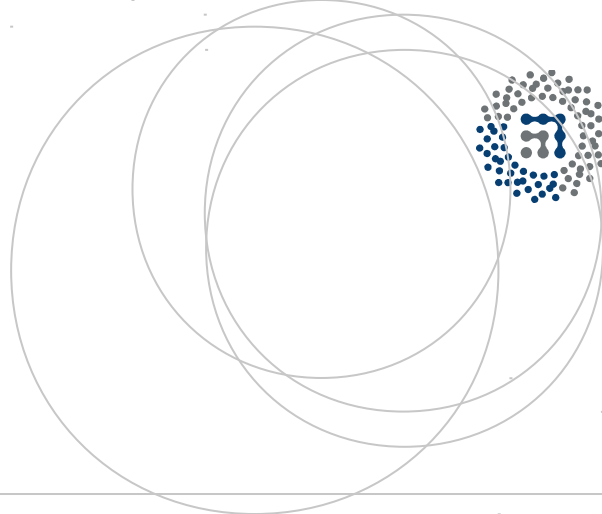


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gradu Amaierako Lana
Fisikako Gradua

Elektroi-fonoi elkarrekintza grafenoan

Egilea:

Haritz Garai Marin

Zuzendariak:

Asier Eiguren eta Idoia Garcia de Gurtubay

© 2015, "izen abizenak" ezarriz babez zaitezke edo

Lizentzia CC batekin babestu:

<http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

Gaien Aurkibidea

Sarrera	1
1 Oinarri teorikoak	3
1.1 Solidoen propietate orokorrak	3
1.2 Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT)	5
1.3 Hurbilketa harmonikoa eta Dentsitate funtzio-nalaren perturbazio teoria (DFPT)	7
1.4 Elektroi-fonoi elkarrekintza	9
1.5 Lokalizazio maximoko Wannier-en funtzioak (MLWF)	14
2 Grafenoaren egitura elektronikoaren eta ioi sarearen bibrazioen <i>ab-initio</i> kalkulua	17
2.1 Grafenoaren egituraren kalkulua eta konbergentziaren azterketa	17
2.2 Egitura elektronikoaren kalkulua	19
2.3 Wannier-en funtzioen kalkulua	21
2.4 Bibrazio moduen dispertsioaren kalkulua	22
3 Elektroi-fonoi elkarrekintzaren kalkulua grafenoan	25
3.1 Matrise elementuen kalkulua	25
3.2 Eliasbergen funtzioen kalkulua	26
3.3 λ_{nk} abiadura renormalizazio parametroa	30
3.4 Auto-energia	33
4 Ondorioak	37

Sarrera

Azken urteetan izan den konputagailuen eta konputazio tekniken garapena dela eta, atomo, molekula edo kristalen propietateak metodo konputazionalak erabiliz aztertu daitezke. Esparru honetan oso ezagunak egin dira *ab-initio* edo lehen printzipioetako kalkuluak. Hau da, materiala osatzen duten atomoak eta hauen posizioak jakinik, oinarrizko legeak — elektrodinamika eta mekanika kuantikoa batez ere — erabiliz egiten diren kalkuluak. Kalkulu hoién adibide izan daitezke molekulen energia espektroak edo banda elektronikoen kalkuluak.

Gorputz anitzeko problemak aztertzeko metodo edo teknika ezberdinak daude, Hartree-Fock metodoak, batez ere kimika konputazionalan erabiltzen direnak, edo prozesu estokastikoetan oinarritutako Monte Carlo metodoak adibidez. Hala ere, materialen fisikan oso erabilia da gaur egun lan honetan erabiliko den *Density functional theory* (DFT) delakoa, egoera elektronikoen kalkuluak egiteko. Sarearen fonoiak aztertzeko DFT-n oinarritutako *Density functional perturbation theory* (DFPT) ere aipagarria da.

Dena den, gaur egungo konputagailuek asko aurreratu duten arren, ezinezkoa da elkarrekintza guztiak kontuan hartzen dituen kalkuluak egitea. Ondorioz, kristal batean egoera elektronikoko eta sarea osatzen duten ioien kalkuluak bakoitza bere aldetik egin behar dira. Hori dela eta, interesgarria litzateke elektroiek ioi sarearekin duten elkarrekintza aztertzeko ahalegina egitea. Izan ere, elektroiak sarean higitzen direnean ioiekin izaten dituzten elkarrekintzen ondorioz sarea kitzikatu eta fonoiak sor ditzakete, bide batez euren egoera ere aldatuz. Fenomeno edo prozesu honi elektroi-fonoi elkarrekintza deritzo, eta fenomeno fisiko askotan hartzen du parte da, hala nola supereroankortasunean.

Gaur egun etorkizun teknologikoari begira itxaropen handia dago industrian eta zientzian 2004-an aurkitu zen grafenoak erakusten dituen propietateetan eta zabalitzen dituen ateetan [1]. Hori dela eta, interesgarria litzateke, energia bandak eta fonoién dispersioa aztertzeaz gain, aipaturiko elektroi-fonoi elkarrekintzak material berri honetan duen eragina aztertzea. Elkarrekintza dela eta elektroién masa efektiboa nola aldatzen den, edota egoera elektronikoen energia eta bizi denbora nola aldatzen diren aztertuz. Hauxe da hain zuzen ere lan honen helburua.

Horretarako, lan hau hiru zatitan dago banatuta. Lehen atalean, ondoren kalku-

luak egiteko erabiliko diren metodoen azterketa teorikoa egingo da. Beste bi atalean berriz, nik eginiko lana bildu da. Kalkuluak egiterakoan egindako pausoak jarraituko dira, eta pausu bakoitzean lorturiko emaitzak azaldu eta eztabaidatu. Zehazki, kalkuluen konbergentzia eta grafenoaren oinarritzko egoera, banda egitura eta fonoiaren dispertsioa kalkulatu dira bigarren atalean. Azken atalean elektroi-fonoi elkarrekintzaren hainbat parametro kalkulatu eta interpretatu dira. Azkenik, lanean zehar eginiko gogoeta eta ateratako ondorioak azalduko dira.

1. Kapituluia

Oinarri teorikoak

Lanean zehar kontzeptu teoriko ugari erabiliko direnez beharrezkoa iruditzen zait lehenik hauek sakonki aztertzea. Izan ere, lan honen zati garrantzitsu bat izan da hauek ulertzea.

Hasteko solidoen propietate orokorrak dituzten eraginak aztertuko dira. Ondoren, 1.2 eta 1.3 ataletan kristalen egoera elektronikoa eta sareko ioiena bakoitza bere aldetik aztertzeko metodo bat azalduko da, dentsitate funtzionalaren teoria (DFT) lehen kasuan, eta formalismo berdina erabiltzen duen dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria (DFPT) ondoren, funtsean lehen ordenako perturbazio teoria dena. 1.4 atalean elektroiek fonoiekin duten elkarrekintza aztertuko da. Eta azkenik, 1.5 atalean elektroifonoi kalkulua egiteko beharrezko balioak interpolatzeko erabiliko diren Wannier-en funtzioak aztertuko dira, lokalizazio maximoko Wannier-en funtzioak (MLWF) izena dutenak.

1.1 Solidoen propietate orokorrak

Solido bat positiboki kargatutako ioi pisutsuez eta negatiboki kargatutako elektroiekin dago osatuta. Eskala atomikoan gaudenez mekanika kuantikoa erabili behar da sistemaren ezaugarriak lortzeko. Horretarako gorputz anitzeko Schrödinger-en ekuazioa ebatzi beharko dugu. Sistema ez erlatibista bat deskribatzen ari garenez kargen arteko elkarrekintza Culombearra izango da. Beraz, sistema deskribatzen duen hamiltondarra eta Schrödinger-en ekuazioa honakoak ditugu¹:

$$\begin{aligned} H &= T_i + T_e + V_{ii} + V_{ee} + V_{ei} \\ &= - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \tag{1.1}$$

¹ Unitate atomikoak erabiliz, beraz, $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$

$$H\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Non $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I\}$ eta $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_I\}$ ioien eta elektroien posizioak diren. Lehen bi gaiek ioien eta elektroien energia zinetikoak adierazten dituzte. Hurrengoak, ioi-ioi, elektroi-elektroi eta elektroi-ioi elkarrekintzei dagozkie, hurrenez hurren.

Termino Culombearrak direla eta ekuazio hauek akoplatuta egongo dira, eta solido makroskopiko batean $\sim 10^{23}$ atomo daudenez, ezinezkoa da ekuazio hauek modu zehatzean ebatzea. Ikusiko dugun bezala, beharrezkoa da zenbait hurbilketa egitea.

Erabiltzen den lehen hurbilketa Born-Oppenheimer hurbilketa da. Ioien masa elektroiena baino askoz handiagoa denez ($m_e/M_I \sim 10^{-4}$), elektroiek solidoan duten batez besteko abiadura ioiena baino handiagoa izango da ($v_e \sim 10^6 m/s$ eta $v_I \sim 10^3 m/s$) [2, 3]. Ondorioz, egoera elektronikoa, aldiune bakoitzean, ioien posizioek zehaztuta egongo da. Horregatik, ioien posizioak parametro bezala kontsideratu daitezke. Honek ioien eta elektroien uhin funtzioa banantzea ahalbidetzen du, bakoitza bere aldetik aztertuz:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{R}) \quad (1.3)$$

ψ_n elektroien uhin funtzioa, eta Φ_n nukleoena izanik. Elektroiei dagokien zatia aztertuz hamiltondar elektronikoa defini daiteke:

$$H_{el.} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = [T_e + V_{ee} + V_{ei} + V_{ii}] \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.4)$$

E_n Born-Oppenheimer-en energia gainazala deitzen da. Hamiltondar elektronikoa kontuan hartuta Schrödinger-en ekuazio osoa berridatzi daiteke,

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n [T_i + H_{el}] \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{R}). \quad (1.5)$$

$\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ egoerak ortogonalak direla eta $T_i = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$ dela kontuan izanik adierazpen hau garatu daiteke, Dirac-en bra-ket notazioa erabiliz,

$$[T_i + E_q] |\Phi_q\rangle - \sum_n \sum_I \frac{1}{2M_I} |\Phi_n\rangle \langle \psi_q | \nabla_I^2 | \psi_n \rangle - 2 \sum_n \sum_I \frac{1}{2M_I} \vec{\nabla}_I |\Phi_n\rangle \langle \psi_q | \vec{\nabla}_I | \psi_n \rangle = \varepsilon_q |\Phi_q\rangle \quad (1.6)$$

Born-Oppenheimer-en hurbilketan, ekuazioaren ezker aldeko azken bi gaiak arbuaiatu egiten dira, eta beraz, hamiltondar ionikoa definitu daiteke:

$$H_{ioi} \Phi_n(\mathbf{R}) = [T_i + E_n(\mathbf{R})] \Phi_n(\mathbf{R}) \quad (1.7)$$

Beraz, egoera elektronikoa eta sarearen egoera modu independentean deskribatzen dituzten bi ekuazio ditugu, (1.4) eta (1.7), hurrenez hurren.

Garapen hau guztia egitearen arrazioa lan honen helburu nagusia elektroi-fonoi elkarrekintza aztertzea delako da. Izan ere, arbuiatutako bi gaiak oso garrantzitsuak dira elektroi-fonoi elkarrekintzan. Hauek baitira egoera elektronikoa eta ioi sarearena akoplatzen dituztenak.

Elkarrekintza hau aztertzeke metodoa bi pausutan laburtu daiteke. Lehenik, elkarrekintza arbuiatzen duten hamiltondar elektronikoa eta ionikoa askatu behar dira. Egoera elektronikoen kalkuluak egiteko *dentsitate funtzionalaren teorema* erabiliko da lan honetan. Eta azken honekin erlazionatuta daogen *dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria* sarearen egoera hurbilketa harmonikoan aztertzeke. Azkenik, bigarren ordenako perturbazio teoria erabiliko da arbuiatu diren terminoak duten ekarpena aztertzeke, hau da, elektroi-fonoi elkarrekintza.

1.2 Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT)

Born-Oppenheimer-en hurbilketak arazoa asko sinplifikatzen duen arren, elektroiaren arteko elkarrekintza dela eta ezinezkoa da (1.4) hamiltondar elektronikoa zehazki askatzea. Lan honetan DFT erabilko dugu arazoari aurre egiteko.

Honetarako 1964-an Hohenberg eta Kohn-ek frogatutako teorema batez baliatzen da [4]. Gorputz askoko sistema baten energia n dentsitate elektronikoen funtzionala dela frogatu zuten, oinarrizko egoeraren energiaren funtzionalaren minimoa izanik.

$$E_0 \leq E[n] \quad (1.8)$$

Gainera, oinarrizko egoeraren n_0 dentsitate elektronikoen kanpo potentziala modu bakarrean zehazten du. Honek, oinarrizko dentsitate elektronikoa ezagutuz sistemaren propietateak ezagutzea ahalbidetzen du.

Hala ere, teorema honek ez du oinarrizko egoera kalkulatzeko bidea erakusten. Horretarako, Kohn-Sham-ek proposaturiko eredua erabiltzen da gehienetan [5]. Sistema osagarri bat kontsideratzen da, elkarrekintza gabeko fikziozko elektroiez osatua, eta oinarrizko egoeran jatorrizko sistemaren dentsitate elektronikoa bera izatea eskatzen zaio. Honela, gorputz anitzeko Schrödinger-en ekuazioa gorputz bakarreko ekuazio osagarri batengatik ordezkatzen da, Kohn-Sham-en ekuazioa:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \right) \phi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

V_{ef} sistema osagarriko potentzial efektiboa da, eta soilik elektroi dentsitatearen funtzionala da. Kanpo potentzialik ez dagoen kasuan:

$$V_{ef}[n] = V_{ei} + V_H[n] + V_{xc}[n] \quad (1.10)$$

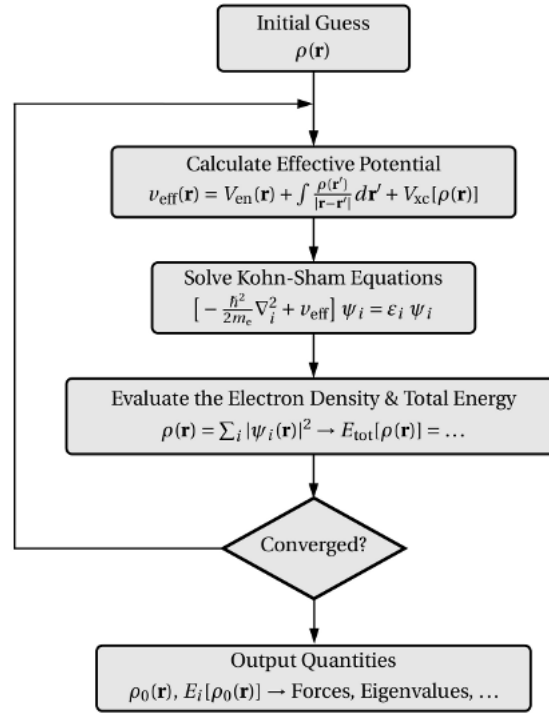
Non elektroi dentsitatea okupatutako j egoerak batuz kalkulatu den:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1.11)$$

V_{ei} ioien eta elektroien arteko potentzial erakarlea da, V_H elektroio dentsitateak sortutako Hartree-ren potentziala da, eta azkenik, V_{xc} *exchange-correlation* izeneko potentziala. Hemen dago DFT-ren gakoa, izan ere, azken termino hau da sistema errealean dauden akoplamenduak kontuan hartzen dituen.

Puntu honetararte azalduko guztia zehatza da. V_{xc} funtzionala sistema oso gutxiren kasurako bakarrik ezagutzen dela da arazoa. Horregatik, V_{xc} funtzionalaren adierazpen hurbilduak erabili behar dira. Hurbilketa sinpleena dentsitate lokalaren hurbilketa (LDA) izanik [3].

Praktikan, Kohn-Sham-en (1.9) ekuazioa iteratiboki askatzen da hasierako dentsitate batetik abiatuta konbergentzia lortu arte, 1.1. Irudian azaltzen den zikloa erabiliz. Horretarako, lan honetan QUANTUM-ESPRESSO programa erabiliko da [6].



1.1. Irudia: Kohn-Sham-en ekuazioak autokonsistenteki ebazteko diagrama.

Honez gain, ioiek solidoan sare periodiko bat osatzen dutenez, elektroiek nabaritzen duten potentziala ere periodikoa izango da:

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V_{ef}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (1.12)$$

Non \mathbf{T} Bravais-en sareko bektore bat den. Propietate honetaz baliatuz, potentzial periodiko baten Schrödinger-en ekuazioaren autofuntzioak Bloch-en funtzioak erabiliz idatzi daitezke [2]:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \text{ non } u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

n Schrödinger-en ekuazioko ohiko zenbaki kuantikoa eta \mathbf{k} , elektroaren kristal momentua, elkarrekiko espazioko bektorea izanik. Elkarrekiko espazioko edozein bektore $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ bezala idatzi dezakegu, $\{\mathbf{G}\}$ delakoa $e^{i\mathbf{T}\cdot\mathbf{G}} = 1$ betetzen duen bektore multzoa kristalaren elkarrekiko sarea izanik, eta \mathbf{k} momentua Brillouin-en lehen zonaldekoa izanik.

Propietate honetaz baliatuz uhin funtzioa uhin lauen oinarrian gara daiteke,

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.14)$$

Ω normalizazio konstantea izanik. Beraz, (1.9) ekuazioa askatzeko Bloch-en autofuntzioak kalkulatu behar dira Brillouin-en lehen zonaldeko bektore guztientzat.

1.3 Hurbilketa harmonikoa eta Dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria (DFPT)

Ioien mugimenduari dagokion (1.7) hamiltondarra aztertuko dugu orain. Ioiek (1.15) baldintzak emandako oreka posizioaren inguruan bibratuko dute², $\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_I^0 + \mathbf{u}_I$, oreka posizioarekiko desplazamendua \mathbf{u}_I izanik. Bibrazio hauei fonoiak deritze.

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0 \quad (1.15)$$

Hurbilketa harmonikoan Newtonen higidura ekuazioa indar-konstante atomikoak ematen du [2]:

$$M_I \frac{\partial^2 u_{I\alpha}}{\partial t^2} = \sum_{J,\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) u_{J\beta} \quad (1.16)$$

Non,

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_I^0 - \mathbf{R}_J^0) = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} \quad (1.17)$$

Indize grekoek koordinatu kartestarrerako norabide ezberdinak adierazten dituzte. $\vec{\epsilon} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - \omega t)}$ motako soluzio periodikoak bilatzen baditugu, (1.16) ekuazioan ordezkatur:

$$M_I \omega^2 \vec{\epsilon} = D(\mathbf{q}) \vec{\epsilon} \quad (1.18)$$

² E_n oinarritzko egoerakoa izaten denez ez dut n azpi-indizea jarri.

Hemen $D(\mathbf{q})$ matrize dinamikoa da:

$$D(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_I} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_I} D(\mathbf{R}_I) \quad (1.19)$$

Beraz, kristal baten modu normalak aurkitzeko matrize dinamikoa diagonalizatu behar da Brillouin-en zonaldeko \mathbf{q} puntu guztietarako³. Horretarako, lehenik indar-konstante atomikoen matrizea kalkulatu behar da, eta (1.17) ekuazioan ikusten den bezala horretarako Born-Oppenheimer-en energia gainazalaren bigarren deribatua kalkulatu behar da.

Hau Hellman-Feynman-en teorema erabiliz kalkula daiteke ($\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \psi \rangle$):

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \psi | \frac{\partial H_{el.}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle \quad (1.20)$$

ψ autofuntzioa (1.4) hamiltondar elektroinikoaren oinarritzko egoera izanik. Beraz:

$$\mathbf{F}_I = -\int n \frac{\partial V_{ei}}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial V_{ii}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (1.21)$$

Eta,

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{ei}}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \int n \frac{\partial^2 V_{ei}}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 V_{ii}}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad (1.22)$$

Ekuazio honetatik ikus daiteke metodo honen bitartez solido baten fonoi espektroa kalkulatzeko, lehenik (1.4) hamiltondar elektroinikoaren oinarritzko egoeraren karga dentsitatea, n , eta bere erantzun lineala, $\partial n / \partial \mathbf{R}_I$, kalkulatu behar direla.

Dentsitate elektroinikoaren erantzun lineala kalkulatzeko DFPT erabil daiteke [7]. Orokorrean $\Delta f \simeq \partial f / \partial x \Delta x$ denez Δx txikia den bitartean, dentsitatearen aldaketa kalkula dezakegu nukleoak oreka posiziotik apur bat mugituz potentzialak eta dentsitateak duten aldaketa kalkulatu gero:

$$\Delta n = \sum_n [\Delta \phi_n^* \phi_n + \phi_n^* \Delta \phi_n] \quad (1.23)$$

Kasu honetan $\Delta n = \partial n / \partial \mathbf{R}_I \Delta \mathbf{R}_I$ da, eta (1.9) ekuaziotik ($H_{ef} = T + V_{ef}$ eta $\Delta T = 0$):

$$\Delta H_{ef} \phi_n + H_{ef} \Delta \phi_n = \Delta \epsilon_n \phi_n + \epsilon_n \Delta \phi_n \quad (1.24)$$

$$(H_{ef} - \epsilon_n) \Delta \phi_n = -(\Delta H_{ef} - \Delta \epsilon_n) \phi_n \quad (1.25)$$

³ Fonoiaren momentua elektroinetatik bereizteko \mathbf{q} erabiltzen da.

Azken ekuazio hau Sternheimer-en ekuazioa bezala ere ezagutzen da eta perturbatutako Khon-Sham-en (1.9) ekuazioaren baliokidea da. Hemen,

$$\Delta\epsilon_n = \langle \phi_n | \Delta V_{ef} | \phi_n \rangle \quad (1.26)$$

Eta,

$$\Delta H_{ef} = \Delta V_{ef} = \Delta V_{ext} + \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \Delta n \quad (1.27)$$

Azkeneko hiru ekuazio hauek (1.25-1.27) autokonsistenteki aska daiteke Khon-Sham-en ekuazioen antzera matrize dinamikoa kalkulatzeko.

Dentsitatearen eta potentzialaren aldaketa kalkulatzeko konputazionalki garestia den arren, behin (1.17) indar-konstante atomiko matrizea ezagutzen dugunean, (1.19) ekuazioaren bitartez oso azkar kalkula daitezke fonioen maiztasunak edozein \mathbf{q} puntutan. Hau garrantzitsua da, izan ere, aurrerago ikusiko den bezala, fonioen energiak \mathbf{q} sare oso dentso batean kalkulatu beharko ditugu elektroi-fonoi elkarrekintza aztertu ahal izateko.

1.4 Elektroi-fonoi elkarrekintza

Born-Oppenheimer-en hurbilketaren ondorioz sarearen eta elektroiaren uhin funtzioak banandu egiten dira. Hori dela eta, 1.2 eta 1.3 ataletan azaldutako metodoek ez duten kontuan hartzen elektroiaren eta sarearen artean dagoen elkarrekintza, elektroi-fonoi elkarrekintza. Elkarrekintza hau sakabanaketa prozesu bat bezala kontsideratu dezakegu. Hau da, elektroia egoera jakin batean egonik, elkarrekintzaren ondorioz trantsizio bat egin dezake beste egoera batera. Trantsizio hori gertatzeko, energia eta momentua kontserbatu behar direnez, sarearen bibrazio egoera aldatuko du, hau da, fonoi bat igorriko du 1.2. Irudian ikusten den bezala. Kontrakoa ere gertatu daiteke, elektroiak fonoi bat xurgatzea. Baina lan honetan kalkuluak $T = 0$ K tenperaturan egingo dira, beraz, oinarritzko egoeran ez da fonoirik egongo.

Perturbazio teoria erabiliz azter dezagun elektroiez osatutako gorputz anitzeko sistemaren oinarritzko egoera. Lehen ordenean ez dagoenez ekarpenik, bigarren ordenako adierazpena erabiliz:

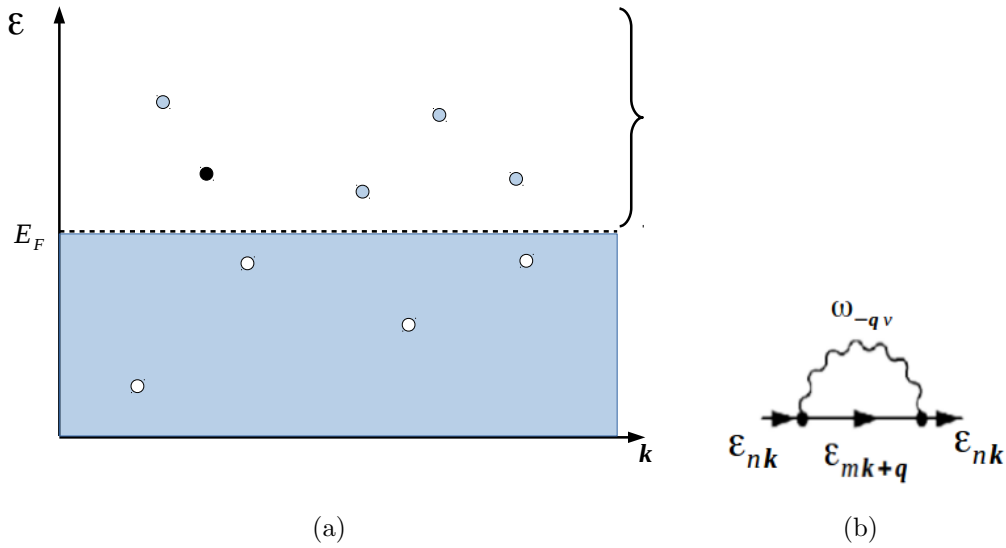
$$E_0 = \sum_{n\mathbf{k}} f(\epsilon_{n\mathbf{k}}) \left\{ \epsilon_{n\mathbf{k}} + \sum_{m\mathbf{q}} \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [1 - f(\epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\nu}} \right\} \quad (1.28)$$

f funtzioak Fermi-Dirac-en banaketa da. $1 - f(\epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})$ terminoa elkarrekintza gertatzeko $\epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ energia maila ezin delako okupatuta egon agertzen da. $g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ elektroi-fonoi elkarrekintzari dagokien matrize elementuak dira, aurrerago aztertuko ditugunak.

Orain, ikus dezagun sistemari beste elektroi bat gehitzen badiogu zein den perturbazioa kontuan izanik bere energia. 1.2. (a) Irudian beltzez adierazi da elektroi hau. Perturbazio teoria aplikatzean 1.2. (a) Irudiko giltzaren bitartez adierazi dira batuketan kontuan hartu beharreko egoerak. Perturbatu gabeko sistemaren $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ energiak ez nahasteko, $E_{n\mathbf{k}}$ bezala adieraziko ditut elektroi-fonoi elkarrekintza kontuan hartzen duen sistemaren energiak, perturbatuko sistemarenak alegia:

$$E_{n\mathbf{k}} = E_0 + \left\{ \varepsilon_{n\mathbf{k}} + \sum_{m\mathbf{q}\nu} \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [1 - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\nu}} - \sum_{m\mathbf{q}\nu} \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}\nu}} \right\} \quad (1.29)$$

Kasu honetan azken terminoa gorputz anitzeko sistema bat delako agertzen da. Izan ere, 1.2 (b) Irudian ikusten den bezala, Fermiren mailaren azpitik dagoen elektroi bat birtualki kitzika daiteke $\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ energiako egoera batera. Ondorioz, 1.2 (a) Irudian puntu urdinez adierazi den bezala, elektroi batzuk Fermiren mailaren gainetik egongo dira. Horregatik agertzen da azken termino hori (1.29) ekuazioan, sistemari gehitu diogun elektroiarentzat $\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ egoerak okupatuta egongo direnez ekarpen hoiek kendu egin behar ditugu.



1.2. Irudia: (a) Sistema Fermioniko baten irudikapena. Marra etenak Fermiren energia adierazten du. Puntuak elektroiak dira, beltza sistemari gehitu diogun elektroia, eta urdinez birtualki kitzikatutako elektroiak. (b) Elektroi-fonoi elkarrekintzaren ondorioz agertzen den Feynman-en diagrama, elektroi bat kitzikatzen da ondoren birkonbinatuko diren fonoi eta elektroi birtualak igorriz.

Azken bi gai hauek self-energia edo auto-energia funtzioa bezala definitzen dira, eta elektroiaren energia sistemarekin duen elkarrekintzaren ondorioz nola aldatzen den esaten digu.

$$\Sigma_{e-ph}(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) = \sum_{m\mathbf{q}\nu} \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [1 - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\nu}} + \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}\nu}} \quad (1.30)$$

Erabilitako perturbazio teoria Rayleigh-Schrödinger-en perturbazio teoria bezala ezagutzen da. Teoria honetan elkarrekintza gabeko sistemaren $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ autobalioak erabiltzen dira energia zuzenketa kalkulatzeko. Honek ordea, ez ditu emaitza onak ematen gorputz anitzeko problemetan. Kasu honetan, egokiagoa da Brillouin-Wigner-en perturbazio teoria erabiltzea. Horretarako egin behar dena, perturbatu gabeko $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ energia, perturbatutako sistemaren $E_{n\mathbf{k}}$ energiarekin ordezkatzea da:

$$\Sigma_{e-ph}(E_{n\mathbf{k}}) = \sum_{m\mathbf{q}\nu} \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [1 - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{E_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\nu}} + \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{E_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}\nu}} \quad (1.31)$$

Horrez gain, elkarrekintzaren ondorioz, perturbatu gabeko sistemaren autoegoerak jadanik ez dira sistemaren autoegoerak izango. Egoera elektronikoak bizi denbora bat izango dute beraz, eta elektroiak etengabe egoera batetik beste batera pasako dira. Elektroiak sasipartikulak direla esaten da.

Elektroiak sasipartikulak direnez, eta bizi denbora bat dutenez, energia irudikariak erabili ditzakegu hau adierazteko. Horrela, $|\psi_{n\mathbf{k}}(t)\rangle = |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle e^{-i Re[E_{n\mathbf{k}}]t} e^{-Im[E_{n\mathbf{k}}]t}$, eta egoeraren bizi denbora modu naturalean agertzen da. Horregatik, auto-energia funtzioak alde irudikari bat izango du. Alde errealak berriz, egoeraren energia zuzenketa adierazten du. Hona heltzeko bide formalena Green-en funtzioen bidez da [8], eta auto-energia funtzioaren adierazpena honakoa da:

$$\Sigma_{e-ph}(E) = \sum_{m\mathbf{q}\nu} \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [1 - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\nu} + i\delta} + \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}\nu} + i\delta}, \quad (1.32)$$

δ positiboa eta txikia izanik. Beraz, auto-energia funtzioaren alde errealak egoera elektronikoen energia zuzenketa adierazten du. Honek banda egitura aldatuko duelarik. Eta alde irudikariak berriz, egoera elektronikoaren bizi denborarekin du zerikusia.

Alde errealaz aztertzen badugu, E energiako $n\mathbf{k}$ egoera baten energia $E = \varepsilon_{n\mathbf{k}} + Re[\Sigma(E)]$ izango da. Elektroifonoi elkarrekintzak eragindako energia aldaketa honek elektroien abiadura eta masa efektiboa aldatzea eragingo du. Honi abiadura edo masaren renormalizazioa deritzo. Hau ikusteko $E = \varepsilon_{n\mathbf{k}} + Re[\Sigma(E)]$ deribatuko dugu momentuarekiko, eta katearen erregela erabiliz ($\partial\varepsilon_{n\mathbf{k}}/\partial\mathbf{k} = v_{n\mathbf{k}}^0$ bezala adieraziz):

$$v_{n\mathbf{k}} = v_{n\mathbf{k}}^0 + \frac{\partial Re[\Sigma(E)]}{\partial E} v_{n\mathbf{k}} \quad (1.33)$$

Adierazpen honek elektroi-fonoi abiadura renormalizazio parametroa definitzera eramaten gaitu:

$$\lambda_{n\mathbf{k}} = -\frac{\partial \text{Re} [\Sigma(E)]}{\partial E} \quad (1.34)$$

Honekin, (1.33) ekuazioa berriidatz dezakegu:

$$(1 + \lambda_{n\mathbf{k}}) v_{n\mathbf{k}} = v_{n\mathbf{k}}^0 \quad (1.35)$$

Momentua berdina denez ekuazioaren bi aldeetan, elektroi-fonoi elkarrekintzaren ondorioz aldatzen dena elektroiaren masa efektiboa da:

$$m^* = m(1 + \lambda_{n\mathbf{k}}) \quad (1.36)$$

$\lambda_{n\mathbf{k}}$ abiadura edo masa renormalizazio parametroa oso garrantzitsua da elektroi-fonoi elkarrekintzan. Elkarrekintzaren sendotasuna neurtzen baitu.

Orain alde irudikaria aztertuko dugu. Sistema bat perturbatzen dugunean, hasierako autoegoerak jadanik ez dira perturbatutako sistemaren autoegoerak izango. Hori dela eta, ez dira egonkorak izango eta bizi denbora bat izango dute. Orduan, egoera bakoitzarentzat trantsizio tasa bat definitu daiteke, bizi denborarekin erlazionatua egongo dena. Trantsizio tasa hau da Fermiren urrezko legeak ematen duena hain zuzen ere. Beraz, auto-energia funtzioaren alde irudikaririk Fermiren urrezko legea lortuko dugula ikusiko dugu.

δ txikia denez, auto-energia funtzioaren alde irudikariaren batugai bakoitzak Dirac-en delta baten itxura izango du. Gainera, $T = 0$ K kasua aztertuko dugunez, Fermi-Dirac-en banaketa funtzioak Heaviside-ren funtzioekin ordezkatu ditzakegu:

$$\begin{aligned} \text{Im} [\Sigma_{e-ph}(E)] &= \pi \sum_{m\mathbf{q}\nu} |g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \\ &\times \{ \delta(E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \theta(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) + \delta(E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}\nu}) \theta(-\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \} \end{aligned} \quad (1.37)$$

Hau da hain zuzen ere Fermiren urrezko legea. Alde batetik hasierako eta amaierako egoerekin erlazionatutako matrize elementuak ditugu, $g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})$. Eta ondoren amierako egoera posibleen dentsitatea dugu, Dirac-en deltek energiaren kontserbazioa adierazten dutelarik.

Puntu honetan elektroi-fonoi elkarrekintzak oso garrantzitsuak diren Eliashbergen funtzioak definitu ditzakegu:

$$\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^\pm(\omega) = \sum_{m\mathbf{q}\nu} |g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \delta(E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} \pm \omega) \quad (1.38)$$

Funtzio hauek aztertuz gero $\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^-(\omega)$ Eliashberg-en funtzioa 1.2. Irudiko (a) diagramari dagokiola ikusi daiteke, eta $\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^-(\omega)$ -ri berriz (b) diagramari. Hau kontuan izanik (1.37) ekuazioa era laburragoan berridatzi dezakegu:

$$Im [\Sigma_{e-ph}(E)] = \pi \int_0^\infty d\omega \{ \alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^+(\omega) \theta(-(E + \omega)) + \alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^-(\omega) \theta(E - \omega) \} \quad (1.39)$$

Nolabait esatearren, Eliashberg-en funtzioak fonoiaren egoera dentsitatea dira, matritze elementuekin pisatuta. Gainera, elkarrekintzari buruzko informazioa modu intuitiboan lortzeko oso lagungarriak dira. Fonoiaren energiak (meV) txikiak izaten direnez elektroien energien aldean (eV) lehen hurbilketa batean fonoiaren energiak arbuatu ditzakegu, $\delta(E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} \pm \omega) \approx \delta(E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})$ eginez. Kasu honetan hurbilketa kuasi-elastikoan gaudela esten da, eta elektroien bukaerako energia hasierakoaren berdina dela esaten ari gara, hortaz, Eliashberg-en bi funtzioak berdinak izango lirakeke, $\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^{q.e.}(\omega)$.

Baina Eliashberg-en funtzioaren bidez oraindik informazio gehiago lor daiteke. Izan ere, hauetatik abiatuz auto-energia funtzioa eta abiadura renormalizazio parametroa kalkulatu daitezke [8], hurbilketa kuasi-elastikoan:

$$\lambda_{n\mathbf{k}} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^{q.e.}(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1.40)$$

Eta,

$$\Sigma_{e-ph}(E) = \int_0^\infty \alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^{q.e.}(\omega) \left[\int_{-\infty}^0 \frac{d\Omega}{E - \Omega + \omega - i\delta} + \int_0^\infty d\Omega \frac{d\Omega}{E - \Omega - \omega - i\delta} \right] d\omega \quad (1.41)$$

Adierazpen hauek hurbilketa kuasi-elastikoa egin gabe ere orokortu daitezke.

Adierazpen hauetan guztietan definitu diren auto-energia funtzioa, abiadura renormalizazio parametroa eta Eliashberg-en funtzioak oso garrantzitsuak dira elektroifonoi elkarrekintzan. Hauen bitartez lortzen baita elkarrekintzari buruzko informazioa. Hauek kalkulatzeko ordea, beharrezkoa da $g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ matritze elementuak kalkulatzeko. Hauek egoera elektronikoen eta sarearen bibrazio moduen artean dauden elkarrekintzaren sendotasuna adierazten dute ⁴:

$$\langle f | \Delta H | i \rangle = \left(\frac{1}{2M_I \omega_{\mathbf{q}\nu}} \right)^{1/2} \langle \psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \delta V_{\mathbf{q}}^\nu | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \quad (1.42)$$

Hemen $\delta V_{\mathbf{q}}^\nu$ elektroien nabaritzen duten potentzial efektiboak $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ modu normalaren ondorioz duen aldaketa da, (1.27) ekuaziokoaren baliokidea. $(1/2M_I \omega_{\mathbf{q}\nu})^{1/2}$ terminoa fonoiaren uhin funtziotik dator, sortze eta deuseztatze eragileak erabiliz kalkulatu daitezkeena [8]. Eta azkenik, $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ delakoa n bandan \mathbf{k} momentua duen

⁴ f eta i indizeek amaierako eta hasierako egoerak adierazten dituzte hurrenez hurren.

egoera elektronikoa adierazten du. Matrize elementu hauek beharrezkoak dira ondoren edozer kalkulatzeko, hauek neurtu edo pisatzen baitute elkarrekintzaren indarra.

Laburbilduz, sistema batean elektroi-fonoi elkarrekintzak duen eragina auto-energia funtzioa ($\Sigma_{e-ph}(E)$), abiadura renormalizazio parametroa ($\lambda_{n\mathbf{k}}$) eta Eliashberg-en funtzioen ($\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^\pm(\omega)$ eta $\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^{q.e.}(\omega)$) bitartez aztertu daiteke. Hauetatik lortuko baita sistemaren informazioa. Hauek kalkulatzeko ordea, lehenik elkarrekintzaren matrize elementuak kalkulatu behar dira ($g_{mn}'(\mathbf{k}, \mathbf{q})$).

1.5 Lokalizazio maximoko Wannier-en funtzioak (MLWF)

Aurreko atalean aipatutako hainbat funtzioen kalkuluen konbergentzia lortzeko puntu askoko \mathbf{k} eta \mathbf{q} sareak behar dira. Egoera elektronikoa eta fonoiaren maiztasunak horrelako sare dentsuetan kalkulatzeko konputazio denbora eta konputazio ahalmen izugarria eskatuko lukeenez ezinezkoa da kalkulu hauek orain arte aipatu bezala egitea.

Hori dela eta irtenbide bakarra interpolazioa erabiltzea da. Arazoa da Bloch-en funtzioak ausazko fase bat dutela,

$$|\phi'_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{k})} |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.43)$$

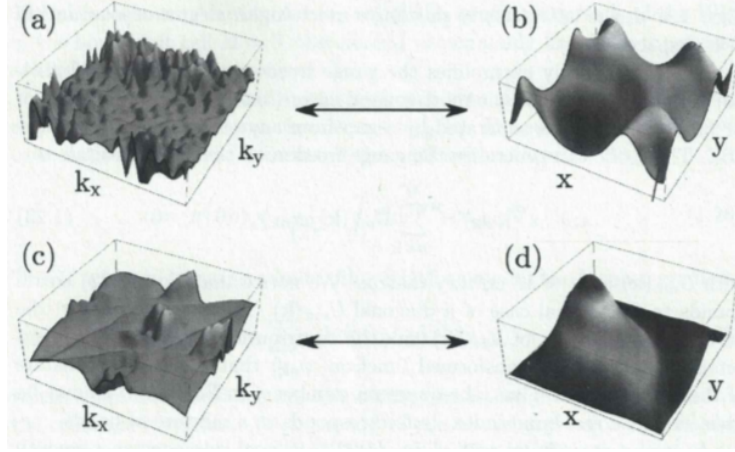
Honen ondorioz, ezin da egoera elektronikoa modu egokian interpolatu. Arazoari aurre egiteko Wannier-en funtzioen propietateak erabili daitezke. Wannier-en funtzioak definitu ditzakegu, Dirac-en bra-ket notazioa erabiliz:

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (1.44)$$

$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle$ Bloch-en funtzioak eta \mathbf{R} kristal sareko bektore bat izanik. Funtsean, Bloch-en funtzioen Fourier-en transformatua da egiten dena. Wannier-en funtzioak sarritan hamiltondarraren autofuntzioak ez diren arren berdin-berdin erabili ditzakegu oinarri bezala. Beraz, Wannier-en funtzioetatik berriro pasa gaitezke alderantzizko transformatuaren bidez edozein \mathbf{k}' puntuko Bloch-en egoeretara:

$$|\phi_{n\mathbf{k}'}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}n\rangle \quad (1.45)$$

Bloch-en funtzioen fasea leuna izatea lortzen badugu, (1.44) transformazioaren bidez Wannier-en funtzioak kalkulatzeko oso lokalizatuak izango dira 1.3. Irudian ikusten den bezala. Lokalizazio honi esker informazio gutxiago galduko da, eta ondoren (1.45) ekuazioa erabili ahal izango dugu berriro Bloch-en funtzioetara itzultzeko. Horrela guk nahi dugun \mathbf{k}' puntuan interpolatu dezakegu Bloch-en egoera, eta DFT metodoak baino askoz merkeagoa izango da konputazio aldetik.



1.3. Irudia: Bloch-en egoeren faseak Wannier-en funtzioetan duen eragina. (a) irudian Bloch-en funtzioen ausazko fasea adierazten da, eta (b) irudian Bloch-en egoera hoin bitartez lortutako Wannier-en funtzioak. (c) eta (d) irudietan berriz, fase leuna duten Bloch-en egoerak eta hauen bitartez lortutako Wannier-en funtzioak (askoz lokalizatuagoak direnak), hurrenez hurren.

Hau erabiliz, Wannier-Fourier izeneko interpolazioa erabili daiteke. Horretarako hamiltondar elektronikoaren Fourier-en trasmormatua kalkulatzen da,

$$\langle \mathbf{R}m | H_{el} | \mathbf{R}'n \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}} \langle \phi_{m\mathbf{k}} | H_{el} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}. \quad (1.46)$$

Ondoren, ekuazio honen alderantzizkoa erabiliz,

$$\langle \phi_{m\mathbf{k}'} | H_{el} | \phi_{n\mathbf{k}'} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{0}m | H_{el} | \mathbf{R}n \rangle e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}}, \quad (1.47)$$

berririo kalkula dezakegu hamiltondarra edozein \mathbf{k}' puntutan. Interpolazio metodo berdina erabili daiteke elektroi-fonoi elkarrekintzako $g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ matrize elementuak kalkulatzeko.

Fase leuna lortzeko, Wannier-en funtzioak ahalik eta lokalizatuenak izatea nahi dugu. Horretarako, $\Omega = \sum_n (\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | r | \mathbf{0}n \rangle^2)$ zabalera definitzen da, eta iterazio prozesu baten bitartez minimizatzen da lokalizazio maximoa lortzeko asmoz. Azken metodo hau Marzari-Vanderbilt-ek garatu zuten banda bat baino gehiago nahasten diren kasurako, hauek dira hain zuzen MLWF [9]. Kasu horretan:

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_m U_{mn}(\mathbf{k}) |\phi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (1.48)$$

U_{mn} matrize unitario bat izanik. Prozesuaren iterazio bakoitzean matrize hau kalkulatzen da Ω minimora heldu arte. Gainera, energia tarte batean hamiltondarraren autobalio berdinak lortzeko baldintza ezarri daiteke. Energia tarte horri leiho izoztua deritzo, *frozen window* ingelesez.

2. Kapituluia

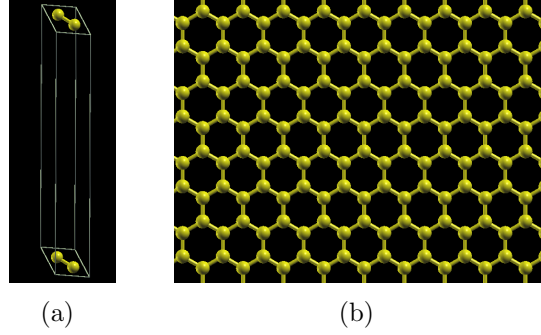
Grafenoaren egitura elektronikoaren eta ioi sarearen bibrazioen *ab-initio* kalkulua

Grafenoaren elektroifonoi elkarrekintza aztertzea da lanaren helburu nagusia. Horretarako, lehenik, elektroien egitura lortu da, Born-Oppenheimer-en hurbilketan, ioiak sare finko batean kontsideratuz. Ondoren, ioien bibrazio energiak kalkulatu dira hurbilketa harmonikoan. Kalkulo hauetan ez dago egoera elektronikoaren eta bibrazionalaren elkarrekintzarik. Hau izango da gure abiapuntua elektroifonoi elkarrekintza aztertzeko. Izan ere, elkarrekintza perturbazio teoria erabiliz aztertuko dugu. Hori dela eta, lehenik beharrezkoa da atal honetan kalkulatu diren perturbatu gabeko sistemaren autobalio eta autofuntzioak ezagutzea. Horrez gain, egoera elektronikoaren Wannier-Fourier-en interpolazioa egiteko behar diren lokalizazio maximoko Wannier-en funtzioak ere kalkulatu dira.

Dentsitate funtzionalaren teoria eta dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria implementatzen dituen QUANTUM ESPRESSO-4.3.2 programa erabili da. Programa honen bidez egoera elektronikoa eta sarearen bibrazioak kalkulatu dira. Wannier-en funtzioak kalkulatzeko berriz, wannier90-1.2 programa erabili da.

2.1 Grafenoaren egituraren kalkulua eta konbergentziaren azterketa

Grafenoaren egiturak $p6mm$ simetria du, 2.1.(b) Irudian ikusten den bezala. Bi karbono atomo ditu gelaxka unitateko, simetria taldearen Wyckoff-en $2b$ posizioetan, $(1/3, 2/3, 0)$ eta $(2/3, 1/3, 0)$. Gelaxka unitatea hexagonal izango da, eta guztiz definitua izateko bi parametro behar ditugu: hexagonoaren aldearen luzera, a , eta aurpegi hexagonalen arteko distantzia, c . 2.1.(a) Irudian ikusten da gelaxka unitatea. Bertan ongi bereizi daitezke bi parametroak, oinarriaren aldea eta gelaxkaren altuera.



2.1. Irudia: (a) gelaxka unitatea eta (b) grafenoaren egitura.

Egin beharreko lehen gauza oreka egoeran bi parametro hauek duten balioa determinatzea da. Grafenoa karbono atomoz osatutako geruza bat denez, geruzak elkarrengandik urrun jarri dira, aurpegi hexagonalen arteko distantzia handia aukeratuz. Hexagonoaren aldearen luzera kalkuluak eginez finkatu behar da. Oreka egoeran atomoen arteko indarrak nuluak izango dira, eta gelaxka unitateak jasaten duen esfortzua ere nulua izango da. Grafenoaren egitura atomoek duten simetria dela eta, euren arteko indarra beti nulua izango da. Beraz, gelaxka unitateak jasaten duen esfortzua da minimizatu behar dena.

Prozesu honi erlaxazioa deitzen zaio, eta ondorengo pausuak ematen dira. Lehenik, parametro jakin batzuekin gelaxka unitateak jasaten duen esfortzua kalkulatu da. Ondoren, jasandako esfortzuaren arabera parametro hauek aldatzen dira. Jarraian berriro errepikatzen dira bi pauso hauek gelaxka unitateak jasaten duen esfortzua nahi bezain txikia izan arte.

Guk eginiko kalkuluarekin lortutako oreka egitura gelaxka unitatearen parametroak $a = 2.4176 \text{ \AA}$ eta $c/a = 5.0$ dira. Balio hauekin karbono atomoen arteko distantzia 1.396 \AA da. 1.42 \AA balio esperimentalarekin alderatuz gero ezberdintasuna %1.69-koa da.

Orain, kalkulekin jarraitu aurretik, kalkulatu nahi diren balioak konbergituta daudela ziurtatu behar da. Kalkuluak egiteko Bloch-en uhin funtzioak uhin lauetan garatzen dira:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.1)$$

Adierazpen honetan batura infinito bat dugu. Konputazionalki batura infinito bat egitea ezinezkoa denez, muga bat jarri behar da batzen diren terminoetan. Muga hau jartzeko *cut-off* energia bat definitzen da, E_{cut} , baturan sartzen diren terminoek $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < 4 E_{cut}$ ¹ baldintza betetzen dutelarik. *Cut-off* energia geroz eta handiagoa izan emaitza zehatzagoak lortuko dira, baina termino gehiago batu behar direnez

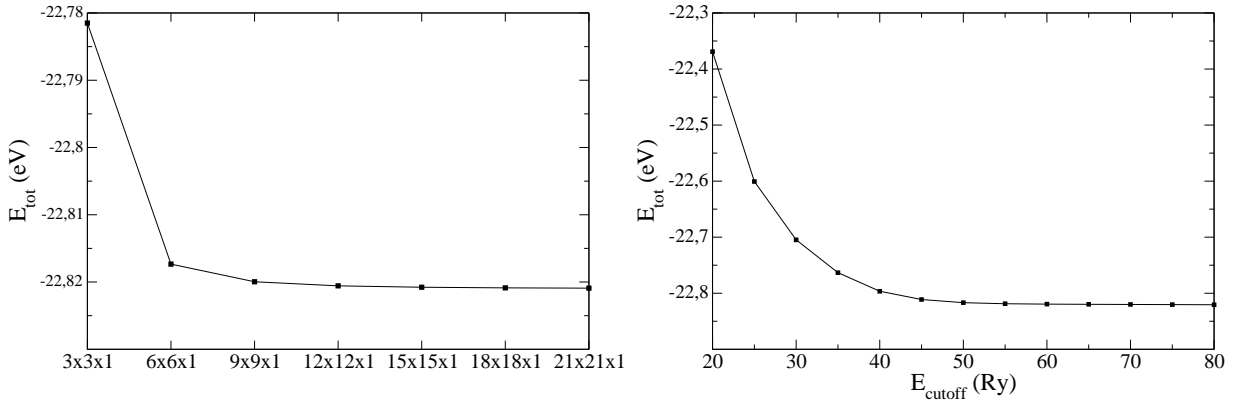
¹ E_{cut} Rydberg-etan emanik.

kalkulu konputazionalak denbora gehiago beharko dute. Konbergentzia bermatzen duen ahalik eta *cut-off* energia txikiena erabiltzeko asmoz pseudopotenzialak erabiltzen dira [3]

Bloch-en egoerak Brillouin-en lehen zonaldeko \mathbf{k} puntu guztietan kalkulatu behar dira. Baina hemen berriro arazo berdina dugu, \mathbf{k} puntu kopurua infinitua da. Kalkuluak egiteko puntu kopuru finitu bat erabili behar denez, $k_x \times k_y \times k_z$ puntuko sare homogeneo bat aukeratzen da. Hemen ere, sarea geroz eta dentsuagoa izan emaitzak zehatzagoak izango dira, baina konputazio denbora luzatuko da.

Aukeratutako *cut-off* energia eta $k_x \times k_y \times k_z$ sarea egokiak izan daitezten, sistemaren energia osoaren kalkulua konbergituta egon behar da. Beraz, parametro hauek aztertzea ezinbestekoa da kalkuluekin jarraitu aurretik.

2.2. Irudian sistemaren energia osoa adierazi da parametro hauen funtzioan. $k_x \times k_y \times k_z$ sareari dagokionez, emaitzen konbergentzia oso azkar lortzen dela ikusten da. Hori dela eta, konputazio denbora murrizte aldera $12 \times 12 \times 1$ sare bat aukeratu da kalkuluak egiteko. *Cut-off* energiari dagokionez, $50 Ry$ -etik aurrera emaitzen zehaztasuna oso gutxi aldatzen dela ikusten da. Horregatik balio hori bera aukeratu da kalkuluak egiteko.



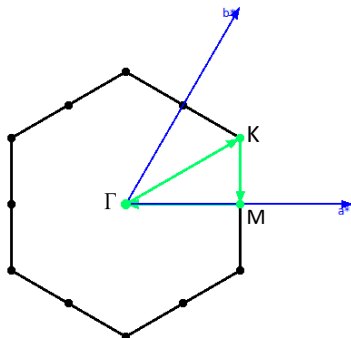
(a) k -sarearn konbergentzia $E_{cut} = 80.0 Ry$ izanik. (b) E_{cutoff} -en konbergentzia $12 \times 12 \times 1$ sarea erabiliz.

2.2. Irudia: Konbergentzia azterketa.

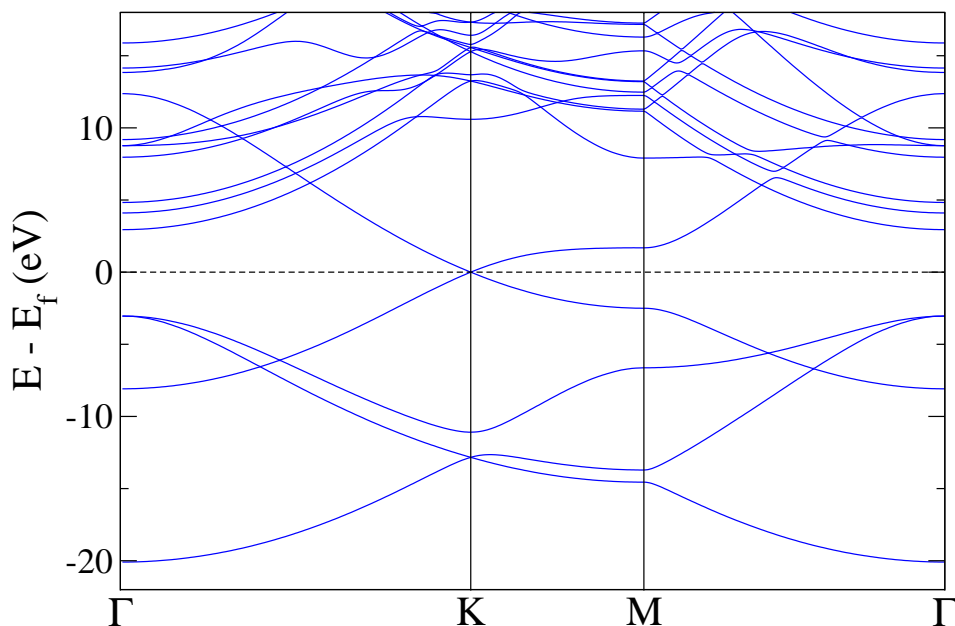
2.2 Egitura elektronikoaren kalkulua

Aztergai dugun egituraren gelaxka unitatea finkatuta, eta konbergentzia aztertuta, kalkulu elektronikoekin has gaitezke. Horretarako sistemaren oinarritzko egoeraren kalku autobateragarria egin behar da, V_{ef} potentzial efektiboa lortzeko. Hau egiteko aurreko atalean aipatutako parametroak erabili dira ($E_{cut} = 50.0 Ry$ eta $12 \times 12 \times 1$ sarea). Oinarritzko egoeran potentzial efektiboa ezagutuz gero banda

egitura irudikatu daiteke. Horretarako, 2.3. Irudian adierazi den simetria altuko puntuetan zehar sistemaren autobalioak kalkulatu eta irudikatu dira, ibilbidea 400 puntutan banatuz. Lortutako emaitzak 2.4. Irudian agertzen dira.



2.3. Irudia: Brillouin-en lehen zonaldea eta elektroï bandak kalkulatzeko ibilbidea.



2.4. Irudia: Grafenoaren bandak 2.3. Irudiko ibilbidean zehar. Fermiren energia marra etenaz adierazi da.

Irudian ageri den bezala, simetria handiko K puntuan, Fermiren mailan, bi banda linealki gurutzatzen dira. Hauek Dirak-en konoak bezala ezagutzen dira. Nolabait esan daiteke grafenoa gap gabeko erdieroale bat dela, balentzia eta kondukzio bandak Fermiren mailan elkartzen baitira. Praktikan beraz grafenoa metala da, eroale ona izango delarik. Gurutzatzen diren bi banda hauek izango dira elektroï-fonoi elkarrekintza aztertzerakoan garrantzitsuenak, aldaketak Fermiren mailaren inguruan gertatzen baitira.

2.3 Wannier-en funtzioen kalkulua

Aurreko atalean kalkulatu ditugun Bloch-en egoerak eta energiaren autobalioak \mathbf{k} sare oso finean kalkulatu behar ditugunez interpolazioa erabili behar dugu. Aipatu den bezala Bloch-en egoerak ausazko fase bat dute, $|\phi'_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{k})}|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle$. Honen ondorioz, zuzenean interpolazio bat eginez gero ez da oso zehatza izango. Arazoa ekiditeko lokalizazio maximoa duten Wannier-en funtzioak erabiliko ditugu:

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_m U_{mn}(\mathbf{k}) |\phi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.2)$$

Modu honetara Bloch-en egoerek fasearekin duten arazoa konpontzen da. Wannier-en funtzioak oso lokalizatuak izango dira, eta horrela lortuko dugun interpolazioa hobea izango da. Erabiliko den interpolazioak hamiltondarraren autobalioak sare oso dentsu batean zehaztasun handiarekin kalkulatzeko ahalbidetuko digu:

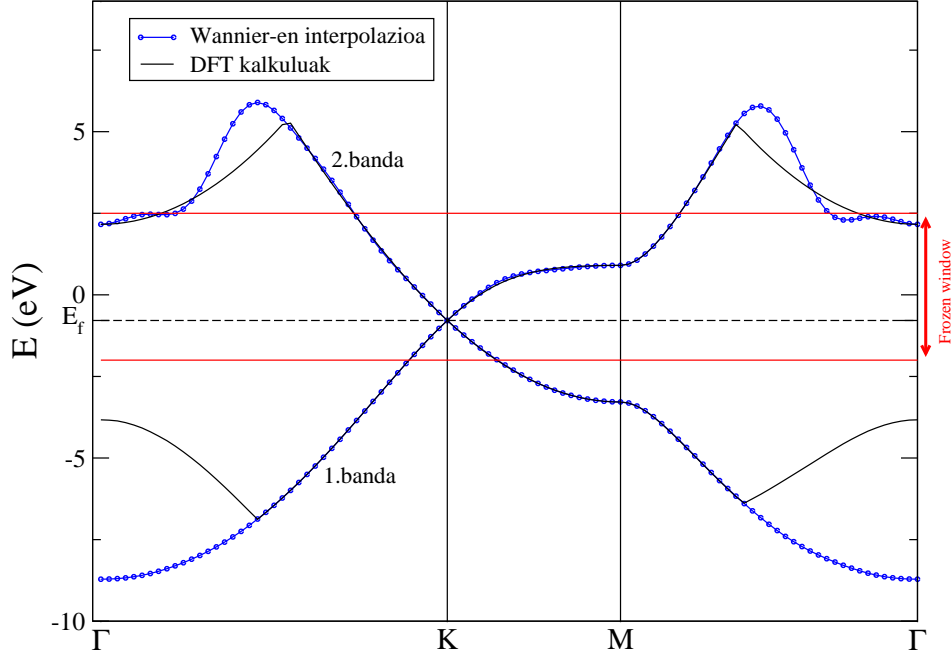
$$\langle \phi_{m\mathbf{k}'} | H_{el} | \phi_{n\mathbf{k}'} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{0}m | H_{el} | \mathbf{R}n \rangle e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}}, \quad (2.3)$$

Wannier-en $|\mathbf{R}n\rangle$ funtzioak kalkulatzeko Wannier90 programa erabili da [11].

Wannier-en funtzioak kalkulatzeko egin behar dena (1.45) ekuazioko $U_{mn}(\mathbf{k})$ matrize unitarioa kalkulatzeko da. Horretarako parametro ezberdinak kontsidera daitezke, ala nola kalkuluetan kontsideratu beharreko bandak, edo zein energia tartetan mantendu behar diren autobalio interpolatuak jatorrizkoen berdina, hau da, leihozko izeneko energia tartea.

Kalkuluetan Fermiren mailan gurutzatzen diren bi banden Wannier-en funtzioak kalkulatu dira. Eta izoztutako leihoa 2.5. Irudian marra gorri dago adierazia.

Lortutako Wannier-en funtzioekin gurutzatzen diren bi bandak interpolatu dira (2.3) ekuazioa erabiliz, eta emaitzak 2.5. Irudian daude. Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT) erabiliz lortutako elektroien bandak beltzez adierazi dira. Wannier-Fourier-en interpolazioa erabiliz lortutako autobalioak dira puntu urdinen bidez adierazi dira. Interpolazioaren bidez lortutako balioak DFT-rekin kalkulatuak oso antzekoak dira Fermiren mailaren inguruan. Beraz, esan dezakegu, Wannier-en funtzioak kalkulatu ditugunez egoera elektronikoa modu zehatzean interpolatzeko moduan gaudela interesatzen zaigun energia tartean.



2.5. Irudia: Beltzez DFT-tik lortutako bandak, urdinez Wannier interpolazioa erabilita lortutakoak. Marra gorriek leiho izoztua adierazten dute, eta marra eteneak Fermiren maila.

2.4 Bibrazio moduen dispertsioaren kalkulua

Egitura elektronikoko kalkuluekin amaituta, ioi sarearen bibrazio egitura aztertuko dugu orain. Sarearen bibrazio edo fonoiaren kalkulua egitura elektronikoenak baino konputazio denbora gehiago eskatzen dute. Hau asko nabaritzen da batez ere gelaxka unitatean atomo bat baino gehiago dagoenean. Grafenoaren kasuan bi atomo daude, eta beraz sei modu normal izango ditugu, hauetako hiru akustikoak eta hiru optikoak.

Bibrazio egituraren kalkulua egiteko Brillouin-en lehen zonaldeko $6 \times 6 \times 1$ \mathbf{q} sare homogeneoan kalkulatu dira matrize dinamikoak. Horretarako dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria (DFPT) erabili da. Bibrazioen dispertsio banda kalkulatzeko Fourier-en interpolazioa erabiltzen da. Matrize dinamikoak ezagututa indar-konstante atomiko matrizeak kalkulatu daitezke, Fourier-en transformazioaren bitartez:

$$D(\mathbf{R}_I) = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_I} D(\mathbf{q}) \quad (2.4)$$

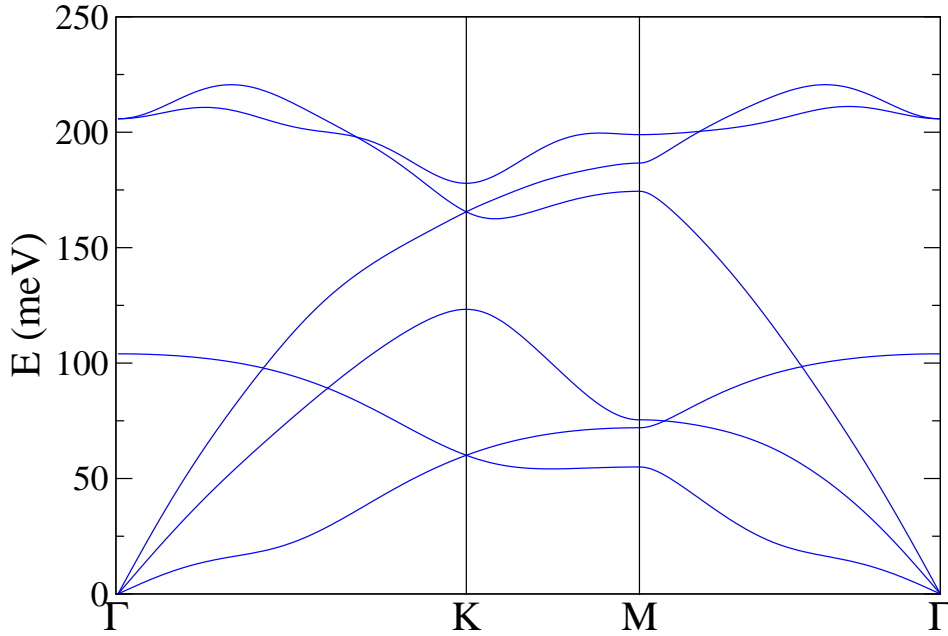
Indar-konstante atomiko matrizeak erabiliz, simetria handiko puntuetan zehar

kalkulatu daitezke matrize dinamikoak edozein \mathbf{q}' puntutan:

$$D(\mathbf{q}') = \sum_{\mathbf{R}_I} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_I} D(\mathbf{R}_I) \quad (2.5)$$

Banda elektronikoak irudikatzeko erabilitako ibilbide berdina erabili dugu, 2.3. Irudikoa hain zuzen ere.

Lortutako emaitzak 2.6. Irudian ikusi daitezke. Ohiko kristaletan modu akustikoak linealak dira simetria handiko Γ puntutik hurbil. Lortutako emaitzan hori bera ikusten da, baina [10] erreferentzian azaltzen den bezala, bi dimentsioko kristaletan lehen modu akustikoak parabolikoa izan behar du.



2.6. Irudia: Kalkulatutako bibrazio bandak $6 \times 6 \times 1$ sarea erabiliz.

Sarearen bibrazio kalkuluak oso sentikorrek dira kristalaren egituraren aldaketekiko. Ondorioz, gelaxka unitatearen parametroren bat apur bat aldatuz emaitza oso ezberdinak lortu daitezke. Horregatik, fonoiaren kalkuluak egiteko oso garrantzitsua da gelaxka unitatea oso ondo erlaxatzea. Erlaxazio prozesua kontu handiagoarekin eginez gero, ziurrenik emaitza egokiagoak lortuko lirateke.

3. Kapituluia

Elektroi-fonoi elkarrekintzaren kalkulua grafenoan

Lan honen helburu nagusia aztertuko dugu atal honetan: grafenoan elektroi-fonoi elkarrekintzak egitura elektronikoa duen eragina.

Elektroi-fonoi elkarrekintza perturbazio bat bezala aztertuko denez, ezinbestekoa da lehenik perturbatu gabeko sistemaren autobalio eta autofuntzioak ezagutzea. Hori bera da aurreko kapituluak kalkulatu duguna: egitura elektronikoa eta ioi sarearen bibrazioak elektroi-fonoi elkarrekintza kontuan izan gabe.

Beraz, iadanik baditugu atal honetan egingo diren kalkuluak egiteko beharrezko datuak. Eliashberg-en funtzioak ($\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^{\pm}(\omega)$ eta $\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^{q.e.}(\omega)$) kalkulatu ditugu lehenik. Ondoren, abiadura renormalizazio parametroa ($\lambda_{n\mathbf{k}}$), eta azkenik auto-energia funtzioa ($\Sigma_{e-ph}(E)$). Hauek kalkulatzeko ordea, lehenik elektroi-fonoi elkarrekintzaren matrize elementuak kalkulatu behar dira, $g_{mn}^{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$.

3.1 Matrize elementuen kalkulua

Esan bezala, atal honetako kalkuluak egiteko $g_{mn}^{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ matrize elementuak kalkulatu behar ditugu lehenik:

$$g_{mn}^{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \left(\frac{1}{2M_I \omega_{\mathbf{q}\nu}} \right)^{1/2} \langle \phi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \delta V_{\mathbf{q}}^{\nu} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (3.1)$$

$\delta V_{\mathbf{q}}^{\nu}$ elektroiek nabaritzen duten potentzial efektiboak $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ modu normalaren ondorioz duen aldaketa izanik. Eta $|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle$ elektroien Bloch-en egoerak dira.

Bai $\delta V_{\mathbf{q}}^{\nu}$ potentzial aldaketa, bai $|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle$ uhin funtzioa, QUANTUM-ESPRESSO programak fitxategi batean gordetzen ditu sarearen bibrazioak eta egitura elektronikoen kalkulua egitean. Hau da, aurreko kapituluak kalkuluetan lortu ditugu iadanik. Beraz, balio hauek fitxategietatik irakurriz zuzenean kalkula ditzakegu matrize elementuak.

Elektroi egituraren kalkuluak $12 \times 12 \times 1$ \mathbf{k} sare batean egin dira, eta sarearen bibrazioenak $6 \times 6 \times 1$ \mathbf{q} sare batean. Baina, matrize elementu hauek sare oso dentsoetan behar ditugunez hurrengo ataletako kalkuluak egiteko, interpolazioa erabili beharko dugu. (3.1) ekuazioan ikusten den bezala, matrize elementuak kalkulatzeko elektroiaren uhin funtzioak erabili behar dira. Hamiltondar elektronikoaren kasuan gertatzen zen bezala, hauek Bloch-en egoerak dira, eta ausazko fase bat dute. Beraz, kasu honetan ere Wannier-en funtzioak erabili beharko ditugu interpolatzeko:

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_m U_{mn}(\mathbf{k}) |\phi_{m\mathbf{k}}\rangle. \quad (3.2)$$

Wannier-en funtzioak iadanik kalkulatu ditugunez, lehenik matrize elementuak Wannier-en oinarria pasa beharko ditugu, eta ondoren, edozein \mathbf{k}' eta \mathbf{q}' puntutan kalkulatu ahal izango ditugu:

$$g'_{mn}(\mathbf{k}', \mathbf{q}') = \sum_{\mathbf{R}} g'_{mn}(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_p) e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_e + \mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}_p)}. \quad (3.3)$$

$g'_{mn}(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_p)$ matrize elementu hauek fitxategitan gorde dira, ondoren zuzenean (3.3) ekuazioa erabiliz elkarrekiko espazioko edozein $(\mathbf{k}', \mathbf{q}')$ puntutan kalkulatu ahal izateko. Hamiltondar elektronikoa eta matrize dinamikoak ere fitxategitan gorde dira denbora aurrezteko asmoz.

3.2 Eliasbergen funtzioen kalkulua

Matrize elementuak sare dentso batera interpolatzeko moduan gaudenez, has gaitzeke elektroi-fonoi elkarrekintza aztertzen. Lehenik, Eliashberg-en funtzioak kalkulatzeko ditugu hurbilketa kuasi-elastikoan:

$$\alpha^2 F_{nk}^{q.e.}(\omega) = \sum_{m\mathbf{q}\nu} |g'_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \quad (3.4)$$

Ikusten den bezala, \mathbf{q} sare oso dentsoa beharko dugu batuketa hau konbergitzeko.

Dirac-en deltak konputazionalki inplementatu ahal izateko funtzio gausiarren-gatik ordezkatu dira:

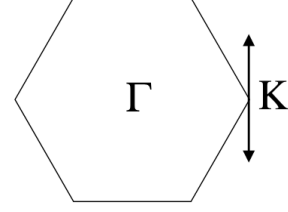
$$\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \approx \frac{1}{\sigma_\omega \sqrt{\pi}} e^{-\frac{(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu})^2}{\sigma_\omega^2}}, \quad (3.5)$$

eta,

$$\delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \approx \frac{1}{\sigma_\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-\frac{(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2}{\sigma_\varepsilon^2}}. \quad (3.6)$$

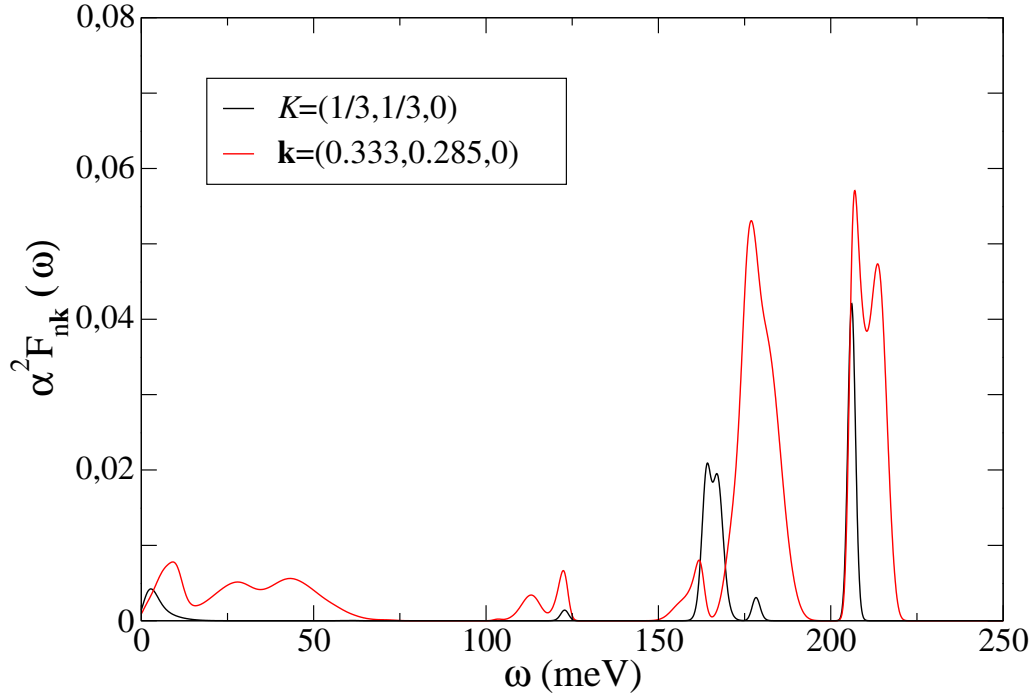
Kalkuluak egiteko $3000 \times 3000 \times 1$ \mathbf{k} eta $1000 \times 1000 \times 1$ \mathbf{q} sareak erabili dira. Gainera, gausiarraren zabalera egindako diskretizazioaren ordenekoa izan behar da kalkuluek akatsik ez izateko.

Eliashberg-en funtzioak $n\mathbf{k}$ egoera ezberdinetzat kalkulatu dira (3.4) ekuazioa erabiliz. Hurbilketa kuasi-elastikoan bi bandetan kalkulatu dira, eta hurbilketarik gabe banda bakarra kontsideratu da. \mathbf{k} delakoaren balioa 3.1. Irudian geziaren bidez adierazitako norabidean aldatu da. λ parametroaren eta auto-energiaren kalkuluetan erabilitako ibilbidea ere hauxe izan da. Horrela emaitzak [12, 13] erreferentziekin alderatu ahal izan dira.



3.1. Irudia: Kalkuluak egiteko erabildena den ibilbidea.

Kalkuluak egiteko gausiarren zabalerak $\sigma_\omega = 1,5 \text{ meV}$ eta $\sigma_e = 300 \text{ meV}$ aukeratu dira. Emaitzak 3.2. Irudian agertzen dira. Irudi hau lan honetan dagoen irudi garrantzitsuenetako bat da, Eliashberg-en funtzioek elektroi-fonoi elkarrekintzaren informazio gehiena biltzen baitute.



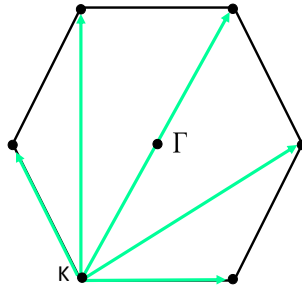
3.2. Irudia: 1.bandako bi puntu ezberdinetako Eliashberg-en funtzioak hurbilketa kuasi-elastikoan. Beltzez K puntukoa, $(1/3, 1/3, 0)$. Gorritz $(0.333, 0.285, 0)$ puntukoa.

Simetria handiko K puntuko Eliashberg-en funtzioa aztertuko dugu lehenik, 3.2. Irudian beltzez irudikatutakoa. Hurbilketa kuasi-elastikoan, elektroiak hasierako egoera batetik energia berdina duen beste egoera batean amaituko du, igorritako

fonoiarene energia arbuiatzen baita. Horregatik, K simetria puntuko egoera batean dagoen elektroiak Brillouin-en lehen zonaldeko beste K puntu batean amaitu behar du 3.3. Irudian adierazten den bezala, hau baita energia berdina duen egoera bakarra. Prozesu horretan elektroiaren \mathbf{k} kristal momentua aldatzen denez, momentuaren kontserbazioaren ondorioz, igorritako fonoiaren \mathbf{q} momentua 3.3. Irudian berdez adierazi diren bektoreetako bat izan behar da.

Bektore hauek K eta Γ puntuen baliokideak dira kristalaren simetriaren ondorioz. Beraz, Eliashberg-en funtzioak fonoi dentsitatearekin daudenez erlazionatuta, 3.2. Irudiko ekarpen nagusiak (Eliashberg-en funtzioen maximoak), K eta Γ simetria handiko puntuetako fonoi dentsitateekin bat egin beharko dute. Bibrazio egoeren dispersio bandak kalkulatzeko lortutako emaitzekin alderatuz (aurreko kapitulu 2.6. Irudiko emaitzak), erraz ikusi daiteke Eliashberg-en funtzioen maximoak fonoiaren energietan agertzen direla.

Hau hobeto aztertzeko, 3.2. Irudiko Eliashberg-en funtzioaren (beltzez irudikatutakoa) azken maximoa 200 meV -ko energiaren inguruan dago, 205 meV zehatzagoak izateko. Orain, ikus dezagun 2.6. Irudian K eta Γ simetria puntuetako fonoi energetikoen energia zein den. Hau Γ simetria puntuko modu optikoetako bat da, eta honek, espero bezala, 205 meV -ko energia du. Eliashberg-en funtzioen gainontzeko maximoak aztertuz gero fonoiaren energiarekin bat egiten dutela ikusiko dugu. Maximo hauen altuera auresatea ordea ez da horren erraza. Izan ere, fonoi dentsitateaz gain $g_{mn}^{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ matrize elementuek ere eragin zuzena dute horretan, eta hau aztertzea zailagoa da.



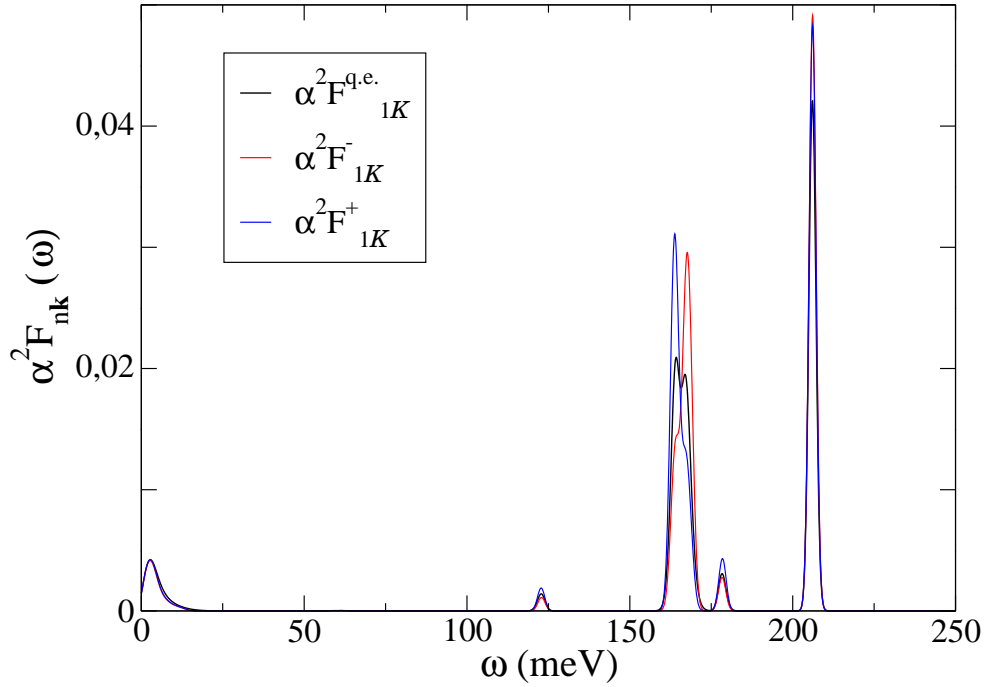
3.3. Irudia: K puntuko elektroiak egin ditzaketan trantsizioak, eta igorri ditzaketan fonoiaren momentuak.

3.2. Irudiko Eliashberg-en bi funtzioak alderatuko ditugu orain. Gorriz irudikatutako Eliashberg-en funtzioa Dirac-en konoaren zentrotik, $K = (1/3, 1/3, 0)$, apur bat urrunduta dago. Hori dela eta, elektroiak energia berdina duten amaierako egoera posible gehiago izango ditu. Amaierako egoera posible gehiago izanik, ekarpen gehiago izango ditu 3.4 ekuazioko batuketan. Horren eraginez, 3.2. Irudian ikusi daitekeen bezala, Eliashberg-en funtzioak balio handiagoak hartuko ditu. Beraz, elektroi-fonoi elkarrekintza sendoagoa izango da kasu horretan.

Ikus daitekeen bezala, hurbilketa kuasielastikoan elektroi-fonoi elkarrekintzari buruzko informazio asko lor daiteke. Hala ere, hurbilketa bat denez, ez dira horren emaitza zehatzak lortuko. Horregatik, emaitza fidagarriagoak emango dituzten Eliashberg-en $\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^\pm(\omega)$ funtzioak ere kalkulatu ditugu:

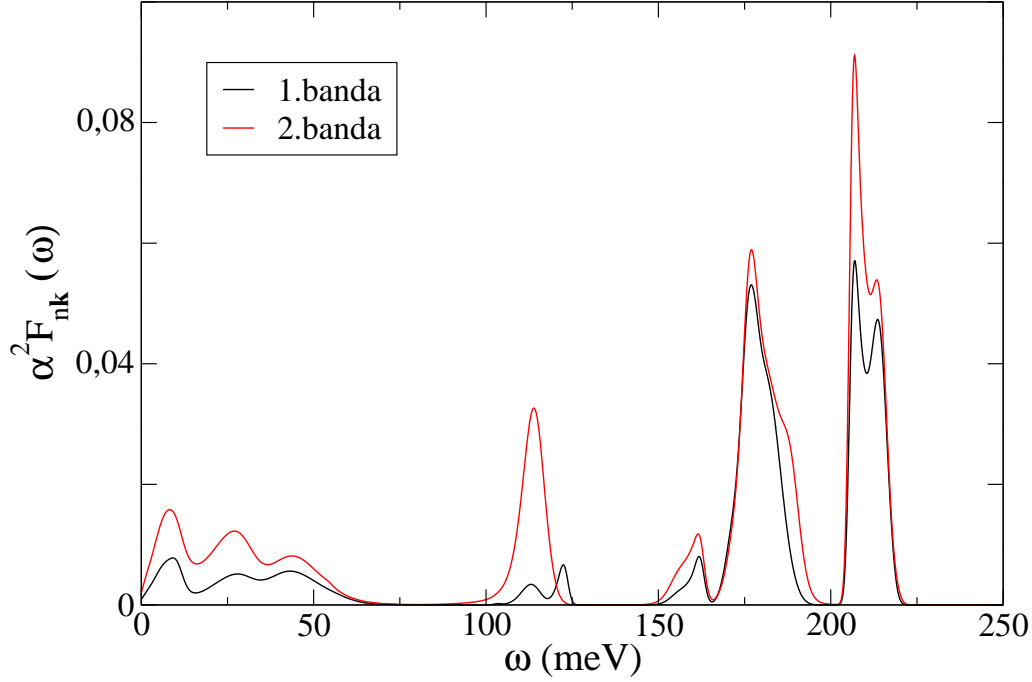
$$\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^\pm(\omega) = \sum_{mq\nu} |g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \delta(E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} \pm \omega) \quad (3.7)$$

Kalkuluak 3.4. Irudian adierazi dira, hurbilketa kuasi-elastikoko emaitzekin alderatuz. Askoz informazio gehiago lortuko ez dugun arren, xehetasun gehiago ikusi daitezke. K simetria puntuko egoeren kasuan, hurbilketa kuasi elastikoan, bi maximo elkarrengandik oso hurbil daudela ikusten da, $\omega \sim 160 \text{ meV}$ inguruan. 3.4. Irudian ikusten den bezala, maximo bikoitz hori $\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^\pm(\omega)$ funtzio bakoitzari dagokion ekarpena dela ikusten da.



3.4. Irudia: K simetria puntuko egoeren Eliashberg-en funtzioen alderapena. Beltzez hurbilketa kuasi-elastikoan. Urdinez $\alpha^2 F_{1K}^+(\omega)$, eta gorritz $\alpha^2 F_{1K}^-(\omega)$.

Aztertutako Eliashberg-en funtzio hauek guztiak lehen bandarenak dira. Bigarren bandaren kasuan antzeko funtzioak lortzen dira. 3.5. Irudian bi banden Eliashberg-en funtzioak konpartatu dira hurbilketa kuasi-elastikoan, eta ikusten den bezala ezberdintasun txikiak dira. Ezberdintasun hauek hobeto antzematen dira $\lambda_{n\mathbf{k}}$ abiadura renormalizazio parametroaren bidez, beraz hurrengo atalean aztertuko dira.



3.5. Irudia: 1.bandako eta 2. bandako (0.333, 0.285, 0) puntukoa Eliashberg-en funtzioen konparazioa hurbilketa kuasi-elastikoan. Beltzez 1.bandarena eta gorritz 2.bandarena.

Eliashberg-en funtzioak kalkulatu ondorioztatzen den beste emaitza garrantzitsu bat da, grafenoaren elektroi-fonoi elkarrekintzan fonoi modu optikoak garrantzi gehien dutenak direla. Izan ere, ekarpen handienak modu optikoen energietan gertatzen dira. Hau bat dator [12] erreferentzian esaten denarekin. Ondorioz, egoeraren bizi denborarekin lotuta dagoen auto-energiaren alde irudikaria aztertzean aldaketa handienak modu optikoen energiatik aurrera aurkitu beharko liriateke [12]. Hau da, modu akustikoen elkarrekintzan eragin txikia dutenez, energia hauetan egoera elektronikoak nahiko egonkorak izango dira elektroi-fonoi elkarrekintzari dagokionez.

3.3 λ_{nk} abiadura renormalizazio parametroa

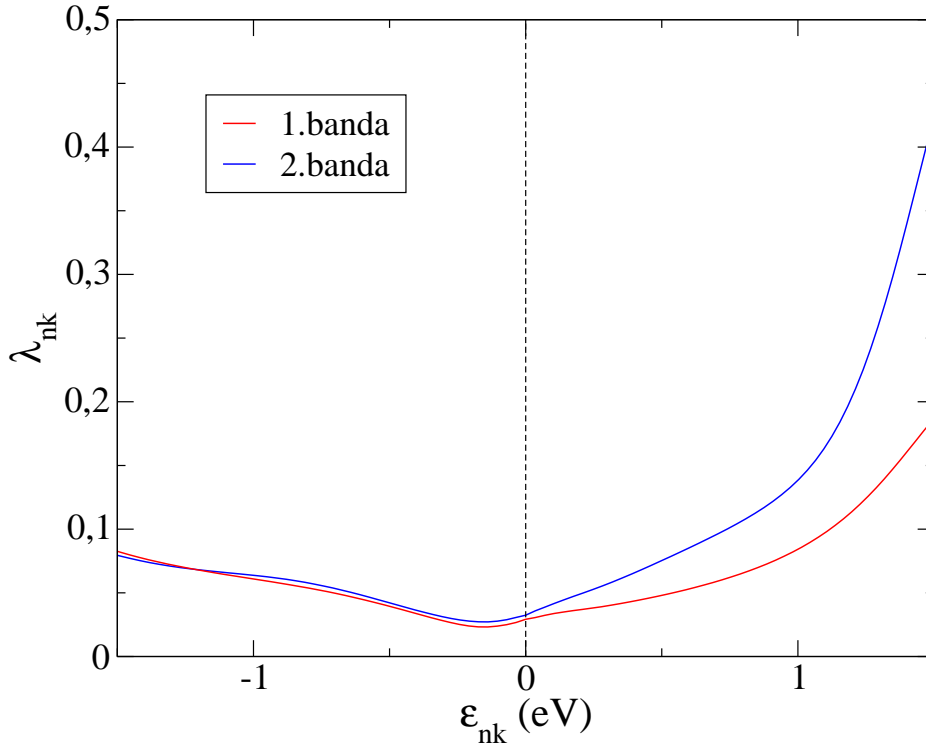
Eliashberg-en funtzioak aztertu ondoren, atal honetan elektroi-fonoi elkarrekintzan oso garrantzitsua den λ_{nk} abiadura renormalizazio parametroa kalkulatu dugu Eliashberg-en funtzioak erabiliz:

$$\lambda_{nk} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F_{nk}^{q.e.}(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (3.8)$$

eta,

$$\lambda_{n\mathbf{k}} = \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^+(\omega) + \alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^-(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (3.9)$$

3.6. Irudian kalkulaturako $\lambda_{n\mathbf{k}}$ abiadura renormalizazio parametroa irudikatu dugu hasierako egoeraren energiaren menpe, hurbilketa kuasi-elastikoa erabiliz (3.8 ekuazioa). Gorriz 1.banda eta urdinez 2.banda irudikatu dira. Hasierako energia Fermiren mailatik neurtu da \mathbf{k} momentua 3.1. Irudiko ibilbidean zehar aldatuz. Hauek lan honen emaitza garrantzitsuak dira.

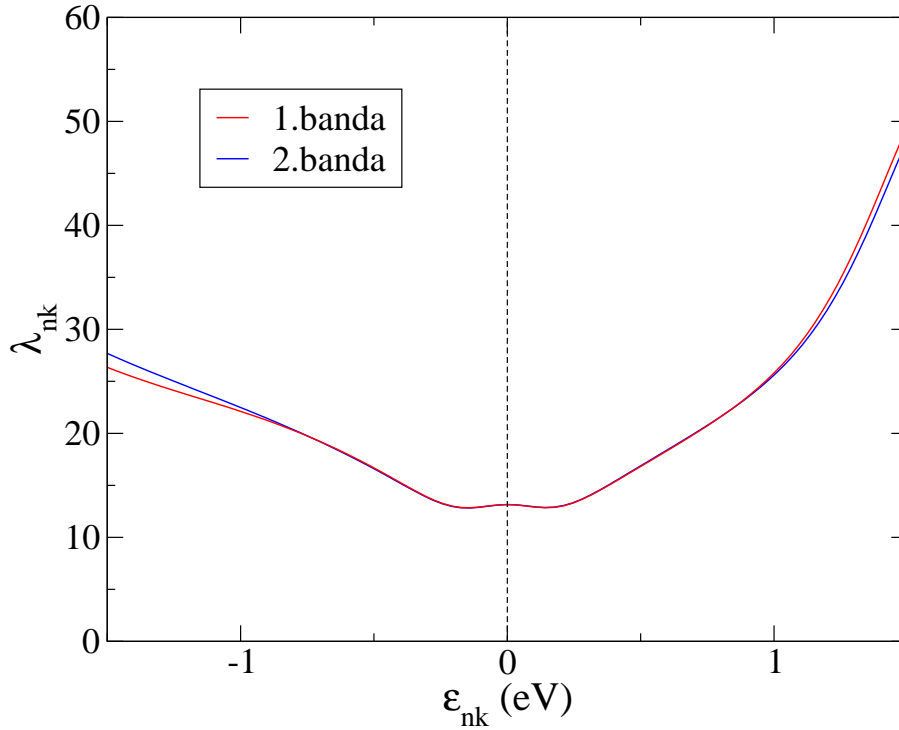


3.6. Irudia: $\lambda_{n\mathbf{k}}$ abiadura renormalizazio parametroa hurbilketa kuasi-elastikoan hasierako egoeraren energiaren funtzioan (3.8 ekuazioa). \mathbf{k} momentua 3.1. Irudiko ibilbidean zehar aldatuz. Gorriz $n = 1$ banda eta urdinez $n = 2$ banda. Marra etenak Fermiren maila adierazten du.

Ikusten den bezala, Fermiren mailatik gorako energietan elektroi-fonoi elkarrekintza handiagoa da. Honen zergatia banda elektronikoak aztertuz ulertu daiteke. Fermiren mailatik urrundu ahala Dirac-en konoak forma galtzen du, eta lineala izateari uzten dio, 1.3. Irudian ondo ikus daitekeen bezala. Ondo aztertuz gero Fermiren mailaren gaintetik bandaren malda Fermiren mailatik bera baino txikiagoa dela ikus daiteke. Honek elektroiaren amaierako egoera posibleak gehiago izatea eragiten du, energia antzekoa duten egoera gehiago baitaude. Ondorioz, elektroi-fonoi elkarrekintza handiagoa izango da Fermiren energiaren gaintetik.

Azter dezagun orain banden itxurak elektroi-fonoi elkarrekintzan duen eragina. Horretarako, matrize elementuak $g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \textit{konstante}$ kontsideratuko ditugu. Horrela hauen eragina ez delako kontuan hartuko. Hau eginik 3.7. Irudiko emaitzak

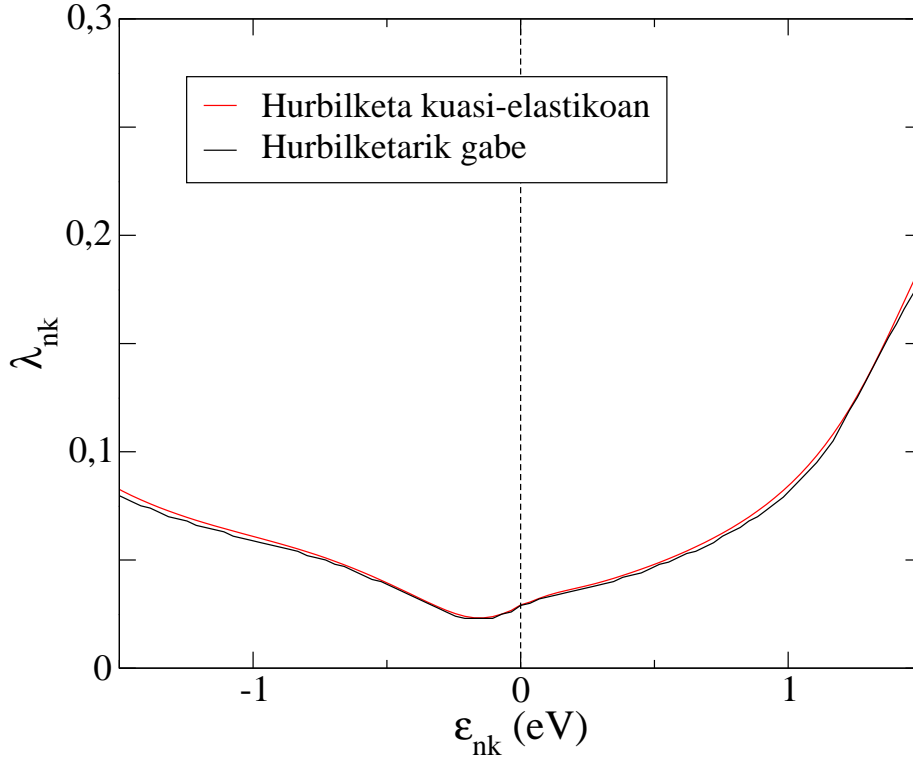
lortzen dira. Esan bezala, irudi honetan agertzen diren ezberdintasunak banden formarengatik izan behar dira, matrize elementuak berdinak baitira kasu guztietan. Beraz, ikus daiteke konoa Fermiren mailaren gainetik edo azpitik oso simetrikoa dela. Bi banden kasuan kalkulaturako emaitzek ez baitute ezberdintasun handirik. Dirac-en konoa oso simetrikoa den argudio hauxe erabiltzen da [13] erreferentzi- an bi banden λ abiadura renormalizazio parametroak oso antzekoak izango direla esateko, eta ondorioz n azpi-indizea ez erabiltzeko. Dena den, 3.6. Irudian ikusten den bezala argudio hau ez da zuzena. Izan ere, bandak simetrikoak diren arren matrize elementuek simetria hori apurtzen dute, ondorioz λ abiadura renormalizazio parametroa bi banden kasuan ezberdina da.



3.7. Irudia: λ_{nk} abiadura renormalizazio parametroa $g'_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = kte$. eginez gero. Gorria $n = 1$ bandaren kasuan eta urdina $n = 2$ bandaren kasuan. **k** 3.1. Irudiko ibilbidean zehar aldatuz. Marra etenak Fermiren maila adierazten du.

Dena den, $g'_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = konstante$ eginez informazio interesgarria lortu den arren, lortutako emaitzak errealitatearekin ez dutela bat egiten aipatu behar da.

Azter ditzagun orain hurbilketa kuasi-elastikoa aplikatu gabe lortzen diren emaitzak. 3.8. Irudiak λ_{nk} abiadura renormalizazio parametroa alderatzen du 1.bandaren kasuan. Gorriz hurbilketa kuasi-elastikoa aplikatuz (3.8 ekuazioa) eta beltzez hurbilketa aplikatu gabe (3.9 ekuazioa).



3.8. Irudia: $\lambda_{n\mathbf{k}}$ abiadura renormalizazio parametroaren konparazioa $n = 1$ bandaren kasuan. Beltzez hurbilketa kuasi-elastikoa aplikatu gabe (3.9 ekuazioa), gorritz hurbilketa aplikatuta (3.8 ekuazioa). **k** 3.1. Irudiko ibilbidean zehar aldatuz. Marra etenak Fermiren maila adierazten du.

Bi kasuetan elektroi-fonoi elkarrekintza neurtzen duen $\lambda_{n\mathbf{k}}$ abiadura renormalizazio parametroa oso antzekoa dela ikus daiteke. Hau fonoiaren $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ energia elektroiaren energiarekin alderatuz oso txikia delako da. Izan ere, horrela, hurbilketa egokia da fonoiaren energiak arbuiatzea. Dena den, fonoiaren energia kontuan hartzen denez emaitza fidagarrienak hauek dira. [13] erreferentziako kalkuluekin alderatuz gero emaitza oso antzekoak lortu dira. Baina kontuan izan behar da erreferentzia horretan sistemaren tenperatura $T = 15 \text{ K}$ dela. Tenperatura handitzean fonoiaren absortzioa ere gerta daiteke, eta ondorioz $T = 0 \text{ K}$ kasuan agertzen ez diren beste bi batugai agertuko dira (1.38) ekuazioan. Termino hauek elektroi-fonoi elkarrekintza handiagoa izatea eragingo dute, beraz lan honetan lortutako balioak txikiagoak izan beharko lukete. Hau da hain zuzen ere ikusten dena.

3.4 Auto-energia

Eliashberg-en funtzioak kalkulatzeko gausiarren zabalera aukeratzeko orduan dagoen askatasunak ez du metodo hau fidagarriena egiten. Emaitzak nabarmen aldatu baitaitezke aukeraturako zabalaren arabera. Hori dela eta lan honetan ahal izan den zabalera txikiena erabili da aukera bezala. Dena den, emaitza zehatzagoak nahi izanez gero egokiagoa litzateke auto-energia funtzioa zuzenean kalkulatzeko,

Brillouin-en lehen zonalde osoko puntu guztiak batuz:

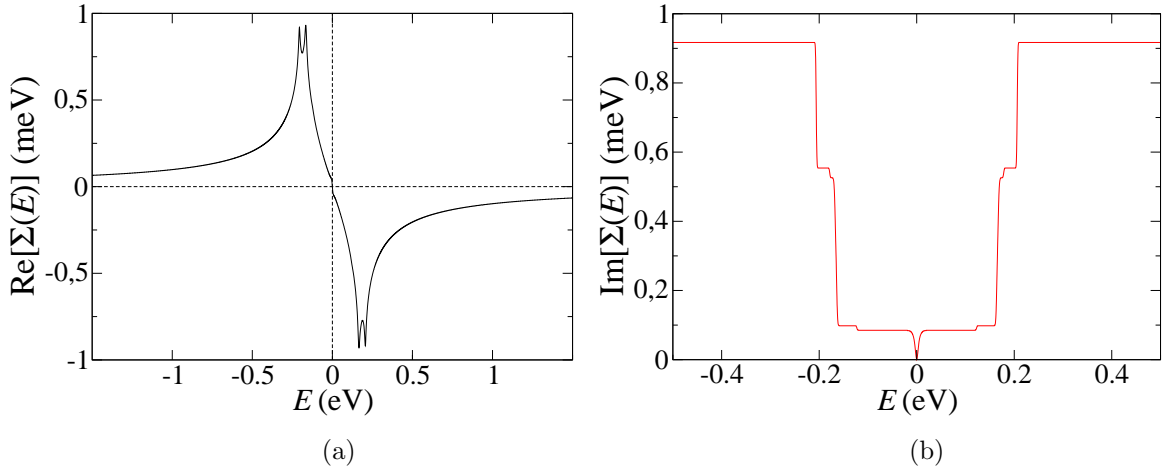
$$\Sigma_{e-ph}(E) = \sum_{m\mathbf{q}\nu} \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [1 - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\nu} + i\delta} + \frac{|g_{mn}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 [f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})]}{E - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}\nu} + i\delta} \quad (3.10)$$

Horregatik, atal honetan bi modutara kalkulatu da auto-energia funtzioa. Lehenik, Eliashberg-en funtzioak erabiliz,

$$\Sigma_{e-ph}(E) = \int_0^\infty \alpha^2 F_{n\mathbf{k}}^{q.e.}(\omega) \left[\int_{-\infty}^0 \frac{d\Omega}{E - \Omega + \omega - i\delta} + \int_0^\infty \frac{d\Omega}{E - \Omega - \omega - i\delta} \right] d\omega \quad (3.11)$$

eta ondoren, zuzenean (3.10) adierazpena erabiliz. Azken hau egiteko programa bat idatzi behar izan da.

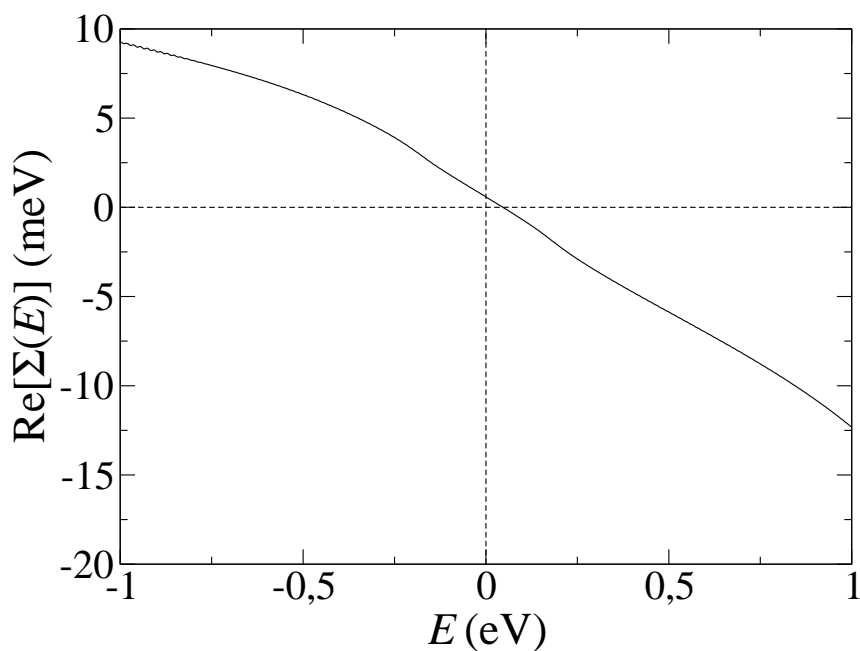
Eliashberg-en funtzioetatik kalkulatuak badu beste desabantaila bat ere. Energia altueneko fonoietatik aurrera Eliashberg-en funtzioak nuluak direnez, auto-energia funtzioa $\omega_{max} \simeq 250 \text{ meV}$ energia inguruan maximoa izango da. Gainera, auto-energiaren ekarpen garrantzitsuenak energia honen inguruan izango dira, ikusi den bezala grafenoan modu optikoak baitira garrantzi handienekoak. Ondorioz, auto-energia funtzioa Eliashberg-en funtzioen bidez kalkulatzeko sistemaren informazioa galdu dezakegu. 3.9. Irudian kalkulatuak auto-energia funtzioaren alde erreala (a) eta alde irudikaria (b) adierazi dira. Alde errealean ikusten da elkarrekintzak eragin handiena aipatutako fonoiaren energia maximoan duela. Eta alde irudikaria ere energia horretatik aurrera ez da gehiago handitzen, konstante mantentzen da.



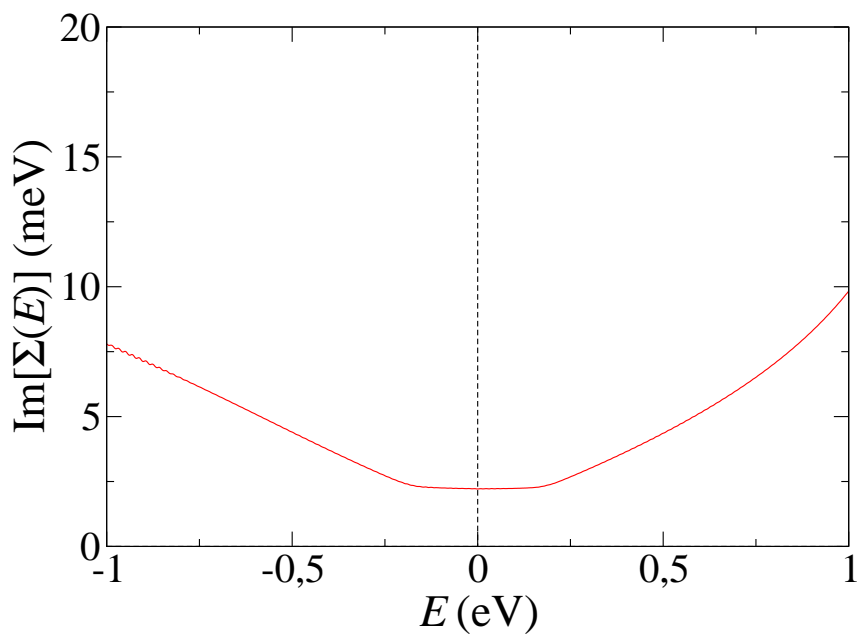
3.9. Irudia: Auto-energia funtzioaren (a) alde erreala, eta (b) alde irudikaria Fermiren mailan.

Alde irudikarian dauden eskailera-mailek argi erakusten dute bibrazio modu bakoitzak duen ekarpena. Dena den, esan bezala, elkarrekintza nagusia behin modu optikoen energia pasata egon behar da, eta hau ezin da Eliashberg-en funtzioen bitartez ikusi.

Emaitza hobek izate aldera programa bat idatzi da 3.10 ekuaziotik zuzenean auto-energia funtzioa kalkulatzeko. Honela elkarrekintza energia guztietan hartu ahal izango da kontuan, eta ez soilik energia altueneko fonoiaren energiaren azpitik. [12] lanean bezala, $\delta = 10 \text{ meV}$ hartu da lan honetan ere. Kalkuluaren emaitzak 3.10.-3.11. Irudietan daude.



3.10. Irudia: Auto-energiaren alde erreal Fermiren mailan.



3.11. Irudia: Auto-energiaren alde irudikaria Fermiren mailan.

Balio hauek $(0, 0)$ -tik pasatu behar dira teorikoki, horrela ez bada sistema eze-gonkorra izango baita. Hau ez da lortu, izan ere, hau ez gertatzeko δ txikiagoa hartu beharko litzateke. Baina hau egin ahal izateko \mathbf{k} eta \mathbf{q} sare dentsagoak hartu beharko lirateke, eta honek kalkuluak izugarri luzatuko lituzke, izan ere, auto-energia funtzioaren 3.10 adierazpenean termino guztiak gehitu behar baitira. Gainera, lan honetan K puntuan gurutzatzen diren bi bandak bakarrik kontsideratu diren arren, berez banda guztietan egin beharko litzateke batura. Hori dela ez da lortu auto-energia funtzioa $(0, 0)$ puntutik pasatzea.

3.10. Irudiko auto-energia funtzioaren alde erreala aztertuko dugu lehenik. Metal arruntetan ez bezala, elektroi-fonoi elkarrekintzak egoera elektronikoen energia nahiko linealki aldatzen duela ikusten da. Metal arruntetan auto-energia funtzioak maximo bat izaten du, 3.9. Irudian gertatzen den antzera [8]. Aldiz, grafenoaren kasuan maximo hau ez da agertzen, eta elektroi-fonoi elkarrekintzak duen eragina metal arruntetan guztiz ezberdina izango da. Ondorio berdina lortu da [12] erreferentzian.

Alde irudikaria aztertuz gero (3.11. Irudia), ikus daiteke Fermiren mailatik gertu ez dela asko aldatzen, edo konstante mantentzen dela. Hau linealki hasten da handitzen modu optikoak jokoan sartzen diren momentuan. Beraz, hemen berriro ikusten dugu modu optikoak direla garrantzitsuenak grafenoaren elektroi-fonoi elkarrekintzan. Beraz, Fermiren mailatik gertu dauden egoera elektronikoak nahiko egonkorak dira. Aldiz, Fermiren mailatik urrundu ahala geroz eta bizi denbora txikiagoko egoerak aurkituko ditugu. [12] erreferentziako emaitzekin alderatuz, kua-litatiboki behintzat oso antzeko emaitzak lortu dira.

4. Kapituluia

Ondorioak

Lan honetan grafenoaren elektroifonoi elkarrekintza aztertu da. Horretarako, ab-initio kalkuluak erabiliz, lehenik egitura elektronikoa eta fonoiaren dispersioa kalkulatu behar izan direlarik. Ondoren, hauek erabiliz perturbazio teoria aplikatuz, elektroifonoi elkarrekintza aztertu da.

Lehenik, DFT erabiliz grafenoaren oinarrizko egoera eta banda elektronikoak kalkulatu dira. Hau egiteko parametro ezberdinek duten garrantzia ikusi ahal izan da. Konbergentzia lortu edo ez parametroren baten aldaketa txiki baten menpe egon daitekeela ikusi da. Eta gainera, emaitzak erabilitako pseudopotenzialaren arabera nabarmen aldatzen direla ere behatu da. Hala ere, esperimenduekin bat egiten duten emaitzak lortu dira. K puntuan Dirac-en konoa lortzeko egitura ondo erlaxatzea beharrezkoa da, bestela bi banda agertzen dira, gap txiki batez bananduta.

DFPT-ren bitartez egindako fonoiaren kalkuluek fisika konputazionalaren zailtasunak agerian utzi dizkirate. Elektroien banden kasuan ez bezala, arazo ugari izan dira prozesuan zehar. Nabarmen ikusi ahal izan da oinarrizko egoerak fonoiaren dispersioan duen eragina, gelaxka unitatearen parametroren bat apur bat aldatuz gero ezberdintasun handiak izan baitira kalkuluetan. Arrazoi honengatik ezin izan da bibrazio egituraren banda dispersio egokia lortu, eta ondorioz fonoiaren dispersioa ez da erreferentziekin alderatzeko modukoa izan.

Eliashberg-en funtzioei dagokionez, literaturan gehienbat hurbilketa kuasi-elastikoak hitz egiten da. Lortutako emaitzak apur bat ezberdinak izan diren arren, eta hurbilketa aplikatu gabe informazio apur bat gehiago lortu daitekeen arren, hurbilketa kuasi-elastikoa hurbilketa egokia dela ikusi da. Baina Dirac-en deltek direla eta, Eliashberg-en funtzioak konputazionalki kalkulatzeko ez zait emaitza zehatzak lortzeko metodo egokiena iruditu. Dena den, ikusi den bezala, modu oso intuitiboan fonoi-elktroi elkarrekintzari buruzko datu eta informazio asko lor daiteke horrela.

Hala ere, emaitza hobeak lortzeko modua badela ikusi da. Auto-energia modu oso zehatzean kalkula daiteke Brillouin-en zonaldeko puntu guztiak kontuan izanez gero. Honen desabantaila nagusia, kalkuluen konbergentzia lortzeko elkarrekiko es-

pazioko sare oso finak erabili behar izatea da. Honek konputazio denbora asko luzatzen duela ikusi da, orregatik, emaitza egokiak lortu ezean nahiko etsigarria izan daiteke. Modu honetara eginiko kalkuluak, kualitatiboki behintzat, erreferentziekin alderatzeko modukoak izan dira. Gainera, grafenoaren elektroi-fonoi elkarrekintza metal arruntek dutenaren oso ezberdina dela ikusi da.

Hau guztia kontuan izanik, lanaren helburua bete dela uste dut. Grafenoan elektroi-fonoi elkarrekintzak duen eraginaren azterketa sakon bat egin baita. Gainera, horretarako graduko azken urteetan metodo konputazionalen eta materia kondentsatuaren inguruan ikasi dudana sakondu ahal izan dut. Horrez gain, graduan zehar elektroi-fonoi elkarrekintzari buruz ezer ikasten ez den arren, lan honi esker gaiari buruz asko ikasi dudalakoan nago, horretarako egin behar izan dudana esfortzua handia izan den arren. *Ab-initio* kalkuluak egiteko erabiltzen diren hainbat programa erabiltzen ere ikasi ahal izan dut. Eta ondoren emaitza hauek interpretatu behar izan ditut. Arrazoi hauengatik materia kondentsatuaren fisikara eta materialen fisika konputazionalera sarrera bezala lan oso egokia iruditu zait.

Azkenik, lan hau nolabait osatzeko intentzioarekin hainbat proposamen egin daitezke. Lehenengo egin beharrekoa, grafenoaren fonoiaren dispersioa zehaztasun hoberekin kalkulatzeko izango litzateke. Horretarako egitura kontu handiz erlaxatu eta ondoren konbergentzia bermatuko duten parametroak hobeto aztertuz. Horrez gain, elektroi-fonoi elkarrekintza modu zehatzagoan kalkulatzeko egokia izango litzateke banda elektronikoko gehiago kontsideratzea. Horrelako xehetasunekin lan honetan lortu diren emaitzak hobetzea posible litzatekeela uste baitut. Honek lan handia eskatzen duen arren, grafenoaren elektroi-fonoi elkarrekintza sakontasun gehiagorekin aztertzea garrantzitsua izan daiteke. Izan ere, ikusi dugun bezala grafenoan elektroi-fonoi elkarrekintzak duen eragina metal arruntetan duenaren oso ezberdina da.

Bibliografia

- [1] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [2] Neil W. Ashcroft and N. Mermin. *Solid State Physics*. 1976.
- [3] Jorge Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [4] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [5] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [6] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [7] Stefano Baroni, Stefano De Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2):515, 2001.
- [8] Göran Grimvall. *The electron-phonon interaction in metals*, volume 8. North-Holland Amsterdam, 1981.
- [9] Nicola Marzari, Arash A Mostofi, Jonathan R Yates, Ivo Souza, and David Vanderbilt. Maximally localized wannier functions: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, 84(4):1419, 2012.
- [10] Jia-An Yan, WY Ruan, and MY Chou. Phonon dispersions and vibrational properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene: Density-functional perturbation theory. *Physical review B*, 77(12):125401, 2008.
- [11] Arash A Mostofi, Jonathan R Yates, Young-Su Lee, Ivo Souza, David Vanderbilt, and Nicola Marzari. wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions. *Computer physics communications*, 178(9):685–699, 2008.

- [12] Cheol-Hwan Park, Feliciano Giustino, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Velocity renormalization and carrier lifetime in graphene from the electron-phonon interaction. *Physical review letters*, 99(8):086804, 2007.
- [13] Cheol-Hwan Park, Feliciano Giustino, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Electron- phonon interactions in graphene, bilayer graphene, and graphite. *Nano letters*, 8(12):4229–4233, 2008.