vilket är det atomavstånd som används i vår modell. Ökande atomavstånd resulterade i att matriselementen för samtliga övergångar blev mindre.

Diskussion

5.1 Intrabandövergång ($\sigma \rightarrow \sigma$)

För intrabandövergången ($\sigma \rightarrow \sigma$) så visade det sig att LO var den dominerande fononmoden (se tabell 4.1). Utgående från figur 3.4 så ser vi att båda σ -orbitalerna är riktade längs symmetriaxeln (\hat{z}) och där båda är bindande så blir överlappen markant större. Att LO moden, som rörsig i \hat{z} -riktning, skulle vara den dominerande moden kommer ganska intuitivt. Inom tabell 4.1 ser vi att de största bidraget kommer just då när varje atom har en $|2p_z\rangle$ -orbital, som av samma anledning tidigare nämnt är intuitivt. Anledningen till att de övergångar som skedde inom atom B blev nästan noll är på grund utav att vi valde att störa bara en atom. Av symmetriska skäl så skulle de övergångar inom A bli nära noll om vi hade valt att störa atom A, av denna anledning kan vi dra slutsatsen att de övergångar som skedde inom atom B skulle vara av samma storleksordning som de inom atom A. Att vi valde att störa en atom istället för båda leder till ett fel i våra resultat. Feluppskattningen reduceras av symmetriska skäl till att de övergångar som har störst överlapp d.v.s. ger störst bidrag i tabell 4.1 ökar mer än de som ger ett litet.

Övergången mellan ($|2s\rangle_A \rightarrow |2p_z\rangle_B$) är negativ beror på hur laddningsfördelningen av $|2s\rangle$ ser ut, d.v.s. orbitalen har sfärisk symmetri och är av positivt värde till en viss radie då den blir negativt laddad. Från givet tabellvärde så kan vi anta att den var negativt laddad då den överlappade med $|2p_z\rangle_B$ -orbitalen vilket resulterade i en antibindning som ger negativt värde. Anledningen att ($|2s\rangle_B \rightarrow |2p_z\rangle_A$) inte hade negativt värde följer från hybridiseringen av $|2s\rangle$ och $|2p_z\rangle$ då $|2p_z\rangle_A$ -orbitalen har ett negativt värde som bestämmer orienteringen hos orbitalen.

5.2 Interbandövergång ($\pi \rightarrow \sigma$)

I figur 3.4 tydligareläggs riktningarna för de olika orbitalerna, där ser vi att σ -orbitalen ligger längs z-axeln så ligger π -orbitalen längs x-axeln d.v.s. samma riktning som ZO moden. Vilken, eller om någon, av LO och ZO moderna som skulle vara dominerande var inte så intuitivt.

5.3 Intrabandövergång ($\pi \rightarrow \pi$)

Följer vi samma argument som lades upp för intrabandövergången ($\sigma \rightarrow \sigma$) så skulle vi säga att ZO moden skulle vara den dominerande, dock från tabell 4.3 ser vi att detta inte var fallet. Om vi tar hänsyn till att de optiska fononmoderna uppstår när atomerna rör sig i motsatta riktning så ger det antydning att LO är den dominerande. För att vidareutveckla så ser vi i figur 3.3 att den bindande π -orbitalen är spegelsymmetrisk kring z-axeln d.v.s. den undre delen är negativ medan den övre är positiv. Detta ger att när vi stör en atom i riktning av \hat{x} så kommer de negativa, likaså de positiva, delarna hos de olika atomerna vara längre ifrån varandra så att överlappet av den bindande orbitalen minskar medan den positiva delen av atom B kommer, för en liten störning, närmare den negativa delen hos atom A, dvs molekylens π -orbital är då av anti-bindande natur. Dock stör vi atom B i riktning av LO moden så kommer de positiva samt de negativa delarna röra sig till och från varandra och molekylens π -orbital kommer därför alltid vara bindande. Bidragen från de olika övergångarna är intuitiva då ($|2p_x\rangle_A \rightarrow |2p_x\rangle_A$) är störst på grund utav att $2p_x$ -orbitalerna är parallella med varandra vilken resulterar i en litet överlapp mellan $|2p_x\rangle_A$ och $|2p_x\rangle_B$.

5.4 Plott av Matriselement

För att vidare undersöka resultaten från tabell 4.1, 4.2 och 4.3 så plottades det totala värdet för den dominerande fononmoden för varje övergång mot atomavståndet R_A och α .

Varierande α

Från figur 4.1 så noterade vi att interbandövergången ($\pi \rightarrow \sigma$) för ZO moden hade ett maximalt värde utanför origo.

Varierande Atomavstånd R_A

6

Slutsats

Litteraturförteckning

- [1] John Bardeen, Leon N Cooper, and J Robert Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175, 1957.
- [2] B.R.Martin. *Nuclear and particle physics: An introduction*. 2 edition.
- [3] A. Sacuto *et al.* Electronic raman scattering in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ single crystals: Analysis of the superconducting state. 58(17):11721, 1998.
- [4] F. Mazzola *et al.* Kinks in the σ band of graphene induced by electron-phonon coupling. *Physical review letters*, 111(21):216806, 2013.
- [5] T. Frederiksen *et al.* Electron-phonon coupling strength in the σ -band of graphene. Ska publiceras.
- [6] Behnaz Gharekhanlou and Sina Khorasani. An overview of tight-binding method for two-dimensional carbon structures. *Graphene: Properties, Synthesis and Application*, pages 1–37, 2011.
- [7] Göran Grimvall. *The electron-phonon interaction in metals*, volume 16. North-Holland Amsterdam, 1981.
- [8] Jong-Gi Jee. Ortho-normalized slater type orbitals. *Bulletin Of Korean Chemical Society*, 6(5), 1985.
- [9] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1976.
- [10] Forskning och Framsteg. Tio sätt att använda grafen, Feb 2015.
- [11] Carl Nordling och Jonny Österman. *Physics Handbook for Science and Engineering*. Studentlitteratur, 8:6 edition, 2006.
- [12] John C Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1):57, 1930.
- [13] John C Slater and George F Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498, 1954.
- [14] Dirk Van Delft and Peter Kes. The discovery of superconductivity. *Physics Today*, 63(9):38–43, 2010.