



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
MATERIA CONDENSADA Y NANOCIENCIA

MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN EN ALÓTROPOS DE CARBONO

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A:

OLIVER ISAAC BARRETO QUINTANAR

Director de tesis
DR. CHUMIN WANG CHEN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

Comité tutor
DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM
DR. LUIS ANTONIO PÉREZ LÓPEZ
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

Modos normales de vibración o fonones son cuantos de desplazamientos colectivos de átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio, donde los estados vibracionales pueden determinarse con sólo contar el número de fonones, cuando el sistema se encuentra cercano al estado base. Los átomos se mueven aún a temperatura cero Kelvin de acuerdo con el principio de incertidumbre de la mecánica cuántica, cuya oscilación en torno a su punto de equilibrio puede modelarse dentro de la aproximación armónica, sin importar la complejidad de interacciones interatómicas en cada material. Los modos colectivos de esa oscilación armónica son cruciales para el transporte de calor y de sonido, así como para la espectroscopía inelástica y la superconductividad.

El elemento químico fundamental para los organismos biológicos y moléculas orgánicas es el Carbono, cuyo enlace covalente C-C puede encontrarse como hibridaciones de orbitales atómicos locales sp , sp^2 o sp^3 , hecho que genera un gran número de alótropos del Carbono, es decir, compuestos de Carbono con diferentes arreglos atómicos, tales como diamante, grafito, grafeno, fullerenos y nanotubos de carbono con muy diferentes propiedades físicas. Por ejemplo, el diamante tiene una hibridación sp^3 con enlaces en direcciones tetraédricas, en consecuencia, es un aislante eléctrico, un muy buen conductor térmico, transparente en el espectro visible y el material más duro. En contraste, el grafito con una hibridación sp^2 es un conductor eléctrico y térmico en direcciones preferenciales, opaco en el espectro visible y un material suave.

En esta tesis se estudian los modos normales de vibración en diamante, grafito y grafeno dentro del modelo de Born incluyendo interacciones interatómicas centrales y no centrales, cuyas relaciones de dispersión se obtienen minimizando la desviación estándar con respecto a los datos experimentales. Presentaremos un nuevo método de canales independientes para el estudio del transporte fonónico en cintas de grafeno con y sin defectos estructurales. La conductancia térmica por fonones obtenida dentro del formalismo de Landauer, verificada por la fórmula Kubo-Greenwood, muestra su cuantización en unidad del cuanto G_0^{ph} debido a transporte balístico de fonones en los canales independientes. La introducción de dislocaciones transversales reduce dicha conductancia con menor afectación a los modos acústicos debido a su larga longitud de onda. Por último, los resultados obtenidos se comparan con los datos experimentales y se observa una buena concordancia.

Contenido

Introducción	4
Capítulo 1 Excitaciones Fonónicas en Sólidos	6
1.1 Aproximación armónica y matriz dinámica	6
1.2 Modos vibracionales en estructuras multidimensionales	8
1.3 Cuantización de las ondas vibracionales	12
Capítulo 2 Fuerzas Interatómicas en Alótropos de Carbono	16
2.1 Modelo de Born-von Karman	16
2.2 Diamante, un cristal tetraédrico	18
2.3 Grafito, multicapas hexagonales	22
Capítulo 3 Transporte Fonónico en Cintas de Grafeno	33
3.1 Formalismos de Kubo y de Landauer	33
3.2 Método de canales independientes	35
3.3 Grafeno, una estructura bidimensional	42
3.4 Transporte fonónico en nanocintas de grafeno	44
Conclusiones	60
Apéndice A Canales Independientes en Cintas de Grafeno	61
Apéndice B Transmitancia en Bicanales	73
Bibliografía	79

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su amor, sin el cual esta tesis no se hubiese podido terminar. A mis hermanas por llenar mi vida de muchos momentos increíbles. A mi hermano y mejor amigo, por las discusiones filosóficas y matemáticas que enriquecen mi conocimiento. Y a mis sobrinos quienes me recuerdan que la vida es más que solo trabajo.

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen, por haber dirigido mi trabajo de tesis, pues sin su apoyo este trabajo no se hubiese podido culminar en tiempo y forma, más aún por su valioso tiempo el cual dedicó en la revisión y corrección de esta tesis. Particularmente, por sus consejos tanto profesionales como personales.

A los miembros de mi comité tutor: Dr. Luis Antonio Pérez López y Dra. Vicenta Sánchez Morales, por las sugerencias realizadas durante el desarrollo de mi trabajo de tesis. Y en especial, por animarme en los momentos difíciles, por su apoyo incondicional y por los buenos consejos.

A los profesores que integran mi jurado: Dra. Renela María Valladares Mc Nelis, Dr. Gerardo García Naumis, Dr. Juan Carlos López Vieyra y Dr. José Eduardo Barrios Vargas, por el apoyo, la confianza y sus críticas que enriquecieron esta tesis.

A Alberto López, Alejandro Pompa y Yolanda Flores por el soporte técnico en cuestiones de cómputo.

También quiero aprovechar la oportunidad para agradecer a todos mis amigos por los buenos momentos compartidos y por su incondicional apoyo.

Al Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM por todas las facilidades, el espacio y el trato amable que me brindaron. Así mismo, a la beca que recibí para terminar mi tesis de la Maestría en Ciencias (Física) del proyecto PAPIIT-IN110020. Además, al CONACYT por los apoyos recibidos a través del proyecto 252943. Finalmente, a la DGTIC por el uso de la supercomputadora Miztli, donde se llevaron a cabo parte de los cálculos numéricos.

Introducción

En la actualidad, los dispositivos electrónicos operan a dimensiones nanométricas, donde se enfrenta el reto de disipar el calor a través de canales de la misma dimensión, ya que un incremento de pocos grados centígrados de temperatura puede deteriorar significativamente el desempeño de dichos dispositivos basados en semiconductores [Moore,2014]. En los metales, la conductividad térmica es proporcional a la eléctrica de acuerdo a la ley de Wiedemann-Franz, dado que ambas se basan en el transporte de electrones [Sutton,2004]. En un material eléctricamente aislante, el transporte térmico se debe principalmente a los fonones. Por ejemplo, el diamante es un aislante eléctrico con una brecha energética de 5.5 eV y una alta conductividad térmica del orden de $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Sin embargo, por la dificultad de su síntesis, se buscan actualmente nuevos compuestos eléctricamente aislantes pero excelentes conductores térmicos.

La conductividad térmica en sólidos se puede abordar a partir de los modos normales de vibración que son movimientos colectivos de todos los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. En consecuencia, el estado vibracional armónico de cualquier sólido siempre puede escribirse como una combinación lineal de dichos modos normales. El cuanto de las ondas vibracionales se denomina fonón, originalmente propuesto por J. Frankel en 1932, el cual constituye una de las excitaciones elementales colectivas en sólidos [Walker,1970].

El transporte de excitaciones en sólidos es un fenómeno complejo, ya que el sistema se encuentra fuera de equilibrio e involucra dispersiones múltiples entre la excitación y la red. La propagación de fonones en sólidos es un problema menos estudiado en comparación con el transporte electrónico, a pesar de su importancia en diversos fenómenos físicos y mediciones experimentales, tales como la disipación de calor en la microelectrónica así como la termoelectricidad que es la base tanto para nuevas fuentes de energía eléctrica a partir de una diferencia de temperatura como para la nueva generación de refrigeradores de estado sólido sin ruidos ni vibraciones. En esta tesis, cuantificaremos el transporte fonónico mediante la fórmula de Kubo-Greenwood basada en la función de Green fonónica y la de Landauer a través de la transmitancia.

La presente tesis está organizada en tres capítulos. En el primer capítulo, revisaremos el formalismo de las excitaciones fonónicas en sólidos, partiendo de un hamiltoniano con una interacción interatómica dentro de la aproximación armónica, la cual conduce a la matriz dinámica cuyos eigenvectores son los modos normales de vibración o fonones. Así mismo, se desarrolla la teoría cuántica de vibración dentro del formalismo de segunda cuantización a través de los operadores de creación y aniquilación de fonones, los cuales satisfacen las relaciones de conmutación bosónica y la estadística de Bose-Einstein.

En el segundo capítulo, se introduce el modelo de Born con interacciones interatómicas centrales y no centrales, así como el modelo de Born-von Karman incluyendo interacciones angulares entre segundos vecinos. La matriz dinámica en el espacio recíproco basada en dichos modelos conduce a la relación de dispersión fonónica, $\omega(\mathbf{k})$, cuyos parámetros se determinan minimizando la desviación estándar respecto a datos experimentales obtenidos de la dispersión inelástica de neutrones y de rayos X en el diamante y en el grafito. Así mismo, se analiza con detalle el desdoblamiento de los modos normales de vibración $\omega(\mathbf{k})$ a bajas frecuencias, debido a las interacciones inter planares en el grafito.

En el tercer capítulo, veremos los formalismos de Landauer y Kubo-Greenwood, así como el método de canales independientes y matriz de transferencia como el punto de partida para estudiar el transporte fonónico en cintas de grafeno. Finalmente, analizaremos la conductancia térmica por fonones para dichas cintas con y sin defectos estructurales de diferentes anchos y longitud, cuyos resultados se comparan con los datos experimentales.

Capítulo 1 Excitaciones Fonónicas en Sólidos

Siempre que tratamos con sólidos estamos trabajando con un sistema que contiene alrededor de 10^{23} átomos por cm^3 , es decir, dentro del formalismo de mecánica cuántica tenemos 10^{23} ecuaciones de Schrödinger acopladas. Inclusive, tan solo almacenar las posiciones y momentos instantáneos de cada átomo requiere del orden de Yottabytes de memoria, la cual supera enormemente la capacidad de cómputo actual.

Los sólidos constituyen un típico problema de muchos cuerpos, donde las interacciones entre partículas juegan un papel crucial en el cálculo de sus propiedades físicas [Pines,1963]. En la actualidad no se conoce una solución general a dicho problema en la mecánica cuántica, incluso, el problema de tres cuerpos no tiene solución general en la mecánica clásica y en algunos casos su solución puede ser caótica, es decir que pequeñas variaciones en las condiciones iniciales pueden llevar a soluciones totalmente diferentes.

Una forma de abordar el problema de muchos cuerpos interactuantes es la introducción de excitaciones elementales, la cual consiste en mapear el problema original por uno equivalente compuesto de cuasipartículas independientes (o casi independientes), tales como fonones, magnones, plasmones, etc. A bajas temperaturas el sistema se encuentra en los primeros estados excitados, lo cual nos permite describirlo mediante unas pocas excitaciones, en contraste a la perspectiva original donde se deben proporcionar del orden de 10^{23} posiciones y momentos correspondientes a cada una de las partículas interactuantes. Dichas excitaciones pueden determinarse diagonalizando el hamiltoniano del sistema expresado en términos de las partículas interactuantes, donde los eigenestados constituyen el conjunto de excitaciones del mismo tipo, pero con diferentes números cuánticos.

En este capítulo presentaremos el formalismo de los modos normales de vibración. En la sección 1.1 partiremos de las ecuaciones de movimiento dentro de la aproximación armónica, la cual es una ecuación lineal que relaciona los desplazamientos locales con respecto a sus posiciones de equilibrio y el factor de proporcionalidad es la matriz dinámica, cuyos elementos son las segundas derivadas del potencial de interacción respecto a los desplazamientos. En la sección 1.2, discutiremos las soluciones de dicha ecuación e introduciremos el concepto de modos normales de vibración a partir de los eigenestados de la matriz dinámica. En consecuencia, cualquier modo vibracional puede expresarse como una combinación lineal de estos modos, mientras que el hamiltoniano original puede representarse como una suma de osciladores armónicos colectivos e independiente. Finalmente, en la sección 1.3, usando el formalismo de segunda cuantización concluiremos el capítulo con la cuantización del campo de desplazamientos de los átomos que conduce a la definición de los denominados fonones.

1.1 Aproximación armónica y matriz dinámica

Se sabe que los átomos en un sólido oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio aún a temperatura cero y dichas posiciones de equilibrio forman un arreglo de puntos discretos en el espacio denominado red. En esta sección presentaremos el hamiltoniano correspondiente al movimiento de los átomos conteniendo el potencial V de interacción interatómica, el cual puede expandirse en serie de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio y trunca dicha serie hasta segundo orden conocida como la aproximación armónica. Al tensor que se obtiene de las segundas derivadas del potencial respecto a los

desplazamientos de los átomos evaluado en las posiciones de equilibrio se le denomina matriz dinámica. Finalmente, a través de las ecuaciones de Hamilton, obtendremos la ecuación dinámica de la red, la cual es un sistema de ecuaciones diferenciales lineales ordinarias dentro de la aproximación armónica [Ziman,1960].

Consideremos un sólido con N átomos y sean M_l , $\mathbf{r}_l^{(0)}$, $\mathbf{r}_l(t)$ y $\mathbf{p}_l(t)$ la masa, posición de equilibrio, posición instantánea y momento del átomo l -ésimo entonces el hamiltoniano del sistema se escribe como

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2M_l} + V(\{\mathbf{u}_l\}), \quad (1.1)$$

donde $\mathbf{u}_l(t) = \mathbf{r}_l(t) - \mathbf{r}_l^{(0)}$ es el desplazamiento del átomo l respecto de su posición de equilibrio $\mathbf{r}_l^{(0)}$.

Sean $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$ índices para las coordenadas cartesianas y l, j para los átomos de la red, entonces la expansión de Tylor del potencial V alrededor de $\{\mathbf{r}_l^{(0)}\}$ está dada por

$$V(\{\mathbf{u}_l\}) = V_0 + \sum_{l,\mu} \left. \frac{\partial V}{\partial u_{l\mu}} \right|_0 u_{l\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\mu \\ j,\nu}} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l\mu} \partial u_{j\nu}} \right|_0 u_{l\mu} u_{j\nu} + O(3). \quad (1.2)$$

Dado que $\{\mathbf{r}_l^{(0)}\}$ son las posiciones de equilibrio entonces $\left. \frac{\partial V}{\partial u_{l\mu}} \right|_0 = 0$ y como V_0 es una constante, la podemos fijar en cero, por lo que (1.2) se simplifica a

$$V(\{\mathbf{u}_l\}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\mu \\ j,\nu}} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l\mu} \partial u_{j\nu}} \right|_0 u_{l\mu} u_{j\nu} + O(3). \quad (1.3)$$

Usar la aproximación armónica en (1.3) implica despreciar los términos de orden mayor e igual a tres, por lo que

$$V(\{\mathbf{u}_l\}) \cong \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\mu \\ j,\nu}} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l\mu} \partial u_{j\nu}} \right|_0 u_{l\mu} u_{j\nu}. \quad (1.4)$$

De (1.4) definimos la matriz dinámica Φ como el tensor dado por [Callaway,1974]

$$\Phi_{l\mu,j\nu} \equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l\mu} \partial u_{j\nu}} \right|_0. \quad (1.5)$$

Bajo la aproximación (1.4) y la definición (1.5), el hamiltoniano armónico se escribe como

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2M_l} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\mu \\ j,\nu}} \Phi_{l\mu,j\nu} u_{l\mu} u_{j\nu}. \quad (1.6)$$

De la ecuación de Hamilton $\dot{p}_{l\mu} = -\partial H / \partial u_{l\mu}$ aplicada a (1.6) se obtiene que

$$M_l \ddot{u}_{l\mu} = \dot{p}_{l\mu} = -\frac{\partial H}{\partial u_{l\mu}} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{l',\mu' \\ j,\nu}} \Phi_{l'\mu',j\nu} (\delta_{l',l} \delta_{\mu',\mu} u_{j\nu} + u_{l\mu} \delta_{j,l} \delta_{\nu,\mu}) = -\sum_{j,\nu} \Phi_{l\mu,j\nu} u_{j\nu}, \quad (1.7)$$

donde $\delta_{j,l}$ es la función delta de Kronecker y en (1.7) se usó $\Phi_{l\mu,j\nu} = \Phi_{j\nu,l\mu}$ ya que las derivadas parciales cruzadas conmutan. La ecuación (1.7) se denomina ecuación dinámica y sus soluciones describen el movimiento de la red bajo la aproximación armónica.

Por otro lado, cabe resaltar algunas de las propiedades más importantes que satisface la matriz dinámica [Born,1954].

- (1) Φ es simétrica ante el intercambio de cualesquiera pares (l, μ) y (j, ν) , es decir $\Phi_{l\mu, j\nu} = \Phi_{j\nu, l\mu}$.
- (2) Invariancia ante traslaciones rígidas: $\forall \mu, \nu \in \{x, y, z\}$ y l sitio de la red $\sum_j \Phi_{l\mu, j\nu} = 0$.
- (3) Si $\{\mathbf{r}_l^{(0)}\}$ constituye una red de Bravais con condiciones a la frontera cíclica entonces $\Phi(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j) = \Phi(\mathbf{r}_l + \mathbf{r}_{l'}, \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{l'}), \forall l, l', j$.

La propiedad (1) resulta de suponer V continuo y diferenciable y con primeras derivadas parciales continuas, lo cual hace que las derivadas parciales cruzadas conmuten, además implica que Φ tenga eigenvalores reales. Como veremos en la siguiente sección, este hecho implica que las frecuencias cuadradas de vibración deben ser reales.

La propiedad (2) se obtiene de la ecuación dinámica y suponiendo la misma traslación rígida en el desplazamiento de cada átomo. Esta propiedad permite determinar los elementos diagonales de Φ a partir de las constantes de interacción con el resto de los átomos, en otras palabras, de (2) se deduce que para cualquier átomo l el tensor dinámico asociado a sus propios desplazamientos está dado por

$$\Phi_{l\mu, l\nu} = -\sum_{j \neq l} \Phi_{l\mu, j\nu} \quad (1.8)$$

Esto conduce a que las frecuencias en la relación de dispersión sean mayores o iguales que cero.

La propiedad (3) implica que Φ dependa únicamente de las coordenadas relativas. Así mismo, nos permite hacer una transformada de Fourier de la matriz dinámica en espacio real al espacio recíproco reduciendo el problema original a uno que es considerablemente más sencillo de resolver, siempre y cuando cumple con las hipótesis de la propiedad (3).

1.2 Modos vibracionales en estructuras multidimensionales

En la sección pasada obtuvimos la ecuación dinámica armónica la cual es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden. En esta sección, intentaremos resolver dicha ecuación y veremos que el conjunto de soluciones forma una base completa de eigenvectores, los cuales se denominan modos normales de vibración, de tal manera que cualquier vibración se podrá expresar como una combinación lineal de estos modos normales [Ziman,1960]. Además, en dicha representación el hamiltoniano original se simplifica resultando en una suma de osciladores armónicos colectivos independientes.

La manera usual de resolver la ecuación dinámica (1.7) es proponer la siguiente función para los desplazamientos dada por

$$u_{l\mu}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_l}} \tilde{u}_{l\mu} e^{i\omega t}, \quad (1.9)$$

donde $\tilde{u}_{l\mu}$ es independiente del tiempo y ω es la frecuencia angular de oscilación. Sustituyendo (1.9) en (1.7) se obtiene que

$$-\omega^2 M_l^{1/2} \tilde{u}_{l\mu} e^{i\omega t} = M_l \ddot{u}_{l\mu} = -\sum_{j, \nu} \Phi_{l\mu, j\nu} M_j^{-1/2} \tilde{u}_{j\nu} e^{i\omega t}, \quad (1.10)$$

por lo que

$$\omega^2 \tilde{u}_{l\mu} = \sum_{j,\nu} (M_l M_j)^{-1/2} \Phi_{l\mu,j\nu} \tilde{u}_{j\nu}. \quad (1.11)$$

La ecuación (1.11) se puede reescribir como una ecuación de eigenvalores definiendo la matriz de frecuencias \mathbf{W} dada por

$$W_{l\mu,j\nu} \equiv (M_l M_j)^{-1/2} \Phi_{l\mu,j\nu}, \quad (1.12)$$

entonces (1.11) puede escribirse en forma matricial como

$$\mathbf{W}\tilde{\mathbf{u}} = \omega^2 \tilde{\mathbf{u}}, \quad (1.13)$$

la cual es una ecuación de eigenvectores.

Si un sistema tridimensional tiene N átomos, hay $3N$ grados de libertad, entonces el número de eigenvectores de (1.13) es $3N$, los cuales pueden escribirse en la notación de Dirac como $|\omega_s^2\rangle$ con eigenvalor ω_s^2 , donde $s \in \{1, \dots, 3N\}$. Además, al conjunto de vectores propios $\{|\omega_s^2\rangle\}$ se le conoce como *modos normales de vibración del sistema* y a ω_s^2 como eigenfrecuencia del modo s . Así, escribiendo la matriz dinámica \mathbf{W} y $\tilde{\mathbf{u}} = |\omega_s^2\rangle$ con unidad de $\sqrt{\text{Masa}} \times \text{Longitud}$, en términos de la base de coordenadas locales $\{|l\mu\rangle\}$, la ecuación (1.13), $\mathbf{W}|\omega_s^2\rangle = \omega_s^2 |\omega_s^2\rangle$, convierte en

$$\omega_s^2 \langle l\mu | \omega_s^2 \rangle = \langle l\mu | \mathbf{W} | \omega_s^2 \rangle = \sum_{j,\nu} \langle l\mu | \mathbf{W} | j\nu \rangle \langle j\nu | \omega_s^2 \rangle = \sum_{j,\nu} W_{l\mu,j\nu} \langle j\nu | \omega_s^2 \rangle, \quad (1.14)$$

donde $\langle l\mu | \omega_s^2 \rangle$ es la amplitud de desplazamiento del átomo l en la coordenada cartesiana μ . El conjunto $\{|\omega_s^2\rangle\}$ forma una base ortonormal, es decir,

$$\langle \omega_s^2 | \omega_{s'}^2 \rangle = \delta_{s,s'} \quad (1.15)$$

y

$$\sum_s |\omega_s^2\rangle \langle \omega_s^2| = \hat{1}. \quad (1.16)$$

Por otra parte, la ecuación dinámica (1.7) admite también la solución con exponente negativo en comparación con la solución (1.9), es decir

$$u_{l\mu}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_l}} \tilde{u}_{l\mu} e^{-i\omega t}. \quad (1.17)$$

Entonces la solución completa para el modo $|\omega_s^2\rangle$ se puede expresar como una suma de (1.9) más (1.17) de la forma

$$\langle l\mu | u_s(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{M_l}} (c_s e^{i\omega_s t} + d_s e^{-i\omega_s t}) \langle l\mu | \omega_s^2 \rangle, \quad (1.18)$$

donde $|u_s(t)\rangle$ es la evolución temporal del modo normal de vibración y $c_s, d_s \in \mathbb{C}$ son constantes independientes del tiempo. Por lo que la solución general a la ecuación dinámica (1.7) se escribe como una combinación lineal de las soluciones particulares $|u_s(t)\rangle$, es decir,

$$|u(t)\rangle = \sum_{s=1}^{3N} |u_s(t)\rangle. \quad (1.19)$$

Proyectando sobre $\{|l\mu\rangle\}$ y usando (1.18), la ecuación (1.19) se reescribe como

$$\langle l\mu|u(t)\rangle = \sum_{s=1}^{3N} \frac{1}{\sqrt{M_l}} (c_s e^{i\omega_s t} + d_s e^{-i\omega_s t}) \langle l\mu|\omega_s^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{M_l}} \sum_{s=1}^{3N} q_s(t) \langle l\mu|\omega_s^2\rangle, \quad (1.20)$$

donde $q_s(t) = c_s e^{i\omega_s t} + d_s e^{-i\omega_s t}$ son las *coordenadas generalizadas* [Greiner,1986]. Para que dichas coordenadas sean medibles, se tiene que $q_s(t) = q_s^*(t)$, es decir

$$c_s e^{i\omega_s t} + d_s e^{-i\omega_s t} = c_s^* e^{-i\omega_s t} + d_s^* e^{i\omega_s t}, \quad (1.21)$$

esto es

$$(c_s - d_s^*) e^{i\omega_s t} + (d_s - c_s^*) e^{-i\omega_s t} = 0. \quad (1.22)$$

La ecuación (1.22) debe satisfacerse para todo t , entonces $d_s = c_s^*$, por lo tanto (1.20) se convierte en

$$\langle l\mu|u(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{M_l}} \sum_{s=1}^{3N} q_s(t) \langle l\mu|\omega_s^2\rangle \quad \text{con} \quad q_s(t) = c_s e^{i\omega_s t} + c_s^* e^{-i\omega_s t} \in \mathbb{R}. \quad (1.23)$$

Así, de la ecuación (1.23), el momento lineal del átomo l en la coordenada cartesiana μ está dado por

$$\langle l\mu|p(t)\rangle = M_l \langle l\mu|\dot{u}(t)\rangle = \sqrt{M_l} \sum_{s=1}^{3N} \dot{q}_s(t) \langle l\mu|\omega_s^2\rangle. \quad (1.24)$$

Usando (1.23) y (1.24), expresaremos el hamiltoniano armónico (1.6) en la representación de coordenadas generalizadas y en la notación de Dirac como

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{l,\mu} \frac{1}{M_l} \langle l\mu|p(t)\rangle^* \langle l\mu|p(t)\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\mu \\ j,\nu}} \langle l\mu|u(t)\rangle^* \Phi_{l\mu,j\nu} \langle j\nu|u(t)\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l,\mu} \sum_{s,s'} \dot{q}_s \dot{q}_{s'} \langle \omega_s^2 | l\mu \rangle \langle l\mu | \omega_{s'}^2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\mu \\ j,\nu}} \frac{\Phi_{l\mu,j\nu}}{\sqrt{M_l M_j}} \sum_{s,s'} q_s q_{s'} \langle \omega_s^2 | l\mu \rangle \langle j\nu | \omega_{s'}^2 \rangle, \end{aligned} \quad (1.25)$$

donde se usó la relación $\langle \omega_s^2 | l\mu \rangle = \langle l\mu | \omega_s^2 \rangle^*$. Entonces

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \dot{q}_s \dot{q}_{s'} \langle \omega_s^2 | \left(\sum_{l,\mu} |l\mu\rangle \langle l\mu| \right) | \omega_{s'}^2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ l,\mu}} q_s q_{s'} \langle \omega_s^2 | l\mu \rangle \sum_{j,\nu} \frac{\Phi_{l\mu,j\nu}}{\sqrt{M_l M_j}} \langle j\nu | \omega_{s'}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \dot{q}_s \dot{q}_{s'} \langle \omega_s^2 | \omega_{s'}^2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ l,\mu}} q_s q_{s'} \langle \omega_s^2 | l\mu \rangle \omega_{s'}^2 \langle l\mu | \omega_{s'}^2 \rangle, \end{aligned} \quad (1.26)$$

donde las ecuaciones $\sum_{l,\mu} |l\mu\rangle \langle l\mu| = 1$ y (1.14) son utilizadas. En consecuencia,

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \dot{q}_s \dot{q}_{s'} \delta_{s,s'} + \frac{1}{2} \sum_{s,s'} q_s q_{s'} \omega_{s'}^2 \langle \omega_s^2 | \left(\sum_{l,\mu} |l\mu\rangle \langle l\mu| \right) | \omega_{s'}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_s \dot{q}_s^2 + \frac{1}{2} \sum_{s,s'} q_s q_{s'} \omega_{s'}^2 \delta_{s,s'} = \frac{1}{2} \sum_s (\dot{q}_s^2 + \omega_s^2 q_s^2). \end{aligned} \quad (1.27)$$

Por lo tanto, en la representación de modos normales de vibración $\{|\omega_s^2\rangle\}$, el hamiltoniano H puede escribirse como

$$H = \sum_{s=1}^{3N} h_s, \quad \text{con } h_s \equiv \frac{1}{2} (\dot{q}_s^2 + \omega_s^2 q_s^2), \quad (1.28)$$

que representa $3N$ osciladores en las coordenadas generalizadas.

Observemos que la transformación a coordenadas generalizadas puede entenderse de la siguiente manera. Sea \mathbf{M} la matriz de masas del sistema definida por $[\mathbf{M}]_{l\mu,j\nu} = M_l \delta_{l,j} \delta_{\mu,\nu}$, entonces el hamiltoniano se puede escribir en forma matricial como

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{u}}' \mathbf{M} \dot{\mathbf{u}} + \frac{1}{2} \mathbf{u}' \Phi \mathbf{u}. \quad (1.29)$$

Sea $\sqrt{\mathbf{M}}$ la matriz definida por $[\sqrt{\mathbf{M}}]_{l\mu,j\nu} = \sqrt{M_l} \delta_{l,j} \delta_{\mu,\nu}$ y consideremos la transformación de coordenadas $\mathbf{u} = \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \tilde{\mathbf{u}}$, entonces (1.29) se convierte en

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \dot{\tilde{\mathbf{u}}}' \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \mathbf{M} \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \dot{\tilde{\mathbf{u}}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{u}}' \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \Phi \sqrt{\mathbf{M}}^{-1} \tilde{\mathbf{u}} = \frac{1}{2} \dot{\tilde{\mathbf{u}}}' \dot{\tilde{\mathbf{u}}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{u}}' \mathbf{W} \tilde{\mathbf{u}}, \quad (1.30)$$

donde \mathbf{W} es la matriz dinámica en unidades de ω^2 . Sea \mathbf{Q} la matriz de modos normales de vibración que diagonaliza \mathbf{W} , es decir que $\mathbf{\Omega} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{W} \mathbf{Q}$, donde $\mathbf{\Omega}$ es la matriz de eigenfrecuencias cuadradas dada por $[\mathbf{\Omega}]_{s,s'} = \omega_s^2 \delta_{s,s'}$. Sea $\mathbf{q} = \mathbf{Q} \tilde{\mathbf{u}}$ coordenadas generalizadas, entonces la ecuación (1.30) se reescribe como

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}' \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \mathbf{q}' \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{W} \mathbf{Q} \mathbf{q} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}' \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \mathbf{q}' \mathbf{\Omega} \mathbf{q}, \quad (1.31)$$

la cual es consistente con (1.28).

Para redes periódicas con $\{\mathbf{r}_l\}$ de una red de Bravais, aunado con la condición a la frontera cíclica, la propiedad (3) de la matriz dinámica vista en la Sección 1.1 nos permite aplicar una transformada de Fourier a Φ (ó en su defecto a \mathbf{W}) que cambia el dominio de posiciones reales \mathbf{r}_l al de vectores de onda \mathbf{k} en el espacio recíproco.

Las transformaciones de Fourier para \mathbf{u} y Φ están dadas por [Callaway,1974]

$$\mathbf{u}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_l \mathbf{u}_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l} \quad (1.32)$$

y

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_l \Phi_{0,l} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l}, \quad (1.33)$$

donde N_c es el número de celdas unitarias de la red de Bravais. Entonces, las ecuaciones (1.14) y (1.28) se transforman a

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) |\omega_s^2(\mathbf{k})\rangle = \omega_s^2(\mathbf{k}) |\omega_s^2(\mathbf{k})\rangle \quad (1.34)$$

y

$$H = \sum_{\mathbf{k} \in \text{IBZ}} \sum_s h_s(\mathbf{k}) \quad \text{con } h_s(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{2} (|\dot{q}_s(\mathbf{k})|^2 + \omega_s^2(\mathbf{k}) |q_s(\mathbf{k})|^2), \quad (1.35)$$

donde $\omega_s^2(\mathbf{k})$ son las eigenfrecuencias con $S \in \{1, \dots, 3N_A\}$ siendo N_A el número de átomos por celda, mientras que \mathbf{k} es un vector en la primera zona de Brillouin (1BZ). A $\omega_s^2(\mathbf{k})$ también se conoce como la *relación de dispersión* y el número cuántico S etiqueta las *ramas* en la relación de dispersión.

La ventaja de una descripción en el espacio recíproco consiste en reducir el tamaño de la matriz dinámica, es decir, la matriz dinámica $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ es de tamaño $3N_A \times 3N_A$ en tanto que Φ es una matriz de tamaño $3N_A N_C \times 3N_A N_C$. En general, el número de celdas N_C podría ser extremadamente grande para un sólido cristalino periódico de tamaño macroscópico, mientras que en la representación del espacio recíproco los resultados se tienen que integrar sobre \mathbf{k} en 1BZ. Por otro lado, el método del espacio \mathbf{k} sólo es válido cuando existe la simetría traslacional y condición a la frontera periódica [Ashcroft,1976].

1.3 Cuantización de las ondas vibracionales

A la cuantización del campo de desplazamientos de los átomos en un sólido se le llama fonones, los cuales constituyen una de las excitaciones elementales en sólidos. Este término fue establecido por J. Frankel en 1932 [Walker,1970] en analogía a los fotones que son la cuantización del campo de radiación electromagnético. Para la cuantización de ondas vibracionales, partiremos del lagrangiano en coordenadas generalizadas para obtener los momentos canónicos conjugados a dichas coordenadas, lo cual nos permitirá expresar el hamiltoniano en el espacio fase, el cual puede expresarse como una suma directa de osciladores armónicos cuánticos.

Comenzaremos con el lagrangiano correspondiente a (1.28) en coordenadas generalizadas dado por

$$L = T - V = \frac{1}{2} \sum_s \dot{q}_s^2 - \frac{1}{2} \sum_s \omega_s^2 q_s^2, \quad (1.36)$$

entonces el momento canónico conjugado asociado a q_s es

$$p_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} = \dot{q}_s, \quad (1.37)$$

por lo que el hamiltoniano se puede reescribir de la forma

$$H = \sum_s \frac{1}{2} (p_s^2 + \omega_s^2 q_s^2). \quad (1.38)$$

Para pasar a la descripción cuántica, las variables clásicas se reemplazan por operadores, es decir, $q_s \rightarrow \hat{q}_s$ y $p_s \rightarrow \hat{p}_s$, así el hamiltoniano resulta

$$\hat{H} = \sum_s \hat{h}_s \quad \text{con} \quad \hat{h}_s = \frac{1}{2} (\hat{p}_s^2 + \omega_s^2 \hat{q}_s^2). \quad (1.39)$$

Además, los operadores (\hat{q}_s, \hat{p}_s) satisfacen las relaciones de conmutación para variables canónicas conjugadas derivadas de los paréntesis de Poisson de la mecánica clásica, esto es

$$[\hat{p}_s, \hat{p}_{s'}] = [\hat{q}_s, \hat{q}_{s'}] = 0 \quad \text{y} \quad [\hat{q}_s, \hat{p}_{s'}] = i\hbar \delta_{s,s'}. \quad (1.40)$$

La (1.39) indica que \hat{H} es separable en hamiltonianos \hat{h}_s de un modo normal de vibración con frecuencia ω_s^2 , entonces definimos los operadores de acenso \hat{a}_s^\dagger y descenso \hat{a}_s para dicho modo s como

$$\hat{a}_s^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_s}}(\omega_s \hat{q}_s - i\hat{p}_s) \text{ y } \hat{a}_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_s}}(\omega_s \hat{q}_s + i\hat{p}_s). \quad (1.41)$$

De (1.40) se demuestra que \hat{a}_s^\dagger y \hat{a}_s satisfacen las relaciones de conmutación para Bosones dadas por [Bruus,2004]

$$[\hat{a}_s, \hat{a}_{s'}] = [\hat{a}_s^\dagger, \hat{a}_{s'}^\dagger] = 0 \text{ y } [\hat{a}_s, \hat{a}_{s'}^\dagger] = \hat{1}\delta_{s,s'}. \quad (1.42)$$

De (1.41), \hat{q}_s y \hat{p}_s puede expresarse en términos de los operadores de \hat{a}_s^\dagger y \hat{a}_s como

$$\hat{q}_s = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}}(\hat{a}_s^\dagger + \hat{a}_s) \text{ y } \hat{p}_s = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_s}{2}}(\hat{a}_s^\dagger - \hat{a}_s). \quad (1.43)$$

Por otro lado, el producto $\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s$ puede escribirse como

$$\begin{aligned} \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s &= \frac{1}{2\hbar\omega_s}(\omega_s \hat{q}_s - i\hat{p}_s)(\omega_s \hat{q}_s + i\hat{p}_s) = \frac{1}{2\hbar\omega_s}(\omega_s^2 \hat{q}_s^2 + i\omega_s \hat{q}_s \hat{p}_s - i\omega_s \hat{p}_s \hat{q}_s + \hat{p}_s^2) \\ &= \frac{1}{2\hbar\omega_s}(\hat{p}_s^2 + \omega_s^2 \hat{q}_s^2 + i\omega_s [\hat{q}_s, \hat{p}_s]) = \frac{1}{\hbar\omega_s} \hat{h}_s - \frac{1}{2} \hat{1}, \end{aligned} \quad (1.44)$$

donde en la última igualdad se usó (1.39) y (1.40), por lo tanto

$$\hat{h}_s = \left(\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s + \frac{1}{2} \hat{1} \right) \hbar\omega_s. \quad (1.45)$$

Sean $\hat{n}_s \equiv \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s$ el operador de número y $|n_s\rangle$ eigenestado de \hat{h}_s y \hat{n}_s , ya que $[\hat{h}_s, \hat{n}_s] = 0$. Entonces, de las relaciones (1.42) se tienen las siguientes propiedades para todo s [Bruus,2004]

$$\exists |0\rangle_s \text{ tal que } \hat{a}_s |0\rangle_s = 0, \quad (1.46)$$

$$|n_s\rangle = (n_s!)^{-1/2} (\hat{a}_s^\dagger)^{n_s} |0\rangle_s, \quad (1.47)$$

$$\hat{a}_s |n_s\rangle = \sqrt{n_s} |n_s - 1\rangle \text{ y } \hat{a}_s^\dagger |n_s\rangle = \sqrt{n_s + 1} |n_s + 1\rangle \quad (1.48)$$

y

$$\hat{h}_s |n_s\rangle = \varepsilon_s |n_s\rangle = \hbar\omega_s (n_s + \frac{1}{2}) |n_s\rangle \text{ con } n_s \in \mathbb{N}, \quad (1.49)$$

donde $\hbar\omega_s$ es el cuanto de energía para el modo colectivo s . Cada estado de vibración $|n_s\rangle$ contiene n_s fonones, mientras que, el estado $|0\rangle_s$ en (1.46) con 0 fonones es el estado base del modo s y se le llama *fonón-vacío* de la excitación s . Cada modo de oscilación (1.49) contiene la energía de punto-cero $\frac{1}{2}\hbar\omega_s$. De las ecuaciones (1.48) se pueden interpretar \hat{a}_s^\dagger y \hat{a}_s como operadores de *creación* y de *aniquilación* de fonones de modo s [Rössler,2009].

Sea $\mathcal{H}_s \subset \mathcal{H}$ el subespacio de Hilbert asociado al hamiltoniano \hat{h}_s . De (1.39) tenemos que [Nolting,2009],

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_s \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_{3N}, \quad (1.50)$$

donde $\mathcal{A} \oplus \mathcal{B} = \mathcal{A} \otimes I_B + I_A \otimes \mathcal{B}$ es la suma directa de dos espacios de Hilbert. Entonces el estado multifonónico $|n\rangle$ con $n = \sum_s n_s$ asociado a los eigenvalores de energía de \hat{H} lo podemos construir con el producto tensorial de los eigenestados fonónicos $|n_s\rangle$, esto es

$$|n\rangle = |n_1\rangle \otimes \cdots \otimes |n_s\rangle \otimes \cdots \otimes |n_{3N}\rangle = \bigotimes_s |n_s\rangle, \quad (1.51)$$

donde los estados $|n_s\rangle$ son eigenestados de \hat{h}_s , es decir, $\hat{h}_s |n_s\rangle = \varepsilon_s |n_s\rangle$. Por lo tanto,

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad \text{con} \quad E_n = \sum_s \varepsilon_s \quad \text{y} \quad \varepsilon_s = (n_s + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s. \quad (1.52)$$

Sea \hat{n} el operador de número para los estados de Fock (1.51) dado por $\hat{n} = \sum_s \hat{n}_s$, el cual satisface

$$\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle \quad \text{con} \quad n = \sum_s n_s, \quad (1.53)$$

entonces el estado con $n=0$ fonones denotado por $|0\rangle$ cumple

$$\hat{H} |0\rangle = E_0 |0\rangle \quad \text{con} \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_s \hbar \omega_s \quad (1.54)$$

es la energía de punto cero, por lo tanto $\hat{H} = E_0 + \sum_s \hat{n}_s \hbar \omega_s$.

Para un sistema con el número de partículas n y la energía E_n variables, usaremos el formalismo gran-canónico para obtener el valor de expectación térmico $\langle \hat{n}_s \rangle_T$ que es el número promedio de fonones a temperatura T en el modo s .

Por una parte, la matriz de densidad en el ensamble gran-canónico está dada por

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{n})}, \quad (1.55)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y $Z_G = \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{n})}]$ es la gran función de partición, mientras que $e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{n})} |n\rangle = e^{-\beta(E_n - \mu n)} |n\rangle$. En general, el promedio térmico de \hat{n}_s puede calcularse a través de la expresión [Nolting,2018]

$$\langle \hat{n}_s \rangle_T = \text{Tr}[\hat{\rho} \hat{n}_s] = \frac{1}{Z_G} \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{n})} \hat{n}_s]. \quad (1.56)$$

Para bosones sin masa se tiene $\mu = 0$ [Rössler,2009], por lo que (1.56) se reduce a

$$\langle \hat{n}_s \rangle_T = \frac{1}{Z_G} \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}} \hat{n}_s] \quad (1.57)$$

Para evaluar la ecuación (1.57) usaremos la representación en el espacio de Fock (1.51). Por un lado

$$\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}} \hat{n}_s] = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\{n_{s'}\}_n} \langle n | e^{-\beta \hat{H}} \hat{n}_s | n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\{n_{s'}\}_n} e^{-\beta E_n} n_s, \quad (1.58)$$

donde $|n\rangle = \bigotimes_{s'} |n_{s'}\rangle$, $\{n_{s'}\}_n$ es el conjunto de números $n_{s'}$ tales que $n = \sum_{s'} n_{s'}$. Usando (1.52), (1.53) y (1.54), podemos reescribir (1.58) como

$$\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}\hat{n}_s] = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\{n_{s'}\}_n} n_s e^{-\beta\sum_{s'}\epsilon_{s'}} = e^{-\beta E_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\{n_{s'}\}_n} n_s e^{-\beta\sum_{s'} n_{s'}\hbar\omega_{s'}} \quad (1.59)$$

Nótese que la doble sumatoria en (1.59) cubre todas las posibles ocupaciones de los $3N$ tipos de fonones, es decir, $n_{s'} = 0, 1, \dots, \infty$ con $s' = 1, 2, \dots, 3N$. Entonces se tiene

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\{n_{s'}\}_n} \leftrightarrow \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{s'}=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} . \quad (1.60)$$

Sustituyendo (1.60) en (1.59) obtenemos

$$\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}\hat{n}_s] = e^{-\beta E_0} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} n_s e^{-\beta\sum_{s'} n_{s'}\hbar\omega_{s'}} = e^{-\beta E_0} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1\hbar\omega_1} \dots \sum_{n_s=0}^{\infty} n_s e^{-\beta n_s\hbar\omega_s} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{3N}\hbar\omega_{3N}} \quad (1.61)$$

entonces

$$\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}\hat{n}_s] = e^{-\beta E_0} \sum_{n_s=0}^{\infty} n_s e^{-\beta n_s\hbar\omega_s} \prod_{s' \neq s} \sum_{n_{s'}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{s'}\hbar\omega_{s'}} . \quad (1.62)$$

Por otro lado, Z_G puede obtenerse de forma análoga a (1.62) resultando que

$$Z_G = e^{-\beta E_0} \prod_{s'} \sum_{n_{s'}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{s'}\hbar\omega_{s'}} . \quad (1.63)$$

Sustituyendo (1.62) y (1.63) en (1.56) se tiene

$$\langle \hat{n}_s \rangle_T = \frac{\sum_{n_s=0}^{\infty} n_s e^{-\beta n_s\hbar\omega_s}}{\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s\hbar\omega_s}} , \quad (1.64)$$

la cual puede reescribirse como

$$\langle \hat{n}_s \rangle_T = -\frac{1}{\hbar\omega_s} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s\hbar\omega_s} \right) . \quad (1.65)$$

Sea $x = e^{-\beta\hbar\omega_s}$ y sabemos que $\sum_{m=0}^{\infty} x^m = 1/(1-x)$ para una serie geométrica, entonces

$$\langle \hat{n}_s \rangle_T = -\frac{1}{\hbar\omega_s} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_s}} \right) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_s}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1} , \quad (1.66)$$

por lo cual las excitaciones fonónicas satisfacen la estadística de Bose-Einstein dada por (1.66).

Capítulo 2 Fuerzas Interatómicas en Alótropos de Carbono

El estudio de los modos vibracionales puede llevarse a cabo usando métodos ab-initio o modelos semi-empíricos. El método ab-initio más utilizado en la actualidad es la teoría del funcional de la densidad (DFT), la cual fue desarrollada para determinar el estado base del sistema a partir de cálculos variacionales. Por otro lado, los modelos semi-empíricos se derivan de la teoría cuántica aplicada a arreglos atómicos, introduciendo un conjunto de parámetros con significado físico bien establecido con el fin de aumentar la versatilidad de dichos modelos. Existe una amplia variación de estos modelos para diferentes fuerzas interatómicas y la elección del mismo depende del tipo de enlace interatómico [Brüesch,1982]. En esta tesis partiremos del modelo de Born, el cual contiene solo dos parámetros que describen las fuerzas centrales y no centrales entre los átomos vecinos más cercanos. Este modelo es particularmente importante para el estudio de los semiconductores [Alfaro, 2011].

Por otra parte, dos moléculas o sólidos con diferente arreglo atómico partiendo del mismo elemento químico se conocen como alótropos, los cuales tienen generalmente propiedades macroscópicas muy diferentes derivadas del arreglo estructural y de la naturaleza de los enlaces. El elemento químico fundamental para los seres vivos y moléculas orgánicas es el Carbono, mientras que la orientación de los enlaces covalentes C–C se relaciona con las hibridaciones de orbitales atómicos locales sp , sp^2 y sp^3 . Existe un gran número de alótropos del Carbono, tales como diamante, grafito, grafeno, fulerenos y nanotubos de carbono de diferentes diámetros [Kharissova,2021]. Por ejemplo, el diamante tiene una hibridación sp^3 y enlaces en direcciones tetraédricas, en consecuencia, es un aislante eléctrico, un muy buen conductor térmico, transparente en el espectro visible y el material más duro. En contraste, el grafito que tiene una hibridación sp^2 es conductor eléctrico y térmico en direcciones preferenciales, opaco en el espectro visible y un material más suave. Estas diferencias son consecuencias de sus arreglos atómicos [Pierson,1993]. En este capítulo estudiaremos los modos normales de vibración en diamante, grafito y grafeno.

2.1 Modelo de Born-von Karman

Entre los modelos microscópicos más utilizados para estudiar los modos vibracionales en semiconductores, se encuentra el modelo de Born-von Karman (BvK) que puede incluir interacciones interatómicas entre los vecinos más cercanos o primeros vecinos (nn por sus siglas en inglés de nearest-neighbor) y los vecinos secundariamente más cercanos o segundos vecinos (nnn por sus siglas en inglés de next-nearest-neighbor). En otras palabras, el potencial de interacción interatómica de BvK es $V^{\text{BvK}} = V^{\text{nn}} + V^{\text{nnn}}$, cuya interacción entre átomos l y j a primeros vecinos (nn) es [Barreto,2019] [Sánchez,2019]

$$V_{l,j}^{\text{nn}} = \frac{\alpha_1}{2} |(\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_j) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{l,j}|^2 + \frac{\beta_1}{2} \left\| [\hat{\mathbf{r}}_{l,j} \times (\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_j)] \times \hat{\mathbf{r}}_{l,j} \right\|^2 = \frac{\alpha_1 - \beta_1}{2} |(\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_j) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{l,j}|^2 + \frac{\beta_1}{2} \|\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_j\|^2, \quad (2.1)$$

donde α_1 y β_1 son respectivamente las constantes de fuerzas central y no-central entre primeros vecinos, mientras que la interacción entre átomos l y j a segundos vecinos (nnn) es

$$V_{l,j}^{\text{nnn}} = \frac{\alpha_2 - \beta_2}{2} |(\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_j) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{l,j}|^2 + \frac{\beta_2}{2} \|\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_j\|^2 + \sum_{s \in \Lambda} \left\{ \frac{\alpha_r}{2} [\mathbf{u}_l \cdot \hat{\mathbf{r}}_{l,s} - \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{j,s}]^2 + \frac{\beta_\theta}{2} [\mathbf{u}_l \cdot \hat{\boldsymbol{\theta}}_{l,s} - \mathbf{u}_j \cdot \hat{\boldsymbol{\theta}}_{j,s}]^2 + \frac{\beta_\phi}{2 \sin^2 \theta} [(\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_j) \cdot (\hat{\mathbf{r}}_{l,s} \times \hat{\mathbf{r}}_{j,s})]^2 \right\}, \quad (2.2)$$

donde α_2 y β_2 son respectivamente las constantes de fuerzas central y no-central entre segundos vecinos, $\Lambda = \{s | \langle l, s \rangle, \langle j, s \rangle \text{ y } \ll l, j \gg\}$ con $\langle, \rangle = \text{nn}$ y $\ll, \gg = \text{nnn}$, $\hat{\mathbf{r}}_{l,s} = (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_s) / \|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_s\|$, $\theta = \cos^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{l,s} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{j,s})$ es el ángulo entre $\hat{\mathbf{r}}_{l,s}$ y $\hat{\mathbf{r}}_{j,s}$, $\hat{\boldsymbol{\theta}}_{l,s}$ y $\hat{\boldsymbol{\theta}}_{j,s}$ son respectivamente los vectores unitarios polares de los átomos l y j con respecto al átomo s , como se ilustran en la Figura 2.1.

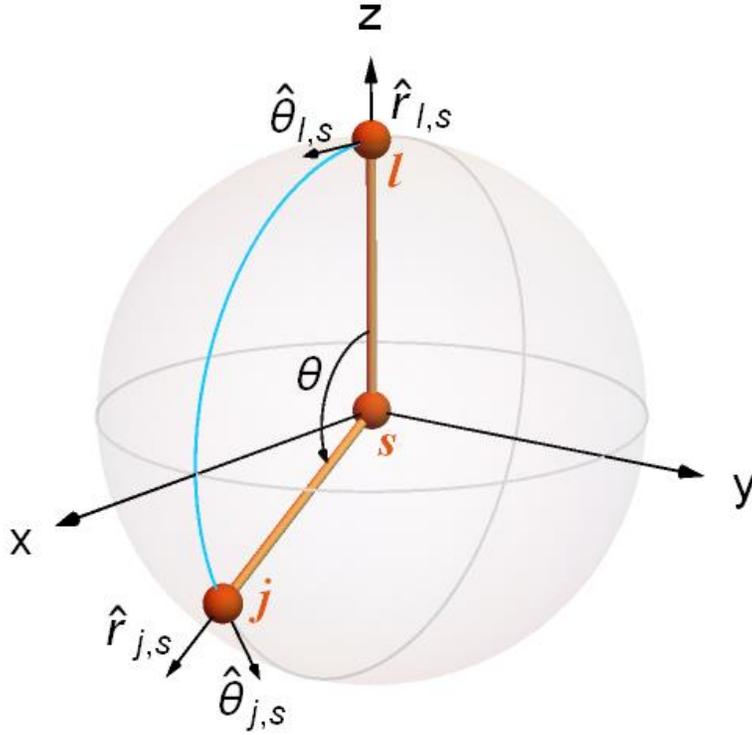


Figura 2.1 Esquema de posiciones de los átomos l y j en el sistema de referencia del átomo s con vectores unitarios $\hat{\mathbf{r}}_{l,s}$, $\hat{\mathbf{r}}_{j,s}$, $\hat{\boldsymbol{\theta}}_{l,s}$ y $\hat{\boldsymbol{\theta}}_{j,s}$ en coordenadas esféricas, donde el átomo l se encuentra en el eje Z mientras que el átomo j está en el plano XZ .

A partir de la definición de matriz dinámica (1.5), se tienen

$$\Phi_{l,j}^{\text{nn}} = \frac{\partial^2 V_{l,j}^{\text{nn}}}{\partial \mathbf{u}_l \partial \mathbf{u}_j} = -(\alpha_1 - \beta_1) \hat{\mathbf{r}}_{l,j} \hat{\mathbf{r}}_{l,j}^t - \beta_1 \mathbf{I} \quad (2.3)$$

y

$$\Phi_{l,j}^{\text{nnn}} = \frac{\partial^2 V_{l,j}^{\text{nnn}}}{\partial \mathbf{u}_l \partial \mathbf{u}_j} = (\beta_2 - \alpha_2) \hat{\mathbf{r}}_{l,j} \hat{\mathbf{r}}_{l,j}^t - \beta_2 \mathbf{I} - \sum_{s \in \Lambda} \left\{ \alpha_r \hat{\mathbf{r}}_{l,s} \hat{\mathbf{r}}_{j,s}^t + \beta_\theta \hat{\boldsymbol{\theta}}_{l,s} \hat{\boldsymbol{\theta}}_{j,s}^t + \frac{\beta_\phi}{\sin^2 \theta} (\hat{\mathbf{r}}_{l,s} \times \hat{\mathbf{r}}_{j,s}) (\hat{\mathbf{r}}_{l,s} \times \hat{\mathbf{r}}_{j,s})^t \right\}. \quad (2.4)$$

Para una transformación unitaria $\underline{\mathbf{u}} = \mathbf{Q} \mathbf{u}$, las matrices dinámicas $\Phi_{l,j}^{\text{nn}} = \mathbf{Q} \Phi_{l,j}^{\text{nn}} \mathbf{Q}^t$ y $\Phi_{l,j}^{\text{nnn}} = \mathbf{Q} \Phi_{l,j}^{\text{nnn}} \mathbf{Q}^t$ están dadas por

$$\Phi_{\tilde{l},j}^{nn} = -(\alpha_1 - \beta_1) \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^t \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j}' - \beta_1 \mathbf{Q} \mathbf{I} \mathbf{Q}^t = -(\alpha_1 - \beta_1) \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j} \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j}' - \beta_1 \mathbf{I} \quad (2.5)$$

y

$$\begin{aligned} \Phi_{\tilde{l},j}^{nnn} &= (\beta_2 - \alpha_2) \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^t \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j}' - \beta_2 \mathbf{Q} \mathbf{I} \mathbf{Q}^t \\ &\quad - \sum_{s \in \Lambda} \left\{ \alpha_r \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^t \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s}' + \beta_\theta \hat{\boldsymbol{\theta}}_{\tilde{l},s} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^t \hat{\boldsymbol{\theta}}_{\tilde{l},s}' + \frac{\beta_\varphi}{\sin^2 \theta} (\hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s} \times \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s}') \mathbf{Q} \mathbf{Q}^t (\hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s} \times \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s}')^t \right\} \\ &= (\beta_2 - \alpha_2) \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j} \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},j}' - \beta_2 \mathbf{I} - \sum_{s \in \Lambda} \left\{ \alpha_r \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s} \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s}' + \beta_\theta \hat{\boldsymbol{\theta}}_{\tilde{l},s} \hat{\boldsymbol{\theta}}_{\tilde{l},s}' + \frac{\beta_\varphi}{\sin^2 \theta} (\hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s} \times \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s}') (\hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s} \times \hat{\mathbf{r}}_{\tilde{l},s}')^t \right\}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

2.2 Diamante, un cristal tetraédrico

El diamante posee una red de Bravais FCC (cubica centrada en las caras) con celda unitaria primitiva de 2 átomos de carbono. Los vecinos más cercanos de cada átomo se ubican de forma tetraédrica, es decir, el ángulo entre enlaces es $\theta = \cos^{-1}(-1/3)$. Esta estructura cristalina se puede ver como dos redes FCC de un solo átomo desplazadas por el vector $\mathbf{r}_1 = a(1,1,1)/4$ una respecto de la otra. En la Figura 2.2 (a) se ilustra la celda unitaria convencional del diamante, donde a es la distancia entre celdas unitarias y $a\sqrt{3}/4$ es la distancia interatómica, cuya primera zona de Brillouin se muestra en la Figura 2.2 (b).

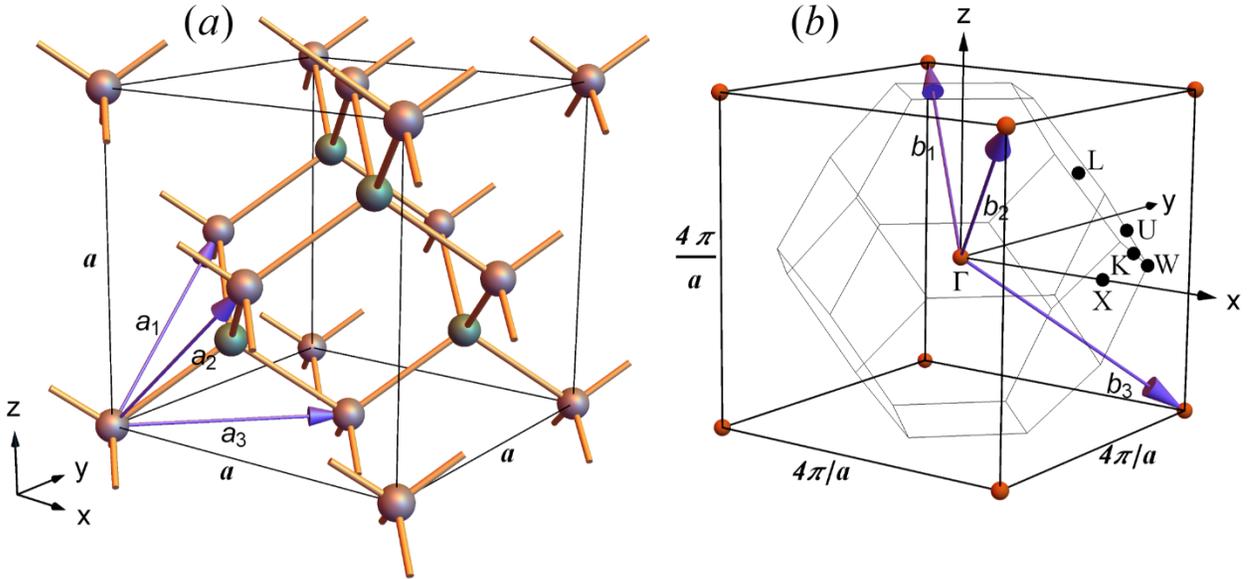


Figura 2.2. (a) Celda unitaria del diamante, (b) primera zona de Brillouin correspondiente.

Los vectores base de la red de Bravais están dados por

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1) \quad \text{y} \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0), \quad (2.7)$$

entonces los vectores base de la red recíproca son

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \quad \text{y} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1), \quad (2.8)$$

los cuales satisfacen que

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}. \quad (2.9)$$

La Figura 2.3 se obtiene de la Figura 2.2(a) con una traslación por el vector $-a(1,1,1)/2$, donde se ilustran los primeros (n n) y segundos (n n) vecinos del átomo central en la posición $\mathbf{r}_0 = (0,0,0)$.

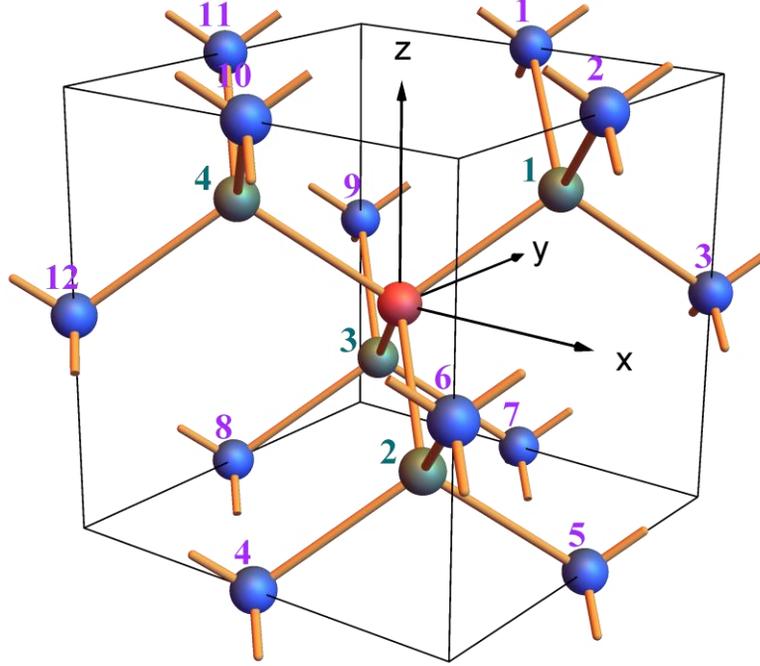


Figura 2.3 Representación esquemática de los átomos vecinos más cercanos (n n , esferas verdes) y segundos vecinos (n n , esferas azules) del átomo central (esfera roja).

Los primeros vecinos en la Figura 2.3 se ubican en

$$\mathbf{r}_1^{nn} = \frac{a}{4}(1,1,1), \quad \mathbf{r}_2^{nn} = \frac{a}{4}(1,-1,-1), \quad \mathbf{r}_3^{nn} = \frac{a}{4}(-1,1,-1) \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_4^{nn} = \frac{a}{4}(-1,-1,1). \quad (2.10)$$

Los segundos vecinos enlazados con el primer vecino ubicado en \mathbf{r}_1^{nn} son

$$\mathbf{r}_1^{n nn} = \frac{a}{2}(0,1,1), \quad \mathbf{r}_2^{n nn} = \frac{a}{2}(1,0,1) \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_3^{n nn} = \frac{a}{2}(1,1,0), \quad (2.11)$$

mientras que los enlazados a través de \mathbf{r}_2^{nn} se obtienen con la transformación $\mathbf{R}_2 = |x\rangle\langle x| - |y\rangle\langle y| - |z\rangle\langle z|$

$$\mathbf{r}_4^{n nn} = \mathbf{R}_2 \mathbf{r}_1^{n nn} = \frac{a}{2}(0,-1,-1), \quad \mathbf{r}_5^{n nn} = \mathbf{R}_2 \mathbf{r}_2^{n nn} = \frac{a}{2}(1,0,-1) \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_6^{n nn} = \mathbf{R}_2 \mathbf{r}_3^{n nn} = \frac{a}{2}(1,-1,0). \quad (2.12)$$

Análogamente, los segundos vecinos enlazados a través de \mathbf{r}_3^{nn} se obtienen con la transformación

$\mathbf{R}_3 = -|x\rangle\langle x| + |y\rangle\langle y| - |z\rangle\langle z|$, es decir

$$\mathbf{r}_7^{n nn} = \mathbf{R}_3 \mathbf{r}_1^{n nn} = \frac{a}{2}(0,1,-1), \quad \mathbf{r}_8^{n nn} = \mathbf{R}_3 \mathbf{r}_2^{n nn} = \frac{a}{2}(-1,0,-1) \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_9^{n nn} = \mathbf{R}_3 \mathbf{r}_3^{n nn} = \frac{a}{2}(-1,1,0), \quad (2.13)$$

mientras que los enlazados a través de \mathbf{r}_4^{nn} se obtienen con la transformación $\mathbf{R}_4 = -|x\rangle\langle x| - |y\rangle\langle y| + |z\rangle\langle z|$

$$\mathbf{r}_{10}^{n nn} = \mathbf{R}_4 \mathbf{r}_1^{n nn} = \frac{a}{2}(0,-1,1), \quad \mathbf{r}_{11}^{n nn} = \mathbf{R}_4 \mathbf{r}_2^{n nn} = \frac{a}{2}(-1,0,1) \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_{12}^{n nn} = \mathbf{R}_4 \mathbf{r}_3^{n nn} = \frac{a}{2}(-1,-1,0). \quad (2.14)$$

Cabe mencionar que las posiciones atómicas $\mathbf{r}_1^{\text{nn}}, \dots, \mathbf{r}_4^{\text{nn}}$ y $\mathbf{r}_1^{\text{nnn}}, \dots, \mathbf{r}_{12}^{\text{nnn}}$ se muestran en la Figura 2.3

Las matrices dinámicas (2.3) entre el átomo central y sus primeros vecinos de (2.10) son

$$\Phi_1^{\text{nn}} = -\begin{bmatrix} \tilde{\alpha} & \tilde{\beta} & \tilde{\beta} \\ \tilde{\beta} & \tilde{\alpha} & \tilde{\beta} \\ \tilde{\beta} & \tilde{\beta} & \tilde{\alpha} \end{bmatrix}, \Phi_2^{\text{nn}} = -\begin{bmatrix} \tilde{\alpha} & -\tilde{\beta} & -\tilde{\beta} \\ -\tilde{\beta} & \tilde{\alpha} & \tilde{\beta} \\ -\tilde{\beta} & \tilde{\beta} & \tilde{\alpha} \end{bmatrix}, \Phi_3^{\text{nn}} = -\begin{bmatrix} \tilde{\alpha} & -\tilde{\beta} & \tilde{\beta} \\ -\tilde{\beta} & \tilde{\alpha} & -\tilde{\beta} \\ \tilde{\beta} & -\tilde{\beta} & \tilde{\alpha} \end{bmatrix} \text{ y } \Phi_4^{\text{nn}} = -\begin{bmatrix} \tilde{\alpha} & \tilde{\beta} & -\tilde{\beta} \\ \tilde{\beta} & \tilde{\alpha} & -\tilde{\beta} \\ -\tilde{\beta} & -\tilde{\beta} & \tilde{\alpha} \end{bmatrix}, \quad (2.15)$$

donde $\tilde{\alpha} = (\alpha_1 + 2\beta_1)/3$, $\tilde{\beta} = (\alpha_1 - \beta_1)/3$. De la propiedad (2) de la matriz dinámica (1.8) se obtiene

$$\Phi_0^{\text{nn}} = -\sum_{l=1}^4 \Phi_l^{\text{nn}} = 4\tilde{\alpha} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.16)$$

Así mismo, las matrices dinámicas (2.4) de los segundos vecinos enlazados con \mathbf{r}_1^{nn} en (2.11) son

$$\Phi_1^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\lambda} & \tilde{\delta} & \tilde{\delta} \\ -\tilde{\delta} & \tilde{\mu} & \tilde{\nu} \\ -\tilde{\delta} & \tilde{\nu} & \mu \end{bmatrix}, \Phi_2^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & -\tilde{\delta} & \tilde{\nu} \\ \tilde{\delta} & \tilde{\lambda} & \tilde{\delta} \\ \tilde{\nu} & -\tilde{\delta} & \tilde{\mu} \end{bmatrix} \text{ y } \Phi_3^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & \tilde{\nu} & -\tilde{\delta} \\ \tilde{\nu} & \tilde{\mu} & -\tilde{\delta} \\ \tilde{\delta} & \tilde{\delta} & \tilde{\lambda} \end{bmatrix}, \quad (2.17)$$

donde $\tilde{\lambda} = (\alpha_r - 2\beta_\theta + 3\beta_2)/3$, $\tilde{\mu} = (-2\alpha_r + \beta_\theta + 3\beta_\phi + 3\alpha_2 + 3\beta_2)/6$, $\tilde{\nu} = (-2\alpha_r + \beta_\theta - 3\beta_\phi + 3\alpha_2 - 3\beta_2)/6$ y $\tilde{\delta} = -(\alpha_r + \beta_\theta)/3$. Las matrices dinámicas para el resto de segundos vecinos (2.11)-(2.14) se encuentran usando

$\Phi_4^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_2' \Phi_1^{\text{nnn}} \mathbf{R}_2$, $\Phi_5^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_2' \Phi_2^{\text{nnn}} \mathbf{R}_2$, $\Phi_6^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_2' \Phi_3^{\text{nnn}} \mathbf{R}_2$, $\Phi_7^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_3' \Phi_1^{\text{nnn}} \mathbf{R}_3$, $\Phi_8^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_3' \Phi_2^{\text{nnn}} \mathbf{R}_3$, $\Phi_9^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_3' \Phi_3^{\text{nnn}} \mathbf{R}_3$, $\Phi_{10}^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_4' \Phi_1^{\text{nnn}} \mathbf{R}_4$, $\Phi_{11}^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_4' \Phi_2^{\text{nnn}} \mathbf{R}_4$ y $\Phi_{12}^{\text{nnn}} = \mathbf{R}_4' \Phi_3^{\text{nnn}} \mathbf{R}_4$.

Entonces

$$\Phi_4^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\lambda} & -\tilde{\delta} & -\tilde{\delta} \\ \tilde{\delta} & \tilde{\mu} & \tilde{\nu} \\ \tilde{\delta} & \tilde{\nu} & \tilde{\mu} \end{bmatrix}, \Phi_5^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & \tilde{\delta} & -\tilde{\nu} \\ -\tilde{\delta} & \tilde{\lambda} & \tilde{\delta} \\ -\tilde{\nu} & -\tilde{\delta} & \tilde{\mu} \end{bmatrix}, \Phi_6^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & -\tilde{\nu} & \tilde{\delta} \\ -\tilde{\nu} & \tilde{\mu} & -\tilde{\delta} \\ -\tilde{\delta} & \tilde{\delta} & \tilde{\lambda} \end{bmatrix}, \quad (2.18)$$

$$\Phi_7^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\lambda} & -\tilde{\delta} & \tilde{\delta} \\ \tilde{\delta} & \tilde{\mu} & -\tilde{\nu} \\ -\tilde{\delta} & -\tilde{\nu} & \tilde{\mu} \end{bmatrix}, \Phi_8^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & \tilde{\delta} & \tilde{\nu} \\ -\tilde{\delta} & \tilde{\lambda} & -\tilde{\delta} \\ \tilde{\nu} & \tilde{\delta} & \tilde{\mu} \end{bmatrix}, \Phi_9^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & -\tilde{\nu} & -\tilde{\delta} \\ -\tilde{\nu} & \tilde{\mu} & \tilde{\delta} \\ \tilde{\delta} & -\tilde{\delta} & \tilde{\lambda} \end{bmatrix}, \quad (2.19)$$

$$\Phi_{10}^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\lambda} & \tilde{\delta} & -\tilde{\delta} \\ -\tilde{\delta} & \tilde{\mu} & -\tilde{\nu} \\ \tilde{\delta} & -\tilde{\nu} & \tilde{\mu} \end{bmatrix}, \Phi_{11}^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & -\tilde{\delta} & -\tilde{\nu} \\ \tilde{\delta} & \tilde{\lambda} & -\tilde{\delta} \\ -\tilde{\nu} & \tilde{\delta} & \tilde{\mu} \end{bmatrix} \text{ y } \Phi_{12}^{\text{nnn}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mu} & \tilde{\nu} & \tilde{\delta} \\ \tilde{\nu} & \tilde{\mu} & \tilde{\delta} \\ -\tilde{\delta} & -\tilde{\delta} & \tilde{\lambda} \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

La propiedad (2) de la matriz dinámica (1.8) implica

$$\Phi_0^{\text{nnn}} = -\sum_{l=1}^{12} \Phi_l^{\text{nnn}} = 4(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu}) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.21)$$

En el espacio recíproco, la matriz dinámica (1.33) entre átomos de primeros vecinos (2.15)-(2.16) es

$$\mathbf{D}^{\text{nn}}(\mathbf{k}) = \frac{4}{M} \begin{bmatrix} \tilde{\alpha} \mathbf{I} & -\mathbf{g}(\mathbf{k}) \\ -\mathbf{g}^*(\mathbf{k}) & \tilde{\alpha} \mathbf{I} \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

donde M es la masa del carbono y

$$\mathbf{g}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \tilde{\alpha}g_0 & \tilde{\beta}g_3 & \tilde{\beta}g_2 \\ \tilde{\beta}g_3 & \tilde{\alpha}g_0 & \tilde{\beta}g_1 \\ \tilde{\beta}g_2 & \tilde{\beta}g_1 & \tilde{\alpha}g_0 \end{bmatrix}, \quad (2.23)$$

siendo $g_0 = c_x c_y c_z - i s_x s_y s_z$, $g_1 = i s_x c_y c_z - c_x s_y s_z$, $g_2 = i c_x s_y c_z - s_x c_y s_z$ y $g_3 = i c_x c_y s_z - s_x s_y c_z$ con $s_\eta = \sin(\frac{a}{4}k_\eta)$ y $c_\eta = \cos(\frac{a}{4}k_\eta)$ para $\eta = x, y, z$. Así mismo, la matriz dinámica en espacio recíproco (1.33) a segundos vecinos de (2.17)-(2.21) es

$$\mathbf{D}^{\text{nnn}}(\mathbf{k}) = \frac{4}{M} \begin{bmatrix} (\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})\mathbf{I} - \mathbf{f}(\mathbf{k}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & (\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})\mathbf{I} - \mathbf{f}^*(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

donde

$$\mathbf{f}(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} f_{x,x} & f_{x,y} & f_{x,z} \\ f_{x,y}^* & f_{y,y} & f_{y,z} \\ f_{x,z}^* & f_{y,z}^* & f_{z,z} \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

siendo

$$f_{x,x} = \tilde{\lambda} \cos(\frac{a}{2}k_y) \cos(\frac{a}{2}k_z) + \tilde{\mu} \cos(\frac{a}{2}k_x) [\cos(\frac{a}{2}k_y) + \cos(\frac{a}{2}k_z)], \quad (2.26)$$

$$f_{y,y} = \tilde{\lambda} \cos(\frac{a}{2}k_z) \cos(\frac{a}{2}k_x) + \tilde{\mu} \cos(\frac{a}{2}k_y) [\cos(\frac{a}{2}k_z) + \cos(\frac{a}{2}k_x)], \quad (2.27)$$

$$f_{z,z} = \tilde{\lambda} \cos(\frac{a}{2}k_x) \cos(\frac{a}{2}k_y) + \tilde{\mu} \cos(\frac{a}{2}k_z) [\cos(\frac{a}{2}k_x) + \cos(\frac{a}{2}k_y)], \quad (2.28)$$

$$f_{x,y} = -i\tilde{\delta} [\cos(\frac{a}{2}k_x) - \cos(\frac{a}{2}k_y)] \sin(\frac{a}{2}k_z) - \tilde{\nu} \sin(\frac{a}{2}k_x) \sin(\frac{a}{2}k_y), \quad (2.29)$$

$$f_{x,z} = -i\tilde{\delta} [\cos(\frac{a}{2}k_x) - \cos(\frac{a}{2}k_z)] \sin(\frac{a}{2}k_y) - \tilde{\nu} \sin(\frac{a}{2}k_x) \sin(\frac{a}{2}k_z) \quad (2.30)$$

y

$$f_{y,z} = -i\tilde{\delta} [\cos(\frac{a}{2}k_y) - \cos(\frac{a}{2}k_z)] \sin(\frac{a}{2}k_x) - \tilde{\nu} \sin(\frac{a}{2}k_y) \sin(\frac{a}{2}k_z). \quad (2.31)$$

Por lo tanto, la matriz dinámica total sumando (2.22) y (2.24) es

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \mathbf{D}^{\text{nn}}(\mathbf{k}) + \mathbf{D}^{\text{nnn}}(\mathbf{k}) = \frac{4}{M} \begin{bmatrix} (\tilde{\alpha} + \tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})\mathbf{I} - \mathbf{f}(\mathbf{k}) & -\mathbf{g}(\mathbf{k}) \\ -\mathbf{g}^*(\mathbf{k}) & (\tilde{\alpha} + \tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})\mathbf{I} - \mathbf{f}^*(\mathbf{k}) \end{bmatrix}. \quad (2.32)$$

Resolviendo la ecuación secular $|\omega^2(\mathbf{k})\mathbf{I} - \mathbf{D}(\mathbf{k})| = 0$, obtenemos las relaciones de dispersión fonónica (líneas rojas) mostradas en la Figura 2.4 con $\alpha_1 = 157.1 \text{ N/m}$, $\beta_1 = 119.9 \text{ N/m}$, $\beta_\theta = \beta_\phi = -\beta_2 = 14.06 \text{ N/m}$, $\alpha_r = 3.5 \text{ N/m}$ y $\alpha_2 = \beta_\theta + 2\beta_\phi$ en comparación con los datos experimentales (círculos abiertos) de [Warren,1967] y [Kulda,2002], donde los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin son mostrados en la Figura 2.2(b). Cabe mencionar que la relación de dispersión fonónica es continua, sin embargo, las condiciones a la frontera del sistema introducen la cuantización de la variable \mathbf{k} y en consecuencia la energía fonónica $\hbar\omega(\mathbf{k})$ toma números discretos, en similitud con el caso electrónico en sólidos.

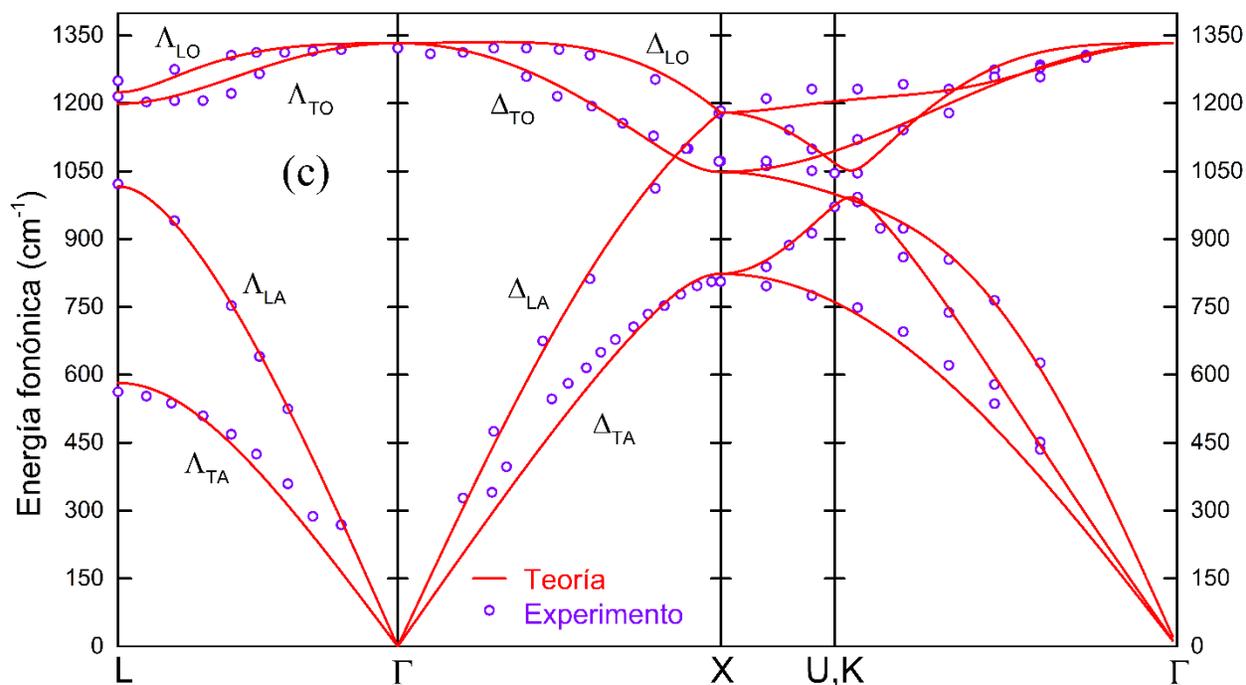


Figura 2.4 Relaciones de dispersión fonónica obtenidas de la matriz dinámica (2.32) en comparación con los datos experimentales de las Ref. [Warren,1967] y [Kulda,2002].

Los parámetros de la Figura 2.4 fueron obtenidos minimizando la desviación estándar ($\Delta\sigma$) con respecto a valores experimentales. Observe la concordancia entre los resultados teóricos y experimentales con una desviación estándar de $\Delta\sigma = 22.8 \text{ cm}^{-1}$. Así mismo, nótese que los parámetros α_1 y β_1 entre primeros vecinos son mucho mayores que los entre segundos vecinos.

2.3 Grafito, multicapas hexagonales

La estructura cristalina del grafito es una red de Bravais hexagonal mostrada en la Figura 2.5(a) con celda unitaria de 4 átomos y parámetros de red $a = 0.246 \text{ nm}$ y $c = 0.670 \text{ nm}$, cuya primera zona de Brillouin se ilustra en la Figura 2.5(b).

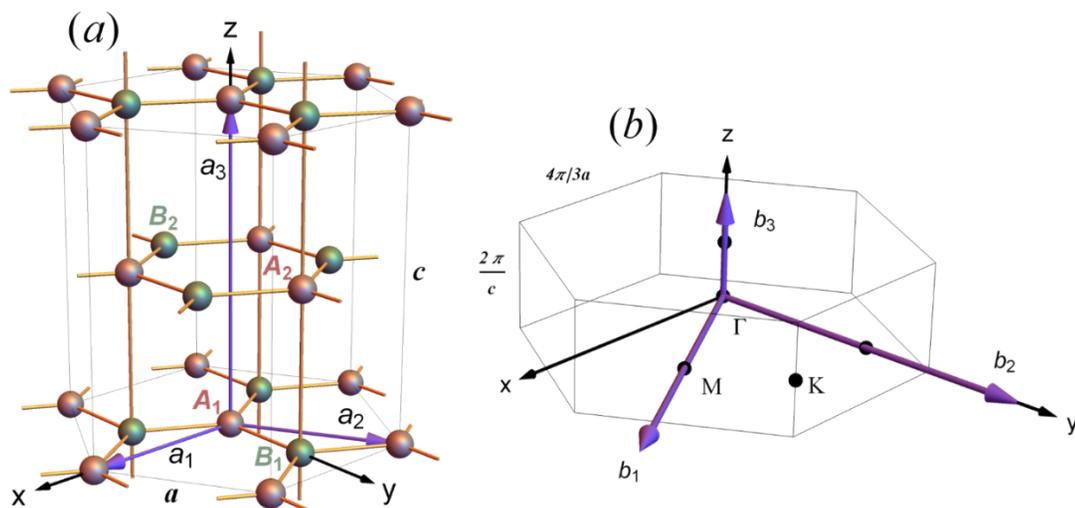


Figura 2.5 (a) Celda unitaria del grafito y (b) su primera zona de Brillouin.

La estructura de la Figura 2.5(a) está formada por dos redes hexagonales planas 1 y 2 apiladas en la dirección Z, las cuales están separadas por el vector $\mathbf{d} = (0, a/\sqrt{3}, c/2)$. Los planos 1 y 2 tienen dos tipos de átomo A y B, separados por el vector de enlace $\mathbf{r}_1 = (0, a/\sqrt{3}, 0)$ y cada plano se puede ver como dos redes triangulares inter-penetradas, la primera constituida por el átomo tipo A y la segunda por el átomo tipo B.

Los vectores base de la red de Bravais están dados por

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}, 0) \text{ y } \mathbf{a}_3 = (0, 0, c), \quad (2.33)$$

entonces los vectores base de la red recíproca son

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\sqrt{3}, 1, 0), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(0, 2, 0) \text{ y } \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1), \quad (2.34)$$

los cuales satisfacen que

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}. \quad (2.35)$$

En la Figura 2.6(a) se ilustran los primeros y segundos vecinos intra-planares del átomo tipo A dentro de los planos hexagonales, mientras que los enlaces fuera del plano (inter-planares) se muestran en la Figura 2.6(b).

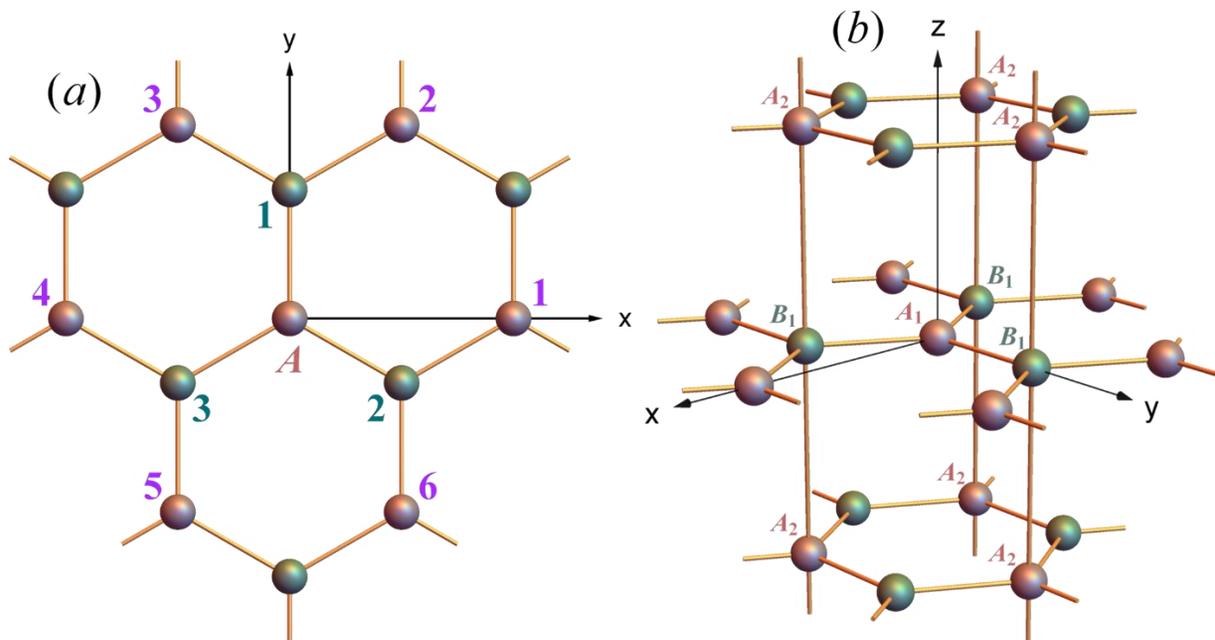


Figura 2.6 Esquema de (a) un plano con primeros (esferas verdes) y segundos (esferas rojas) vecinos de un átomo tipo A (esfera roja) formando una red hexagonal y (b) una estructura 3D con enlaces inter planares entre los átomos B_1 y A_2 donde los subíndices denotan el tipo de plano.

En la Figura 2.6(a), los vectores de enlace a primeros vecinos dentro del plano (in) alrededor del átomo tipo A se encuentran en

$$\mathbf{r}_{in,1}^{nn} = \frac{a}{\sqrt{3}}(0,1,0), \quad \mathbf{r}_{in,2}^{nn} = \frac{a}{2\sqrt{3}}(\sqrt{3},-1,0) \text{ y } \mathbf{r}_{in,3}^{nn} = \frac{a}{2\sqrt{3}}(-\sqrt{3},-1,0), \quad (2.36)$$

mientras que los segundos vecinos intra-planares están dados por

$$\mathbf{r}_{in,1}^{nnn} = a(1,0,0), \quad \mathbf{r}_{in,2}^{nnn} = \frac{a}{2}(1,\sqrt{3},0), \quad \mathbf{r}_{in,3}^{nnn} = \frac{a}{2}(-1,\sqrt{3},0), \quad \mathbf{r}_{in,4}^{nnn} = -\mathbf{r}_{in,1}^{nnn}, \quad \mathbf{r}_{in,5}^{nnn} = -\mathbf{r}_{in,2}^{nnn} \text{ y } \mathbf{r}_{in,6}^{nnn} = -\mathbf{r}_{in,3}^{nnn}. \quad (2.37)$$

Por otro lado, los vectores de enlace a primeros vecinos fuera del plano (out) entre los átomos tipo B_1 y A_2 superior e inferior, son respectivamente

$$\mathbf{r}_{out,1}^{nn} = \frac{c}{2}(0,0,1) \text{ y } \mathbf{r}_{out,2}^{nn} = \frac{c}{2}(0,0,-1). \quad (2.38)$$

Las matrices dinámicas en espacio real (2.3) de los primeros vecinos intra planares (2.36) son

$$\Phi_{in,1}^{nn} = -\begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_1 \end{bmatrix}, \quad \Phi_{in,2}^{nn} = \frac{-1}{4} \begin{bmatrix} 3\alpha_1 + \beta_1 & -\sqrt{3}(\alpha_1 - \beta_1) & 0 \\ -\sqrt{3}(\alpha_1 - \beta_1) & \alpha_1 + 3\beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 4\gamma_1 \end{bmatrix} \text{ y } \Phi_{in,3}^{nn} = \frac{-1}{4} \begin{bmatrix} 3\alpha_1 + \beta_1 & \sqrt{3}(\alpha_1 - \beta_1) & 0 \\ \sqrt{3}(\alpha_1 - \beta_1) & \alpha_1 + 3\beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 4\gamma_1 \end{bmatrix}, \quad (2.39)$$

donde α_1 y β_1 son respectivamente las constantes de fuerza central y no-central de los enlaces dentro del plano, mientras que γ_1 es la constante de fuerza no-central de los enlaces dentro del plano para desplazamientos perpendicular al plano. Usando la propiedad (1.8) de la matriz dinámica se tiene

$$\Phi_{in,0}^{nn} = -\sum_{l=1}^3 \Phi_{in,l}^{nn} = \frac{3}{2} \begin{bmatrix} \alpha_1 + \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 + \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2\gamma_1 \end{bmatrix}. \quad (2.40)$$

Por otra parte, las matrices dinámicas (2.3) de los primeros vecinos inter planares (2.38) son

$$\Phi_{out}^{nn} \equiv \Phi_{out,1}^{nn} = \Phi_{out,2}^{nn} = -\begin{bmatrix} \beta_1^{out} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1^{out} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1^{out} \end{bmatrix}, \quad (2.41)$$

de (1.8) tenemos

$$\Phi_{out,0}^{nn} = -\sum_{l=0}^2 \Phi_{out,l}^{nn} = 2 \begin{bmatrix} \beta_1^{out} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1^{out} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1^{out} \end{bmatrix}. \quad (2.42)$$

Por otro lado, las matrices dinámicas (2.4) intra planares de los segundos vecinos (2.37) son

$$\Phi_{in,1}^{nnn} = \frac{-1}{4} \begin{bmatrix} \beta_\theta - 3\alpha_r & -\sqrt{3}(\alpha_r + \beta_\theta) & 0 \\ \sqrt{3}(\alpha_r + \beta_\theta) & \alpha_r - 3\beta_\theta & 0 \\ 0 & 0 & 4\beta_\phi \end{bmatrix}, \quad \Phi_{in,2}^{nnn} = \frac{-1}{2} \begin{bmatrix} -\beta_\theta & \sqrt{3}\beta_\theta & 0 \\ -\sqrt{3}\alpha_r & -\alpha_r & 0 \\ 0 & 0 & 2\beta_\phi \end{bmatrix} \text{ y } \Phi_{in,3}^{nnn} = \frac{-1}{2} \begin{bmatrix} -\beta_\theta & -\sqrt{3}\beta_\theta & 0 \\ \sqrt{3}\alpha_r & -\alpha_r & 0 \\ 0 & 0 & 2\beta_\phi \end{bmatrix}, \quad (2.43)$$

y

$$\Phi_{in,4}^{nnn} = \frac{-1}{4} \begin{bmatrix} \beta_\theta - 3\alpha_r & \sqrt{3}(\alpha_r + \beta_\theta) & 0 \\ -\sqrt{3}(\alpha_r + \beta_\theta) & \alpha_r - 3\beta_\theta & 0 \\ 0 & 0 & 4\beta_\phi \end{bmatrix}, \quad \Phi_{in,5}^{nnn} = \frac{-1}{2} \begin{bmatrix} -\beta_\theta & -\sqrt{3}\beta_\theta & 0 \\ \sqrt{3}\alpha_r & -\alpha_r & 0 \\ 0 & 0 & 2\beta_\phi \end{bmatrix} \text{ y } \Phi_{in,6}^{nnn} = \frac{-1}{2} \begin{bmatrix} -\beta_\theta & \sqrt{3}\beta_\theta & 0 \\ -\sqrt{3}\alpha_r & -\alpha_r & 0 \\ 0 & 0 & 2\beta_\phi \end{bmatrix}. \quad (2.44)$$

De la propiedad (1.8) se tiene

$$\Phi_{in,0}^{nnn} = -\sum_{l=1}^6 \Phi_{in,l}^{nnn} = \frac{3}{2} \begin{bmatrix} -(\alpha_r + \beta_\theta) & 0 & 0 \\ 0 & -(\alpha_r + \beta_\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 4\beta_\phi \end{bmatrix}. \quad (2.45)$$

En el espacio recíproco, la matriz dinámica (1.33) entre átomos de primeros vecinos intra planares (2.39) es

$$\mathbf{D}_{in}^{nn}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} g(\alpha_1, \beta_1) & g_{xy} & 0 \\ g_{xy} & g(\beta_1, \alpha_1) & 0 \\ 0 & 0 & g(\gamma_1, \gamma_1) \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

donde

$$g(\alpha_1, \beta_1) = -\beta_1 \exp\left(i \frac{k_y a}{\sqrt{3}}\right) - \frac{1}{2}(3\alpha_1 + \beta_1) \exp\left(-i \frac{k_y a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \quad (2.47)$$

y

$$g_{xy} = i \frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha_1 - \beta_1) \exp\left(-i \frac{k_y a}{2\sqrt{3}}\right) \sin\left(\frac{k_x a}{2}\right), \quad (2.48)$$

mientras que, la matriz dinámica en el espacio recíproco (1.33) a primeros vecinos inter planares usando (2.41) y (2.42) es

$$\mathbf{D}_{out}^{nn}(\mathbf{k}) = -2 \cos(ck_z/2) \Phi_{out}^{nn}. \quad (2.49)$$

Así mismo, la matriz dinámica en espacio recíproco a segundos vecinos intra planar usando (2.43) y (2.44)

$$\mathbf{D}_{in}^{nnn}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} f(\alpha_r, \beta_\theta) & f_{xy} & 0 \\ f_{xy}^* & f(\beta_\theta, \alpha_r) & 0 \\ 0 & 0 & -f\left(\frac{10}{3}\beta_\phi, 2\beta_\phi\right) \end{bmatrix} \quad (2.50)$$

donde

$$f(\mu, \nu) = \frac{3}{2}(\mu - \nu) \cos(k_x a) + 2\nu \cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \quad (2.51)$$

y

$$f_{xy} = \sqrt{3} \sin(k_x a/2) \{(\beta_\theta - \alpha_r) \sin(\sqrt{3} k_y a/2) + i(\alpha_r + \beta_\theta) [\cos(k_x a/2) - \cos(k_y a/2)]\}. \quad (2.52)$$

Por lo tanto, la matriz dinámica total usando los resultados (2.46), (2.49) y (2.50) aunado a los elementos diagonales dados por (2.40), (2.42) y (2.45) puede escribirse como

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nnn}}(\mathbf{k}) + \Phi_{\text{in}} & \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}) & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nn}}(\mathbf{k})^* & \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nnn}}(\mathbf{k})^* + \Phi_{\text{in,out}} & \mathbf{D}_{\text{out}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}_{\text{out}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}) & \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nnn}}(\mathbf{k}) + \Phi_{\text{in,out}} & \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nn}}(\mathbf{k})^* & \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nnn}}(\mathbf{k})^* + \Phi_{\text{in}} \end{bmatrix}, \quad (2.53)$$

donde se usó que $\mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nn}}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nnn}}(\mathbf{k})$ se dan entre átomos A y B dentro del mismo plano y las interacciones inter planares $\mathbf{D}_{\text{out}}^{\text{nn}}(\mathbf{k})$ únicamente entre los átomos B1 y A2, mientras que los elementos diagonales son dados por $\Phi_{\text{in}} = \Phi_{\text{in},0}^{\text{nn}} + \Phi_{\text{in},0}^{\text{nnn}}$ y $\Phi_{\text{in,out}} = \Phi_{\text{in},0}^{\text{nn}} + \Phi_{\text{in},0}^{\text{nnn}} + \Phi_{\text{out},0}^{\text{nnn}}$, es decir

$$\Phi_{\text{in}} = \frac{3}{2} \begin{bmatrix} \alpha_1 + \beta_1 - (\alpha_r + \beta_\theta) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 + \beta_1 - (\alpha_r + \beta_\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 2\gamma_1 + 4\beta_\phi \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

y

$$\Phi_{\text{in,out}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 3[\alpha_1 + \beta_1 - (\alpha_r + \beta_\theta)] + 4\beta_1^{\text{out}} & 0 & 0 \\ 0 & 3[\alpha_1 + \beta_1 - (\alpha_r + \beta_\theta)] + 4\beta_1^{\text{out}} & 0 \\ 0 & 0 & 3(2\gamma_1 + 4\beta_\phi) + 4\alpha_1^{\text{out}} \end{bmatrix}. \quad (2.55)$$

La ecuación (2.53) puede visualizarse como

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{A1,A1} & \mathbf{D}_{A1,B1} & \mathbf{D}_{A1,A2} & \mathbf{D}_{A1,B2} \\ \mathbf{D}_{B1,A1} & \mathbf{D}_{B1,B1} & \mathbf{D}_{B1,A2} & \mathbf{D}_{B1,B2} \\ \mathbf{D}_{A2,A1} & \mathbf{D}_{A2,B1} & \mathbf{D}_{A2,A2} & \mathbf{D}_{A2,B2} \\ \mathbf{D}_{B2,A1} & \mathbf{D}_{B2,B1} & \mathbf{D}_{B2,A2} & \mathbf{D}_{B2,B2} \end{bmatrix}, \quad (2.56)$$

la cual está organizada siguiendo el orden de átomos A1, B1, A2 y B2, denotando respectivamente los átomos de tipo A, tipo B en el plano 1, tipo A y tipo B en el plano 2.

Adicionalmente, observemos que las matrices dinámicas en espacio real a primeros y segundos vecinos desacoplan los modos vibraciones paralelos al plano XY de los paralelos al plano Z por lo que

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{\text{XY}}(\mathbf{k}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}_Z(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad (2.57)$$

donde $\mathbf{D}_{\text{XY}}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{D}_Z(\mathbf{k})$ se obtienen proyectando la matriz $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ sobre el espacio XY y sobre el espacio Z respectivamente, es decir,

$$\mathbf{D}_{\text{XY}}(\mathbf{k}) = \mathbf{P}_{\text{XY}} \mathbf{D}(\mathbf{k}) \mathbf{P}_{\text{XY}}' \quad \text{y} \quad \mathbf{D}_Z(\mathbf{k}) = \mathbf{P}_Z \mathbf{D}(\mathbf{k}) \mathbf{P}_Z', \quad (2.58)$$

donde \mathbf{P}_{XY} y \mathbf{P}_Z son las matrices de proyección en XY y Z del sistema respectivamente, dadas por

$$\mathbf{P}_{\text{XY}} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{1\text{XY}} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{P}_{1\text{XY}} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{P}_{1\text{XY}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{P}_{1\text{XY}} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{P}_Z = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{1Z} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{P}_{1Z} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{P}_{1Z} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{P}_{1Z} \end{bmatrix}, \quad (2.59)$$

con \mathbf{P}_{1XY} y \mathbf{P}_{1Z} matrices de proyección sobre los desplazamientos de un solo átomo, que son

$$\mathbf{P}_{1XY} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ y } \mathbf{P}_{1Z} = [0 \ 0 \ 1]. \quad (2.60)$$

Entonces la matriz $\mathbf{D}_{XY}(\mathbf{k})$ puede reescribirse como

$$\mathbf{D}_{XY}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{in,XY}^{nnn}(\mathbf{k}) + \Phi_{in,XY} & \mathbf{D}_{in,XY}^{nn}(\mathbf{k}) & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{D}_{in,XY}^{nn}(\mathbf{k})^* & \mathbf{D}_{in,XY}^{nnn}(\mathbf{k})^* + \Phi_{in,out,XY} & \mathbf{D}_{out,XY}^{nn}(\mathbf{k}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}_{out,XY}^{nn}(\mathbf{k}) & \mathbf{D}_{in,XY}^{nnn}(\mathbf{k}) + \Phi_{in,out,XY} & \mathbf{D}_{in,XY}^{nn}(\mathbf{k}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{D}_{in,XY}^{nn}(\mathbf{k})^* & \mathbf{D}_{in,XY}^{nnn}(\mathbf{k})^* + \Phi_{in,XY} \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

y la matriz $\mathbf{D}_Z(\mathbf{k})$ como

$$\mathbf{D}_Z(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} D_{in,Z}^{nnn}(\mathbf{k}) + \Phi_{in,Z} & D_{in,Z}^{nn}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ D_{in,Z}^{nn}(\mathbf{k})^* & D_{in,Z}^{nnn}(\mathbf{k})^* + \Phi_{in,out,Z} & D_{out,Z}^{nn}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & D_{out,Z}^{nn}(\mathbf{k}) & D_{in,Z}^{nnn}(\mathbf{k}) + \Phi_{in,out,Z} & D_{in,Z}^{nn}(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & D_{in,Z}^{nn}(\mathbf{k})^* & D_{in,Z}^{nnn}(\mathbf{k})^* + \Phi_{in,Z} \end{bmatrix}. \quad (2.62)$$

Usando (2.53) y su expresión desacopladas en modos XY y Z en la ecuación (2.57) encontramos las eigenfrecuencias $\omega^2(\mathbf{k})$ para las trayectorias de alta simetría ΓK , KM y $M\Gamma$ a partir de la ecuación secular dada por

$$|\omega^2(\mathbf{k})\mathbf{I} - \mathbf{D}(\mathbf{k})| = 0. \quad (2.63)$$

Los parámetros del modelo se determinaron minimizando la desviación estándar ($\Delta\sigma$) entre las relaciones de dispersión fonónica teórica y experimental, resultando $\Delta\sigma = 36.11 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de los parámetros que minimizan dicha desviación estándar se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Parámetros intra e inter planares para el Grafito

	Paralelos a u_x y u_y	Paralelos a u_z
Intra-planar	$\alpha_1 = 388.8 \text{ N/m}$, $\beta_1 = 220.6 \text{ N/m}$, $\alpha_r = -74.51 \text{ N/m}$ y $\beta_\theta = 33.28 \text{ N/m}$	$\gamma_1 = 98.47 \text{ N/m}$ y $\beta_\phi = -10.73 \text{ N/m}$
Inter-planar	$\beta_1^{\text{out}} = 0.35 \text{ N/m}$	$\alpha_1^{\text{out}} = 1.17 \text{ N/m}$

Nótese en la Tabla 2.1 que las constantes α_1 y β_1 entre primeros vecinos son mucho mayores que los de segundos vecinos e inter planares. En la Figura 2.7 se muestran las $\omega^2(\mathbf{k})$ teóricas (líneas rojas) usando los parámetros de la Tabla 2.1 en comparación con los datos experimentales (círculos abiertos) de la Ref. [Mohr,2007].

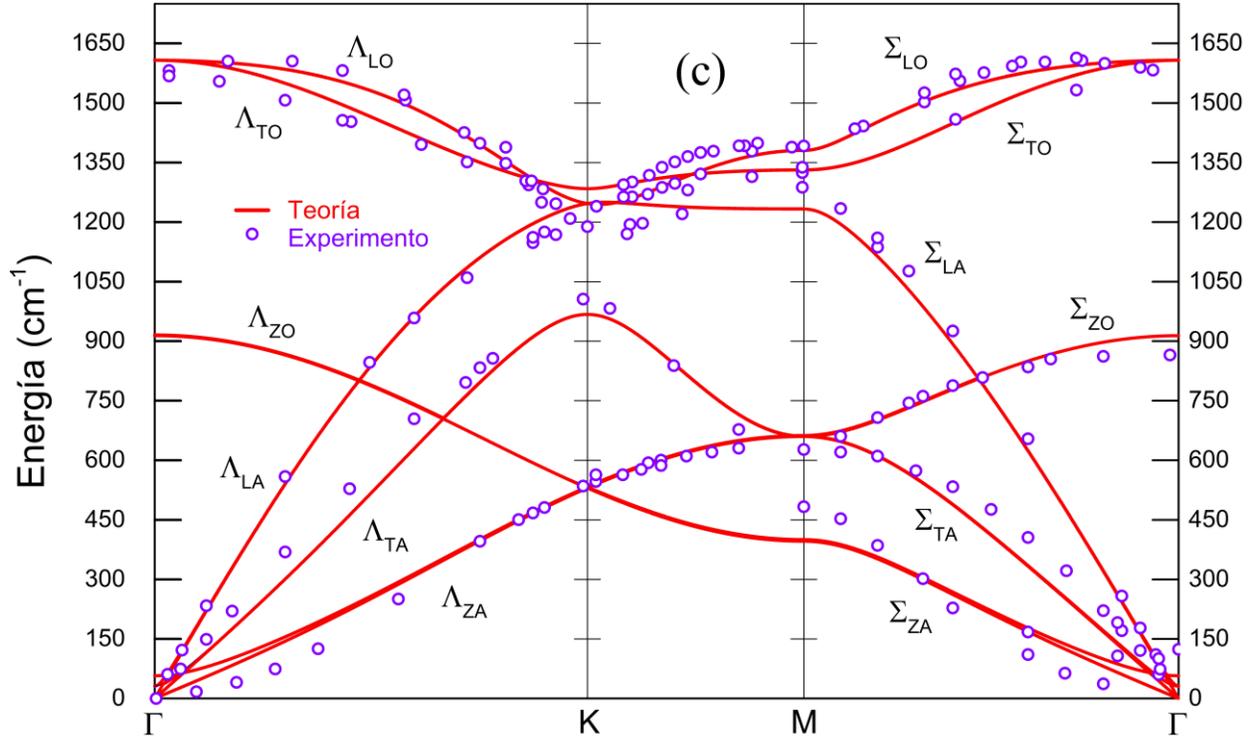


Figura 2.7 Relaciones de dispersión fonónica obtenidas de (2.63) en comparación con los datos experimentales de [Mohr,2007].

Dado que la celda unitaria tiene cuatro átomos, en la Figura 2.7 se tienen 12 bandas o $12 \omega^2(\mathbf{k})$ para cada \mathbf{k} . Observe que las bandas de menor frecuencia (Λ_{ZA} y Σ_{ZA}) presentan desdoblamiento alrededor del punto Γ , ya que estas bandas están compuestas por modos mixtos: acústicos y ópticos en la dirección Z y ambos acústicos en el plano XY. La pequeña diferencia de frecuencias se debe a que las interacciones inter planares α_1^{out} y β_1^{out} son mucho menores que las intra planares.

A continuación, analizaremos en detalle el desdoblamiento de los modos normales de vibración en el punto Γ , de (2.57) se tiene

$$\mathbf{D}(\Gamma) = \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{XY}(\Gamma) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}_Z(\Gamma) \end{bmatrix}, \quad (2.64)$$

donde

$$\mathbf{D}_{XY}(\Gamma) = \frac{1}{2M} \begin{bmatrix} 3(\alpha_1 + \beta_1)\mathbf{I} & -3(\alpha_1 + \beta_1)\mathbf{I} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -3(\alpha_1 + \beta_1)\mathbf{I} & (3\alpha_1 + 3\beta_1 + 4\beta_1^{\text{out}})\mathbf{I} & -4\beta_1^{\text{out}}\mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -4\beta_1^{\text{out}}\mathbf{I} & (3\alpha_1 + 3\beta_1 + 4\beta_1^{\text{out}})\mathbf{I} & -3(\alpha_1 + \beta_1)\mathbf{I} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & -3(\alpha_1 + \beta_1)\mathbf{I} & 3(\alpha_1 + \beta_1)\mathbf{I} \end{bmatrix}, \quad (2.65)$$

y

$$\mathbf{D}_Z(\Gamma) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} 3\gamma_1 & -3\gamma_1 & 0 & 0 \\ -3\gamma_1 & 2\alpha_1^{\text{out}} + 3\gamma_1 & -2\alpha_1^{\text{out}} & 0 \\ 0 & -2\alpha_1^{\text{out}} & 2\alpha_1^{\text{out}} + 3\gamma_1 & -3\gamma_1 \\ 0 & 0 & -3\gamma_1 & 3\gamma_1 \end{bmatrix}, \quad (2.66)$$

siendo $\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ la matriz identidad. Las eigenfrecuencias de (2.66) son

$$\omega_{Z,1}^2(\Gamma) = 0, \quad (2.67)$$

$$\omega_{Z,2}^2(\Gamma) = \frac{6\gamma_1}{M}, \quad (2.68)$$

$$\omega_{Z,3}^2(\Gamma) = \frac{2\alpha_1^{\text{out}} + 3\gamma_1 - \sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2}}{M} \underset{\alpha_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} 0 \quad (2.69)$$

y

$$\omega_{Z,4}^2(\Gamma) = \frac{2\alpha_1^{\text{out}} + 3\gamma_1 + \sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2}}{M} \underset{\alpha_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{6\gamma_1}{M}. \quad (2.70)$$

La matriz de transformación unitaria (\mathbf{W}_Z) se construye con los eigenvectores en columna como

$$\mathbf{W}_Z = \left[\left| \omega_{Z,1}^2 \right\rangle, \left| \omega_{Z,2}^2 \right\rangle, \left| \omega_{Z,3}^2 \right\rangle, \left| \omega_{Z,4}^2 \right\rangle \right] = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -a_- & -a_+ \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -b_- & b_+ \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & b_- & -b_+ \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & a_- & a_+ \end{bmatrix} \underset{\alpha_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.71)$$

donde

$$a_- \equiv \frac{3\gamma_1}{2\sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2} - 2\alpha_1^{\text{out}} \sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2}} \underset{\alpha_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2}, \quad (2.72)$$

$$a_+ \equiv \frac{3\gamma_1}{2\sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2} + 2\alpha_1^{\text{out}} \sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2}} \underset{\alpha_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2}, \quad (2.73)$$

$$b_- \equiv a_- \frac{\sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2} - 2\alpha_1^{\text{out}}}{3\gamma_1} \underset{\alpha_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2} \quad (2.74)$$

y

$$b_+ \equiv a_+ \frac{\sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2} + 2\alpha_1^{\text{out}}}{3\gamma_1} \underset{\alpha_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2} \quad (2.75)$$

Por otro lado, los eigenvalores de (2.65) son

$$\omega_{XY,1}^2(\Gamma) = 0 \text{ con degeneración } 2, \quad (2.76)$$

$$\omega_{XY,2}^2(\Gamma) = \frac{3(\alpha_1 + \beta_1)}{M} \text{ con degeneración } 2, \quad (2.77)$$

$$\omega_{XY,3}^2(\Gamma) = \frac{3(\alpha_1 + \beta_1) + 4\beta_1^{\text{out}} - \sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2}}{2M} \underset{\beta_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} 0 \text{ con degeneración } 2 \quad (2.78)$$

y

$$\omega_{XY,4}^2(\Gamma) = \frac{3(\alpha_1 + \beta_1) + 4\beta_1^{\text{out}} + \sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2}}{2M} \underset{\beta_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{3(\alpha_1 + \beta_1)}{M} \text{ con degeneración } 2. \quad (2.79)$$

La matriz de transformación unitaria (\mathbf{W}_{XY}) construida con los eigenvectores en columna es

$$\mathbf{W}_{XY} = \left[\left| \omega_{XY,1,1}^2 \right\rangle, \left| \omega_{XY,1,2}^2 \right\rangle, \left| \omega_{XY,2,1}^2 \right\rangle, \left| \omega_{XY,2,2}^2 \right\rangle, \left| \omega_{XY,3,1}^2 \right\rangle, \left| \omega_{XY,3,2}^2 \right\rangle, \left| \omega_{XY,4,1}^2 \right\rangle, \left| \omega_{XY,4,2}^2 \right\rangle \right]$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & -d_- & 0 & -d_+ \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & -d_- & 0 & -d_+ & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & -c_- & 0 & c_+ \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & -c_- & 0 & c_+ & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & c_- & 0 & -c_+ \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & c_- & 0 & -c_+ & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & d_- & 0 & d_+ \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & d_- & 0 & d_+ & 0 \end{bmatrix} \stackrel{\beta_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.80)$$

donde

$$d_- \equiv \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\beta_1^{\text{out}} + \sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2}}{\sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2}}} \stackrel{\beta_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2}, \quad (2.81)$$

$$d_+ \equiv \frac{3(\alpha + \beta)}{2\sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2} + 4\beta_1^{\text{out}} \sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2}} \stackrel{\beta_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2}, \quad (2.82)$$

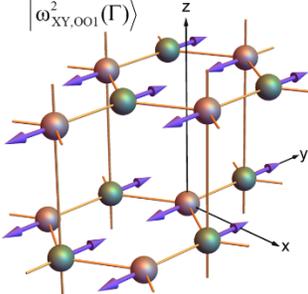
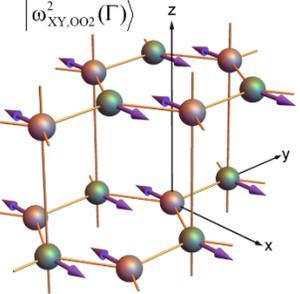
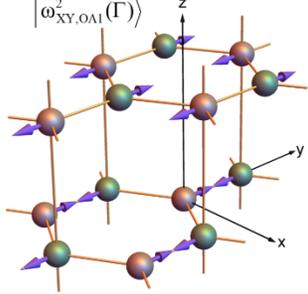
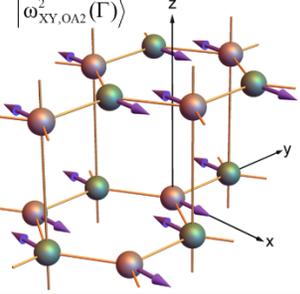
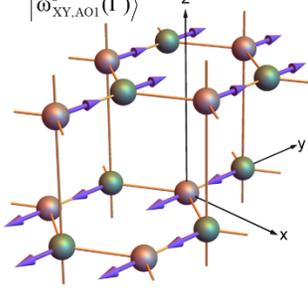
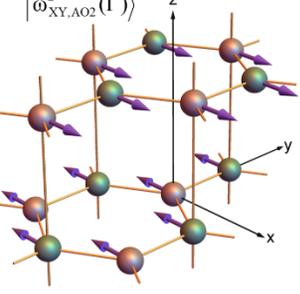
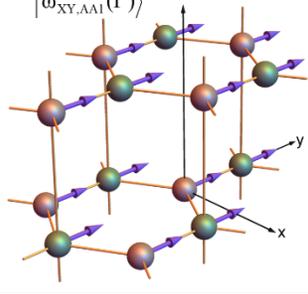
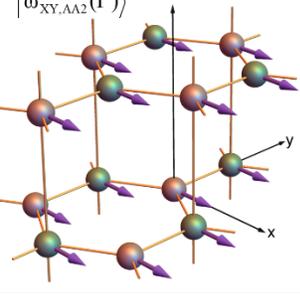
$$c_- \equiv d_- \frac{\sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2} - 4\beta_1^{\text{out}}}{3(\alpha_1 + \beta_1)} \stackrel{\beta_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2}, \quad (2.83)$$

y

$$c_+ \equiv d_+ \frac{\sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2} + 4\beta_1^{\text{out}}}{3(\alpha_1 + \beta_1)} \stackrel{\beta_1^{\text{out}} \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2}. \quad (2.84)$$

Examinando la alternación de signos en cada modo normal de (2.80) y (2.71) nos permite clasificarlos en modos acústicos (A) en el plano XY o en la dirección Z, así como modos ópticos (O) en el plano XY o en la dirección Z. Entonces, podemos denotar los eigenvalores de $\mathbf{D}_{XY}(\Gamma)$, (2.76)-(2.79), como $\omega_{XY,1}^2(\Gamma) = \omega_{XY,A(XY),A(Z)}^2(\Gamma)$, $\omega_{XY,2}^2(\Gamma) = \omega_{XY,O(XY),A(Z)}^2(\Gamma)$, $\omega_{XY,3}^2(\Gamma) = \omega_{XY,A(XY),O(Z)}^2(\Gamma)$ y $\omega_{XY,4}^2(\Gamma) = \omega_{XY,O(XY),O(Z)}^2(\Gamma)$, mientras que los de $\mathbf{D}_Z(\Gamma)$ pueden escribirse como $\omega_{Z,1}^2(\Gamma) = \omega_{Z,A(XY),A(Z)}^2(\Gamma)$, $\omega_{Z,2}^2(\Gamma) = \omega_{Z,O(XY),A(Z)}^2(\Gamma)$, $\omega_{Z,3}^2(\Gamma) = \omega_{Z,A(XY),O(Z)}^2(\Gamma)$ y $\omega_{Z,4}^2(\Gamma) = \omega_{Z,O(XY),O(Z)}^2(\Gamma)$. Una representación gráfica de los modos normales de vibración en XY se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Desdoblamiento de las eigenfrecuencias al introducir las interacciones inter-planares.

Planos		Modos Normales de Vibración	
Desacoplados $\rightarrow \beta_1^{\text{out}} \rightarrow$ Acoplados		Armchair	Zigzag
$\omega_{XY,O}^2(\Gamma)$	$\omega_{XY,OO}^2(\Gamma)$	$ \omega_{XY,OO1}^2(\Gamma)\rangle$ 	$ \omega_{XY,OO2}^2(\Gamma)\rangle$ 
	$\omega_{XY,OA}^2(\Gamma)$	$ \omega_{XY,OA1}^2(\Gamma)\rangle$ 	$ \omega_{XY,OA2}^2(\Gamma)\rangle$ 
$\omega_{XY,A}^2(\Gamma)$	$\omega_{XY,AO}^2(\Gamma)$	$ \omega_{XY,AO1}^2(\Gamma)\rangle$ 	$ \omega_{XY,AO2}^2(\Gamma)\rangle$ 
	$\omega_{XY,AA}^2(\Gamma)$	$ \omega_{XY,AA1}^2(\Gamma)\rangle$ 	$ \omega_{XY,AA2}^2(\Gamma)\rangle$ 
$\omega_{XY,O}^2(\Gamma) = \omega_{XY,OA}^2(\Gamma) = \frac{3(\alpha_1 + \beta_1)}{M}$, $\omega_{XY,OO}^2(\Gamma) = \frac{3(\alpha_1 + \beta_1) + 4\beta_1^{\text{out}} + \sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2}}{2M}$			
$\omega_{XY,A}^2(\Gamma) = \omega_{XY,AA}^2(\Gamma) = 0$, $\omega_{XY,AO}^2(\Gamma) = \frac{3(\alpha_1 + \beta_1) + 4\beta_1^{\text{out}} - \sqrt{9(\alpha_1 + \beta_1)^2 + 16(\beta_1^{\text{out}})^2}}{2M}$			

En la Tabla 2.2 se ordenan los modos de menor a mayor frecuencia de la siguiente forma $\omega_{XY,AA}^2(\Gamma) < \omega_{XY,AO}^2(\Gamma) < \omega_{XY,OA}^2(\Gamma) < \omega_{XY,OO}^2(\Gamma)$. Por otra parte, en la Tabla 2.3 se ilustran los eigenmodos de $\mathbf{D}_Z(\Gamma)$

Tabla 2.3 Desdoblamiento de las eigenfrecuencias al introducir α_1^{out} .

Planos		Modos Normales de Vibración
Desacoplados	α_1^{out} → Acoplados	
$\omega_{Z,O}^2(\Gamma)$		$ \omega_{Z,OO}^2(\Gamma)\rangle$
		$ \omega_{Z,OA}^2(\Gamma)\rangle$
$\omega_{Z,A}^2(\Gamma)$		$ \omega_{Z,AO}^2(\Gamma)\rangle$
		$ \omega_{Z,AA}^2(\Gamma)\rangle$
$\omega_{Z,O}^2(\Gamma) = \omega_{Z,OA}^2(\Gamma) = \frac{6\gamma_1}{M}, \quad \omega_{Z,OO}^2(\Gamma) = \frac{2\alpha_1^{\text{out}} + 3\gamma_1 + \sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2}}{M}$ $\omega_{Z,A}^2(\Gamma) = \omega_{Z,AA}^2(\Gamma) = 0, \quad \omega_{Z,AO}^2(\Gamma) = \frac{2\alpha_1^{\text{out}} + 3\gamma_1 - \sqrt{4(\alpha_1^{\text{out}})^2 + 9\gamma_1^2}}{M}$		

Los modos de la Tabla 2.3 satisfacen que $\omega_{Z,AA}^2(\Gamma) < \omega_{Z,AO}^2(\Gamma) < \omega_{Z,OA}^2(\Gamma) < \omega_{Z,OO}^2(\Gamma)$. Nótese que el modo $\omega_{Z,AA}^2(\Gamma) = 0$ es una traslación rígida. Por otro lado, los modos ópticos y acústicos inter planares tienen menor energía vibracional en comparación con los intra planares.

Capítulo 3 Transporte Fonónico en Cintas de Grafeno

La conducción térmica en sólidos tiene dos contribuciones principales, una debida a los electrones y la otra a los fonones. Para materiales metálicos la conductividad eléctrica y la térmica por electrones están relacionadas a través de la ley de Wiedemann-Franz dada por [Ashcroft,1976]

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} T, \quad (3.1)$$

donde el factor de proporcionalidad es independiente del material. Por otro lado, para materiales aislantes y semiconductores, la conductividad térmica a bajas temperaturas se debe principalmente a los fonones.

En general, el transporte fonónico de un material está determinado por el desorden estructural o las impurezas químicas que actúan como centros de dispersión para los fonones, así como los bordes del material. Cabe mencionar que dentro de la aproximación armónica la conductividad térmica en un cristal perfecto es balística [Callaway,1974].

En general, la densidad de corriente térmica (\mathbf{S}) definida como el flujo de calor por unidad de tiempo y por unidad de área perpendicular al flujo es proporcional al gradiente de temperatura (∇T) cuando éste es pequeño. La constante de proporcionalidad se denomina la conductividad térmica (κ), es decir,

$$\mathbf{S} = -\kappa \nabla T, \quad (3.2)$$

donde $\kappa = \kappa^{el} + \kappa^{ph}$ tiene dos contribuciones principales de electrones (κ^{el}) y de fonones (κ^{ph}). En este capítulo nos concentraremos al estudio de la conductividad por fonones κ^{ph} .

Existen diversas maneras de abordar el problema de transporte fonónico, por ejemplo, la ecuación integro diferencial de Boltzmann que permite determinar la función de distribución fuera de equilibrio y a partir de la cual se calcula la conductividad [Ashcroft,1976], la formulación de Landauer que relaciona el transporte con la probabilidad de transmisión de las partículas [Imry,1999] y la fórmula de Kubo que se basa en la regla de oro de Fermi y se encuentra dentro de la aproximación de respuesta lineal [Bruus,2004]. En este capítulo presentaremos el formalismo de Landauer y el de Kubo, aunado al método de canales independientes con matriz de transferencia, los cuales nos permitirán estudiar el transporte fonónico en nano cintas de grafeno con dislocaciones y dobleces estructurales.

3.1 Formalismos de Kubo y de Landauer

En 1957, Rolf Landauer propuso una fórmula que relaciona la resistencia eléctrica con propiedades de dispersión [Landauer,1957]. Para un conductor con dos terminales, la conductancia eléctrica puede escribirse como

$$G = g_0 \sum_l \mathcal{T}_l, \quad (3.3)$$

donde $g_0 = 2e^2/h$ es el cuanto de conductancia eléctrica y \mathcal{T}_l es la transmitancia electrónica del l -ésimo canal del conductor [Imry,1999]. Por otro lado, existe un cuanto de conductancia térmica para el transporte balístico de fonones a bajas temperaturas en un canal unidimensional dado por [Schwab,2000]

$$G = g_0^{ph} \sum_l \mathcal{F}_l, \quad (3.4)$$

donde

$$g_0^{ph} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h}. \quad (3.5)$$

Para estudiar el transporte fonónico, consideremos un sistema unidimensional conectado a dos reservorios L y R con temperaturas T_L y T_R , respectivamente. El flujo o corriente de calor (I_Q) puede calcularse mediante la fórmula de Landauer dada por [Rego,1998]

$$I_Q = \frac{1}{2\pi} \sum_S \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar \omega_S(k) v_S(k) [n_R(\omega_S, T_R) - n_L(\omega_S, T_L)] \mathcal{F}_S(\omega_S), \quad (3.6)$$

donde $\omega_S(k)$, $v_S(k) = d\omega_S(k)/dk$ y $\mathcal{F}_S(\omega_S)$ son respectivamente la frecuencia, la velocidad de grupo y la probabilidad de transmisión fonónica del modo S que podría ser longitudinal o transversal, mientras que $n_L(\omega_S, T_L)$ y $n_R(\omega_S, T_R)$ son las funciones de distribución fonónica (1.66) que indican el número de fonones con frecuencia ω_S en el reservorio L a temperatura T_L y en el reservorio R a temperatura T_R . Teniendo en cuenta que $d\omega(k) = v(k)dk$, la ecuación (3.6) puede reescribirse integrando sobre ω como

$$I_Q = \frac{1}{2\pi} \sum_S \int_0^\infty d\omega \hbar \omega [n_R(\omega, T_R) - n_L(\omega, T_L)] \mathcal{F}_S(\omega) \quad (3.7)$$

La conductancia térmica (G^{ph}) entre los reservorios L y R está dada por

$$G^{ph} \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{I_Q}{\Delta T} = \lim_{T_R \rightarrow T_L} \frac{I_Q}{T_R - T_L} \quad (3.8)$$

y sustituyendo (3.7) en (3.8) se obtiene [Markusen,2012]

$$G^{ph} = \frac{1}{2\pi} \sum_S \int_0^\infty d\omega \hbar \omega \frac{\partial n(\omega, T)}{\partial T} \mathcal{F}_S(\omega) = \frac{\hbar^2}{2\pi k_B T^2} \sum_S \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} \mathcal{F}_S(\omega), \quad (3.9)$$

donde $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ es la función de distribución de Bose-Einstein (1.66) y $\mathcal{F}(\omega) = \sum_S \mathcal{F}_S(\omega)$ es la transmitancia a través de dos modos transversales y uno longitudinal en W canales independientes. Cabe mencionar que $G^{ph} = \kappa^{ph} A/L$, siendo respectivamente A y L el área transversal y la longitud del sistema con respecto al flujo de calor.

Por otro lado, dentro de la teoría de respuesta lineal, la fórmula de Kubo-Greenwood para la conductividad térmica por fonones ($\kappa_{\mu\nu}^{ph}$) está dada por [Flicker,1973]

$$\kappa_{\mu\nu}^{ph} = \frac{-2\hbar^2}{\pi \Omega k_B T^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} \text{Tr}\{\mathbf{A}_\mu \text{Im}[\mathbf{G}(\omega)] \mathbf{A}_\nu \text{Im}[\mathbf{G}(\omega)]\}, \quad (3.10)$$

donde $[\mathbf{A}_\mu]_{l\lambda, j\varepsilon} = \Phi_{l\lambda, j\varepsilon}(r_{l,\mu} - r_{j,\mu})/2$ y $\mathbf{G}(\omega)$ es la función de Green fonónica determinada por la ecuación de Dyson [Elliot,1974]

$$(\omega^2 \mathbf{I} - \Phi) \mathbf{G}(\omega) = \mathbf{I}, \quad (3.11)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad.

Para una cadena periódica de N átomos con distancia interatómica a , la traza de la Ec. (3.10) tiene una solución analítica dada por [Wang,2008]

$$\text{Traza}^{\text{1D}}(\omega) = -(N-1)^2 a^2 / 8, \quad (3.12)$$

si $\omega \in [0, \omega_\sigma]$ siendo $\omega_\sigma = \sqrt{\sigma/M}$ y $\sigma = \alpha, \beta$ o γ es la constante de fuerza de restitución. En general, la probabilidad de transmisión de fonones en sistemas unidimensionales puede calcularse vía

$$\mathcal{T}_{KG}(\omega) = \text{Traza}(\omega) / \text{Traza}^{\text{1D}}(\omega), \quad (3.13)$$

donde $\text{Traza}(\omega) = \text{Tr}\{\mathbf{A}_x \text{Im}[\mathbf{G}^+(\omega)] \mathbf{A}_x \text{Im}[\mathbf{G}^+(\omega)]\}$. Las ecuaciones de Landauer (3.9) y de Kubo-Greenwood (3.10) serán el punto de partida para nuestros estudios de transporte fonónico.

3.2 Método de canales independientes

Una manera eficiente de abordar el transporte fonónico en sistemas multidimensionales de longitud macroscópica es mediante el método de canales independientes, el cual consiste en transformar la matriz dinámica original Φ a $\tilde{\Phi} = \Xi^t \Phi \Xi$ vía una transformación unitaria Ξ , tal que $\tilde{\Phi}$ es una matriz formada por canales cuasi unidimensionales desacoplados, donde se aplica el formalismo de matriz de transferencia.

Sea Φ la matriz dinámica de un sistema multidimensional con N_L planos transversales, donde cada plano tiene N_w átomos, conectadas a dos reservorios izquierdo (L) y derecho (D) ambos constituidos por semi-infinitos planos periódicos de N_w átomos en cada plano, dada por

$$\Phi = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \phi_L & \tau_L & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \tau_L^t & \phi_1 & \tau_1 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \tau_1^t & \phi_2 & \tau_2 & \ddots & \vdots & \vdots & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \tau_2^t & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \phi_{N_L-1} & \tau_{N_L-1} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \tau_{N_L-1}^t & \phi_{N_L} & \tau_R & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \tau_R^t & \phi_R & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

donde ϕ_j con $j = L, 1, 2, \dots, N_L$ y R son matrices de tamaño $N_w \times N_w$ que contienen las interacciones entre átomos en el plano j -ésimo, mientras que τ_j son matrices de las interacciones entre los planos j y $j+1$. Sea Ξ_j una matriz unitaria de tamaño $N_w \times N_w$, tal que

$$\tilde{\phi}_j = \Xi_j^t \phi_j \Xi_j = \begin{bmatrix} \varepsilon_{1,j} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_{2,j} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \varepsilon_{N_w,j} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \tilde{\tau}_j = \Xi_j^t \tau_j \Xi_j = \begin{bmatrix} \chi_{1,j} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \chi_{2,j} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \chi_{N_w,j} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

son matrices diagonales. Construyamos la matriz unitaria Ξ formada por las matrices Ξ_j de la forma

$$\Xi = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \Xi_L & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \\ \ddots & \mathbf{0} & \Xi_1 & \ddots & \ddots & \vdots & \cdots & \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots & \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \Xi_{N_L} & \mathbf{0} & \ddots & \\ \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \Xi_R & \ddots & \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \end{bmatrix}, \quad (3.16)$$

tal que

$$\tilde{\Phi} = \Xi^t \Phi \Xi = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \tilde{\phi}_L & \tilde{\tau}_L & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \tilde{\tau}_L^t & \tilde{\phi}_1 & \tilde{\tau}_1 & \ddots & \ddots & \vdots & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \tilde{\tau}_1^t & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \tilde{\tau}_{N_L-1} & \mathbf{0} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \tilde{\tau}_{N_L-1}^t & \tilde{\phi}_{N_L} & \tilde{\tau}_R & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \tilde{\tau}_R^t & \tilde{\phi}_R & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

Podemos reordenar la matriz (3.17) por medio de una permutación \mathbf{P} tal que $\tilde{\Phi} = \mathbf{P}^t \tilde{\Phi} \mathbf{P}$ está formada por submatrices \mathbf{C}_l con $l=1, 2, \dots, N_w$ representando canales independientes, es decir,

$$\tilde{\Phi} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C}_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{C}_{N_w} \end{bmatrix}, \quad (3.18)$$

donde

$$\mathbf{C}_l = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_{l,L} & \chi_{l,L} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \chi_{l,L} & \varepsilon_{l,1} & \chi_{l,1} & \ddots & \ddots & \vdots & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \chi_{l,1} & \varepsilon_{l,2} & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \chi_{l,N_L-1} & \mathbf{0} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \chi_{l,N_L-1} & \varepsilon_{l,N_L} & \chi_{l,R} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \chi_{l,R} & \varepsilon_{l,R} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \end{bmatrix}. \quad (3.19)$$

• Ejemplo de aplicación a un nanoalambre

Consideremos un nanoalambre cúbicamente estructurado de longitud $L=3$ colocado a lo largo de la dirección X con secciones transversales de $W=2 \times 2$ átomos (esferas oscuras) de masas idénticas y constantes de fuerza interatómica central α y no central β . Dicho nanoalambre está conectado a dos reservorios semi infinitos (esferas claras) por sus extremos, como se muestra en la Figura 3.1.

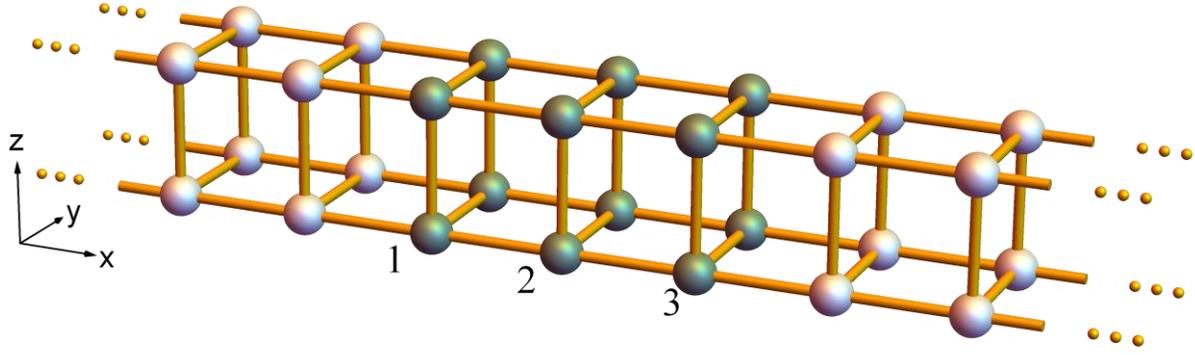


Figura 3.1 Esquema de un nanoalambre cúbicamente estructurado con una sección transversal de $W = 2 \times 2$ átomos (esferas oscuras) y una longitud de $L = 3$ planos, conectado a dos reservorios semi infinitos (esferas claras).

La matriz dinámica (Φ) del nanoalambre dentro del modelo de Born (2.1) puede escribirse como

$$\Phi = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \phi_L & \tau_L & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \tau_L & \phi_1 & \tau_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \tau_1 & \phi_2 & \tau_2 & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \tau_2 & \phi_3 & \tau_R & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \tau_R & \phi_R & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

donde ϕ_j y τ_j son respectivamente las matrices que describen las interacciones dentro del j -ésimo plano y entre planos j y $j+1$.

Para el caso del modo longitudinal con desplazamientos paralelos a la dirección X en el nanoalambre de la Figura 3.1, donde los átomos del j -ésimo plano transversal tengan la misma masa M_j y misma constante de fuerza no central β entre átomos dentro del plano, así como la constante de interacción central α_j entre los átomos del j -ésimo plano y los del $(j+1)$ -ésimo plano, las matrices ϕ_j y τ_j pueden escribirse como

$$\phi_j = \frac{1}{M_j} \begin{pmatrix} \alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta & -\beta & 0 & -\beta \\ -\beta & \alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta & -\beta & 0 \\ 0 & -\beta & \alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta & -\beta \\ -\beta & 0 & -\beta & \alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta \end{pmatrix} \text{ y } \tau_j = \frac{-\alpha_j}{\sqrt{M_j M_{j+1}}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Las matrices ϕ_j pueden diagonalizarse a través de la transformación unitaria \mathbf{w} dada por

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

es decir,

$$\boldsymbol{\varepsilon}_j = \mathbf{w}' \boldsymbol{\Phi}_j \mathbf{w} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1,j} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{2,j} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{3,j} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{4,j} \end{pmatrix} = \frac{1}{M_j} \begin{pmatrix} \alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{j-1} + \alpha_j + 4\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{j-1} + \alpha_j \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Además, se tiene que $\boldsymbol{\tau}_j = \mathbf{w}' \boldsymbol{\tau}_j \mathbf{w}$. Entonces, introducimos una matriz de transformación unitaria global \mathbf{W} dada por

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \mathbf{w} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \ddots \\ \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{w} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{w} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{w} & \mathbf{0} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{w} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

y en consecuencia la matriz dinámica $\boldsymbol{\Phi}$ se convierte a

$$\tilde{\boldsymbol{\Phi}} = \mathbf{W}' \boldsymbol{\Phi} \mathbf{W} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \boldsymbol{\varepsilon}_L & \boldsymbol{\tau}_L & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \boldsymbol{\tau}_L & \boldsymbol{\varepsilon}_1 & \boldsymbol{\tau}_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \boldsymbol{\tau}_1 & \boldsymbol{\varepsilon}_2 & \boldsymbol{\tau}_2 & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \boldsymbol{\tau}_2 & \boldsymbol{\varepsilon}_3 & \boldsymbol{\tau}_R & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \boldsymbol{\tau}_R & \boldsymbol{\varepsilon}_R & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

la cual contiene únicamente elementos no cero en la diagonal principal y la diagonal de las $\boldsymbol{\tau}_j$. Esta nueva matriz dinámica ($\tilde{\boldsymbol{\Phi}}$) puede reorganizarse a través de una permutación dada por

$$\mathbf{P} = [\mathbf{P}_1 \ \mathbf{P}_2 \ \mathbf{P}_3 \ \mathbf{P}_4] = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \ddots \\ \cdots & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \ddots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Por ejemplo, si el nanoalambre de 3 planos transversales y 4 átomos por plano (ver Figura 3.1) se encuentra sin reservorios, las matrices \mathbf{P}_l son de tamaño 12×3 . Entonces la nueva matriz dinámica $\tilde{\boldsymbol{\Phi}}$ con los índices reorganizados puede escribirse como

$$\tilde{\Phi} = \mathbf{P}^t \tilde{\Phi} \mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C}_2 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{C}_3 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{C}_4 \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

donde \mathbf{C}_l está dado por

$$\mathbf{C}_l = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_{l,L} & \frac{-\alpha_L}{\sqrt{M_L M_1}} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \ddots & \frac{-\alpha_L}{\sqrt{M_L M_1}} & \varepsilon_{l,1} & \frac{-\alpha_1}{\sqrt{M_1 M_2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & \frac{-\alpha_1}{\sqrt{M_1 M_2}} & \varepsilon_{l,2} & \frac{-\alpha_2}{\sqrt{M_2 M_3}} & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & \frac{-\alpha_2}{\sqrt{M_2 M_3}} & \varepsilon_{l,3} & \frac{-\alpha_R}{\sqrt{M_3 M_R}} & \ddots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \frac{-\alpha_R}{\sqrt{M_3 M_R}} & \varepsilon_{l,R} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

la cual corresponde al l -ésimo canal independiente con elementos diagonales determinados por la ecuación (3.23). Dichos canales pueden estudiarse mediante las matrices de transferencia que se discutirá a continuación.

- **Formalismo de matrices de transferencia**

Dado que los modos vibracionales en el l -ésimo canal independiente se determinan a través de la ecuación de eigenvalores de la matriz \mathbf{C}_l dada por

$$\mathbf{C}_l \mathbf{u}_l = \omega^2 \mathbf{u}_l, \quad (3.29)$$

la cual en forma general omitiendo el subíndice l y para un modo de vibración (transversal o longitudinal) puede escribirse como

$$\begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_L & \chi_L & 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ \ddots & \chi_L & \varepsilon_1 & \chi_1 & \ddots & \ddots & \vdots & \cdots \\ \ddots & 0 & \chi_1 & \varepsilon_2 & \ddots & \ddots & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \chi_{N_L-1} & 0 & \ddots \\ \cdots & \vdots & \ddots & \ddots & \chi_{N_L-1} & \varepsilon_{N_L} & \chi_R & \ddots \\ \cdots & 0 & \cdots & 0 & 0 & \chi_R & \varepsilon_R & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ u_0 \\ u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{N_L} \\ u_{N_L+1} \\ \vdots \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} \vdots \\ u_0 \\ u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{N_L} \\ u_{N_L+1} \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (3.30)$$

donde los desplazamientos u_j con índices en $j=1, \dots, N_L$ corresponden a átomos del sistema y $j=0, -1, -2, \dots$ a los del reservorio izquierdo, mientras que $j=N_L+1, N_L+2, \dots$ corresponden a los del reservorio derecho. De (3.30) se tiene que

$$\omega^2 u_j = \chi_{j-1} u_{j-1} + \varepsilon_j u_j + \chi_j u_{j+1} \quad (3.31)$$

y despejando u_{j+1} obtenemos

$$u_{j+1} = \chi_j^{-1}(\omega^2 - \varepsilon_j)u_j - \chi_j^{-1}\chi_{j-1}u_{j-1}, \quad (3.32)$$

la cual puede reescribirse en representación matricial como

$$\mathbf{U}_{j+1} = \mathbf{T}_j \mathbf{U}_j \quad \text{con} \quad \mathbf{U}_j \equiv \begin{pmatrix} u_j \\ u_{j-1} \end{pmatrix}, \quad (3.33)$$

donde \mathbf{U}_j es el vector de amplitud y

$$\mathbf{T}_j \equiv \begin{pmatrix} \chi_j^{-1}(\omega^2 - \varepsilon_j) & -\chi_j^{-1}\chi_{j-1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

es la matriz de transferencia, cuyo determinante es

$$\det(\mathbf{T}_j) = \chi_j^{-1}\chi_{j-1}. \quad (3.35)$$

A partir de (3.33) se puede demostrar, por inducción matemática, que la correlación entre los átomos extremos del sistema está dada por

$$\mathbf{U}_{N+1} = \mathbf{T}_N \mathbf{T}_{N-1} \cdots \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 \mathbf{U}_1 = \mathbf{T} \mathbf{U}_1, \quad (3.36)$$

donde

$$\mathbf{T} \equiv \prod_{j=1}^N \mathbf{T}_j = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.37)$$

Dado que el determinante del producto de matrices es el producto de los determinantes, se tiene que

$$\det(\mathbf{T}) = c_{11}c_{22} - c_{21}c_{12} = \prod_{j=1}^N \frac{\chi_{j-1}}{\chi_j} = \frac{\chi_0}{\chi_N} = \frac{\chi_L}{\chi_R}. \quad (3.38)$$

Si los reservorios periódicos L y R tienen la misma constante de interacción entre primeros vecinos, $\chi_L = \chi_R$, entonces

$$\det(\mathbf{T}) = 1. \quad (3.39)$$

Por otra parte, como los reservorios semi infinitos L y R son periódicos, podemos proponer una solución general para los desplazamientos en cada uno como la suma de dos ondas planas una entrante y la otra saliente del sistema, es decir,

$$u_n(k) = \begin{cases} A e^{ikna} + B e^{-ikna}, & \text{si } n \leq 1 \\ C e^{ikna} + D e^{-ikna}, & \text{si } n \geq N \end{cases}, \quad (3.40)$$

donde a es la distancia interatómica. Si el fonón incide por el lado izquierdo numerado por los átomos cero y uno, tenemos que $k > 0$, $A = 1$, $B = r$, $C = t$ y $D = 0$, donde r y t son respectivamente los coeficientes de reflexión y transmisión. Si sustituimos la solución (3.40) en la ecuación (3.36), se obtiene

$$\begin{pmatrix} t e^{ik(N+1)a} \\ t e^{ikNa} \end{pmatrix} = \mathbf{U}_{N+1} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} \\ c_{2,1} & c_{2,2} \end{pmatrix} \mathbf{U}_1 = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} \\ c_{2,1} & c_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ika} + r e^{-ika} \\ 1 + r \end{pmatrix}, \quad (3.41)$$

donde \mathbf{U}_1 y \mathbf{U}_{N+1} pueden reescribirse de la siguiente forma

$$\mathbf{U}_1 = \begin{pmatrix} e^{ika} + re^{-ika} \\ 1+r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{U}_{N+1} = \begin{pmatrix} te^{ik(N+1)a} \\ te^{ikNa} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} te^{ikNa} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.42)$$

La inversa de la matriz en (3.42) es

$$\begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{2i \sin(ka)} \begin{pmatrix} 1 & -e^{-ika} \\ -1 & e^{ika} \end{pmatrix}. \quad (3.43)$$

Por lo que sustituyendo (3.42) en (3.41) y multiplicando ambos lados por (3.43) se obtiene

$$\begin{pmatrix} te^{ikNa} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{c}_{1,1} & \tilde{c}_{1,2} \\ \tilde{c}_{2,1} & \tilde{c}_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix}, \quad (3.44)$$

donde

$$\begin{cases} \tilde{c}_{1,1} = [c_{1,2} - c_{2,1} + c_{1,1}e^{ika} - c_{2,2}e^{-ika}] / 2i \sin(ka) \\ \tilde{c}_{1,2} = [(c_{1,1} - c_{2,2})e^{-ika} - c_{2,1}e^{-2ika} + c_{1,2}] / 2i \sin(ka) \\ \tilde{c}_{2,1} = [(c_{2,2} - c_{1,1})e^{ika} + c_{2,1}e^{2ika} - c_{1,2}] / 2i \sin(ka) \\ \tilde{c}_{2,2} = [c_{2,1} - c_{1,2} + c_{2,2}e^{ika} - c_{1,1}e^{-ika}] / 2i \sin(ka) \end{cases}. \quad (3.45)$$

Resolviendo las ecuaciones (3.44) para t y r , se obtiene que

$$r = -\frac{\tilde{c}_{2,1}}{\tilde{c}_{2,2}} = -\frac{(c_{2,2} - c_{1,1})e^{ika} + c_{2,1}e^{2ika} - c_{1,2}}{c_{2,1} - c_{1,2} + c_{2,2}e^{ika} - c_{1,1}e^{-ika}} \quad (3.46)$$

y

$$t = (\tilde{c}_{1,1} + r\tilde{c}_{1,2})e^{-ikNa} = \frac{2i \sin(ka)e^{-ikNa} [\det(\mathbf{T})]^2}{c_{1,2} + c_{1,1}e^{-ika} - (c_{2,1} + c_{2,2}e^{ika})}. \quad (3.47)$$

De (3.46) y (3.47) se obtienen la transmitancia

$$|t|^2 = \frac{4 \sin^2(ka) [\det(\mathbf{T})]^2}{[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2}) \cos(ka)]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 \sin^2(ka)} \quad (3.48)$$

y la reflectancia

$$|r|^2 = \frac{[c_{1,1} - c_{2,2} + (c_{1,2} - c_{2,1}) \cos(ka)]^2 + (c_{1,2} + c_{2,1})^2 \sin^2(ka)}{[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2}) \cos(ka)]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 \sin^2(ka)}. \quad (3.49)$$

Las ecuaciones (3.48) y (3.49) conduce a

$$|t|^2 + |r|^2 = 1. \quad (3.50)$$

Las relaciones de dispersión $\omega^2(k)$ en cada reservorio periódico son

$$\omega_L^2(k) = \varepsilon_L - 2\chi_L \cos(ka) \quad \text{y} \quad \omega_R^2(k) = \varepsilon_R - 2\chi_R \cos(ka). \quad (3.51)$$

Para el caso $\varepsilon_L = \varepsilon_R \equiv \varepsilon$ y $\chi_L = \chi_R \equiv \chi$, entonces $\omega_L^2(k) = \omega_R^2(k) = \omega^2(k)$. Al sustituir (3.51) y (3.39) en (3.48) y (3.49) se obtienen la transmitancia (\mathcal{T}) dada por

$$\mathcal{T}(\omega) \equiv |t|^2 = \frac{[4\chi^2 - (\varepsilon - \omega^2)^2]/\chi^2}{\left[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2})(\varepsilon - \omega^2)/2\chi \right]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 [4\chi^2 - (\varepsilon - \omega^2)^2]/4\chi^2} \quad (3.52)$$

y la reflectancia

$$\mathcal{R}(\omega) \equiv |r|^2 = \frac{\left[c_{1,1} - c_{2,2} + (c_{1,2} - c_{2,1})(\varepsilon - \omega^2)/2\chi \right]^2 + (c_{1,2} + c_{2,1})^2 [4\chi^2 - (\varepsilon - \omega^2)^2]/4\chi^2}{\left[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2})(\varepsilon - \omega^2)/2\chi \right]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 [4\chi^2 - (\varepsilon - \omega^2)^2]/4\chi^2}. \quad (3.53)$$

Recordemos que (3.52) y (3.53) se calculan para los N_w canales independientes por lo que la transmitancia y la reflectancia total están dados por $\mathcal{T}_T(\omega) = \sum_{l=1}^{N_w} \mathcal{T}_l(\omega)$ y $\mathcal{R}_T(\omega) = \sum_{l=1}^{N_w} \mathcal{R}_l(\omega)$ tal que $\mathcal{T}_T(\omega) + \mathcal{R}_T(\omega) = N_w$.

3.3 Grafeno, una estructura bidimensional

A la exfoliación de un solo plano hexagonal del grafito se le denomina grafeno, el cual se une con los demás planos a través de una interacción débil de tipo Van der Waals, como se puede apreciar en la magnitud de las constantes α_1^{out} y β_1^{out} de la Tabla 2.1. En 2010, los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física por sus pioneros estudios de este material.

La estructura cristalina del grafeno se muestra en la Figura 3.2(a) y su primera zona de Brillouin en Figura 3.2(b). Los vectores base de la red hexagonal están dados por

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0) \text{ y } \mathbf{a}_2 = (-1, \sqrt{3})a/2, \quad (3.54)$$

entonces los vectores base de la red recíproca son

$$\mathbf{b}_1 = (\sqrt{3}, 1)2\pi/\sqrt{3}a \text{ y } \mathbf{b}_2 = (0, 2)2\pi/\sqrt{3}a, \quad (3.55)$$

los cuales satisfacen la condición de

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}. \quad (3.56)$$

A partir de la matriz dinámica en espacio recíproco del grafito (2.53), podemos obtener la correspondiente al grafeno haciendo las interacciones inter planares $\alpha_1^{\text{out}} = \beta_1^{\text{out}} = 0$, por lo que la matriz dinámica del grafeno puede escribirse como

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} \Phi_0^{\text{nn}}(\alpha, \beta, \gamma) & \mathbf{D}^{\text{nn}}(\alpha, \beta, \gamma, \mathbf{k}) \\ \mathbf{D}^{\text{nn}}(\alpha, \beta, \gamma, \mathbf{k})^* & \Phi_0^{\text{nn}}(\alpha, \beta, \gamma) \end{bmatrix}, \quad (3.57)$$

donde se ha omitido el subíndice de los parámetros, es decir, $\alpha = \alpha_1$, $\beta = \beta_1$ y $\gamma = \gamma_1$, además $\Phi_0^{\text{nn}} = \Phi_{\text{in},0}^{\text{nn}}$ y $\mathbf{D}^{\text{nn}} = \mathbf{D}_{\text{in}}^{\text{nn}}$ están dados por (2.40) y (2.46) respectivamente.

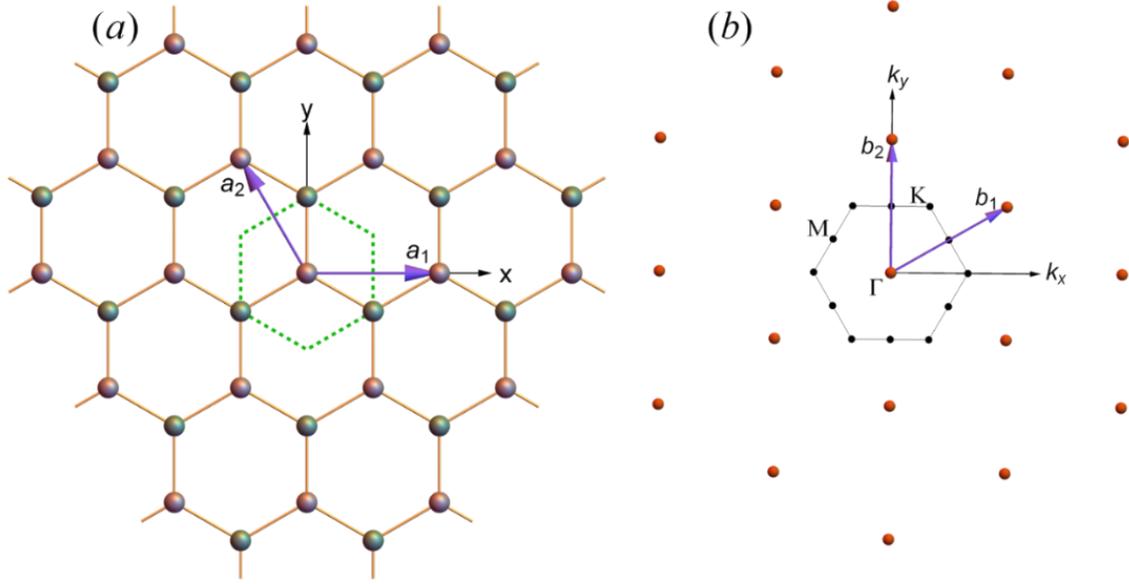


Figura 3.2 Esquema de (a) una red hexagonal de grafeno con dos vectores base (flechas moradas) y la celda primitiva de Wigner-Sietz de dos átomos indicada por líneas punteadas verde y (b) su red recíproca (puntos naranjados) con la primera zona de Brillouin (línea negra) con puntos de alta simetría y vectores base (flechas moradas).

En esta tesis estudiaremos el transporte fonónico en nanocintas de grafeno dentro de la aproximación $\alpha = \beta$, es decir,

$$\mathbf{D}^{\text{nn}}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} g(\alpha, \alpha) & g_{xy}(\alpha, \alpha) & 0 \\ g_{xy}(\alpha, \alpha) & g(\alpha, \alpha) & 0 \\ 0 & 0 & g(\gamma, \gamma) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha g_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha g_1 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma g_1 \end{bmatrix}, \quad (3.58)$$

donde $g_{xy}(\alpha, \alpha) = 0$ y

$$A(\mathbf{k}) = g(1,1) = -\exp(ik_y a/\sqrt{3}) - 2\exp(-ik_y a/2\sqrt{3}) \cos(k_x a/2), \quad (3.59)$$

mientras que

$$\Phi_0^{\text{nn}} = 3 \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{bmatrix}. \quad (3.60)$$

Entonces

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} 3\alpha & 0 & 0 & \alpha A(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 3\alpha & 0 & 0 & \alpha A(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 3\gamma & 0 & 0 & \gamma A(\mathbf{k}) \\ \alpha A^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 3\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha A^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 3\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \gamma A^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 3\gamma \end{bmatrix}, \quad (3.61)$$

cuyas eigenfrecuencias para los modos vibracionales con desplazamientos paralelos al plano XY están dadas por

$$\omega_{\text{XY,A}}^2(\mathbf{k}) = \alpha(3 - |A(\mathbf{k})|) \text{ y } \omega_{\text{XY,O}}^2(\mathbf{k}) = \alpha(3 + |A(\mathbf{k})|), \quad (3.62)$$

mientras que para los Z son

$$\omega_{Z,A}^2(\mathbf{k}) = \gamma(3 - |A(\mathbf{k})|) \text{ y } \omega_{Z,O}^2(\mathbf{k}) = \gamma(3 + |A(\mathbf{k})|), \quad (3.63)$$

donde

$$|A(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4 \cos(k_x a/2) \cos(\sqrt{3} k_y a/2) + 4 \cos^2(k_x a/2)}. \quad (3.64)$$

En la Figura 3.3 se muestran las relaciones de dispersión fonónicas (líneas rojas) para el grafeno obtenidas de las ecuaciones (3.62) y (3.63) usando los parámetros

$$\alpha = \beta = 325.3 \text{ N/m y } \gamma = 75.3 \text{ N/m}, \quad (3.65)$$

en comparación con los datos experimentales (círculos abiertos) de [Mohr,2007] resultando una desviación estándar de $\Delta\sigma = 100.9 \text{ cm}^{-1}$ en comparación con $\Delta\sigma = 36.11 \text{ cm}^{-1}$ de la Figura 2.7 para grafito obtenido de una matriz dinámica con 6 parámetros semi empíricos.

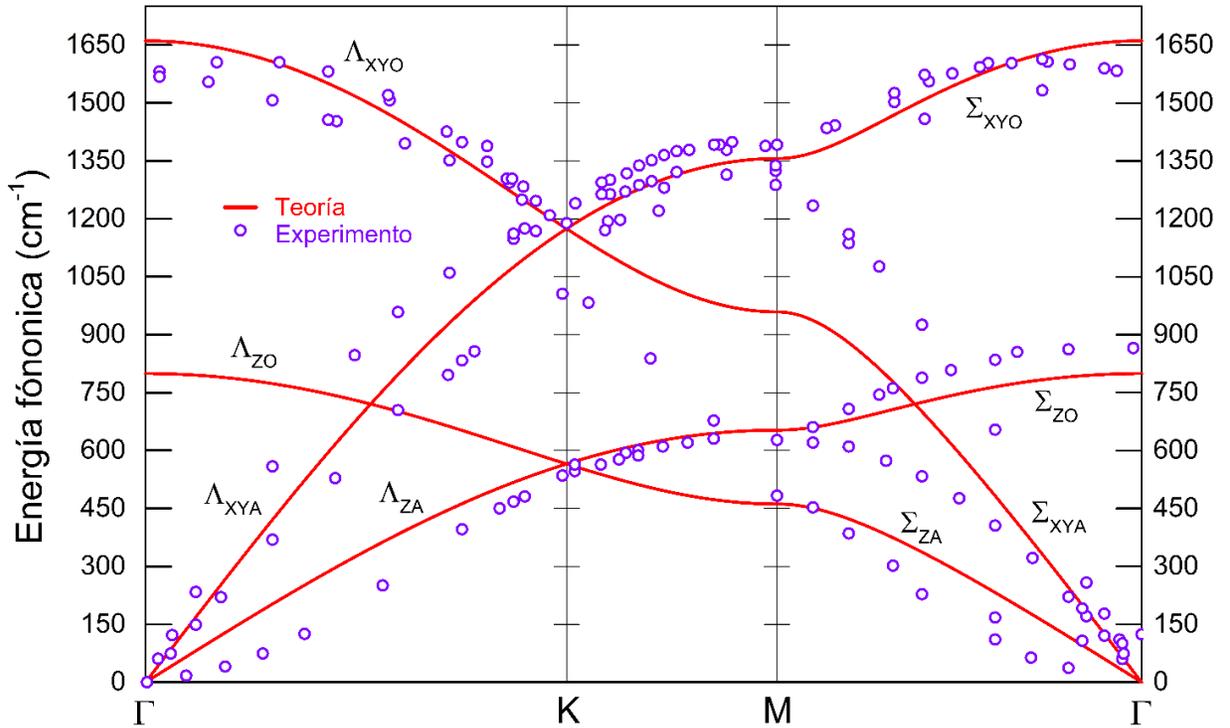


Figura 3.3 Relaciones de dispersión fonónica (líneas rojas) para grafeno obtenidas de (3.62) y (3.63) en comparación con los datos experimentales (círculos morados) [Mohr,2007].

Nótese que con solo 2 parámetros podemos reproducir las características esenciales de la relación de dispersión fonónica del grafeno, donde las bandas longitudinal y transversal de los modos XY son representadas por una sola relación de dispersión tanto para los modos acústicos como los ópticos. La aproximación (3.65) facilita el estudio de la conductividad térmica por fonones en nanocintas de grafeno de tamaño variable con y sin defectos.

3.4 Transporte fonónico en nanocintas de grafeno

En esta sección estudiaremos el transporte fonónico dentro del modelo de BvK a través del método de canales independientes desarrollado en el Apéndice A y esquemáticamente ilustrado en la Figura 3.4.

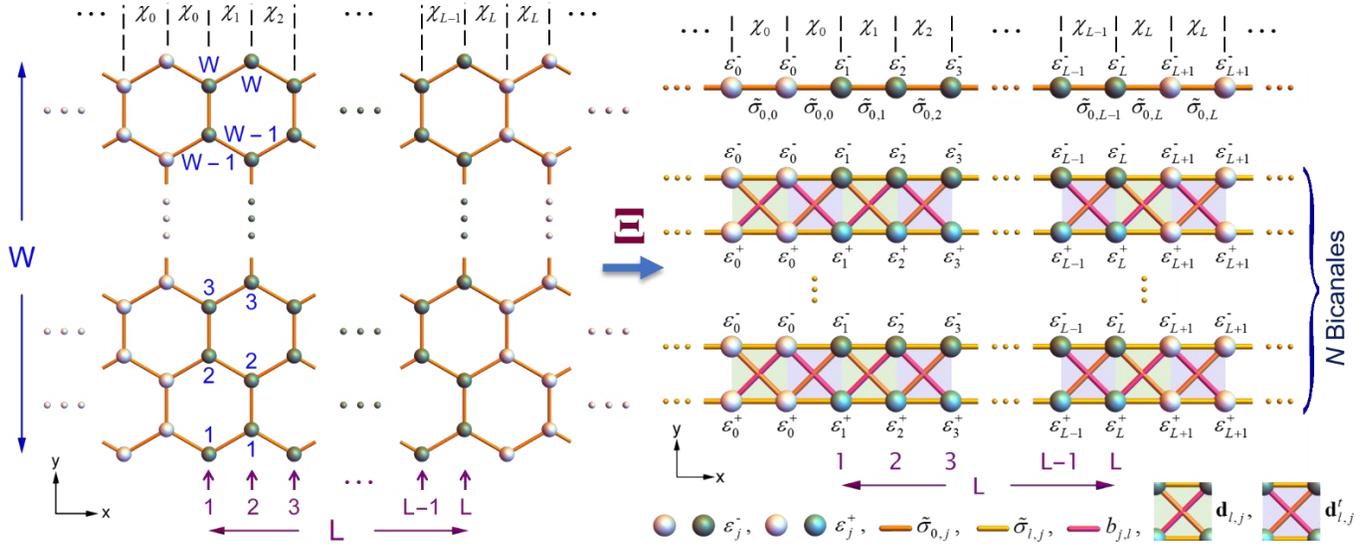


Figura 3.4 Representación esquemática del método de canales independientes que transforma una cinta de grafeno con ancho W a $N = (W - 1)/2$ bicanales y un unicanal.

Consideremos una cinta de grafeno sin defectos con frontera tipo zigzag de longitud L y ancho W como se muestra en la Figura 3.4 (lado izquierdo) conectada a dos reservorios izquierdo y derecho de la misma estructura con longitud semi-infinita. Como las matrices dinámicas (2.39) son diagonales dentro de la aproximación $\beta = \alpha$, la matriz dinámica $\tilde{\Phi}$ de la cinta de grafeno es separable en los modos con desplazamientos paralelos a las direcciones X, Y y Z de forma que

$$\tilde{\Phi} = \begin{bmatrix} \Phi_X & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \Phi_Y & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \Phi_Z \end{bmatrix}, \quad (3.66)$$

donde Φ_X , Φ_Y y Φ_Z se pueden expresar en términos de las L líneas transversales como

$$\Phi_X = \Phi_Y = \frac{\alpha}{M} \Phi \quad \text{y} \quad \Phi_Z = \frac{\gamma}{M} \Phi. \quad (3.67)$$

con

$$\Phi = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \Phi_0 & \Theta_0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \Theta_0 & \Phi_0 & \Theta_0 & \mathbf{0} & \ddots & \vdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \Theta_0 & \Phi_1 & \Theta_1 & \ddots & \ddots & \cdots & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \Theta_1 & \Phi_2 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \Theta_{L-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \ddots & \ddots & \Theta_{L-1} & \Phi_L & \Theta_L & \mathbf{0} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \vdots & \ddots & \mathbf{0} & \Theta_L & \Phi_{L+1} & \Theta_L & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \Theta_L & \Phi_{L+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.68)$$

siendo $\Theta_j = -\chi_j \mathbf{I}$ y $\chi_j = \alpha_j / \alpha = \gamma_j / \gamma$ la interacción entre las líneas transversales j y $j+1$, ilustrada en la parte superior de la Figura 3.4, además se tiene $\chi_0 = \chi_L = 1$ para los reservorios periódicos

izquierdo y derecho. Las matrices Φ_j en (A.3) de tamaño $W \times W$ representan las interacciones entre los átomos de la línea transversal j -ésima, las cuales para $j = 2n + 1$ impar y $j = 2n$ par son dadas por

$$\Phi_{2n+1} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2n+1}^- & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \phi_{2n+1,1} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \phi_{2n+1,l} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \phi_{2n+1,N} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \Phi_{2n} = \begin{bmatrix} \phi_{2n,1} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \phi_{2n,l} & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \vdots \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \phi_{2n,N} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \varepsilon_{2n}^- \end{bmatrix} \quad (3.69)$$

donde $\varepsilon_j^- = \chi_{j-1} + \chi_j$, $N = (W-1)/2$ y para todo $l = 1, \dots, N$ se tiene

$$\phi_{j,l} = \begin{bmatrix} 1 + \chi_{j-1} + \chi_j & -1 \\ -1 & 1 + \chi_{j-1} + \chi_j \end{bmatrix} \quad (3.70)$$

Consideremos una transformación unitaria $\Xi = \mathbf{W} \mathbf{\Pi} \mathbf{U}$ definida como la aplicación consecutiva de transformaciones unitarias \mathbf{W} , $\mathbf{\Pi}$ y \mathbf{U} dadas en el Apéndice A. Dicha transformación Ξ mapea la cinta de grafeno representada por la matriz dinámica Φ en un unicanal y $N = (W-1)/2$ bicanales independientes descrita por la matriz dinámica $\check{\Phi} = \Xi' \Phi \Xi$, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.4. En consecuencia, las nuevas matrices dinámicas para los modos con desplazamientos paralelos a las direcciones X, Y y Z son

$$\check{\Phi}_\nu = \omega_\nu^2 \check{\Phi} = \omega_\nu^2 \Xi' \Phi \Xi = \omega_\nu^2 \begin{bmatrix} \mathfrak{S} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathfrak{D}_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathfrak{D}_N \end{bmatrix}, \quad (3.71)$$

donde $\nu \in \{X, Y, Z\}$, $\omega_X^2 = \omega_Y^2 = \alpha/M$, $\omega_Z^2 = \gamma/M$,

$$\mathfrak{S} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0^- & \tilde{\sigma}_{0,0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \tilde{\sigma}_{0,0} & \varepsilon_1^- & \tilde{\sigma}_{0,1} & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \tilde{\sigma}_{0,1} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \tilde{\sigma}_{0,L-1} & \mathbf{0} & \ddots & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \tilde{\sigma}_{0,L-1} & \varepsilon_L^- & \tilde{\sigma}_{0,L} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \tilde{\sigma}_{0,L} & \varepsilon_{L+1}^- & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathfrak{D}_l = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0 & \mathbf{d}_{l,0}^t & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{d}_{l,0} & \varepsilon_1 & \mathbf{d}_{l,1} & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{d}_{l,1}^t & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{d}_{l,L-1}^t & \mathbf{0} & \ddots & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \mathbf{d}_{l,L-1} & \varepsilon_L & \mathbf{d}_{l,L} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{d}_{l,L}^t & \varepsilon_{L+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (3.72)$$

siendo $\varepsilon_j^- = \chi_{j-1} + \chi_j$, $\tilde{\sigma}_{l,j} = \sigma_l \chi_j$,

$$\varepsilon_j = \begin{bmatrix} \varepsilon_j^- & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon_j^+ \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{d}_{l,j} = \chi_j \begin{bmatrix} \sigma_l & b_l \\ -b_l & \sigma_l \end{bmatrix} \quad (3.73)$$

con $\varepsilon_j^+ = 2 + \chi_{j-1} + \chi_j$, $\sigma_0 = -1$ y $\sigma_l = \cos[(2l+1)\pi/(2N+1)]$ para $l = 1, \dots, N$.

- **Modos normales de vibración en el unicanal y bicanales**

Ahora estudiaremos la relación de dispersión fonónica en el unicanal y los bicanales ambos periódicos caracterizados por $\chi_j = 1$ para todo j . Para el primer caso, la matriz dinámica \mathfrak{S} de (3.72) se convierte en

$$\mathfrak{S} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & 2 & -1 & 0 & \cdots \\ \ddots & -1 & 2 & -1 & \ddots \\ \cdots & 0 & -1 & 2 & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (3.74)$$

cuyos eigenvalores en espacio recíproco son

$$\tilde{\omega}_0^2(k) = \varepsilon_j^- + \tilde{\sigma}_{0,j} e^{ika} + \tilde{\sigma}_{0,j} e^{-ika} = 2 - (e^{ika} + e^{-ika}) = 2[1 - \cos(ka)], \quad (3.75)$$

donde $k \in [-\pi/a, \pi/a]$. Entonces, las eigenfrecuencias de los modos X, Y y Z son respectivamente

$$\omega_{0,X}^2(k) = 2 \frac{\alpha}{M} [1 - \cos(ka)], \quad \omega_{0,Y}^2(k) = 2 \frac{\alpha}{M} [1 - \cos(ka)] \quad \text{y} \quad \omega_{0,Z}^2(k) = 2 \frac{\gamma}{M} [1 - \cos(ka)]. \quad (3.76)$$

Para los bicanales, se tienen $\varepsilon_j^- = \chi_{j-1} + \chi_j = 2$, $\varepsilon_j^+ = 2 + \chi_{j-1} + \chi_j = 4$ y $\tilde{\sigma}_{l,j} = \sigma_l \chi_j = \sigma_l$, cuyas matrices dinámicas \mathfrak{D}_l para el caso periodo resultan

$$\mathfrak{D}_l = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon & \mathbf{d}_l' & 0 & \cdots \\ \ddots & \mathbf{d}_l & \varepsilon & \mathbf{d}_l & \ddots \\ \cdots & 0 & \mathbf{d}_l' & \varepsilon & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad \text{con} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{d}_l = \begin{bmatrix} \sigma_l & b_l \\ -b_l & \sigma_l \end{bmatrix}, \quad (3.77)$$

las cuales tienen una celda unitaria de cuatro sitios, entonces en el espacio recíproco \mathfrak{D}_l se transforma a

$$\tilde{\mathfrak{D}}_l(k) = \begin{bmatrix} \varepsilon & (1 + e^{i2ak}) \mathbf{d}' \\ (1 + e^{-i2ak}) \mathbf{d} & \varepsilon \end{bmatrix}, \quad (3.78)$$

cuyos eigenvalores son

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{A+}^2(k) &= 3 - f(|\sigma_l|, b_l, k), & \tilde{\omega}_{A-}^2(k) &= 3 - f(-|\sigma_l|, b_l, k), \\ \tilde{\omega}_{O+}^2(k) &= 3 + f(|\sigma_l|, b_l, k) & \text{y} & \tilde{\omega}_{O-}^2(k) = 3 + f(-|\sigma_l|, b_l, k), \end{aligned} \quad (3.79)$$

donde

$$f(\sigma_l, b_l, k) = \sqrt{9 - 4\{[1 - \sigma_l \cos(ka)][2 + \sigma_l \cos(ka)] - b_l^2 \cos^2(ka)\}}. \quad (3.80)$$

Las matrices dinámicas para los bicanales en espacio recíproco de los modos en las direcciones X, Y y Z son respectivamente

$$\tilde{\mathfrak{D}}_{l,X}(k) = \tilde{\mathfrak{D}}_{l,Y}(k) = \alpha \tilde{\mathfrak{D}}_l(k) / M \quad \text{y} \quad \tilde{\mathfrak{D}}_{l,Z}(k) = \gamma \tilde{\mathfrak{D}}_l(k) / M, \quad (3.81)$$

por lo que las eigenfrecuencias para los modos paralelos a X y Y son

$$\begin{aligned}\omega_{l,X,A+}^2(k) &= \omega_{l,Y,A+}^2(k) = \frac{\alpha}{M} \tilde{\omega}_{l,A+}^2(k), & \omega_{l,X,A-}^2(k) &= \omega_{l,Y,A-}^2(k) = \frac{\alpha}{M} \tilde{\omega}_{l,A-}^2(k), \\ \omega_{l,X,O+}^2(k) &= \omega_{l,Y,O+}^2(k) = \frac{\alpha}{M} \tilde{\omega}_{l,O+}^2(k) \text{ y } \omega_{l,X,O-}^2(k) &= \omega_{l,Y,O-}^2(k) = \frac{\alpha}{M} \tilde{\omega}_{l,O-}^2(k),\end{aligned}\quad (3.82)$$

y para los Z

$$\omega_{l,Z,A+}^2(k) = \frac{\gamma \tilde{\omega}_{l,A+}^2(k)}{M}, \quad \omega_{l,Z,A-}^2(k) = \frac{\gamma \tilde{\omega}_{l,A-}^2(k)}{M}, \quad \omega_{l,Z,O+}^2(k) = \frac{\gamma \tilde{\omega}_{l,O+}^2(k)}{M} \text{ y } \omega_{l,Z,O-}^2(k) = \frac{\gamma \tilde{\omega}_{l,O-}^2(k)}{M}. \quad (3.83)$$

• Matrices de transferencia en el unicanal y bicanales

Para el caso del unicanal la matriz dinámica \mathfrak{S} satisface la ecuación de movimiento dada por

$$\begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0^- & \tilde{\sigma}_{0,0} & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ \ddots & \tilde{\sigma}_{0,0} & \varepsilon_1^- & \tilde{\sigma}_{0,1} & \ddots & \ddots & 0 & \cdots \\ \ddots & 0 & \tilde{\sigma}_{0,1} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \tilde{\sigma}_{0,L-1} & 0 & \ddots \\ \cdots & 0 & \ddots & \ddots & \tilde{\sigma}_{0,L-1} & \varepsilon_L^- & \tilde{\sigma}_{0,L} & \ddots \\ \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 & \tilde{\sigma}_{0,L} & \varepsilon_{L+1}^- & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ u_{0,0} \\ u_{0,1} \\ u_{0,2} \\ \vdots \\ u_{0,L} \\ u_{0,L+1} \\ \vdots \end{bmatrix} = \tilde{\omega}^2 \begin{bmatrix} \vdots \\ u_{0,0} \\ u_{0,1} \\ u_{0,2} \\ \vdots \\ u_{0,L} \\ u_{0,L+1} \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (3.84)$$

siendo $\tilde{\omega}^2 = \omega^2 / \omega_v^2$ con $v \in \{X, Y, Z\}$, $\omega_X^2 = \omega_Y^2 = \alpha/M$, $\omega_Z^2 = \gamma/M$. Entonces, de (3.84) se tiene

$$\tilde{\sigma}_{0,j-1} u_{0,j-1} + \varepsilon_j^- u_{0,j} + \tilde{\sigma}_{0,j} u_{0,j+1} = \tilde{\omega}^2 u_{0,j}. \quad (3.85)$$

Despejando $u_{0,j+1}$ de (3.85) tenemos

$$u_{0,j+1} = -\tilde{\sigma}_{0,j}^{-1} (\varepsilon_j^- - \tilde{\omega}^2) u_{0,j} - \tilde{\sigma}_{0,j}^{-1} \tilde{\sigma}_{0,j-1} u_{0,j-1}. \quad (3.86)$$

Sean $\mathbf{u}_{0,j}$ y $\mathbf{T}_{0,j}$ vector de desplazamientos y matriz de transferencia, respectivamente y están dados por

$$\mathbf{u}_{0,j} = \begin{bmatrix} u_j^s \\ u_{j-1}^s \end{bmatrix} \text{ y } \mathbf{T}_{0,j} = \begin{bmatrix} -\tilde{\sigma}_{0,j}^{-1} (\varepsilon_{0,j} - \tilde{\omega}^2) & -\tilde{\sigma}_{0,j}^{-1} \tilde{\sigma}_{0,j-1} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_j^{-1} (\varepsilon_{0,j} - \tilde{\omega}^2) & -\chi_j^{-1} \chi_{j-1} \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.87)$$

donde se usó que $\tilde{\sigma}_{0,j} = \sigma_0 \chi_j = -\chi_j$. Usando (3.87) la ecuación (3.86) se puede reescribir como

$$\begin{bmatrix} u_{0,j+1} \\ u_{0,j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_j^{-1} (\varepsilon_{0,j} - \tilde{\omega}^2) & -\chi_j^{-1} \chi_{j-1} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{0,j} \\ u_{0,j-1} \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{u}_{0,j+1} = \mathbf{T}_{0,j} \mathbf{u}_{0,j}. \quad (3.88)$$

Para el l -ésimo bicanal con matriz dinámica \mathfrak{D}_l , la ecuación de movimiento está dada por

$$\begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0 & \mathbf{d}_{l,0}^t & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ \ddots & \mathbf{d}_{l,0} & \varepsilon_1 & \mathbf{d}_{l,1} & \ddots & \ddots & 0 & \cdots \\ \ddots & 0 & \mathbf{d}_{l,1}^t & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{d}_{l,L-1}^t & 0 & \ddots \\ \cdots & 0 & \ddots & \ddots & \mathbf{d}_{l,L-1} & \varepsilon_L & \mathbf{d}_{l,L} & \ddots \\ \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 & \mathbf{d}_{l,L}^t & \varepsilon_{L+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \mathbf{u}_{l,0} \\ \mathbf{u}_{l,1} \\ \mathbf{u}_{l,2} \\ \vdots \\ \mathbf{u}_{l,L} \\ \mathbf{u}_{l,L+1} \\ \vdots \end{bmatrix} = \tilde{\omega}^2 \begin{bmatrix} \vdots \\ \mathbf{u}_{l,0} \\ \mathbf{u}_{l,1} \\ \mathbf{u}_{l,2} \\ \vdots \\ \mathbf{u}_{l,L} \\ \mathbf{u}_{l,L+1} \\ \vdots \end{bmatrix} \text{ con } \mathbf{u}_{l,j} = \begin{bmatrix} u_{l,j}^- \\ u_{l,j}^+ \end{bmatrix}, \quad (3.89)$$

donde el primer subíndice (l) de $\mathbf{u}_{l,j}$ indica la numeración del bicanal mientras que el segundo (j) denota la línea transversal. Entonces alrededor de la línea transversal $j = 2n$ dentro del bicanal l se tiene

$$\mathbf{d}_{l,2n-1}^t \mathbf{u}_{l,2n-1} + \boldsymbol{\varepsilon}_{2n} \mathbf{u}_{l,2n} + \mathbf{d}_{l,2n}^t \mathbf{u}_{l,2n+1} = \tilde{\omega}^2 \mathbf{u}_{l,2n}, \quad (3.90)$$

despejando $\mathbf{u}_{l,2n+1}$ se obtiene

$$\mathbf{u}_{l,2n+1} = -(\mathbf{d}_{l,2n}^t)^{-1} (\boldsymbol{\varepsilon}_{2n} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_{l,2n} - (\mathbf{d}_{l,2n}^t)^{-1} \mathbf{d}_{l,2n-1}^t \mathbf{u}_{l,2n-1}. \quad (3.91)$$

Sean $\mathbf{u}_{l,j} = [\mathbf{u}_{l,j}^t \ \mathbf{u}_{l,j-1}^t]^t = [\mathbf{u}_{l,j}^- \ \mathbf{u}_{l,j}^+ \ \mathbf{u}_{l,j-1}^- \ \mathbf{u}_{l,j-1}^+]^t$ el vector de desplazamientos de cuatro sitios y

$$\mathbf{T}_{l,2n} = \begin{bmatrix} -(\mathbf{d}_{l,2n}^t)^{-1} (\boldsymbol{\varepsilon}_{2n} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) & -(\mathbf{d}_{l,2n}^t)^{-1} \mathbf{d}_{l,2n-1}^t \\ \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (3.92)$$

la matriz de transferencia para el l -ésimo bicanal y la línea transversal $j = 2n$, entonces la ecuación (3.91) puede reescribirse como $\mathbf{u}_{l,2n+1} = \mathbf{T}_{l,2n} \mathbf{u}_{l,2n}$. Análogamente para $j = 2n + 1$ se tiene

$$\mathbf{d}_{l,2n} \mathbf{u}_{l,2n} + \boldsymbol{\varepsilon}_{2n+1} \mathbf{u}_{l,2n+1} + \mathbf{d}_{l,2n+1} \mathbf{u}_{l,2n+2} = \tilde{\omega}^2 \mathbf{u}_{l,2n+1}, \quad (3.93)$$

la cual en forma matricial se puede expresar como $\mathbf{u}_{l,2n+2} = \mathbf{T}_{l,2n+1} \mathbf{u}_{l,2n+1}$, donde

$$\mathbf{T}_{l,2n+1} = \begin{bmatrix} -\mathbf{d}_{l,2n+1}^{-1} (\boldsymbol{\varepsilon}_{2n+1} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) & -\mathbf{d}_{l,2n+1}^{-1} \mathbf{d}_{l,2n} \\ \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{bmatrix}. \quad (3.94)$$

En consecuencia las matrices de transferencia (3.92) y (3.94) pueden reescribirse como

$$\mathbf{T}_{l,2n} = \frac{1}{\chi_{2n} (\sigma_l^2 + b_l^2)} \begin{bmatrix} \sigma_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n}^-) & b_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n}^+) & -\chi_{2n-1} (\sigma_l^2 + b_l^2) & 0 \\ -b_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n}^-) & \sigma_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n}^+) & 0 & -\chi_{2n-1} (\sigma_l^2 + b_l^2) \\ \chi_{2n} (\sigma_l^2 + b_l^2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{2n} (\sigma_l^2 + b_l^2) & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.95)$$

y

$$\mathbf{T}_{l,2n+1} = \frac{1}{\chi_{2n+1} (\sigma_l^2 + b_l^2)} \begin{bmatrix} \sigma_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n+1}^-) & -b_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n+1}^+) & -\chi_{2n} (\sigma_l^2 + b_l^2) & 0 \\ b_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n+1}^-) & \sigma_l (\tilde{\omega}^2 - \varepsilon_{2n+1}^+) & 0 & -\chi_{2n} (\sigma_l^2 + b_l^2) \\ \chi_{2n+1} (\sigma_l^2 + b_l^2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{2n+1} (\sigma_l^2 + b_l^2) & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.96)$$

En el Apéndice B se presenta el método para calcular la transmitancia (\mathcal{F}_l) en el l -ésimo bicanal, la cual está dada por

$$\mathcal{F}_l = \text{Tr}(\mathbf{t}_l^\dagger \mathbf{t}_l) \quad \text{con} \quad \mathbf{t}_l = (\mathbf{e}_+^{\tilde{L}+1})^{-1} \{ \mathbf{M}_{+,+}^{(l)} - \mathbf{M}_{+,-}^{(l)} [\mathbf{M}_{-,-}^{(l)}]^{-1} \mathbf{M}_{-,+}^{(l)} \}, \quad (3.97)$$

donde $\mathbf{M}_{\pm,\pm}^{(l)}$ y $\mathbf{M}_{\pm,\mp}^{(l)}$ son matrices de 2×2 dadas por

$$\mathbf{Q}_l^{-1} \mathbf{M}_l \mathbf{Q}_l = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{+,+}^{(l)} & \mathbf{M}_{+,-}^{(l)} \\ \mathbf{M}_{-,+}^{(l)} & \mathbf{M}_{-,-}^{(l)} \end{bmatrix}, \quad (3.98)$$

siendo \mathbf{M}_l la matriz de transferencia total del l -ésimo bicanal con una longitud L impar dada por

$$\mathbf{M}_l = \mathbf{M}_{l,\tilde{L}} \mathbf{M}_{l,\tilde{L}-1} \cdots \mathbf{M}_{l,1} \mathbf{M}_{l,0} \quad \text{con} \quad \mathbf{M}_{l,n} = \mathbf{T}_{l,2n+1} \mathbf{T}_{l,2n} \quad \text{y} \quad \tilde{L} = (L-1)/2, \quad (3.99)$$

cuyas matrices de transferencia $\mathbf{T}_{l,2n}$ y $\mathbf{T}_{l,2n+1}$ estan dadas en (3.95) y (3.96). En la ecuación (3.98) la matriz $\mathbf{Q}_l = [\mathbf{v}_{l,1}^+ \mathbf{v}_{l,2}^+ \mathbf{v}_{l,1}^- \mathbf{v}_{l,2}^-]$ está compuesta por los eigenvectores columnales de la matriz $\tilde{\mathbf{M}}_l$ en los saturadores periódicos que satisface la ecuación (B.18).

• **Ejemplo: Cinta de grafeno periódica con $W=L=3$**

Para ilustrar el método de canales independientes consideremos primeramente una cinta periódica de dimensiones $W=L=3$, la cual tiene un unicanal y un bicanal ($N=1$), cuyos parámetros son

$$\chi_j=1, \sigma_0=-1, \sigma_1=1/2 \text{ y } b_1=-\sqrt{3}/2. \quad (3.100)$$

En la Figura 3.5. se muestran las relaciones de dispersión fonónica para el unicanal (3.75) y para el bicanal (3.79) usando los parámetros (3.100).

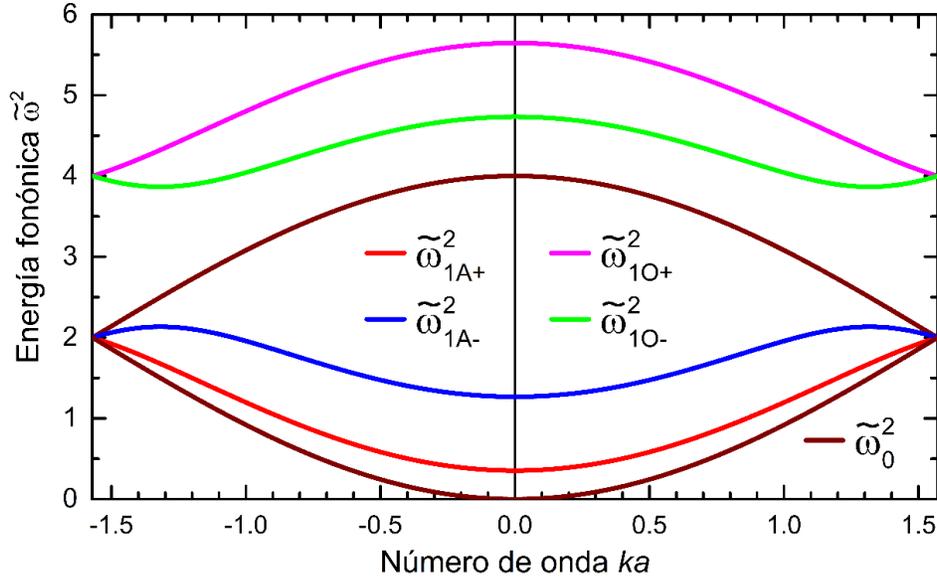


Figura 3.5 Relaciones de dispersión $\tilde{\omega}^2(k)$ para el unicanal dadas por (3.75) y el bicanal por (3.79) con parámetros (3.100), siendo $\tilde{\omega}^2 = \omega^2/\omega_v^2$ con $v \in \{X, Y, Z\}$, $\omega_x^2 = \omega_y^2 = \alpha/M$, $\omega_z^2 = \gamma/M$.

Nótese en la Figura 3.5 que la primera zona de Brillouin abarca $[-\pi/2a, \pi/2a]$ puesto que la celda unitaria del bicanal contiene 4 átomos y están separados una distancia de $2a$ con $a=1.2297 \text{ \AA}$.

A partir de los parámetros $\alpha=325.3 \text{ N/m}$ y $\gamma=75.3 \text{ N/m}$ dados en (3.65), se obtienen las relaciones de dispersión $\omega(k)$ para el unicanal (3.76) y los bicanales (3.82)-(3.83) tanto para los modos paralelos al plano XY mostrado en la Figura 3.6(a) y los modos Z en la Figura 3.6(b). Obsérvese que los ejes verticales de las Figuras 3.6 (a) y (b) son proporcionales a ω , en contraste de ω^2 en la Figura 3.5, en consecuencia, las relaciones de dispersión de los modos acústicos alrededor del punto Γ son líneas rectas que representan la velocidad del sonido en la cinta de grafeno analizada. Además, la Figura 3.6(a) es esencialmente la misma de la Figura 3.6(b) excepto el cambio de escala debido a la diferencia entre modos en el plano de la cinta y el modo transversal perpendicular al plano.

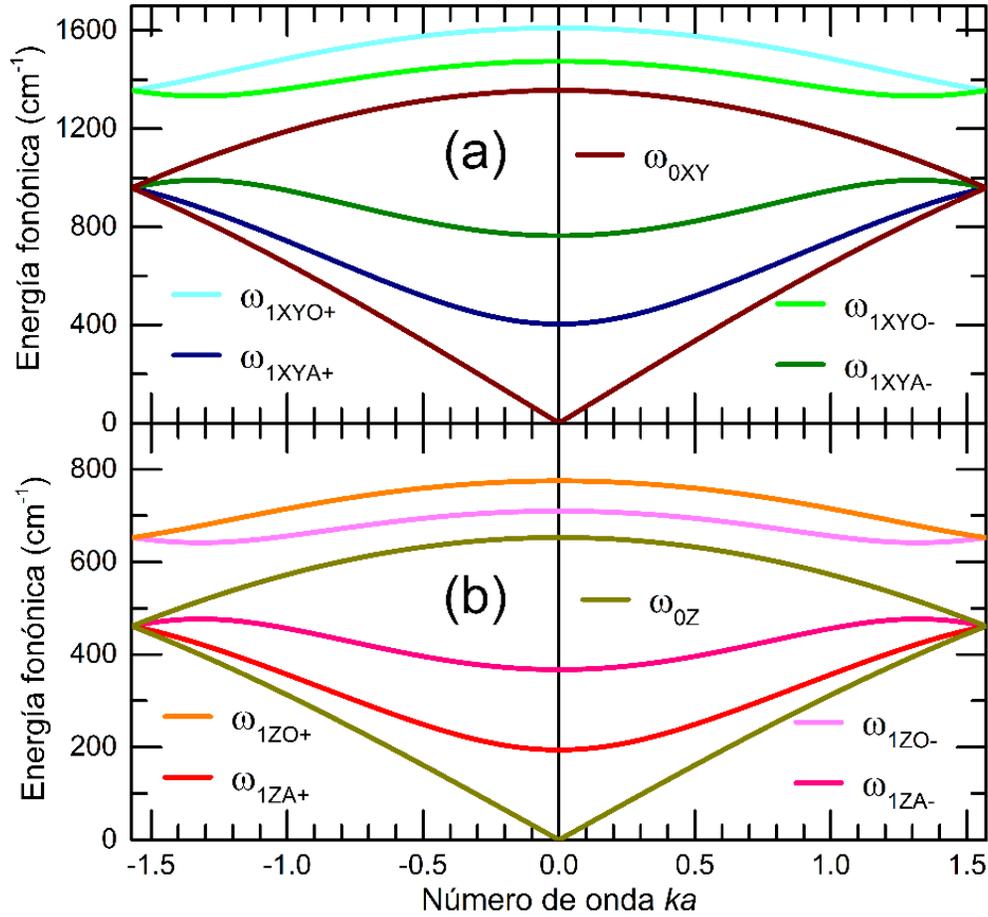


Figura 3.6 Relaciones de dispersión para modos (a) en el plano XY del unicanal (línea café) y del bicanal (líneas azules y verdes), así como (b) paralelos a Z del unicanal (línea dorada) y del bicanal (líneas rojas y rosas), usando los parámetros (3.65).

Dentro del formalismo de Landauer (3.9), la conductancia térmica por fonones (G) puede calcularse a través de la transmitancia (\mathcal{T}) usando las matrices de transferencia (3.87), (3.95) y (3.96). Paralelamente calcularemos G usando la traza normalizada (3.13) dentro del formalismo de Kubo-Greenwood para fonones (3.10).

Las matrices de transferencia para el unicanal dadas en (3.87) con parámetros de (3.100) son

$$\mathbf{T}_{0,j} = \begin{bmatrix} \tilde{\omega}^2 - 2 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.101)$$

mientras que para el bicanal, sustituyendo (3.100) en (3.95) se obtienen

$$\mathbf{T}_{1,2n} = \begin{bmatrix} (\tilde{\omega}^2 - 2)/2 & -\sqrt{3}(\tilde{\omega}^2 - 4)/2 & -1 & 0 \\ \sqrt{3}(\tilde{\omega}^2 - 2)/2 & (\tilde{\omega}^2 - 4)/2 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ y } \mathbf{T}_{1,2n+1} = \begin{bmatrix} (\tilde{\omega}^2 - 2)/2 & \sqrt{3}(\tilde{\omega}^2 - 4)/2 & -1 & 0 \\ -\sqrt{3}(\tilde{\omega}^2 - 2)/2 & (\tilde{\omega}^2 - 4)/2 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.102)$$

Las Figuras 3.7(a) y 3.7(b) muestran conductancias normalizadas $G_0(\tilde{\omega}^2)/g_0^{ph} = \mathcal{T}_0(\tilde{\omega}^2)$ y $G_1(\tilde{\omega}^2)/g_0^{ph} = \mathcal{T}_1(\tilde{\omega}^2)$ respectivamente obtenidas de (3.52) y (3.97) para el unicanal y el bicanal usando las matrices de transferencia (3.101) y (3.102), siendo $g_0^{ph} = \pi^2 k_B^2 T / (3h)$ el cuanto de conductancia

fonónica. Por otro lado, la Figura 3.7(c) presenta la conductancia total $G(\tilde{\omega}^2)/g_0^{ph} = \mathcal{F}_0(\tilde{\omega}^2) + \mathcal{F}_1(\tilde{\omega}^2)$ (línea anaranjada) y se compara con la traza normalizada, $\text{Traza}(\tilde{\omega}^2)/\text{Traza}^{1D}(\tilde{\omega}^2)$, obtenida de (3.13) dentro del formalismo de Kubo-Greenwood (en círculos rojos) cuya función de Green fonónica $\mathbf{G}^+(\tilde{\omega}^2)$ se obtuvo mediante la inversión de matrices con una parte imaginaria $\eta = 10^{-3} \omega_v^2$ y dos saturadores de 15000 átomos cada uno.

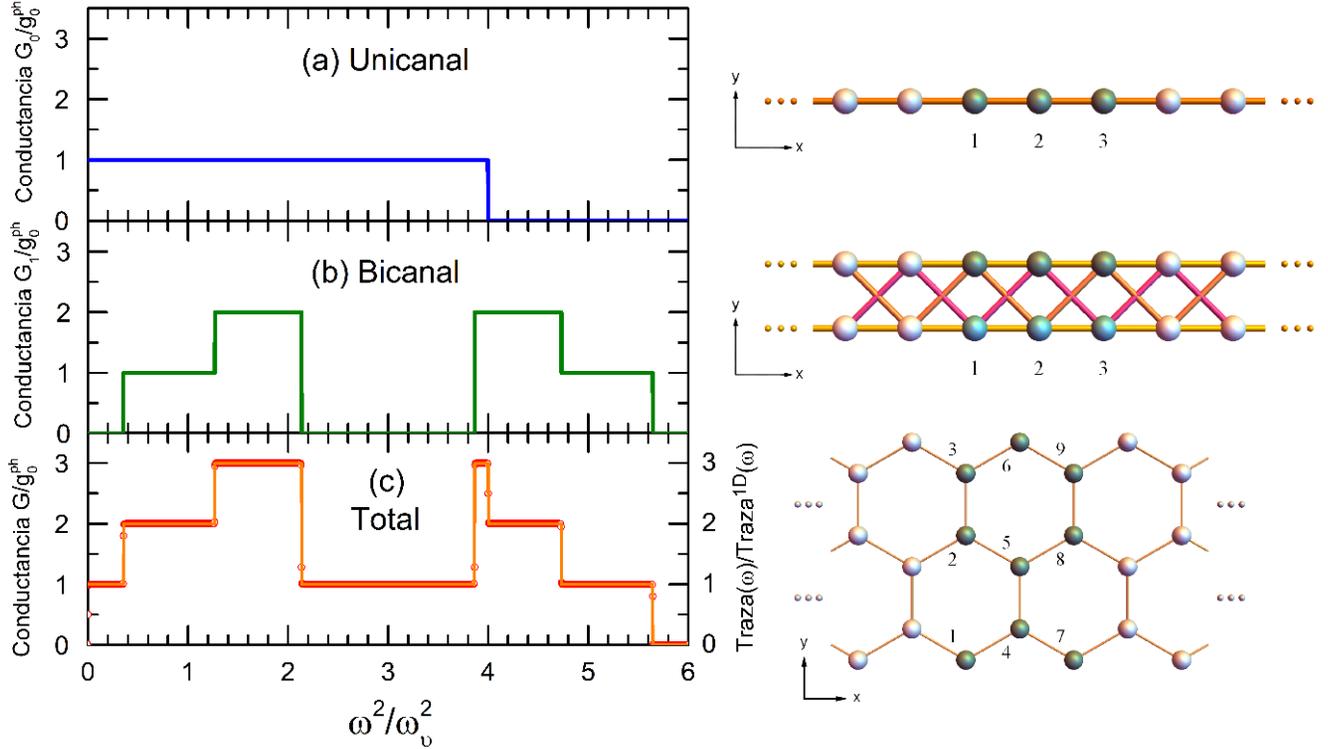


Figura 3.7 Conductancia normalizada $G(\tilde{\omega}^2)/g_0^{ph}$ para (a) el unicanal, (b) el bicanal y (c) la nanocinta de grafeno periódica con $W=3$ (línea naranja) en comparación con $\text{Traza}(\tilde{\omega}^2)/\text{Traza}^{1D}(\tilde{\omega}^2)$ (círculos rojos) obtenida del formalismo de Kubo-Greenwood (3.10) con una parte imaginaria de $\eta = 10^{-3} \omega_v^2$ para la misma nanocinta conectada en sus extremos a dos saturadores periódicos de 15000 átomos cada uno.

Nótese en la Figura 3.7(b) la presencia de una brecha debido a la periodicidad $2a$ a lo largo de la cinta de grafeno periódica. La banda acústica se encuentra en el intervalo

$$\tilde{\omega}^2 \in [3 - \sqrt{1 + 4\sigma_1 + 4\sigma_1^2 + 4b_1^2}, 3 - |b_1|(\sigma_1^2 + b_1^2)^{-1/2}], \quad (3.103)$$

mientras que la óptica en

$$\tilde{\omega}^2 \in [3 + |b_1|(\sigma_1^2 + b_1^2)^{-1/2}, 3 + \sqrt{1 + 4\sigma_1 + 4\sigma_1^2 + 4b_1^2}]. \quad (3.104)$$

Obsérvese además que el intervalo $[3 - (1 - 4\sigma_1 + 4\sigma_1^2 + 4b_1^2)^{-1/2}, 3 - |b_1|(\sigma_1^2 + b_1^2)^{-1/2}]$ en la banda acústica y el $[3 + |b_1|(\sigma_1^2 + b_1^2)^{-1/2}, 3 + (1 + 4\sigma_1 + 4\sigma_1^2 + 4b_1^2)^{-1/2}]$ en la óptica presentan una probabilidad de transmisión fonónica igual a dos debido a la presencia de dos eigencanales de transmisión observada en la Figura 3.5, cuyas frecuencias tienen degeneración cuatro como se discutió en el Apéndice B. Así mismo, la conductancia normalizada del unicanal en la Figura 3.7(a) tiene el valor uno en el intervalo $\tilde{\omega}^2 \in [0, 4]$ eliminando la brecha en la conductancia fonónica total de la nanocinta de grafeno periódica.

- **Transporte fonónico en nanocintas de grafeno periódicas**

En este apartado analizaremos el transporte fonónico a través de la conductancia térmica por fonones. En las Figuras 3.8(a) y 3.8(b) se presentan las conductancias fonónicas $G(\omega)/g_0^{ph} = \mathcal{F}(\omega)$ para nanocintas de ancho $W=11$ (2.13 nm) y de ancho $W=401$ (85.2 nm) respectivamente, siendo $g_0^{ph} = \pi^2 k_B^2 T / (3h)$ el cuanto de conductancia fonónica y usando los parámetros $\alpha = \beta = 325.3$ N/m y $\gamma = 75.3$ N/m de (3.65). La conductancia total $G_{total}(\omega) = G_x(\omega) + G_y(\omega) + G_z(\omega)$ se obtiene de las conductancias parciales $G_\mu(\omega)$, cuyos desplazamientos están en la dirección $\mu \in \{x, y, z\}$. Estas últimas se obtienen a su vez sumando las contribuciones del unicanal $G_{0,\mu}(\omega)$ y de los bicanales $G_{l,\mu}(\omega)$ con $l = 1, \dots, N$, es decir $G_\mu(\omega) = G_{0,\mu}(\omega) + \sum_{l=1}^N G_{l,\mu}(\omega)$.

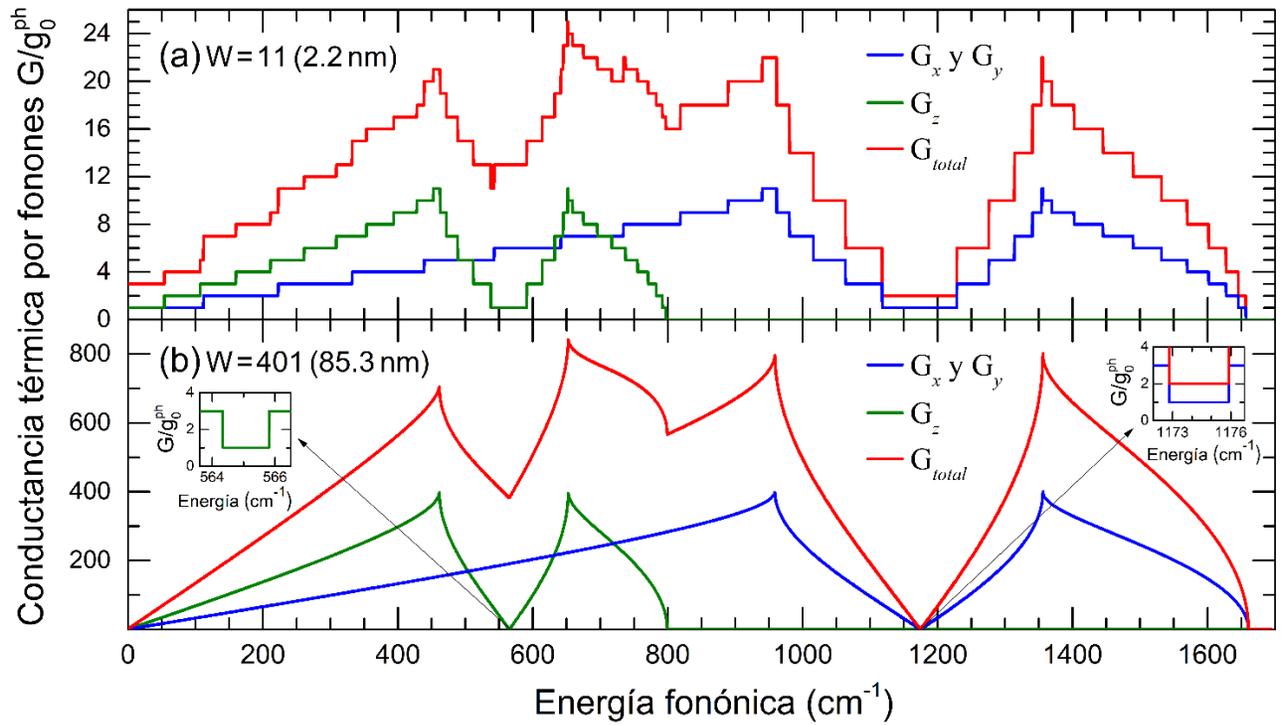


Figura 3.8 Grafica de transmitancia vs frecuencia para los modos; paralelos a Z (línea verde), en la dirección X y Y (líneas azules) y total (línea roja) para (a) una nanocinta de ancho $W=11$ (2.201 nm) y (b) una de ancho $W=401$ (85.271 nm).

Obsérvese en la Figura 3.8 que la conductancia de los modos con desplazamiento en la dirección Z se ubican en la región acústica de los modos en X y Y, debido a que la constante de fuerza $\gamma = 75.3$ N/m es considerablemente menor que $\alpha = \beta = 325.3$ N/m. Además, dentro de la aproximación $\alpha = \beta$, los tres modos con desplazamientos en X, Y y Z tienen el mismo espectro de conductancia en términos de frecuencia normalizada $\tilde{\omega}^2 = \omega^2/\omega_v^2$, como en la Figura 3.5 donde los tres modos comparten la misma relación de dispersión. En dicho espectro universal de conductancia independiente de los parámetros, el mínimo se encuentra en $\tilde{\omega}^2=3$ y los máximos se ubican en $\tilde{\omega}^2=2$ y 4. Para el caso de nanocinta de grafeno periódico con $\alpha = \beta = 325.3$ N/m y $\gamma = 75.3$ N/m, el espectro de los modos con desplazamientos en X y Y tiene sus máximos y mínimos en

$$\omega_{\text{Max1}}^{\text{xy}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{M}} \approx 958.9 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_{\text{Max2}}^{\text{xy}} = \sqrt{\frac{4\alpha}{M}} \approx 1356.0 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \omega_{\text{Min}}^{\text{xy}} = \sqrt{\frac{3\alpha}{M}} \approx 1174.4 \text{ cm}^{-1}, \quad (3.105)$$

mientras que el de los modos con desplazamientos en Z tiene sus máximos y mínimos en

$$\omega_{\text{Max1}}^z = \sqrt{\frac{2\gamma}{M}} \approx 461.4 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_{\text{Max2}}^z = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \approx 652.5 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \omega_{\text{Min}}^z = \sqrt{\frac{3\gamma}{M}} \approx 565.1 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.106)$$

Cabe mencionar que los máximos $\omega_{\text{Max1}}^z \approx 461.4 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_{\text{Max2}}^z \approx 652.5 \text{ cm}^{-1}$ son consistentes con los obtenidos en la referencia [Li,2010].

La Figura 3.9 muestra la conductancia térmica por fonones por unidad de área transversal $G^{\text{ph}}(T)/A$ como función de la temperatura para distintos anchos de la nanocinta de grafeno que van desde $W = 9$ (1.78 nm) hasta $W = 1243$ (264.6 nm), donde $G^{\text{ph}}(T)$ fue obtenida de la fórmula de Landauer (3.9) con $A = Wh$ usando un espesor de $h = 0.335 \text{ nm}$ [Bae,2013].

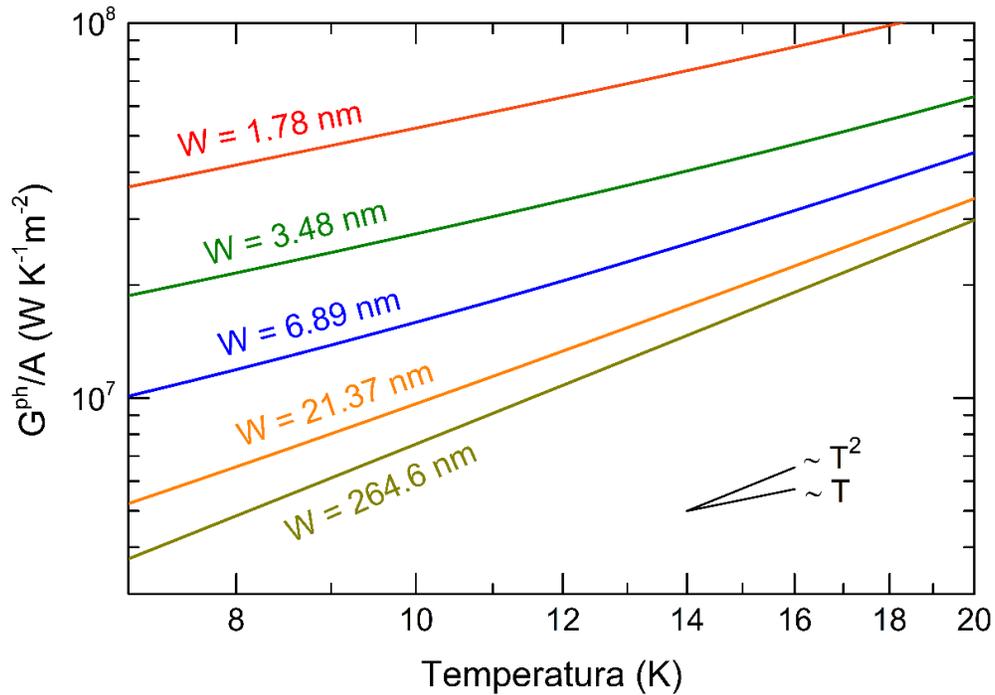


Figura 3.9 Conductividad térmica por fonones versus temperatura para nanocintas de grafeno con distintos anchos W .

Nótese en la Figura 3.9 que $G^{\text{ph}}(T)/A$ en escala log-log tiene un comportamiento lineal, cuya pendiente crece conforme el ancho de la nanocinta aumenta, partiendo de un valor casi uno para el ancho $W = 1.78 \text{ nm}$ hasta una pendiente cercana a dos para el ancho $W = 264.6 \text{ nm}$.

En la Figura 3.10 se presenta la variación de D vs el ancho de la nanocinta (W), donde D es el exponente en la relación $G^{\text{ph}}(T)/A \sim T^D$ a bajas temperaturas. Obsérvese en la Figura 3.10 la transición de un comportamiento cuasi-unidimensional ($D \approx 1$) cuando $W = 1.78 \text{ nm}$ hacia uno cuasi-bidimensional ($D \approx 2$) cuando $W = 264.6 \text{ nm}$.

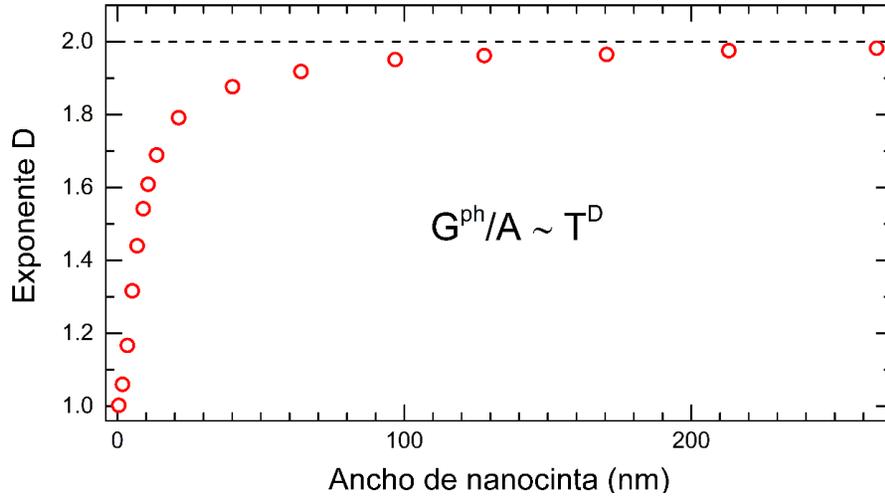


Figura 3.10 Exponente D en la relación $G^{ph}(T)/A \sim T^D$ como función del ancho de la nanocinta de grafeno (W).

- **Nanocintas de grafeno con dislocación transversal**

Consideremos una nanocinta de grafeno, ilustrada en la Figura 3.11, con ancho de $W=9$ átomos (esferas oscuras) y longitud de $L=4$ átomos conecta a dos saturadores semi infinitos en sus extremos (esferas claras), con una dislocación transversal caracterizada por la constante de fuerza γ_d para los modos con desplazamientos en la dirección Z y α_d para los modos con desplazamientos en el plano XY.

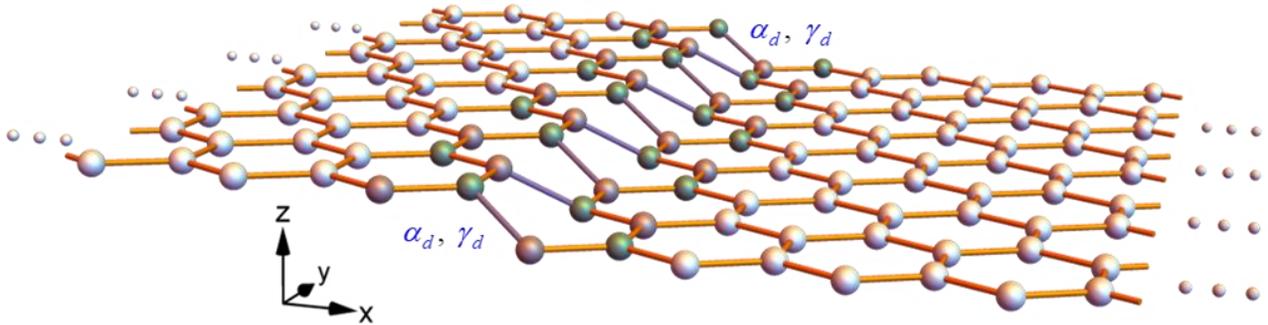


Figura 3.11 Esquema de una nano cinta de grafeno (esferas oscuras) con ancho de $W=9$ átomos, longitudinal de $L=4$ átomos y una dislocación transversal caracterizada por α_d y γ_d , conectado a dos saturadores semi infinitos (esferas claras) por sus extremos.

La matriz dinámica Φ_ν (3.68) para la nanocinta con $L=4$ es

$$\Phi_\nu = \omega_\nu^2 \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \Phi_1 & -\mathbf{I} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \ddots \\ \ddots & -\mathbf{I} & \Phi_2 & -\chi_d \mathbf{I} & \mathbf{0} & \ddots \\ \ddots & \mathbf{0} & -\chi_d \mathbf{I} & \Phi_3 & -\mathbf{I} & \ddots \\ \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & -\mathbf{I} & \Phi_4 & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (3.107)$$

donde $\nu \in \{x, y, z\}$, $\omega_x^2 = \omega_y^2 = \alpha/M$, $\omega_z^2 = \gamma/M$, $\chi_d = \alpha_d/\alpha = \gamma_d/\gamma$ y

$$\Phi_j = \begin{cases} \tilde{\Phi}_1, & \text{si } j=2n-1 \text{ y } j \neq 3 \\ \tilde{\Phi}_1 + (\chi_d - 1)\mathbf{I}, & \text{si } j=2 \\ \tilde{\Phi}_2, & \text{si } j=2n \text{ y } j \neq 2 \\ \tilde{\Phi}_2 + (\chi_d - 1)\mathbf{I}, & \text{si } j=2 \end{cases} \quad \text{con } \tilde{\Phi}_1 = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \phi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \phi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \phi \end{bmatrix}, \quad \tilde{\Phi}_2 = \begin{bmatrix} \phi & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \phi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \phi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad \text{y } \phi = \begin{bmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 3 \end{bmatrix}. \quad (3.108)$$

En las Figuras 3.12(a) y 3.12(b) se muestran respectivamente la densidad de estados fonónica $\text{DOS}(\tilde{\omega}^2) = -\text{Im}\{\text{Tr}G^+(\tilde{\omega}^2)\}/(\pi WL)$ [Economou,2006] y la conductancia obtenida de la traza normalizada $\text{Traza}(\tilde{\omega}^2)/\text{Traza}^{\text{ID}}(\tilde{\omega}^2)$ por la fórmula de Kubo-Greenwood (3.10) para la nanocinta de grafeno mostrada en la Figura 3.11 con una dislocación $\chi_d = 0.95$ (línea roja) y sin defecto $\chi_d = 1$ (línea gris), cuya función de Green fonónica retardada $\mathbf{G}(\tilde{\omega})$ contiene una parte imaginaria $\eta = 10^{-3}\omega_v^2$ y dos saturadores representados por 20000 átomos cada uno.

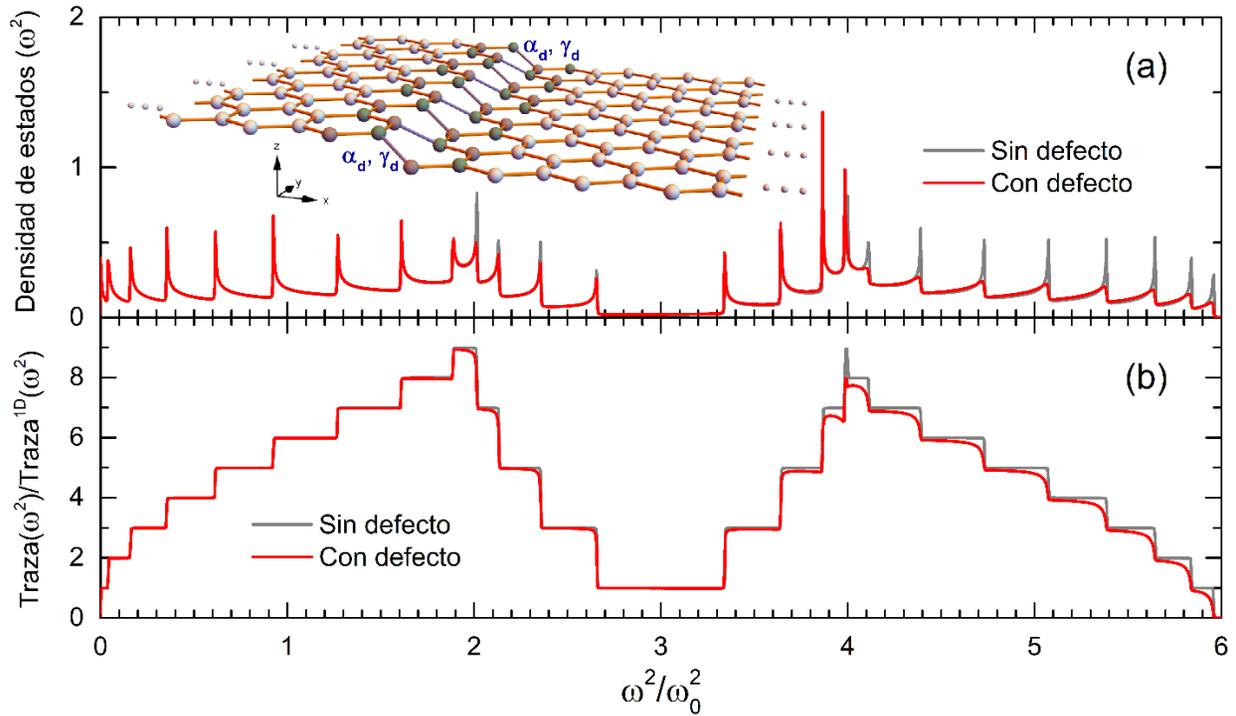


Figura 3.12 (a) Densidad de estados fonónica y (b) traza de la fórmula de Kubo-Greenwood en (3.10) para la nanocinta mostrada en el recuadro (esferas oscuras) conectada a dos saturadores (esferas claras) de 20000 átomos cada uno, con (líneas rojas) y sin (líneas grises) una dislocación transversal caracterizada por $\alpha_d/\alpha = \gamma_d/\gamma = 0.95$. La función de Green en ambas figuras contiene una parte imaginaria de $\eta = 10^{-3}\omega_v^2$.

Nótese en la Figura 3.12(b) la estructura escalonada en el espectro de la traza en ausencia de defectos y sus correspondientes singularidades de van Hove en el espectro de densidad de estado presentado en la Figura 3.12(a). Cuando se introduce una dislocación transversal con una constante de interacción $\alpha_d/\alpha = \gamma_d/\gamma = 0.95$, se observan cambios notorios tanto en la densidad de estados como en la traza, donde los modos ópticos son más afectados por la presencia del defecto estructural, es decir, la ausencia de las singularidades de van Hove en la región de altas frecuencias de la DOS, ya que dichos modos tienen una menor longitud de onda.

Consideremos ahora la misma nanocinta mostrada en la Figura 3.11 excepto por el ancho de $W = 401$ átomos (85.3 nm), la cual usando el método de canales independientes se transforma en un unicanal y $N = 200$ bicanales cuyas matrices dinámicas (3.72) son

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & 1 & -1 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & -1 & 1+\chi_d & -\chi_d & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & -\chi_d & 1+\chi_d & -1 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & -1 & 1 & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{D}_l = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \boldsymbol{\varepsilon} & \mathbf{d}_l^t & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & \mathbf{d}_l & \boldsymbol{\varepsilon}_d & \chi_d \mathbf{d}_l & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & \chi_d \mathbf{d}_l^t & \boldsymbol{\varepsilon}_d & \mathbf{d}_l^t & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & \mathbf{d}_l & \boldsymbol{\varepsilon} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.109)$$

siendo

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_d = \begin{bmatrix} 1+\chi_d & 0 \\ 0 & 3+\chi_d \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{d}_l = \begin{bmatrix} \sigma_l & b_l \\ -b_l & \sigma_l \end{bmatrix}. \quad (3.110)$$

Las matrices de transferencia para el unicanal dadas por (3.87) son

$$\mathbf{T}_{0,j} = \begin{cases} \mathbf{T}_{0,Isq} = \begin{bmatrix} \chi_d^{-1}(1+\chi_d-\tilde{\omega}^2) & -\chi_d^{-1} \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, & \text{si } j=2 \\ \mathbf{T}_{0,Der} = \begin{bmatrix} 1+\chi_d-\tilde{\omega}^2 & -\chi_d \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, & \text{si } j=3 \\ \mathbf{T}_0 = \begin{bmatrix} 2-\tilde{\omega}^2 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (3.111)$$

y para el l -ésimo bicanal dadas por (3.95) y (3.96) son

$$\mathbf{T}_{l,2n} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_l(\tilde{\omega}^2-2)}{\sigma_l^2+b_l^2} & \frac{b_l(\tilde{\omega}^2-4)}{\sigma_l^2+b_l^2} & -1 & 0 \\ -\frac{b_l(\tilde{\omega}^2-2)}{\sigma_l^2+b_l^2} & \frac{\sigma_l(\tilde{\omega}^2-4)}{\sigma_l^2+b_l^2} & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{T}_{l,2n+1} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_l(\tilde{\omega}^2-2)}{\sigma_l^2+b_l^2} & \frac{-b_l(\tilde{\omega}^2-4)}{\sigma_l^2+b_l^2} & -1 & 0 \\ \frac{b_l(\tilde{\omega}^2-2)}{\sigma_l^2+b_l^2} & \frac{\sigma_l(\tilde{\omega}^2-4)}{\sigma_l^2+b_l^2} & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.112)$$

excepto que alrededor de la dislocación se tienen

$$\mathbf{T}_{l,2} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_l(\tilde{\omega}^2-1-\chi_d)}{\chi_d(\sigma_l^2+b_l^2)} & \frac{b_l(\tilde{\omega}^2-3-\chi_d)}{\chi_d(\sigma_l^2+b_l^2)} & -\frac{1}{\chi_d} & 0 \\ -\frac{b_l(\tilde{\omega}^2-1-\chi_d)}{\chi_d(\sigma_l^2+b_l^2)} & \frac{\sigma_l(\tilde{\omega}^2-3-\chi_d)}{\chi_d(\sigma_l^2+b_l^2)} & 0 & -\frac{1}{\chi_d} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.113)$$

y

$$\mathbf{T}_{l,3} = \begin{bmatrix} \frac{\chi_d \sigma_l(\tilde{\omega}^2-1-\chi_d)}{\sigma_l^2+b_l^2} & \frac{-\chi_d b_l(\tilde{\omega}^2-3-\chi_d)}{\sigma_l^2+b_l^2} & -\chi_d & 0 \\ \frac{\chi_d b_l(\tilde{\omega}^2-1-\chi_d)}{\sigma_l^2+b_l^2} & \frac{\chi_d \sigma_l(\tilde{\omega}^2-3-\chi_d)}{\sigma_l^2+b_l^2} & 0 & -\chi_d \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.114)$$

Usando las matrices de transferencia (3.111)-(3.112), se calcula la transmitancia en cada modo $\mathcal{T}_\mu(\omega) = \mathcal{T}_{0,\mu}(\omega) + \sum_{l=1}^N \mathcal{T}_{l,\mu}(\omega)$ siendo $\mu \in \{x, y, z\}$ a través de (3.52) y (3.97). La Figura 3.13 muestra la conductancia total $G_{total}/g_0^{ph} = \mathcal{T}_{total}(\omega)$, donde $\mathcal{T}_{total}(\omega) = \mathcal{T}_x(\omega) + \mathcal{T}_y(\omega) + \mathcal{T}_z(\omega)$, para una nanocinta de ancho $W = 401$ (82.2 nm) con una dislocación transversal con diferentes grados de desorden caracterizados por el parámetro $\chi_d = (\alpha_d/\alpha) = (\gamma_d/\gamma) \in [0, 1]$.

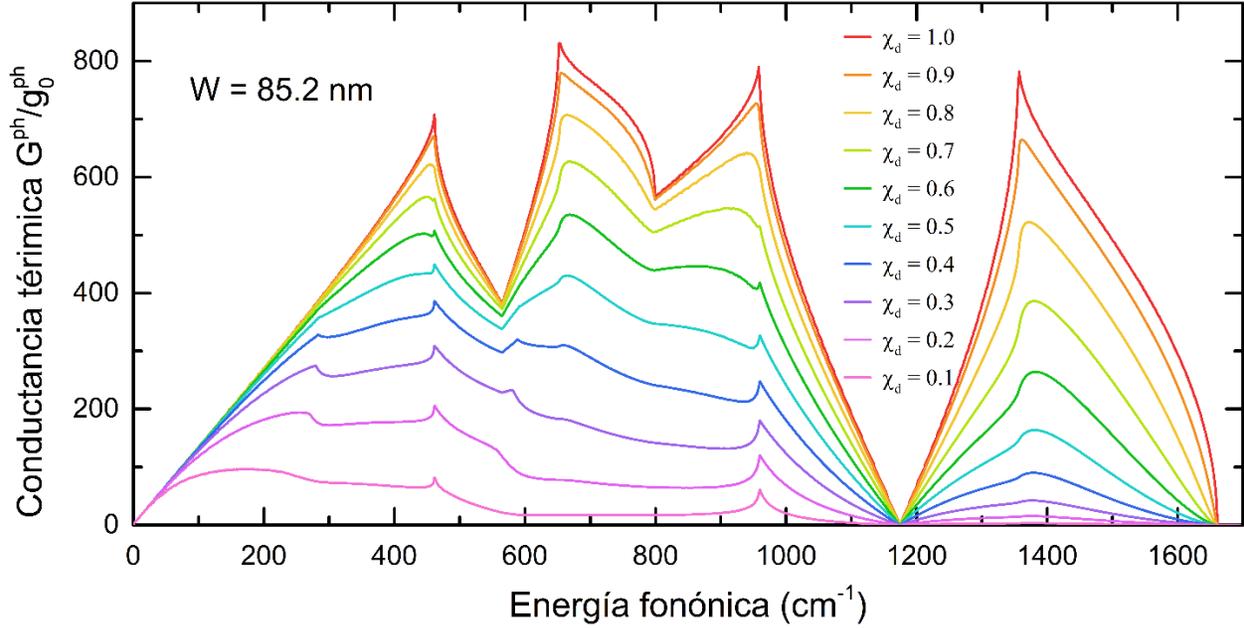


Figura 3.13 Conductancia térmica por fonones G^{ph}/g_0^{ph} vs energía fonónica para una nanocinta de grafeno con ancho $W = 401$ átomos (85.2 nm) y una dislocación transversal de $\chi_d = \alpha_d/\alpha = \gamma_d/\gamma$.

Nótese que la conductancia térmica por fonones de los modos acústicos de baja energía menor que 50 cm^{-1} no son perturbados por la presencia de la dislocación transversal, ya que la longitud de onda de dichos modos es mucho mayor que el tamaño del defecto.

- **Nanocintas de grafeno con multiples dislocaciones transversales**

En este apartado analizaremos la conductividad térmica por fonones $\kappa^{ph} = G^{ph}L/A$ de nanocintas de grafeno con dislocaciones transversales aleatorias tanto en su posición como en la intensidad de distorsión, donde $A = Wh$ usando un espesor de $h = 0.335 \text{ nm}$ [Bae,2013]. En este trabajo consideramos una concentración de dislocación del 35% cuyas posiciones se determinan usando generadores de números aleatorios, mientras que para la intensidad de distorsión usamos una ventana de ancho 30% respecto a $\alpha = 325.3 \text{ N/m}$ o $\gamma = 75.3 \text{ N/m}$, es decir, $\chi_d = \alpha_d/\alpha = \gamma_d/\gamma \in [0.7, 1.3]$.

En la Figura 3.14(a) se muestra la conductividad térmica (κ) promedio (círculos rojos) vs la longitud (L) para una cinta de grafeno de ancho $W = 7043$ átomos (1.5 μm) a una temperatura de $T = 300 \text{ K}$, donde el promedio estadístico se realizó sobre 10 configuraciones aleatoriamente elegidas, cuyas conductividades máxima y mínima se indican a través de las barras de error. Los resultados teóricos son comparados con los datos experimentales (cuadrados azules) obtenidos de una cinta de grafeno de una sola capa con ancho de 1.5 μm [Xu,2014].

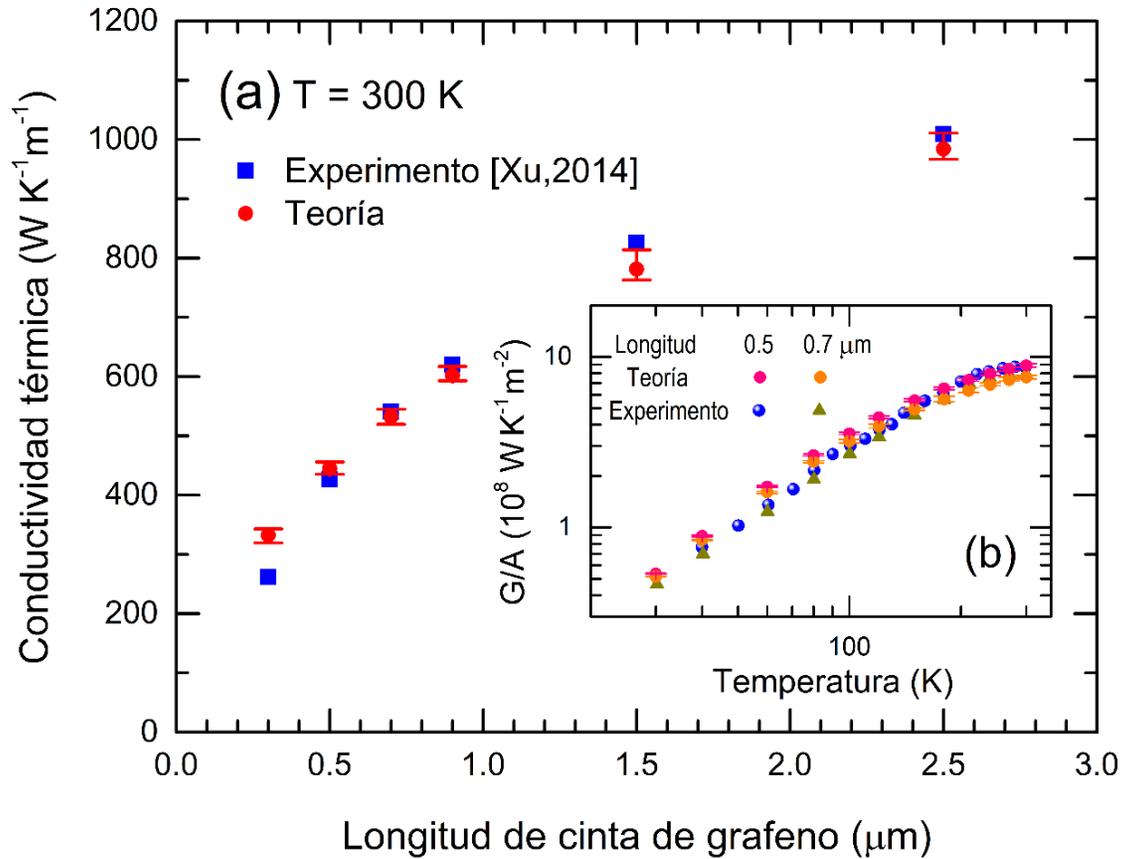


Figura 3.14 (a) Conductividad térmica promedio (círculos rojos) vs longitud de una cinta de grafeno con ancho $W = 7043$ átomos ($1.5 \mu\text{m}$) a $T = 300 \text{ K}$, donde el promedio se realizó sobre 10 configuraciones con dislocaciones aleatorias a una concentración del 35% y una variación de $\chi_d \in [0.7, 1.3]$ donde las barras de error denotan la máxima y mínima conductividad térmica obtenida en dichas configuraciones. Los resultados teóricos se comparan con los datos experimentales (cuadrados azules) obtenidos de la Ref. [Xu,2014]. (b) Conductancia térmica promedio (G) por unidad de área (A) vs temperatura (T) para cintas de grafeno de longitudes $0.5 \mu\text{m}$ (círculos rosados) y $0.7 \mu\text{m}$ (círculos naranjados) en comparación con los datos experimentales de $0.5 \mu\text{m}$ (esferas azules) y $0.7 \mu\text{m}$ (triángulos verdes).

En el recuadro (b) de la Figura 3.14 se presenta la conductancia térmica promedio (G) por unidad de área (A) como función de la temperatura (T) para cintas de grafeno con longitudes de $0.5 \mu\text{m}$ (círculos rosados) y $0.7 \mu\text{m}$ (círculos naranjados), cuyo promedio fue obtenido de 10 configuraciones aleatorias bajo las mismas condiciones de la Figura 3.14(a), es decir, una concentración de dislocación del 35% con posiciones aleatorias e intensidades de $\chi_d = \alpha_d / \alpha = \gamma_d / \gamma \in [0.7, 1.3]$. Los resultados teóricos se comparan con los experimentales obtenidos de cintas de grafeno con longitudes de $0.5 \mu\text{m}$ (esferas azules) y $0.7 \mu\text{m}$ (triángulos verdes) reportados en la Ref. [Xu,2014].

Conclusiones

En esta tesis, hemos estudiado los modos normales de vibración o fonones en el diamante, grafito, grafeno y cintas de grafeno dentro del modelo de Born-von Karman. Así mismo, hemos desarrollado un nuevo método de canales independientes para investigar el transporte fonónico en cintas de grafeno con longitud mesoscópica y dislocaciones transversales aleatoriamente distribuidas. Los principales resultados obtenidos pueden resumirse como sigue.

1. El modelo de Born-von Karman reproduce correctamente la relación de dispersión experimental, cuando sus parámetros se determinan minimizando la desviación estándar respecto a los datos medidos por dispersión inelástica de neutrones y de rayos X.
2. El desdoblamiento de las eigenfrecuencias en el punto Γ para el caso del Grafito puede explicarse dentro del modelo de Born-von Karman a través de las fuerzas inter planares débiles de Van der Waals.
3. El método de canales independientes constituye una herramienta eficiente para el estudio de transporte fonónico en cintas de grafeno sin introducir aproximaciones adicionales.
4. La conductancia fonónica de cintas de grafeno está constituida de escalones con altura del cuanto de conductancia fonónica (G_0^{ph}) proveniente del transporte balístico en el Unicanal y los Bicanales efectivos.
5. A bajas temperaturas, la conductancia térmica por fonones (G^{ph}) por unidad de área transversal (A) es una función de la temperatura (T) como $G^{ph}(T)/A \sim T^D$ y la exponente $D \in [1, 2]$ crece al aumentar el ancho de las cintas de grafeno.
6. La presencia de dislocaciones transversales reduce significativamente la conductancia térmica por fonones (G^{ph}) sin afectaciones importantes a sus modos acústicos.
7. La conductividad térmica obtenida de cintas de grafeno con dislocaciones aleatorias tiene una buena concordancia con los datos experimentales.

Por último, el modelo de Born-von Karman y el método de canales independientes presentados en esta tesis pueden extenderse al estudio de transporte de otras excitaciones en cintas de grafeno de longitud macroscópica con dobleces y rugosidades.

Apéndice A Canales Independientes en Cintas de Grafeno

Dentro del modelo de Born-von Karman (BvK) presentaremos en este apéndice los detalles del método de canales independientes para una cinta de grafeno con borde de tipo zigzag de ancho W y longitud L , conectada a dos reservorios izquierdo y derecho de la misma estructura y ancho W pero longitud semi-infinita, como se muestra en la Figura A.1.

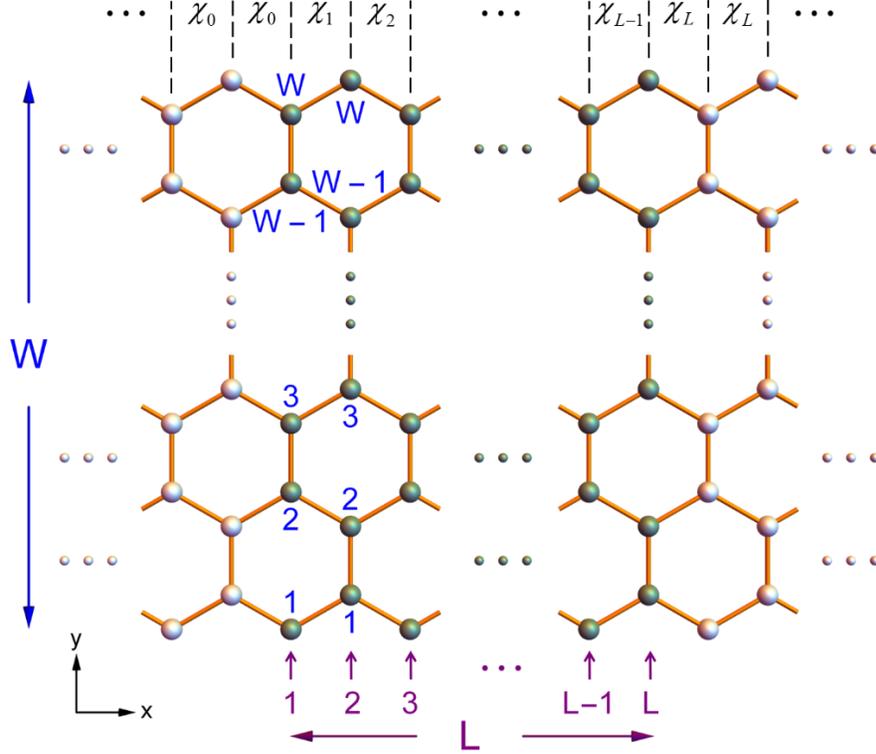


Figura A.1 Esquema de una cinta de grafeno en la dirección x con L líneas transversales de W átomos (esferas oscuras) en cada una, conectada a dos reservorios de grafeno semi infinitos (esferas blancas) por sus extremos.

Las matrices dinámicas (2.39) son diagonales dentro de la aproximación $\beta = \alpha$, por lo que la matriz dinámica $\tilde{\Phi}$ de la cinta de grafeno es separable para los modos con desplazamientos a lo largo de las direcciones X, Y y Z de tal forma que

$$\tilde{\Phi} = \begin{bmatrix} \Phi_X & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \Phi_Y & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \Phi_Z \end{bmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

donde Φ_X , Φ_Y y Φ_Z se pueden expresar en términos de las L líneas transversales como

$$\Phi_X = \Phi_Y = \frac{\alpha}{M} \Phi \quad \text{y} \quad \Phi_Z = \frac{\gamma}{M} \Phi \quad (\text{A.2})$$

con

$$\Phi = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \Phi_0 & \Theta_0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \Theta_0 & \Phi_0 & \Theta_0 & \mathbf{0} & \ddots & \vdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \Theta_0 & \Phi_1 & \Theta_1 & \ddots & \ddots & \cdots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \Theta_1 & \Phi_2 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \Theta_{L-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \ddots & \ddots & \Theta_{L-1} & \Phi_L & \Theta_L & \mathbf{0} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \vdots & \ddots & \mathbf{0} & \Theta_L & \Phi_{L+1} & \Theta_L & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \Theta_L & \Phi_{L+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

siendo $\Theta_j = -\chi_j \mathbf{I}$ y $\chi_j = \alpha_j / \alpha = \gamma_j / \gamma$ la interacción entre las líneas transversales j y $j+1$, ilustrada en la parte superior de la Figura A.1, además se tiene $\chi_0 = \chi_L = 1$ para los reservorios periódicos izquierdo y derecho. Las matrices Φ_j en (A.3) de tamaño $W \times W$ representan las interacciones entre los átomos de la línea transversal j -ésima, las cuales para $j = 2n+1$ impar y $j = 2n$ par son dadas por

$$\Phi_{2n+1} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2n+1}^- & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \phi_{2n+1,1} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \phi_{2n+1,l} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \phi_{2n+1,N} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \Phi_{2n} = \begin{bmatrix} \phi_{2n,1} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \phi_{2n,l} & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \vdots \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \phi_{2n,N} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \varepsilon_{2n}^- \end{bmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

donde $\varepsilon_j^- = \chi_{j-1} + \chi_j$, $N = (W-1)/2$ y para todo $l = 1, \dots, N$ se tiene

$$\phi_{j,l} = \begin{bmatrix} 1 + \chi_{j-1} + \chi_j & -1 \\ -1 & 1 + \chi_{j-1} + \chi_j \end{bmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

- **Diagonalización de Φ_j para todas las líneas transversales**

Proponemos una transformación unitaria \mathbf{W} dada por

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \mathbf{W}_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{W}_2 & \ddots & \ddots & \vdots & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{W}_{L-1} & \mathbf{0} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{W}_L & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

donde las matrices \mathbf{W}_j para $j = 2n+1$ impar y $j = 2n$ par están dadas por

$$\mathbf{W}_{2n+1} = \begin{bmatrix} 1 & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{w} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \mathbf{w} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{w} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{W}_{2n} = \begin{bmatrix} \mathbf{w} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \mathbf{w} & \ddots & \mathbf{0} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{w} \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{w} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & 1 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

siendo

$$\mathbf{w} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Sea $\widehat{\Phi} = \mathbf{W}^t \Phi \mathbf{W}$, entonces $\widehat{\Phi}_X = \widehat{\Phi}_Y = (\alpha/M) \widehat{\Phi}$ y $\widehat{\Phi}_Z = (\gamma/M) \widehat{\Phi}$, donde

$$\widehat{\Phi} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \widehat{\Phi}_0 & \widehat{\Theta}_0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \widehat{\Theta}_0^t & \widehat{\Phi}_0 & \widehat{\Theta}_0 & \mathbf{0} & \ddots & \vdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \widehat{\Theta}_0^t & \widehat{\Phi}_1 & \widehat{\Theta}_1 & \ddots & \ddots & \cdots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \widehat{\Theta}_1^t & \widehat{\Phi}_2 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \widehat{\Theta}_{L-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \cdots & \ddots & \ddots & \widehat{\Theta}_{L-1}^t & \widehat{\Phi}_L & \widehat{\Theta}_L & \mathbf{0} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \vdots & \ddots & \mathbf{0} & \widehat{\Theta}_L^t & \widehat{\Phi}_{L+1} & \widehat{\Theta}_L & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \widehat{\Theta}_L^t & \widehat{\Phi}_{L+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

siendo $\widehat{\Phi}_j = \mathbf{W}_j^t \Phi_j \mathbf{W}_j$ y $\widehat{\Theta}_j = -\chi_j \mathbf{W}_j^t \mathbf{W}_{j+1}$. Las matrices $\widehat{\Phi}_j$ pueden ser

$$\widehat{\Phi}_{2n} = \begin{bmatrix} \widehat{\phi}_{2n,1} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \widehat{\phi}_{2n,l} & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \vdots \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \widehat{\phi}_{2n,N} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \varepsilon_{2n}^- \end{bmatrix} \quad \text{o} \quad \widehat{\Phi}_{2n+1} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2n+1}^- & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \widehat{\phi}_{2n+1,1} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \widehat{\phi}_{2n+1,l} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \widehat{\phi}_{2n+1,N} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.10})$$

donde $\varepsilon_j^- = \chi_{j-1} + \chi_j$,

$$\widehat{\phi}_{j,l} = \mathbf{w}^t \phi_{j,l} \mathbf{w} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 + \chi_{j-1} + \chi_j & -1 \\ -1 & 1 + \chi_{j-1} + \chi_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_j^+ & 0 \\ 0 & \varepsilon_j^- \end{bmatrix} \quad (\text{A.11})$$

con $\varepsilon_j^+ = 2 + \chi_{j-1} + \chi_j$, mientras que $\widehat{\Theta}_j = -\chi_j \mathbf{W}_j^t \mathbf{W}_{j+1}$ cuyos productos impar-par ($\mathbf{W}_{2n-1}^t \mathbf{W}_{2n}$) y par-impar ($\mathbf{W}_{2n}^t \mathbf{W}_{2n+1}$) están dados por

donde

$$\mathbf{P}_{11} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{P}_{12} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{P}_{21} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{P}_{22} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.17})$$

La matriz dinámica reorganizada es $\bar{\Phi} = \Pi' \hat{\Phi} \Pi$, es decir $\bar{\Phi}_X = \bar{\Phi}_Y = (\alpha/M) \hat{\Phi}$ y $\bar{\Phi}_Z = (\gamma/M) \hat{\Phi}$, donde

$$\bar{\Phi} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \bar{\Phi}_0 & \bar{\Theta}_0 & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \ddots & \bar{\Theta}_0' & \bar{\Phi}_1 & \bar{\Theta}_1 & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \dots \\ \dots & \mathbf{0} & \bar{\Theta}_1' & \bar{\Phi}_2 & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \bar{\Theta}_{L-1} & \mathbf{0} & \dots \\ \dots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \bar{\Theta}_{L-1}' & \bar{\Phi}_L & \bar{\Theta}_L & \ddots \\ \dots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \bar{\Theta}_L' & \bar{\Phi}_{L+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{A.18})$$

siendo

$$\bar{\Phi}_j = \mathbf{P}_j' \hat{\Phi}_j \mathbf{P}_j = \begin{bmatrix} \varepsilon_j^- \mathbf{I}_{(N+1)/2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon_j^+ \mathbf{I}_{(N-1)/2} \end{bmatrix} \quad (\text{A.19})$$

con \mathbf{I}_n la matriz identidad de orden n . Por otra parte, en (A.18) se tienen

$$\bar{\Theta}_{2n} = \mathbf{P}_{2n}' \hat{\Theta}_{2n} \mathbf{P}_{2n} = \chi_{2n} \begin{bmatrix} \mathfrak{A} & -\mathfrak{B} \\ \mathfrak{B}' & \mathfrak{C} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \bar{\Theta}_{2n+1} = \mathbf{P}_{2n+1}' \hat{\Theta}_{2n+1} \mathbf{P}_{2n+1} = \chi_{2n+1} \begin{bmatrix} \mathfrak{A} & \mathfrak{B} \\ -\mathfrak{B}' & \mathfrak{C} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.20})$$

donde

$$\mathfrak{A} = \frac{-1}{2} \left. \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}_{N+1} \quad \text{y} \quad \mathfrak{C} = \frac{1}{2} \left. \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right\}_N, \quad (\text{A.21})$$

mientras que \mathfrak{B} para N par y para N impar están respectivamente dadas por

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{2} \left. \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \right\}_{N+1} \quad \text{y} \quad \mathfrak{B} = \frac{1}{2} \left. \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \right\}_{N+1}. \quad (\text{A.22})$$

- **Diagonalización de las interacciones entre líneas transversales (\mathfrak{A} y \mathfrak{C})**

Sea σ eigenvalor de \mathfrak{C} con eigenvector $\mathbf{c}^t = [c_1 \ \dots \ c_l \ \dots \ c_N]$, entonces

$$\mathbf{c} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_l \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 1 & 0 & \ddots & \ddots & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & 1 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & 1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 1 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_l \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{bmatrix} = \sigma \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_l \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{cases} c_2 = 2\sigma c_1 \\ c_1 + c_3 = 2\sigma c_2 \\ \vdots \\ c_{l-1} + c_{l+1} = 2\sigma c_l \\ \vdots \\ c_{N-2} + c_N = 2\sigma c_{N-1} \\ c_{N-1} + c_N = 2\sigma c_N \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

Sea $c_l = Ae^{ilka} + Be^{-ilka}$ con $i = \sqrt{-1}$, de (A.23) se tiene

$$\begin{cases} Ae^{i2ka} + Be^{-i2ka} = c_2 = 2\sigma c_1 = 2\sigma(Ae^{ika} + Be^{-ika}) \\ \vdots \\ Ae^{i(l-1)ka} + Be^{-i(l-1)ka} + Ae^{i(l+1)ka} + Be^{-i(l+1)ka} = c_{l-1} + c_{l+1} = 2\sigma c_l = 2\sigma(Ae^{ilka} + Be^{-ilka}), \\ \vdots \\ Ae^{i(N-1)ka} + Be^{-i(N-1)ka} + Ae^{iNka} + Be^{-iNka} = 2\sigma(Ae^{iNka} + Be^{-iNka}) \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

las cuales conducen a

$$\begin{cases} Ae^{i2ka} + Be^{-i2ka} = 2\sigma(Ae^{ika} + Be^{-ika}) \\ e^{-ika} + e^{ika} = 2\sigma \\ Ae^{i(N-1)ka} + Be^{-i(N-1)ka} + Ae^{iNka} + Be^{-iNka} = 2\sigma(Ae^{iNka} + Be^{-iNka}) \end{cases}, \quad (\text{A.25})$$

entonces

$$\begin{cases} A = -B \\ \sigma = \cos(ka) \\ \sin[(N-1)ka] + \sin(Nka) = 2\cos(ka)\sin(Nka) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = -B \\ \sigma = \cos(ka) \\ \cos[(2N+1)ka/2]\sin(ka/2) = 0 \end{cases}, \quad (\text{A.26})$$

usando $\sin(x-y) = \sin(x)\cos(y) - \cos(x)\sin(y)$ y $\sin(x) - \sin(y) = 2\cos[(x+y)/2]\sin[(x-y)/2]$. Si $\sin(ka/2) = 0 \Rightarrow k = 2\pi/a \Rightarrow c_l = Ae^{ilka} + Be^{-ilka} = 0, \forall l$. Entonces,

$$\cos\left(\frac{2N+1}{2}ka\right) = 0 \Rightarrow k_l = \left(\frac{2l-1}{2N+1}\right)\frac{\pi}{a}, \text{ para } l=1, \dots, N, \quad (\text{A.27})$$

y los eigenvalores de \mathbf{C} son

$$\sigma_l = \cos\left[\frac{(2l+1)\pi}{2N+1}\right], \text{ para } l=1, \dots, N. \quad (\text{A.28})$$

Dado que $\mathbf{C}\mathbf{c} = \sigma\mathbf{c}$, probaremos las siguientes propiedades.

(I) $\mathbf{a}_0 = [1/\sqrt{2} \ 1 \ \cdots \ 1]$ es eigenvector de \mathbf{A} con eigenvalor $\sigma_0 = -1$.

(II) $\mathbf{B}\mathbf{c}$ es eigenvector de \mathbf{A} con los eigenvalores σ_l de (A.28), es decir, $\mathbf{A}(\mathbf{B}\mathbf{c}) = \sigma(\mathbf{B}\mathbf{c})$.

Demostración (I). Sea $\mathbf{a}_0 = [1/\sqrt{2} \ 1 \ \cdots \ 1]$, entonces

$$\mathfrak{A}\mathbf{a}_0 = \frac{-1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{-1}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \\ 2 \\ 2 \\ \vdots \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix} = -1 \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = -\mathbf{a}_0. \quad (\text{A.29})$$

Demostración (II). Sea N un número par y dado que $\mathfrak{C}\mathbf{c} = \sigma\mathbf{c}$, entonces

$$\mathfrak{B}\mathbf{c} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & & & & \vdots \\ -1 & 0 & 1 & 0 & & & & \vdots \\ 0 & 1 & 0 & -1 & \ddots & & & \vdots \\ 0 & 0 & -1 & \ddots & \ddots & 0 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & 0 & -1 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & \cdots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{2n} \\ c_{2n+1} \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_1 \\ -c_2 \\ -c_1 + c_3 \\ c_2 - c_4 \\ \vdots \\ -c_{2n-1} + c_{2n+1} \\ c_{2n} - c_{2n+2} \\ \vdots \\ c_{N-2} - c_N \\ -c_{N-1} + c_N \end{bmatrix} \Bigg\}^{N+1}, \quad (\text{A.30})$$

así

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{B}\mathbf{c}) = \frac{-1}{4} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & 0 & & & & \vdots \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \ddots & & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & 0 & 1 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 & 1 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_1 \\ -c_2 \\ -c_1 + c_3 \\ c_2 - c_4 \\ \vdots \\ c_{2n} - c_{2n+2} \\ -c_{2n+1} + c_{2n+3} \\ \vdots \\ c_{N-2} - c_N \\ -c_{N-1} + c_N \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_2 \\ -c_1 - c_3 \\ c_4 \\ c_1 - c_5 \\ \vdots \\ c_{2n-1} - c_{2n+3} \\ -c_{2n} + c_{2n+4} \\ \vdots \\ c_{N-3} - c_N \\ -c_{N-2} + c_{N-1} \end{bmatrix} \Bigg\}^{N+1}. \quad (\text{A.31})$$

Usando (A.23) podemos reescribir (A.31) como

$$\frac{1}{4} \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_2 \\ -c_1 - c_3 \\ c_4 \\ c_1 - c_5 \\ \vdots \\ c_{2n-1} - c_{2n+3} \\ -c_{2n} + c_{2n+4} \\ \vdots \\ c_{N-3} - c_N \\ -c_{N-2} + c_{N-1} \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 2\sqrt{2} \sigma c_1 \\ -2\sigma c_2 \\ 2\sigma c_3 - 2\sigma c_1 \\ (2\sigma c_2 - c_1) - (2\sigma c_4 - c_3) \\ \vdots \\ (2\sigma c_{2n} - c_{2n+1}) - (2\sigma c_{2n+2} - c_{2n+1}) \\ -(2\sigma c_{2n+1} - c_{2n+2}) + (2\sigma c_{2n+3} - c_{2n+2}) \\ \vdots \\ (2\sigma c_{N-2} - c_{N-1}) - (2\sigma c_N - c_{N-1}) \\ -(2\sigma c_{N-1} - c_N) + (2\sigma c_N - c_N) \end{bmatrix} = \frac{\sigma}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_1 \\ -c_2 \\ c_3 - c_1 \\ c_2 - c_4 \\ \vdots \\ c_{2n} - c_{2n+2} \\ -c_{2n+1} + c_{2n+3} \\ \vdots \\ c_{N-2} - c_N \\ -c_{N-1} + c_N \end{bmatrix} = \sigma(\mathfrak{B}\mathbf{c}), \quad (\text{A.32})$$

en otras palabras, $\mathfrak{A}(\mathfrak{B}\mathbf{c}) = \sigma(\mathfrak{B}\mathbf{c})$. Para el caso de N impar, se tiene

$$\mathfrak{B}\mathbf{c} = \frac{1}{2} \left[\begin{array}{cccccccc} \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & & & & \vdots \\ -1 & 0 & 1 & 0 & & & & \vdots \\ 0 & 1 & 0 & -1 & \ddots & & & \vdots \\ 0 & 0 & -1 & \ddots & \ddots & 0 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 1 & \vdots \\ \vdots & & & & & 0 & 1 & \ddots \\ \vdots & & & & & & & 0 & 1 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 1 & -1 \end{array} \right] \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{2n} \\ c_{2n+1} \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} \sqrt{2} c_1 \\ -c_2 \\ -c_1 + c_3 \\ c_2 - c_4 \\ \vdots \\ -c_{2n-1} + c_{2n+1} \\ c_{2n} - c_{2n+2} \\ \vdots \\ -c_{N-2} + c_N \\ c_{N-1} - c_N \end{array} \right] \Bigg\}^{N+1}, \quad (\text{A.33})$$

así

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{B}\mathbf{c}) = \frac{-1}{4} \left[\begin{array}{cccccccc} 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & 0 & & & & \vdots \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \ddots & & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 1 & \vdots \\ \vdots & & & & & & 0 & 1 & \ddots \\ \vdots & & & & & & & & 0 & 1 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 1 & 1 \end{array} \right] \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_1 \\ -c_2 \\ -c_1 + c_3 \\ c_2 - c_4 \\ \vdots \\ c_{2n} - c_{2n+2} \\ -c_{2n+1} + c_{2n+3} \\ \vdots \\ -c_{N-2} + c_N \\ c_{N-1} - c_N \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \left[\begin{array}{c} \sqrt{2} c_2 \\ -c_1 - c_3 \\ c_4 \\ c_1 - c_5 \\ \vdots \\ c_{2n-1} - c_{2n+3} \\ -c_{2n} + c_{2n+4} \\ \vdots \\ -c_{N-3} + c_N \\ c_{N-2} - c_{N-1} \end{array} \right] \Bigg\}^{N+1}. \quad (\text{A.34})$$

Usando (A.23) podemos reescribir (A.31) como

$$\frac{1}{4} \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_2 \\ -c_1 - c_3 \\ c_4 \\ c_1 - c_5 \\ \vdots \\ c_{2n-1} - c_{2n+3} \\ -c_{2n} + c_{2n+4} \\ \vdots \\ -c_{N-3} + c_N \\ c_{N-2} - c_{N-1} \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 2\sqrt{2} \sigma c_1 \\ -2\sigma c_2 \\ 2\sigma c_3 - 2\sigma c_1 \\ (2\sigma c_2 - c_1) - (2\sigma c_4 - c_3) \\ \vdots \\ (2\sigma c_{2n} - c_{2n+1}) - (2\sigma c_{2n+2} - c_{2n+1}) \\ -(2\sigma c_{2n+1} - c_{2n+2}) + (2\sigma c_{2n+3} - c_{2n+2}) \\ \vdots \\ -(2\sigma c_{N-2} - c_{N-1}) + (2\sigma c_N - c_{N-1}) \\ (2\sigma c_{N-1} - c_N) - (2\sigma c_N - c_N) \end{bmatrix} = \frac{\sigma}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{2} c_1 \\ -c_2 \\ c_3 - c_1 \\ c_2 - c_4 \\ \vdots \\ c_{2n} - c_{2n+2} \\ -c_{2n+1} + c_{2n+3} \\ \vdots \\ -c_{N-2} + c_N \\ c_{N-1} - c_N \end{bmatrix} = \sigma(\mathfrak{B}\mathbf{c}). \quad (\text{A.35})$$

Por lo tanto, $\mathfrak{A}(\mathfrak{B}\mathbf{c}) = \sigma(\mathfrak{B}\mathbf{c})$ para N tanto par como impar.

En resumen, el conjunto $\{\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_l, \dots, \mathbf{c}_N\}$ de eigenvectores de \mathfrak{C} tiene eigenvalores $\sigma_l = \cos[(2l+1)\pi/(2N+1)]$ para $l=1, \dots, N$, mientras que los eigenvectores de \mathfrak{A} están dados por $\{\mathbf{a}_0, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_l, \dots, \mathbf{a}_N\}$ con $\mathbf{a}_0 = [1/\sqrt{2} \ 1 \ \cdots \ 1]$ y $\mathbf{a}_l = \mathfrak{B}\mathbf{c}_l$ para $l=1, \dots, N$, cuyos eigenvalores son respectivamente $\sigma_0 = 1$ y $\sigma_l = \cos[(2l+1)\pi/(2N+1)]$ para $l=1, \dots, N$.

Sean $\mathbf{C} = [\hat{\mathbf{c}}_1 \ \cdots \ \hat{\mathbf{c}}_l \ \cdots \ \hat{\mathbf{c}}_N]$ y $\mathbf{A} = [\hat{\mathbf{a}}_0 \ \hat{\mathbf{a}}_1 \ \cdots \ \hat{\mathbf{a}}_l \ \cdots \ \hat{\mathbf{a}}_N]$ matrices unitarias de eigenvectores ortonormales ($\{\hat{\mathbf{c}}_l\}$ y $\{\hat{\mathbf{a}}_l\}$) de \mathfrak{C} y de \mathfrak{A} , respectivamente, entonces

$$\mathbf{a} \equiv \mathbf{A}' \mathfrak{A} \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \sigma_0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_1 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \sigma_N \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{c} \equiv \mathbf{C}' \mathfrak{C} \mathbf{C} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \sigma_N \end{bmatrix}. \quad (\text{A.36})$$

Por otro lado, como $\mathfrak{B} \mathbf{c}_l \parallel \widehat{\mathbf{a}}_l$, entonces $\mathfrak{B} \mathbf{c}_l = b_l \widehat{\mathbf{a}}_l$, donde $b_l = \widehat{\mathbf{a}}_l' \mathfrak{B} \mathbf{c}_l = \mathbf{c}_l' \mathfrak{B}' \mathfrak{B} \mathbf{c}_l / \sqrt{\mathbf{c}_l' \mathfrak{B}' \mathfrak{B} \mathbf{c}_l}$ ya que $\widehat{\mathbf{a}}_l = \mathbf{a}_l / \|\mathbf{a}_l\| = \mathfrak{B} \mathbf{c}_l / \sqrt{\mathbf{c}_l' \mathfrak{B}' \mathfrak{B} \mathbf{c}_l}$. En consecuencia,

$$\begin{aligned} \mathbf{b} \equiv \mathbf{A}' \mathfrak{B} \mathbf{C} &= \begin{bmatrix} \widehat{\mathbf{a}}_0' \\ \widehat{\mathbf{a}}_1' \\ \widehat{\mathbf{a}}_2' \\ \vdots \\ \widehat{\mathbf{a}}_N' \end{bmatrix} [\mathfrak{B} \widehat{\mathbf{c}}_1 \quad \mathfrak{B} \widehat{\mathbf{c}}_2 \quad \dots \quad \mathfrak{B} \widehat{\mathbf{c}}_N] = \begin{bmatrix} \widehat{\mathbf{a}}_0' \\ \widehat{\mathbf{a}}_1' \\ \widehat{\mathbf{a}}_2' \\ \vdots \\ \widehat{\mathbf{a}}_N' \end{bmatrix} [b_1 \widehat{\mathbf{a}}_1 \quad b_2 \widehat{\mathbf{a}}_2 \quad \dots \quad b_N \widehat{\mathbf{a}}_N] \\ &= \begin{bmatrix} b_1 \widehat{\mathbf{a}}_0' \widehat{\mathbf{a}}_1 & b_2 \widehat{\mathbf{a}}_0' \widehat{\mathbf{a}}_2 & \dots & b_N \widehat{\mathbf{a}}_0' \widehat{\mathbf{a}}_N \\ b_1 \widehat{\mathbf{a}}_1' \widehat{\mathbf{a}}_1 & b_2 \widehat{\mathbf{a}}_1' \widehat{\mathbf{a}}_2 & \dots & b_N \widehat{\mathbf{a}}_1' \widehat{\mathbf{a}}_N \\ b_1 \widehat{\mathbf{a}}_2' \widehat{\mathbf{a}}_1 & b_2 \widehat{\mathbf{a}}_2' \widehat{\mathbf{a}}_2 & \dots & b_N \widehat{\mathbf{a}}_2' \widehat{\mathbf{a}}_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_1 \widehat{\mathbf{a}}_N' \widehat{\mathbf{a}}_1 & b_2 \widehat{\mathbf{a}}_N' \widehat{\mathbf{a}}_2 & \dots & b_N \widehat{\mathbf{a}}_N' \widehat{\mathbf{a}}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ b_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & b_N \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

puesto que $\widehat{\mathbf{a}}_j' \widehat{\mathbf{a}}_l = \delta_{j,l}$. Sea

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \mathfrak{U} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \dots \\ \ddots & \mathbf{0} & \mathfrak{U} & \ddots & \ddots & \dots \\ \dots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \ddots \\ \dots & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \mathfrak{U} & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad \text{con} \quad \mathfrak{U} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.38})$$

donde \mathfrak{U} es una matriz unitaria de dimensión $W \times W$. Entonces la matriz dinámica transformada por \mathbf{U} es $\check{\Phi} = \mathbf{U}' \bar{\Phi} \mathbf{U}$, es decir $\check{\Phi}_X = \check{\Phi}_Y = (\alpha/M) \check{\Phi}$ y $\check{\Phi}_Z = (\gamma/M) \check{\Phi}$, donde

$$\check{\Phi} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \check{\Phi}_1 & \check{\Theta}_1 & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \dots \\ \ddots & \check{\Theta}_1' & \check{\Phi}_2 & \ddots & \ddots & \vdots & \dots \\ \dots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \check{\Theta}_{L-1} & \mathbf{0} & \dots \\ \dots & \vdots & \ddots & \check{\Theta}_{L-1}' & \check{\Phi}_L & \check{\Theta}_L & \ddots \\ \dots & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \check{\Theta}_L' & \check{\Phi}_{L+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{A.39})$$

siendo

$$\check{\Phi}_j = \mathfrak{U}' \bar{\Phi}_j \mathfrak{U} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}' & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C}' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_j^- \mathbf{I}_{(N+1)/2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon_j^+ \mathbf{I}_{(N-1)/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_j^- \mathbf{I}_{(N+1)/2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon_j^+ \mathbf{I}_{(N-1)/2} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.40})$$

$$\check{\Theta}_{2n} = \mathfrak{U}' \bar{\Theta}_{2n} \mathfrak{U} = \chi_{2n} \begin{bmatrix} \mathbf{A}' & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C}' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathfrak{A} & -\mathfrak{B} \\ \mathfrak{B}' & \mathfrak{C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C} \end{bmatrix} = \chi_{2n} \begin{bmatrix} \mathbf{a} & -\mathbf{b} \\ \mathbf{b}' & \mathbf{c} \end{bmatrix} \quad (\text{A.41})$$

y

Nótese en (A.45) que los elementos de color verde forma un mono canal, mientras que los elementos de otros colores (vino, azul, ... , magenta) constituyen múltiples bicanales independientes de cada color. La matriz dinámica $\tilde{\Phi}$ puede reescribirse como

$$\tilde{\Phi} = \begin{bmatrix} \mathfrak{E} & \mathbf{0} & \dots & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathfrak{D}_1 & & & \vdots \\ \vdots & & \mathfrak{D}_2 & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \dots & \dots & \mathbf{0} & \mathfrak{D}_N \end{bmatrix}, \quad (\text{A.46})$$

donde la matriz dinámica del unicanal está dada por

$$\mathfrak{E} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0^- & \tilde{\sigma}_{0,0} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots \\ \ddots & \tilde{\sigma}_{0,0} & \varepsilon_1^- & \tilde{\sigma}_{0,1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots \\ \ddots & 0 & \tilde{\sigma}_{0,1} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \tilde{\sigma}_{0,L-1} & 0 & \vdots & \ddots \\ \dots & 0 & \vdots & \ddots & \tilde{\sigma}_{0,L-1} & \varepsilon_L^- & \tilde{\sigma}_{0,L} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & \tilde{\sigma}_{0,L} & \varepsilon_{L+1}^- & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{1.47})$$

mientras que la de los bicanales por

$$\mathfrak{D}_1 = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0 & \mathbf{d}'_{1,0} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots \\ \ddots & \mathbf{d}'_{1,0} & \varepsilon_1 & \mathbf{d}'_{1,1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots \\ \ddots & 0 & \mathbf{d}'_{1,1} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \mathbf{d}'_{1,L-1} & 0 & \vdots & \ddots \\ \dots & 0 & \vdots & \ddots & \mathbf{d}'_{1,L-1} & \varepsilon_L & \mathbf{d}'_{1,L} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & \mathbf{d}'_{1,L} & \varepsilon_{L+1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{1.48})$$

$$\mathfrak{D}_2 = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0 & \mathbf{d}'_{2,0} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots \\ \ddots & \mathbf{d}'_{2,0} & \varepsilon_1 & \mathbf{d}'_{2,1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots \\ \ddots & 0 & \mathbf{d}'_{2,1} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \mathbf{d}'_{2,L-1} & 0 & \vdots & \ddots \\ \dots & 0 & \vdots & \ddots & \mathbf{d}'_{2,L-1} & \varepsilon_L & \mathbf{d}'_{2,L} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & \mathbf{d}'_{2,L} & \varepsilon_{L+1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \dots, \mathfrak{D}_N = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \varepsilon_0 & \mathbf{d}'_{N,0} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots \\ \ddots & \mathbf{d}'_{N,0} & \varepsilon_1 & \mathbf{d}'_{N,1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots \\ \ddots & 0 & \mathbf{d}'_{N,1} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \mathbf{d}'_{N,L-1} & 0 & \vdots & \ddots \\ \dots & 0 & \vdots & \ddots & \mathbf{d}'_{N,L-1} & \varepsilon_L & \mathbf{d}'_{N,L} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & \mathbf{d}'_{N,L} & \varepsilon_{L+1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (\text{1.49})$$

con $\tilde{\sigma}_{l,j} \equiv \sigma_l \chi_j$,

$$\mathbf{d}_{l,j} = \chi_j \begin{bmatrix} \sigma_l & b_l \\ -b_l & \sigma_l \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \varepsilon_j = \begin{bmatrix} \varepsilon_j^- & 0 \\ 0 & \varepsilon_j^+ \end{bmatrix}. \quad (\text{A.50})$$

Una representación esquemática de la matriz dinámica $\tilde{\Phi}$ (A.46) se ilustra en la Figura A.2.

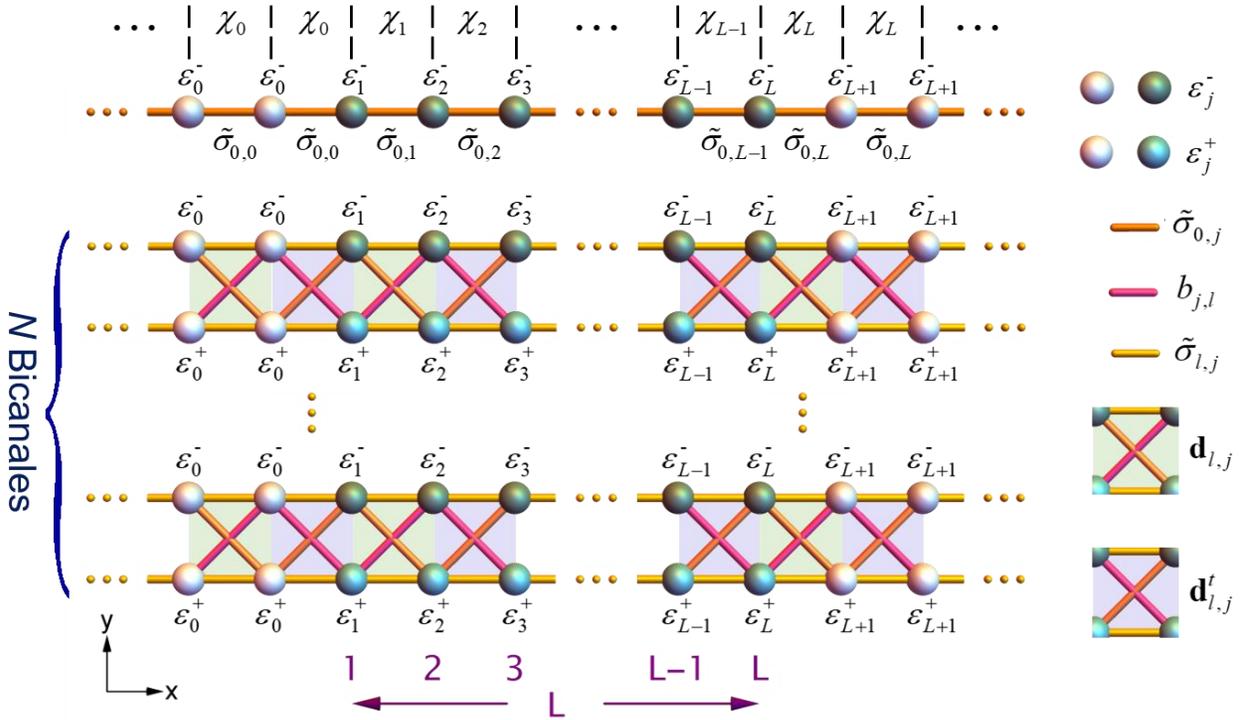


Figura A.2 Representación esquemática de la matriz dinámica $\tilde{\Phi}$ que consiste de un solo unicanal y $N = (W - 1)/2$ bicanales independientes.

En este apéndice hemos desarrollado una transformación unitaria que convierte a cintas de grafeno con bordes del tipo zigzag a canales independientes con el fin de estudiar el transporte fonónico en dichas cintas con defectos e impurezas aperiódicamente distribuidos.

Apéndice B Transmitancia en Bicanales

Consideremos un bicanal con L líneas transversales, cuyos extremos se conectan a dos saturadores de bicanales semi infinitos similares al bicanal central pero periódicos, como se muestra en la Figura B.1

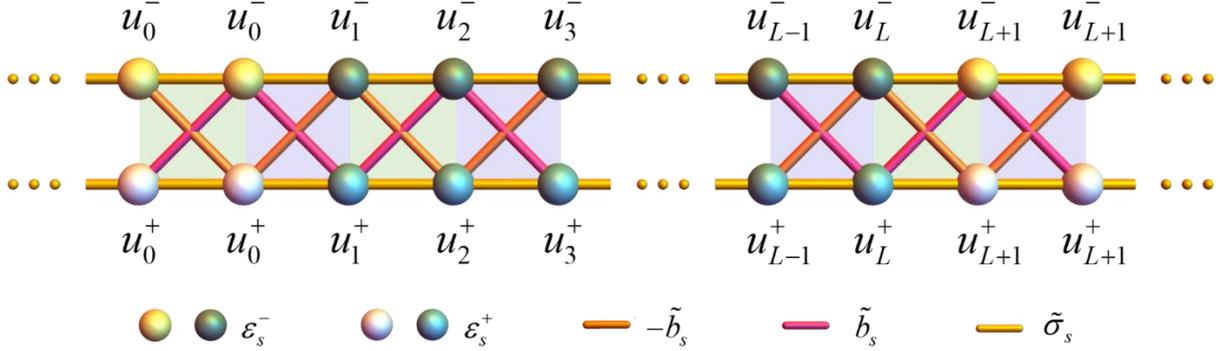


Figura B.1 Esquema de un bicanal con L líneas transversales y desplazamientos u_s^- y u_s^+ para las cadenas superior (esferas verdes) e inferior (esferas azules), ambas conectadas a dos saturadores de bicanales semi infinitos periódicos (esferas blancas y amarillas).

En este apéndice presentaremos un método para calcular la transmitancia en dicho bicanal a partir de las matrices de transferencia $\{\mathbf{T}_s\}$, donde s denota la línea transversal del bicanal, las cuales relacionan desplazamientos \mathbf{u}_s con \mathbf{u}_{s+1} de la siguiente forma

$$\mathbf{u}_{s+1} = \mathbf{T}_s \mathbf{u}_s \quad \text{siendo} \quad \mathbf{u}_s = \begin{bmatrix} \mathbf{u}_s^- \\ \mathbf{u}_{s-1}^+ \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{u}_s = \begin{bmatrix} \mathbf{u}_s^- \\ \mathbf{u}_s^+ \end{bmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

En la sección 3.2 obtuvimos las matrices de transferencia para s par (3.92) y s impar (3.94) dadas por

$$\mathbf{T}_{2n} = \begin{bmatrix} -(\mathbf{d}_{2n}^t)^{-1}(\boldsymbol{\varepsilon}_{2n} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) & -(\mathbf{d}_{2n}^t)^{-1} \mathbf{d}_{2n-1}^t \\ \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

y

$$\mathbf{T}_{2n+1} = \begin{bmatrix} -\mathbf{d}_{2n+1}^{-1}(\boldsymbol{\varepsilon}_{2n+1} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) & -\mathbf{d}_{2n+1}^{-1} \mathbf{d}_{2n} \\ \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\mathbf{d}_s = \chi_s \begin{bmatrix} \sigma & b \\ -b & \sigma \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_s = \begin{bmatrix} \varepsilon_s^- & 0 \\ 0 & \varepsilon_s^+ \end{bmatrix}, \quad \varepsilon_s^- = \chi_{s-1} + \chi_s, \quad \varepsilon_s^+ = 2 + \chi_{s-1} + \chi_s \quad \text{y} \quad \chi_s = \alpha_s / \alpha = \gamma_s / \gamma. \quad (\text{B.4})$$

Para los saturadores periódicos se tiene las matrices de transferencia ($\tilde{\mathbf{T}}_s$) dadas por

$$\tilde{\mathbf{T}}_{\text{par}} = \begin{bmatrix} -(\mathbf{d}^t)^{-1}(\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) & -\mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \tilde{\mathbf{T}}_{\text{impar}} = \begin{bmatrix} -\mathbf{d}^{-1}(\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) & -\mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (\text{B.5})$$

siendo

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} \sigma & b \\ -b & \sigma \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.6})$$

Sean $\mathbf{M}_n = \mathbf{T}_{2n+1} \mathbf{T}_{2n}$ y $\tilde{\mathbf{M}} = \tilde{\mathbf{T}}_{\text{impar}} \tilde{\mathbf{T}}_{\text{par}}$ entonces

$$\tilde{\mathbf{M}} = \tilde{\mathbf{T}}_{\text{impar}} \tilde{\mathbf{T}}_{\text{par}} = \frac{1}{d^2} \begin{bmatrix} \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{d} (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) - d^2 \mathbf{I} & d \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \\ -d \mathbf{d} (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) & -d^2 \mathbf{I} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.7})$$

donde se usó que

$$\mathbf{d}^t \mathbf{d} = d \mathbf{I} \quad \text{con} \quad d = \sigma^2 + b^2. \quad (\text{B.8})$$

• Matriz dinámica y soluciones degeneradas

Por otro lado, la matriz dinámica en espacio recíproco similar a (3.78) se puede escribir como

$$\tilde{\mathfrak{D}}(k) \begin{bmatrix} \mathbf{u}_{\text{par}} \\ \mathbf{u}_{\text{impar}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} & (1 + e^{i2ak}) \mathbf{d}^t \\ (1 + e^{-i2ak}) \mathbf{d} & \boldsymbol{\varepsilon} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_{\text{par}} \\ \mathbf{u}_{\text{impar}} \end{bmatrix} = \tilde{\omega}^2 \begin{bmatrix} \mathbf{u}_{\text{par}} \\ \mathbf{u}_{\text{impar}} \end{bmatrix}. \quad (\text{B.9})$$

Ahora vamos a establecer una relación entre los eigenvectores de la matriz dinámica $\tilde{\mathfrak{D}}(k)$ y los de la matriz de transferencia periódica $\tilde{\mathbf{M}}(\tilde{\omega}^2)$.

Propiedad I. Sea \mathbf{u} eigenvector de $\tilde{\mathfrak{D}}(k)$ con eigenvalor $\tilde{\omega}^2$ entonces \mathbf{u} es eigenvector de $\tilde{\mathbf{M}}(\tilde{\omega}^2)$ con eigenvalor $\exp(i2ak)$.

Demostración. Sea $\mathbf{u} = \begin{bmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \end{bmatrix}$ un eigenvector de $\tilde{\mathfrak{D}}(k)$, es decir

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} & (1 + e^{i2ak}) \mathbf{d}^t \\ (1 + e^{-i2ak}) \mathbf{d} & \boldsymbol{\varepsilon} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \end{bmatrix} = \tilde{\omega}^2 \begin{bmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.10})$$

entonces

$$(\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_1 = -(1 + e^{i2ak}) \mathbf{d}^t \mathbf{u}_2 \quad (\text{B.11})$$

y

$$(\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_2 = -(1 + e^{-i2ak}) \mathbf{d} \mathbf{u}_1. \quad (\text{B.12})$$

Por otra parte, de (B.7) tenemos

$$\tilde{\mathbf{M}} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{d^2} \begin{bmatrix} \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{d} (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_1 - d^2 \mathbf{u}_1 + d \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_2 \\ -d \mathbf{d} (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_1 - d^2 \mathbf{u}_2 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.13})$$

usando (B.8) y (B.11)

$$-d \mathbf{d} (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_1 - d \mathbf{u}_2 = d(1 + e^{i2ak}) \mathbf{d} \mathbf{d}^t \mathbf{u}_2 - d \mathbf{u}_2 = d^2(1 + e^{i2ak}) \mathbf{u}_2 - d^2 \mathbf{u}_2 = d^2 e^{i2ak} \mathbf{u}_2, \quad (\text{B.14})$$

mientras que de (B.8), (B.11) y (B.12) obtenemos

$$\begin{aligned} & \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{d} (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_1 - d^2 \mathbf{u}_1 + d \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_2 = \\ & = -(1 + e^{i2ak}) \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{d} \mathbf{d}^t \mathbf{u}_2 - d^2 \mathbf{u}_1 - (1 + e^{-i2ak}) d \mathbf{d}^t \mathbf{d} \mathbf{u}_1 \\ & = -d(1 + e^{i2ak}) \mathbf{d}^t (\boldsymbol{\varepsilon} - \tilde{\omega}^2 \mathbf{I}) \mathbf{u}_2 - d^2 \mathbf{u}_1 - d^2(1 + e^{-i2ak}) \mathbf{u}_1 \\ & = d(1 + e^{i2ak})(1 + e^{-i2ak}) \mathbf{d}^t \mathbf{d} \mathbf{u}_1 - d^2 \mathbf{u}_1 - d^2(1 + e^{-i2ak}) \mathbf{u}_1 \\ & = d^2(1 + e^{i2ak})(1 + e^{-i2ak}) \mathbf{u}_1 - d^2 \mathbf{u}_1 - d^2(1 + e^{-i2ak}) \mathbf{u}_1 \\ & = d^2(1 + e^{-i2ak})[1 + e^{i2ak} - 1] \mathbf{u}_1 - d^2 \mathbf{u}_1 \\ & = d^2(e^{i2ak} + 1) \mathbf{u}_1 - d^2 \mathbf{u}_1 = d^2 e^{i2ak} \mathbf{u}_1, \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

sustituyendo (B.14) y (B.15) entonces

$$\tilde{\mathbf{M}}\mathbf{u} = \frac{1}{d^2} \begin{bmatrix} d^2 e^{i2ak} \mathbf{x} \\ d^2 e^{i2ak} \mathbf{y} \end{bmatrix} = e^{i2ak} \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{bmatrix} = e^{i2ak} \mathbf{u}. \quad (\text{B.16})$$

Por lo tanto \mathbf{u} es eigenvector de $\tilde{\mathbf{M}}(\tilde{\omega}^2)$ con eigenvalor e^{i2ak} .

Para sistemas con constantes de fuerza reales, se tiene $\tilde{\mathfrak{D}}(-k) = \tilde{\mathfrak{D}}^*(k)$, entonces $\tilde{\omega}^2(k) = \tilde{\omega}^2(-k)$, la cual es una consecuencia de la simetría de reversibilidad temporal [Callaway,1974]. Para las frecuencias $\tilde{\omega}^2 \in \left[3 - \sqrt{1 - 4|\sigma| + 4\sigma^2 + 4b^2}, 3 - |b|(\sigma^2 + b^2)^{-1/2} \right]$ en la banda acústica y las frecuencias $\tilde{\omega}^2 \in \left[3 + |b|(\sigma^2 + b^2)^{-1/2}, 3 + \sqrt{1 - 4|\sigma| + 4\sigma^2 + 4b^2} \right]$ en la banda óptica, se tienen cuatro soluciones degeneradas $\{\mathfrak{v}_1^+(\tilde{\omega}, k_1), \mathfrak{v}_2^+(\tilde{\omega}, k_2), \mathfrak{v}_1^-(\tilde{\omega}, -k_1), \mathfrak{v}_2^-(\tilde{\omega}, -k_2)\}$ para la misma $\tilde{\omega}^2$, mientras que el resto de las bandas tiene una degeneración de dos, es decir, se tienen dos eigenvectores con $k \in \mathbb{R}$ y otros dos con $k \in \mathbb{C}$ evanescentes, como se puede apreciar en la Figura 3.5. En otras palabras, de la propiedad I se tienen

$$\tilde{\mathfrak{D}}(k)\mathfrak{v}_j^\pm(\tilde{\omega}, k_j) = \tilde{\omega}^2 \mathfrak{v}_j^\pm(\tilde{\omega}, k_j) \quad \text{y} \quad \tilde{\mathbf{M}}(\tilde{\omega}^2)\mathfrak{v}_j^\pm(\tilde{\omega}, k_j) = e^{\pm i2ak_j} \mathfrak{v}_j^\pm(\tilde{\omega}, k_j), \quad (\text{B.17})$$

cuyas eigenfunciones son ondas planas que viajan a la derecha (+) y a la izquierda (-). Para los intervalos de frecuencia con degeneración cuatro, se puede definir la matriz $\mathbf{Q} = [\mathfrak{v}_1^+ \ \mathfrak{v}_2^+ \ \mathfrak{v}_1^- \ \mathfrak{v}_2^-]$ de eigenvectores, la cual diagonaliza $\tilde{\mathbf{M}}(\tilde{\omega}^2)$ de la siguiente forma

$$\mathbf{Q}^{-1}\tilde{\mathbf{M}}\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_- \end{bmatrix} \quad \text{con} \quad \mathbf{e}_+ = \begin{bmatrix} e^{i2ak_1} & 0 \\ 0 & e^{i2ak_2} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{e}_- = \begin{bmatrix} e^{-i2ak_1} & 0 \\ 0 & e^{-i2ak_2} \end{bmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

Análogamente, para los intervalos con degeneración dos, se tiene $\mathbf{Q} = [\mathfrak{v}_1^+ \ \mathfrak{v}_1^- \ \hat{\mathfrak{v}}_1^+ \ \hat{\mathfrak{v}}_1^-]$, donde $\hat{\mathfrak{v}}_1^\pm$ son las soluciones evanescentes.

• Transmitancia de los bicanales

Sea \mathbf{M} la matriz de transferencia total que para L impar está dada por

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{\tilde{L}} \mathbf{M}_{\tilde{L}-1} \cdots \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_0 \quad \text{con} \quad \tilde{L} = (L-1)/2, \quad (\text{B.19})$$

donde $\mathbf{u}_{2(n+1)} = \mathbf{M}_n \mathbf{u}_{2n} = \mathbf{T}_{2n+1} \mathbf{T}_{2n} \mathbf{u}_{2n}$ con $n = 0, 1, \dots, \tilde{L}$. La matriz \mathbf{M} conecta los desplazamientos del saturador izquierdo (\mathbf{u}_0) con el derecho (\mathbf{u}_{L+1}) a través de

$$\mathbf{u}_{L+1} = \mathbf{M}\mathbf{u}_0. \quad (\text{B.20})$$

Para intervalos de frecuencia con degeneración cuatro, proponemos las ondas planas (B.17) como los modos vibracionales en los saturadores izquierdo y derecho, es decir, inyectando \mathfrak{v}_j^+ en el saturador izquierdo se tiene

$$\mathbf{u}_{2n}^{(j)} = \begin{cases} \mathfrak{v}_j^+ e^{i2nak_j} + r_{1,j} e^{-i2nak_1} \mathfrak{v}_1^- + r_{2,j} e^{-i2nak_2} \mathfrak{v}_2^-, & \text{si } n \leq 0 \\ t_{1,j} e^{i2nak_1} \mathfrak{v}_1^+ + t_{2,j} e^{i2nak_2} \mathfrak{v}_2^+, & \text{si } n \geq \tilde{L} + 1 \end{cases}, \quad (\text{B.21})$$

donde $r_{l,j}$ y $t_{l,j}$ son respectivamente el coeficiente de reflexión del modo \mathfrak{v}_l^- y el coeficiente de transmisión del modo \mathfrak{v}_l^+ ambos debido al modo \mathfrak{v}_j^+ , siendo $l = 1, 2$.

Entonces, la onda incidente y saliente total ($\mathbf{u}_{2n} = \mathbf{u}_{2n}^{(1)} + \mathbf{u}_{2n}^{(2)}$), usando (B.21) está dada por

$$\mathbf{u}_{2n} = \begin{cases} \mathbf{v}_1^+ e^{i2nak_1} + \mathbf{v}_2^+ e^{i2nak_2} + r_{1,1} e^{-i2nak_1} \mathbf{v}_1^- + r_{2,1} e^{-i2nak_2} \mathbf{v}_2^- + r_{1,2} e^{-i2nak_1} \mathbf{v}_1^- + r_{2,2} e^{-i2nak_2} \mathbf{v}_2^-, & \text{si } n \leq 0 \\ t_{1,1} e^{i2nak_1} \mathbf{v}_1^+ + t_{2,1} e^{i2nak_2} \mathbf{v}_2^+ + t_{1,2} e^{i2nak_1} \mathbf{v}_1^+ + t_{2,2} e^{i2nak_2} \mathbf{v}_2^+, & \text{si } n \geq \tilde{L}+1 \end{cases}, \quad (\text{B.22})$$

la cual se puede reescribir como

$$\mathbf{u}_{2n} = \begin{cases} [\mathbf{v}_1^+ \ \mathbf{v}_2^+ \ \mathbf{v}_1^- \ \mathbf{v}_2^-] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ r_{1,1} e^{-i2nak_1} & r_{1,2} e^{-i2nak_1} \\ r_{2,1} e^{-i2nak_2} & r_{2,2} e^{-i2nak_2} \end{bmatrix} = \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \mathbf{e}^n \mathbf{r} \end{bmatrix}, & \text{si } n \leq 0 \\ [\mathbf{v}_1^+ \ \mathbf{v}_2^+ \ \mathbf{v}_1^- \ \mathbf{v}_2^-] \begin{bmatrix} t_{1,1} e^{i2nak_1} & t_{1,2} e^{i2nak_1} \\ t_{2,1} e^{i2nak_2} & t_{2,2} e^{i2nak_2} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{e}^n \mathbf{t} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}, & \text{si } n \geq L/2 \end{cases}, \quad (\text{B.23})$$

donde

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} r_{1,1} & r_{1,2} \\ r_{2,1} & r_{2,2} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{t} = \begin{bmatrix} t_{1,1} & t_{1,2} \\ t_{2,1} & t_{2,2} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{e}_+^n = \begin{bmatrix} e^{i2nak_1} & 0 \\ 0 & e^{i2nak_1} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{e}_-^n = \begin{bmatrix} e^{-i2nak_1} & 0 \\ 0 & e^{-i2nak_1} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.24})$$

siendo \mathbf{r} y \mathbf{t} las matrices de reflexión y de transmisión, respectivamente. Sustituyendo las condiciones a la frontera (B.23) en la ecuación de transmisión (B.20) se tiene

$$\mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{e}_+^{\tilde{L}+1} \mathbf{t} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} = \mathbf{M} \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \mathbf{r} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.25})$$

entonces

$$\begin{bmatrix} \mathbf{e}_+^{\tilde{L}+1} \mathbf{t} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{M} \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \mathbf{r} \end{bmatrix} = \bar{\mathbf{M}} \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \mathbf{r} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.26})$$

donde

$$\bar{\mathbf{M}} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{M} \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{+,+} & \mathbf{M}_{+,-} \\ \mathbf{M}_{-,+} & \mathbf{M}_{-,-} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.27})$$

siendo $\mathbf{M}_{\pm,\pm}$ y $\mathbf{M}_{\pm,\mp}$ matrices de 2×2 . A partir de (B.26), se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} \mathbf{e}_+^{\tilde{L}+1} \mathbf{t} = \mathbf{M}_{+,+} + \mathbf{M}_{+,-} \mathbf{r} \\ \mathbf{0} = \mathbf{M}_{-,+} + \mathbf{M}_{-,-} \mathbf{r} \end{cases}. \quad (\text{B.28})$$

Despejando \mathbf{r} y \mathbf{t} de (B.28), se tiene

$$\begin{cases} \mathbf{r} = -\mathbf{M}_{-,-}^{-1} \mathbf{M}_{-,+} \\ \mathbf{t} = (\mathbf{e}_+^{\tilde{L}+1})^{-1} (\mathbf{M}_{+,+} - \mathbf{M}_{+,-} \mathbf{M}_{-,-}^{-1} \mathbf{M}_{-,+}) \end{cases}. \quad (\text{B.29})$$

Cabe mencionar que para los intervalos de frecuencias con degeneración dos, se asigna la transmitancia de los modos evanescentes igual a cero.

- **Normalización de transmitancia y reflectancia**

En sistemas donde se propagan ondas con la misma frecuencia pero diferente magnitud del vector de onda, los coeficientes de transmisión y reflexión requieren una normalización mediante el cociente de velocidad de propagación, como podemos visualizar a través del siguiente ejemplo de un sistema unidimensional con saturadores izquierdo y derecho compuestos por átomos de diferentes masas [Economou,2006]. Para una frecuencia de vibración (ω) dada, los desplazamientos en los saturadores izquierdo (I) y derecho (D) del sistema pueden escribirse en términos de ondas planas como

$$\begin{cases} u_I(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}, & x < 0 \\ u_D(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}, & L < x \end{cases}, \quad (\text{B.30})$$

entonces el flujo de probabilidad, de la corriente fonónica, que transita por el saturador izquierdo está dada por

$$J_I = \frac{\hbar}{2im} \left(u_I^* \frac{\partial u_I}{\partial x} - u_I \frac{\partial u_I^*}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(u_I^* \frac{\partial u_I}{\partial x} \right), \quad (\text{B.31})$$

de la ecuación (B.30) se tiene que

$$u_I^* = A_1^* e^{-ik_1 x} + B_1^* e^{ik_1 x} \quad (\text{B.32})$$

y

$$\frac{\partial u_I}{\partial x} = ik_1 (A_1 e^{ik_1 x} - B_1 e^{-ik_1 x}). \quad (\text{B.33})$$

Entonces

$$J_I = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(u_I^* \frac{\partial u_I}{\partial x} \right) = \frac{\hbar k_1}{m} \text{Im} \left\{ i(|A_1|^2 - A_1^* B_1 e^{-i2k_1 x} + B_1^* A_1 e^{i2k_1 x} - |B_1|^2) \right\} = v_1 (|A_1|^2 - |B_1|^2), \quad (\text{B.34})$$

siendo $v_1 = \hbar k_1 / m$ la velocidad de la onda vibracional. De forma análoga a (B.34) podemos obtener el flujo en el saturador derecho, es decir

$$J_D = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(u_D^* \frac{\partial u_D}{\partial x} \right) = v_2 (|A_2|^2 - |B_2|^2). \quad (\text{B.35})$$

Usando la ley de conservación de flujo tenemos que

$$v_1 (|A_1|^2 - |B_1|^2) = v_2 (|A_2|^2 - |B_2|^2). \quad (\text{B.36})$$

Suponiendo que las ondas inciden por la izquierda, se tiene $A_1 = 1$, $B_1 = r_{1,1}$, $A_2 = t_{2,1}$ y $B_2 = 0$, donde $r_{1,1}$ y $t_{2,1}$ son respectivamente los coeficientes de reflexión y transmisión con onda incidente en el medio 1, mientras que la reflejada en el medio 1 y la transmitida en el medio 2. Así (B.36) se transforma en

$$v_1 (1 - |r_{1,1}|^2) = v_2 |t_{2,1}|^2. \quad (\text{B.37})$$

Definiendo los coeficientes de transmisión $\hat{t}_{2,1}$ y reflexión $\hat{r}_{1,1}$ normalizados como

$$\hat{t}_{2,1} = \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} t_{2,1} \quad \text{y} \quad \hat{r}_{1,1} = \sqrt{\frac{v_1}{v_1}} r_{1,1}, \quad (\text{B.38})$$

se tienen la transmitancia \mathcal{T} y la reflectancia \mathcal{R} normalizadas como

$$\mathcal{T} = |\hat{t}_{2,1}|^2 \quad \text{y} \quad \mathcal{R} = |\hat{r}_{1,1}|^2, \quad (\text{B.39})$$

por lo que de (B.37) se concluye

$$\mathcal{T} + \mathcal{R} = 1. \quad (\text{B.40})$$

Para los intervalos de frecuencias con degeneración cuatro en un bicanal, tenemos dos velocidades de propagación distintas (v_1 y v_2) tanto en el saturador izquierdo como en el derecho, por lo que los coeficientes normalizados son

$$\hat{t}_{l,j} = \sqrt{\frac{v_l}{v_j}} t_{l,j} \quad \text{y} \quad \hat{r}_{l,j} = \sqrt{\frac{v_l}{v_j}} r_{l,j}, \quad (\text{B.41})$$

donde $l, j = 1$ o 2 . A partir de (B.29) y (B.41), se puede probar que [Bruus,2004]

$$\hat{\mathbf{r}}^\dagger \hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{t}}^\dagger \hat{\mathbf{t}} = \mathbf{I}. \quad (\text{B.42})$$

Por lo que definiendo la reflectancia (\mathcal{R}) y la transmitancia (\mathcal{T}) normalizadas como

$$\mathcal{R} = \text{Tr}(\hat{\mathbf{r}}^\dagger \hat{\mathbf{r}}) \quad \text{y} \quad \mathcal{T} = \text{Tr}(\hat{\mathbf{t}}^\dagger \hat{\mathbf{t}}), \quad (\text{B.43})$$

se tiene que $\mathcal{R} + \mathcal{T} = 2$. Cabe mencionar que todos los resultados de \mathcal{T} presentados en esta tesis han sido verificados numéricamente la condición (B.42).

Bibliografía

- [Abrahams,1979] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello y T. V. Ramakrishnan, Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673-676 (1979).
- [Alfaro,2011] P. Alfaro, R. Cisneros, M. Bizarro, M. Cruz-Irisson y C. Wang, Raman scattering by confined optical phonons in Si and Ge nanostructures, *Nanoscale* **3**, 1246-1251 (2011).
- [Ashcroft,1976] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (W.B. Saunders Co., 1976). p. 20-23, 437-444
- [Bae,2013] M. Bae, *et. al*, Ballistic to diffusive crossover of heat flow in graphene ribbons, *Nature Comms.* **4**, 1734 (7pp) (2013).
- [Born,1954] M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, 1954) p. 214-226.
- [Brüesch,1982] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I* (Springer, 1982) p. 100-142.
- [Bruus,2004] H. Bruus y K. Flensberg, *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics* (Oxford University Press,2002) p. 9-19, 95-100, 107-116.
- [Callaway,1974] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press, 1974) p. 1-10.
- [Economou,2006] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd edition (Springer, 2006) p. 3-17, 371-372
- [Elliott,1974] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl y P. L. Leath, The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465-543 (1974).
- [Falcao,2007] E. H. L. Falcao y F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**, 524-531 (2007).
- [Flicker,1973] J. K. Flicker y P. L. Leath, Lattice thermal conductivity in high-concentration mixed crystals, *Phys. Rev. B* **7**, 2296-2305 (1973).
- [Goldstein,2000] H. Goldstein, C. Poole y J. Safko, *Classical Mechanics*, 3rd edition (Addison Wesley, 2000) p. 388-412.
- [Greiner,1996] W. Greiner, *Field Quantization*, (Springer-Verlag, 1996) p. 3-18.
- [Hardy,1963] R. J. Hardy, Energy-flux operator for a lattice, *Phys. Rev.* **132**, 168-177 (1963).
- [Imry,1999] Y. Imry y R. Landauer, Conductance viewed as transmission, *Rev. Mod. Phys.* **71** (2), S306-S312 (1999).
- [Kharissova,2021] O. Kharissova y B. Kharisov, *All-Carbon Composites Hybrids* (Royal Society of Chemistry, 2021) p. 3-13
- [Kittel,2005] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (John Wiley & Sons, 2005) p. 15, 16, 46 y 95-99

- [Kulda,2002] J. Kulda, H. Kainzmaier, D. Strauch, B. Dorner, M. Lorenzen y M. Krisch, Overbending of the longitudinal optical phonon branch in diamond as evidenced by inelastic neutron and x-ray scattering, *Phys. Rev. B* **66**, 241202 (4pp) (2002).
- [Landauer,1957] R. Landauer, Spatial variation of currents and fields due to localized in metallic conduction, *IBM Journal* **July**, 223-231 (1957).
- [Li,2010] W. Li, H. Sevinçli, G. Cuniberti and S. Roche. Phonon transport in large scale carbon-based disordered materials: Implementation of an efficient order- N and real-space Kubo methodology, *Phys. Rev. B* **82**, 041410 (4pp) (2010).
- [Mahan,2000] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum Pub., 2000) p. 168-170
- [Markussen,2012] T. Markussen, Surface disordered Ge-Si core-shell nanowires as efficient thermoelectric materials, *Nano Lett.* **12**, 4698-4704 (2012).
- [Mattuck,1974] R. Mattuck, *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*, 2nd edition (Dover, 1976) p. 1-10.
- [Merzbacher,1998] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3rd edition (Wiley, 1998) p. 483-484.
- [Mohr,2007] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanović, A. Bosak, M. Krisch y C. Thomsen, Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering, *Phys. Rev. B* **76**, 035439 (7pp) (2007).
- [Moore,2014] A. L. Moore y L. Shi, Emerging challenges and materials for thermal management of electronics, *Materials Today* **17**, 163-174 (2014).
- [Nolting,2009] W. Nolting, *Fundamentals of Many-Body Physics* (Springer-Verlag, 2009) p. 71-74
- [Nolting,2018] W. Nolting, *Statistical Physics* (Springer-Verlag, 2018) p. 139
- [Pierson,1993] H. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes* (Noyes Pub, 1993) p. 3-13
- [Pines,1963] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids* (W. A. Benjamin, 1963) p. 1-55.
- [Rego,1998] L. G. C. Rego y G. Kirczenow, Quantized thermal conductance of dielectric quantum wires, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 232-235 (1998).
- [Rössler,2009] U. Rössler, *Solid State Theory: An Introduction*, 2nd edition (Springer, 2009) p. 37-68.
- [Sánchez,2019] F. Sánchez, C. Amador-Bedolla, V. Sanchez y C. Wang, Quasiperiodic branches in the thermoelectricity of nanowires, *J. Electron. Mater.* **48**, 5099-5110 (2019).
- [Schwab,2000] K. Schwab, E. A. Henriksen, J. M. Worlock y M. L. Roukes, Measurement of the quantum thermal conductance, *Nature* **404**, 974-977 (2000).
- [Sutton,2004] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 2004) p. 164.
- [Wang,2008] C. Wang, F. Salazar y V. Sánchez, Renormalization plus convolution method for atomic-scale modeling of electrical and thermal transport in nanowires, *Nano. Lett.* **12**, 4205-4209 (2008).
- [Walker,1970] C. Walker y G. Slack, Who named the -ON's?, *Am. J. Phys.* **38**, 1380-1389 (1970).

- [Warren,1967] J. Warren, J. Yarnell, G. Dolling y A. Cowley, Lattice dynamics of diamond, *Phys. Rev.* **158**, 805-808 (1967).
- [Xu,2014] X. Xu, L. F. C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. T. Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li y B. Özyilmaz, Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene, *Nat. Commun.* **5**, 3689 (6pp) (2014).
- [Ziman,1960] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, (Oxford University Press, 1960) p. 1-38.