

Модели сильной связи и графен

Степанов Николай

15 марта 2017

Преамбула. Преобразование Фурье

Везде в этом семинаре, когда мы будем говорить о периодических системах — мы будем иметь в виду системы конечного размера (N элементарных ячеек) с периодическими граничными условиями. Объём системы тоже конечен и обозначается V . Поэтому мы везде будем иметь дело с дискретными преобразованиями Фурье (в размерности d). Поэтому сперва напомним, как устроено дискретное преобразование Фурье.

Пусть имеется какая-то функция $f(\mathbf{r})$, определённая на периодической решётке с векторами трансляции $\{\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_d\}$, так что $\mathbf{r} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i$. Пусть при этом мы имеем дело с периодическими граничными условиями, так что $f(\mathbf{r} + N_1 \mathbf{a}_1) \equiv f(\mathbf{r} + N_2 \mathbf{a}_2) \equiv \dots \equiv f(\mathbf{r})$ (N_i задают длину периода, так что полное число элементарных ячеек, очевидно, равно $N = N_1 \dots N_d$). Более общо, это условие можно записать в следующем виде:

$$\forall m_i \in \mathbb{Z} \mapsto f\left(\mathbf{r} + \sum_i m_i N_i \mathbf{a}_i\right) \equiv f(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Для произвольной решётки можно ввести *вектора обратной решётки* $\{\mathbf{G}_i\}_{i=1}^d$, определяемые из условия $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{G}_j = 2\pi\delta_{ij}$ («дуальный базис»). Решётка, образованная трансляциями на вектора $\mathbf{G}$ называется *дуальной решёткой*, или k -пространством. В k -пространстве особое значение имеют вектора $\mathbf{k} = \sum_i \frac{k_i}{N_i} \mathbf{G}_i$ ($\forall k_i \in \mathbb{Z}$) — при этом вектора при k_i и $k_i + N_i$ отличаются на вектор $\mathbf{G}_i$, и с точки зрения периодичности k -пространства они эквивалентны; поэтому все такие вектора перечисляются $k_i = 0, \dots, N_i - 1$ (или любой другой отрезок из N_i целых чисел); и количество таких векторов точно такое же, как и количество элементарных ячеек — N . Дискретное преобразование Фурье определяется следующим образом:

$$\boxed{f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},} \quad (2)$$

с следующими обозначениями:

$$\sum_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \equiv \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \dots \sum_{n_d=0}^{N_d-1} f(n_1 \mathbf{a}_1 + \dots + n_d \mathbf{a}_d), \quad \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \equiv \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \dots \sum_{k_d=0}^{N_d-1} f\left(\frac{k_1}{N_1} \mathbf{G}_1 + \dots + \frac{k_d}{N_d} \mathbf{G}_d\right) \quad (3)$$

Они согласованы благодаря выполнению следующих условий:

$$\sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = N\delta_{\mathbf{k},0}, \quad \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = N\delta_{\mathbf{k},0} \quad (4)$$

Последние два условия можно проверить непосредственно, заметив, что при $\mathbf{k}\mathbf{r} = (\sum_i n_i \mathbf{a}_i) \cdot (\sum_j \frac{k_j}{N_j} \mathbf{G}_j) = \sum_i \frac{n_i k_i}{N_i}$. При n_i или k_i не кратным N_i , сумма экспонент с такими мнимыми показателями занулится; а при кратным — будет даваться суммой единиц.

Модели сильной связи

Пусть электрон движется в периодической решётке, составленной из каких-то притягивающих центров (атомов), образующих периодический потенциал:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_n U_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (5)$$

($\mathbf{r}_n$ — координаты центра n -того атома; и $\mathbf{r}_n$ образуют какую-то периодическую структуру — решётку). Пусть при этом в потенциале отдельного атома $U_0(\mathbf{r})$ имеется спектр, $\langle \mathbf{r} | n \rangle = \psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$ с (отрицательными) уровнями энергий $-\varepsilon_n$. Для

простоты, мы будем рассматривать случай, когда уровень энергии один. Поскольку потенциальная энергия $U_0(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, то на большом расстоянии волновая функция затухает экспоненциально: $\psi^{(0)}(\mathbf{r}) \sim \exp(-r/a_B)$. Характерный масштаб такого затухания $a_B = \sqrt{2m\varepsilon}$, по аналогии с атомом водорода, называется *эффективным Боровским радиусом*. Модели сильной связи хорошо описывают такую систему в пределе, когда расстояние между атомами $a \gg a_B$, и перекрытия волновых функций, живущих на разных атомах, экспоненциально малы: $\int d\mathbf{r} \psi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \psi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \sim \exp(-|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|/a_B)$.

Наивно, если предположить, что эти перекрытия вообще равны нулю — то мы тем самым имеем дело с N невзаимодействующими атомами. Состояния $\langle \mathbf{r} | n^{(0)} \rangle = \psi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ образуют ортонормированный базис, и имеется N -кратно вырожденный уровень энергии $-\varepsilon$. Если же учесть экспоненциально малое перекрытие, то это приводит к расщеплению уровня и превращения его в зону (в пределе бесконечного кристалла $N \rightarrow \infty$), структура которой хорошо описывается на языке моделей сильной связи.

Блоховские волновые функции К этой задаче можно подойти с другой стороны — стандартный способ решения задач о движении в периодическом потенциале. Гамильтониан коммутирует с операторами конечных трансляций $[\hat{H}, \hat{T}_a] = 0$, поэтому можно искать собственные функции гамильтониана в виде собственных функций оператора конечных трансляций. Последние называются *Блоховскими волновыми функциями*, и устроены следующим образом:

$$\hat{T}_a |\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}a} |\mathbf{k}\rangle \Rightarrow \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \hat{H} |\mathbf{k}\rangle = \epsilon(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle \quad (6)$$

(функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \equiv u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ является периодической, и в общем случае зависит от $\mathbf{k}$ и определяется явным видом потенциала U_0). Квантовое число $\mathbf{k}$ пробегает первую зону Бриллюэна периодической решётки, и совокупность собственных функций гамильтониана с разными $\mathbf{k}$ образуют *энергетическую зону*; $\epsilon(\mathbf{k})$ задаёт *закон дисперсии* для электронов в этой зоне. Если поместить систему в «ящик» конечного объема V , то блоховские волновые функции к тому же можно выбрать ортонормированными:

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle \equiv \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \Rightarrow \int d\mathbf{r} |u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (7)$$

Состояния Ванье (Wannier states) В рамках приближения сильной связи достаточно очевидно, что функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ должна быть существенно отлична от нуля только в окрестности притягивающих центров (в классически разрешённой области). Более того, в пределе $a \rightarrow \infty$ она, вообще говоря, тождественно совпадает с волновой функцией на отдельном атоме, и поэтому мы ожидаем, что она изменяется *экспоненциально слабо*. Поэтому, если сделать теперь преобразование Фурье:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \Rightarrow \langle \mathbf{r} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)} \equiv \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad (8)$$

то полученные функции будут *экспоненциально слабо* отличаться от $\psi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$. Однако, в отличие от последних, они будут образовывать *ортонормированную систему*, в чём можно убедиться непосредственно:

$$\langle n | m \rangle \equiv \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} = \delta_{nm} \quad (9)$$

Такие состояния называются *состояниями Ванье*.

Гамильтониан сильной связи В самом общем виде, гамильтониан в базисе состояний Ванье записывается следующим образом (знак минус — это договорённость):

$$\hat{H} = - \sum_{ij} t_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (10)$$

Что можно сказать про матричные элементы t_{ij} (*туннельные матричные элементы*)? Во-первых, в силу оставшейся трансляционной симметрии, они зависят только от расстояния между атомами $t_{ij} \equiv t(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. Во-вторых, поскольку $t_{ij} = -\langle i | \hat{H} | j \rangle$, и состояния Ванье близки к исходным состояниям $\psi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$, то такие матричные элементы должны спадать с расстоянием как $t_{ij} \sim \exp(-|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/a_B)$. Наконец, диагональные элементы можно записать отдельно, и они, очевидно, близки к исходному уровню энергии ϵ . Это позволяет проводить суммирование лишь по парам ближайших соседей:

$$\hat{H} \simeq -\epsilon \sum_i |i\rangle \langle i| - t \sum_{\langle ij \rangle} (|i\rangle \langle j| + |j\rangle \langle i|) \quad (11)$$

(тут мы явно отразили эрмитовость гамильтониана). Это и называется гамильтонианом сильной связи, или *прыжковым гамильтонианом*. Он записывается в ортогональном базисе состояний Ванье, и в нём учитываются только *прыжки*

на ближайших соседей (*nearest neighbor hopping*)¹, в чём и является суть приближения сильной связи. В принципе, можно было бы учесть и прыжки на дальних соседей (*next-nearest neighbor hopping*), но они будут экспоненциально подавлены по параметру $\exp(-a/a_B)$.

Вторичное квантование Наконец, если в периодическом потенциале движется *много* электронов, то можно написать прыжковый гамильтониан в представлении вторичного квантования. Более конкретно, можно построить операторы $\hat{a}_n^\dagger$ и $\hat{a}_n$, рождающие или уничтожающие электрон в состоянии Ванье на атоме n ; и в силу ортогональности состояний Ванье, коммутационные соотношения будут иметь стандартный вид для фермионов $\{\hat{a}_n, \hat{a}_m^\dagger\} = \delta_{nm}$ ². Гамильтониан же, переписанный через эти состояния, будет иметь следующий вид:

$$\hat{H} = -\epsilon \sum_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n - t \sum_{\langle nm \rangle} (\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m + \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n), \quad \{\hat{a}_n, \hat{a}_m^\dagger\} = \delta_{nm} \quad (12)$$

Пример. Одномерная задача Давайте рассмотрим в качестве примера одномерный прыжковый гамильтониан, образующий трёхдиагональную матрицу:

$$\hat{H} = -\epsilon \sum_n |n\rangle \langle n| - t \sum_n (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|) = - \begin{pmatrix} \epsilon & t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t & \epsilon & t & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t & \epsilon & t & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t & \epsilon & t & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & t & \epsilon & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (13)$$

Такой гамильтониан может описывать, например, известную задачу про Дираковскую гребёнку в пределе большого расстояния между атомами. Важно, что вся информация о микроскопической структуре задачи свелась лишь к паре вещественных параметров — ϵ и t (на самом деле ϵ задаёт лишь общий сдвиг энергии, и в этом смысле совершенно несущественно). Из состояний Ванье можно собрать Блоховские состояния:

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} |n\rangle \quad (14)$$

$$\hat{H} |k\rangle = \epsilon_k |k\rangle, \quad \epsilon_k = -\epsilon - 2t \cos ka \quad (15)$$

(a — шаг решётки в реальном пространстве; k — волновой вектор из зоны Бриллюэна $k \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$). Таким образом, модель сильной связи сразу говорит, что в окрестности энергии $-\epsilon$ имеется энергетическая зона шириной $4t$; и более того, с её помощью можно показать, что закон дисперсии будет универсальным и даваться косинусом³!

То же можно сделать и на языке вторичного квантования:

$$\hat{H} = -\epsilon \sum_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n - t \sum_n (\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{n+1} + \hat{a}_{n+1}^\dagger \hat{a}_n), \quad \{\hat{a}_n, \hat{a}_m^\dagger\} = \delta_{nm} \quad (16)$$

Проводя преобразование Фурье:

$$\hat{a}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \hat{a}_n e^{-ikn}, \quad \hat{a}_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \hat{a}_n^\dagger e^{ikn} \Rightarrow \{\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger\} = \delta_{kk'} \quad (17)$$

$$\hat{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (18)$$

Графен

Геометрия

Графен представляет собой двумерный кристалл из атомов углерода с решёткой типа “медовые соты” (honeycomb lattice). Решётка представляет собой 2 вложенные треугольные решетки Браве — элементарная ячейка состоит из двух атомов; а

¹Название «прыжкового гамильтониана» связано с простым наблюдением: если исходно электрон находился на узле $|i\rangle$, то после действия гамильтониана $\hat{H} |i\rangle$ он «перепрыгнет» на соседние с «амплитудой» t . Поэтому t также называют *амплитудой перескока*.

²Конечно же, модель сильной связи можно записать и для бозонов

³Это, конечно, можно продемонстрировать на примере той же Дираковской гребёнки явно

базисные вектора можно выбрать в виде (a — длина ребра шестиугольника):

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} a, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ 3/2 \end{pmatrix} a \quad (19)$$

Вектора трансляции дуальной решётки определяются из условия $\mathbf{a}_i \mathbf{G}_j = 2\pi\delta_{ij}$; и их можно выбрать следующими:

$$\mathbf{G}_1 = \frac{4\pi}{3a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_2 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Элементарная ячейка обратного пространства — *ячейка Вигнера-Зейца*, *зона Бриллюэна* — представляет собой правильный шестиугольник со стороной $K = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}$ (смотри рисунок).

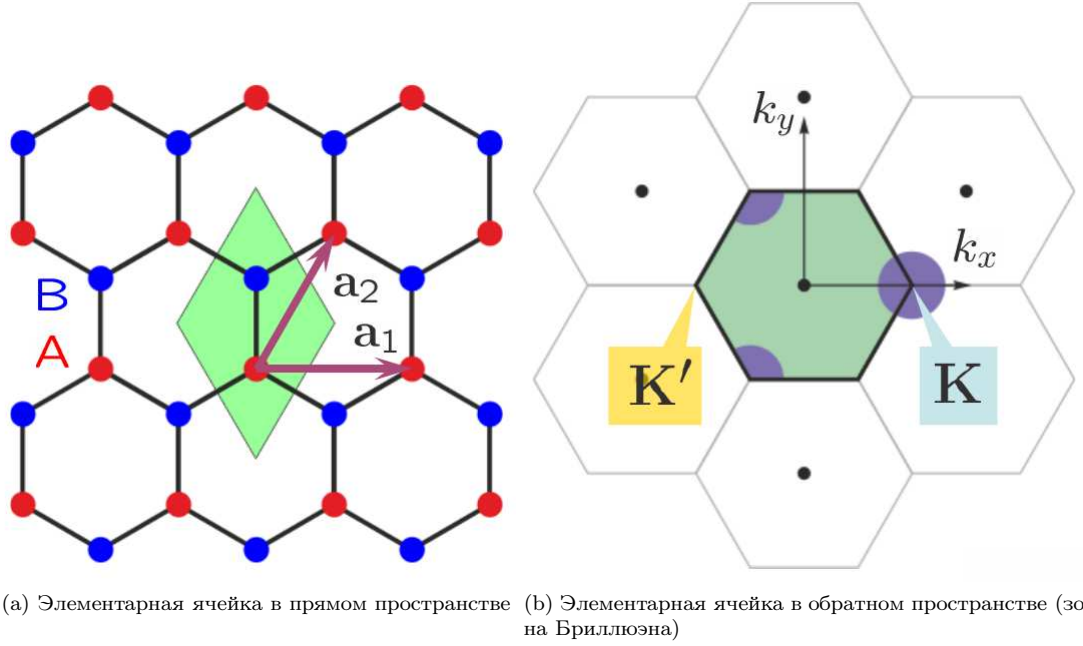


Рис. 1: Решётка графена

Гамильтониан

Электроны проводимости в графене образуются из sp^2 -гибридизованных атомных орбиталей атомов углерода. Для их описания отлично подходит модель сильной связи, которая записывается следующим образом:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle} (\hat{a}_{\mathbf{r}_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{r}_2} + h.c.) \quad (21)$$

(суммирование проводится по всем рёбрам). Поскольку решётка представляет собой две вложенных решётки Браве, то дальше будет удобно явно выделить операторы, относящиеся к одной и к другой подрешётке. Для этого мы введём индекс $\alpha \in \{A, B\}$ (*пространство подрешёток*), а также явно выделим вектора, указывающие на ближайших соседей:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} a, \quad \boldsymbol{\delta}_3 = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} a \quad (22)$$

В таком случае вместо суммирования по всем атомам, можно проводить суммирование по всем элементарным ячейкам $\mathbf{r}$ и векторам смещения $\boldsymbol{\delta}$:

$$\boxed{\hat{H} = -t \sum_{\mathbf{r}, \boldsymbol{\delta}} (\hat{a}_{\mathbf{r}, A}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{r} + \boldsymbol{\delta}, B} + h.c.)} \quad (23)$$

Только после перехода к суммированиям по ячейкам, мы можем провести дискретное преобразование Фурье (2) операторов $\hat{a}_{\mathbf{r}}$. Несложно проверить, что преобразование Фурье является каноническим (унитарным) преобразованием, то есть оно сохраняет коммутационные соотношения $\{\hat{a}_{\mathbf{k}, \alpha}, \hat{a}_{\mathbf{q}, \beta}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}\delta_{\alpha\beta}$. Проводя суммирование по $\mathbf{r}$, мы приходим к гамильтониану следующего вида:

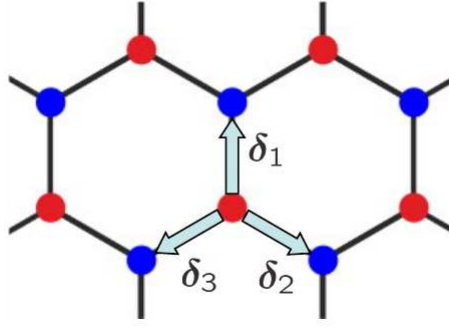


Рис. 2: Направления на ближайшие соседи

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k},\beta}, \quad H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \equiv -t \begin{pmatrix} 0 & f_{\mathbf{k}} \\ f_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix}, \quad f_{\mathbf{k}} = \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\delta} \quad (24)$$

(по повторяющимся индексам проводится суммирование). Это — почти диагональный вид; для того, чтобы привести гамильтониан к диагональному виду, нужно теперь провести иное унитарное преобразование операторов $\{\hat{a}_{\mathbf{k},A}, \hat{a}_{\mathbf{k},B}\} \mapsto \{\hat{a}_{\mathbf{k},+}, \hat{a}_{\mathbf{k},-}\}$, “перемешивающее” подрешётки и диагонализующее матрицу $H_{ij}(\mathbf{k})$. После такого преобразования мы получим явно диагональный вид гамильтониана: то мы придём к явно диагональному гамильтониану вида

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=\pm} E_{\mathbf{k}}^{(i)} \hat{a}_{\mathbf{k},i}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},i}, \quad E_{\mathbf{k}}^{(i)} = \pm t |f_{\mathbf{k}}|$$

У спектра тем самым будут две ветви (индекс $i = \pm$ обозначает верхнюю и нижнюю ветви).

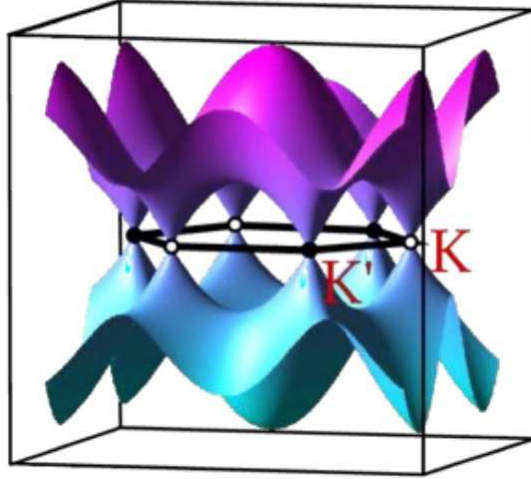


Рис. 3: Спектр графена $E_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$

Основное состояние Наиболее интересным свойством графена заключается то, что спектр зануляется (и обе ветви спектра при этом соприкасаются) в паре *Дираковских точек* в зоне Бриллюэна: $\mathbf{K} = \left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}; 0\right)$ и $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}'$. У графена каждый атом углерода имеет один электрон в sp^2 -гибридизованном состоянии, и таким образом всего в исследуемой зоне имеется $2N$ электронов (напомним, N — число элементарных ячеек!). С другой стороны, в k -пространстве имеется ровно N допустимых значений k , и каждому k соответствует ровно два состояния (на верхней и нижней ветвях спектра). Наконец, не стоит забывать, что электроны обладают спином (спиновая структура гамильтониана при этом тривиально-диагональная), поэтому каждое из этих двух состояний к тому же двукратно вырождено. Поэтому в зоне Бриллюэна имеется $4N$ состояний. При нуле температур тем самым ровно половина всех состояний свободна (верхняя «+» ветвь спектра), и половина — занята (нижняя «−» ветвь спектра).

Низкоэнергетические возбуждения Поэтому низкоэнергетические возбуждения будут возникать вблизи обозначенных двух Дираковских точек. Окрестности этих точек в k -пространстве называют *долинами* (тем самым, говорят о K -

долины и K' -долины графена). Для электронных операторов тем самым естественно ввести дополнительный «долинный» индекс $a = \{K, K'\}$ (вдобавок к уже имевшемуся индексу подрешёток $\alpha = \{A, B\}$), и ввести следующее обозначение:

$$\hat{a}_{\mathbf{k},K} \equiv \hat{a}_{\mathbf{K}+\mathbf{k}}, \quad \hat{a}_{\mathbf{p},K'} = \hat{a}_{\mathbf{p}+\mathbf{K}',i} \quad (25)$$

Для малых импульсов $\mathbf{p}$ (таких что $pa \ll 1$) наборы операторов не пересекаются, и долины можно считать независимыми.

Будем пока рассматривать K -долину. Проведём разложения спектра, используя явный вид векторов δ :

$$f_{\mathbf{K}+\mathbf{p}} \equiv \exp(ip_y a) + e^{i\frac{2\pi}{3}} \exp\left(i\frac{\sqrt{3}}{2}p_x a - i\frac{1}{2}p_y a\right) + e^{-i\frac{2\pi}{3}} \exp\left(-i\frac{\sqrt{3}}{2}p_x a - i\frac{1}{2}p_y a\right) \approx -\frac{3a}{2}(p_x - ip_y) \quad (26)$$

$$H_{\alpha\beta}^{(K)}(\mathbf{p}) \equiv -t \begin{pmatrix} 0 & f_{\mathbf{K}+\mathbf{p}} \\ f_{\mathbf{K}+\mathbf{p}}^* & 0 \end{pmatrix} \approx v \cdot \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{pmatrix} \equiv v(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{p}), \quad v \equiv \frac{3}{2}ta \quad (27)$$

(тут матрицы σ_i — матрицы Паули, действующие в пространстве подрешёток). Диагонализация этого гамильтониана приводит к закону дисперсии $E_{\mathbf{p}}^{(\pm)} = \pm v|\mathbf{p}|$; и тем самым v определяет попросту групповую скорость электронов. Поэтому гамильтониан для долины K устроен следующим образом:

$$\hat{H}^{(K)} = \sum_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p},\alpha}^\dagger v(\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} \mathbf{p}) \hat{a}_{\mathbf{p},\beta} \quad (28)$$

Нужно иметь в виду, что суммирование по импульсам производится покуда $pa \ll 1$ — именно в таких пределах работает разложение, и именно для таких импульсов долины можно считать независимыми. Таким образом, в записанной таким образом низкоэнергетической теории естественным образом возникает обрезка $\Lambda \simeq \frac{1}{a}$.

Непрерывный предел Для данной теории можно построить непрерывный предел, который формально соответствует пределу $a \rightarrow 0$, зафиксировав при этом макроскопические параметры — площадь листа $S = \text{const}$ и скорость возбуждений $v = \text{const}$. Зона Бриллюэна при этом становится бесконечной, а операторы $\hat{a}_{\mathbf{r}}$ превратятся в непрерывные поля. Непрерывный предел строится по следующим естественным правилам:

- Пространственные суммы заменяются на интегралы согласно (тут S_0 — площадь элементарной ячейки графена в реальном пространстве):

$$\sum_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \mapsto \int \frac{d^2\mathbf{r}}{S_0} f(\mathbf{r}), \quad S_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 \quad (29)$$

- Из предыдущего правила следует, что символ кронекера (на дискретной решётке) и дельта-функция (его непрерывный аналог) связаны следующим образом $\delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \mapsto S_0\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.
- Поскольку *микроскопическая* величина S_0 (из замены суммы на интеграл) не должна войти в окончательный гамильтониан, то полевые операторы стоит ввести согласно определению $\hat{\psi}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{S_0}}\hat{a}_{\mathbf{r}}$. Эквивалентно это же можно понять исходя из того, что мы хотим получить операторы с коммутационными соотношениями $\{\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.
- Таким образом, непрерывный предел соответствует следующим двум заменам (тут $S = S_0N$ — площадь всего листа графена):

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \hat{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{S}} \int d^2\mathbf{r} \hat{\psi}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (30)$$

(обратите внимание, что формально суммирование теперь проводится по всем значениям $\mathbf{k}$, в силу бесконечности зоны Бриллюэна). Дальнейшее построение непрерывного предела, имея гамильтониан, записанный в Фурье, прямолинейно — необходимо подставить операторы $\hat{a}_{\mathbf{k}}$. Суммирование по импульсам при этом проводится согласно следующему соотношению:

$$\frac{1}{S} \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \equiv f(-i\nabla) \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} = f(\hat{\mathbf{p}}) \delta(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\nabla \quad (31)$$

(«оператор импульса» в данном случае не является оператором в квантомеханическом смысле!). Подставляя всё и проводя суммирование, мы окончательно получаем следующий «полевой» гамильтониан:

$$\boxed{\hat{H}^{(K)} = \int d^2\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) v(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \hat{\psi}(\mathbf{r})} \quad (32)$$

Напомним, что тут подразумеваются следующие обозначения. Во-первых, у «полевых» операторов имеются следующие индексы: спинные $\sigma = \pm 1$; индексы подрешётки $\alpha = \{A, B\}$, и индексы долины $a = \{K, K'\}$. Матрицы Паули σ действуют на индексы подрешётки α (поскольку они ведут себя почти как спин- $\frac{1}{2}$ — тоже две степени свободы, и описываются матрицами Паули — эти степени свободы называют *псевдоспином*; не путайте его с физическим спином!); по спинным индексам σ гамильтониан диагонален, и запись тут относится к долине K . Для полного описания, к этому члену нужно добавить также гамильтониан долины K' . Кроме того, стоит сделать следующие замечания:

- Во-первых, непрерывный предел брался согласно $a \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$, $S = NS_0 = \text{const}$; и поэтому периодические граничные условия для полей $\hat{\psi}$ по-прежнему имеют место. Говоря аккуратней, сумма $\frac{1}{S} \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — даёт не одну дельта-функцию, а целую решётку⁴. В нашем случае это не так важно — поскольку интегрирование $\int d^2\mathbf{r}$ подразумеваются по лишь одному листу конечной площади, а не по всему двумерному пространству!
- Во-вторых, ещё раз обратим внимание, что «оператор импульса» $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$, стоящий в выражении гамильтониана, не является в нём настоящим квантомеханическим оператором, а является лишь удобным способом записи обычного оператора дифференцирования, действующего на аргумент полевого оператора $\hat{\psi}(\mathbf{r})$.
- В-третьих, мы имеем дело с вторично-квантованным гамильтонианом, полученным как непрерывный предел модели сильной связи. Достаточно очевидно, что вместо него можно перейти к обычной одночастичной задаче в формализме «первичного» квантования, описывающей единственный электрон, движущийся в графене. Соответствующий одночастичный гамильтониан будет иметь вид:

$$\hat{H}^{(K)} = v(\sigma\hat{\mathbf{p}}), \quad (33)$$

и в одночастичной задаче $\hat{\mathbf{p}}$ будет уже являться настоящим квантомеханическим оператором. Волновые функции, на которые будет действовать этот оператор, будут представлять собой псевдоспинор, т.к. будут иметь дополнительные индексы подрешётки и спина.

- В-четвёртых, не стоит забывать, что это описание — низкоэнергетическое, представляет собой разложение по параметру $pa \ll 1$, и в этой теории имеется ультрафиолетовая обрезка $\Lambda \sim 1/a$.

⁴В одномерье это носит название формулы суммирования Пуассона, и записывается следующим образом:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n) \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i k x} dx \Leftrightarrow \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i k x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - n)$$

На самом деле, это — ни что иное как соотношения полноты для Фурье-базиса на множестве периодических функций.