

# Модели сильной связи и графен

Антоненко Даниил

28 февраля 2018

## 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:

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

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

В физике твёрдого тела часто приходится рассматривать задачи, в которых 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).

Если атомы пространственно разнесены на достаточно большое расстояние<sup>1</sup> (какое именно — будет обсуждено чуть позже), то для решения такой задачи разумно «стартовать» с атомных орбиталей — решений уравнения Шрёдингера для отдельного атома, в потенциале  $U_0(\mathbf{r})$ . Как правило, у отдельных атомов имеется набор каких-то связанных состояний  $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$ , соответствующих (отрицательным) уровням энергии  $-\varepsilon_n$ ; для простоты мы будем считать, что уровень энергии один. Поскольку  $U_0(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , то такие волновые функции на больших расстояниях затухают 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 (и экспоненциально убывают по мере рассматривания все более дальних соседей):  $\int d\mathbf{r} \psi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n) \psi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m) \sim \exp(-|\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m|/a_B)$ .

Если предположить, что эти перекрытия вообще равны нулю, то получится система из  $N$  невзаимодействующих атомов. Состояния  $\langle \mathbf{r} | n^{(0)} \rangle = \psi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)$  образуют ортонормированный базис, и имеется  $N$ -кратно вырожденный уровень энергии  $-\varepsilon$ . Учет экспоненциально малых перекрытий 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.

**Гамильтониан сильной связи** Вышеизложенная логика мотивирует следующий гамильтониан<sup>2</sup>:

$$\hat{H} = -\varepsilon \sum_i |i\rangle \langle i| - \sum_{i \neq j} t_{ij} (|i\rangle \langle j| + |j\rangle \langle i|) \quad (6)$$

Первый член описывает энергию электрона на  $i$ -ом атоме ( $\varepsilon$  на каждом в нашей модели). *Туннельные матричные элементы*  $t_{ij}$  задают амплитуду перехода электрона на соседний атом; силу трансляционной симметрии, они зависят только от расстояния между атомами и спадают экспоненциально с расстоянием  $t_{ij} \equiv t(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \sim \exp(-|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/a_B)$ . Поэтому чаще всего ограничиваются приближением ближайших соседей (*nearest neighbor hopping*). Выражение (6) и называется гамильтонианом сильной связи, или *прыжковым гамильтонианом*.

У приведённого рассуждения есть два недостатка (помимо отсутствия вывода):

1. Исходные орбитали  $|n^{(0)}\rangle$ , вообще говоря, не являются ортогональными и поэтому не образуют ортонормированный базис. С этой проблемой в принципе можно справиться, записав матрицу Грама  $\langle n^{(0)} | m^{(0)} \rangle$  и диагонализовав её, получив уже ортонормированный набор  $\{|i\rangle\}$ .
2. Коэффициенты  $t_{ij}$ , определяемые через перекрытия атомных орбиталей, получаются неправильными<sup>3</sup>, хотя экспоненциальная зависимость воспроизводится верно. Нахождение правильных матричных элементов по сложности сравнимо с решением исходной задачи — настоящего уравнения Шрёдингера в периодическом потенциале. Эта проблема решается тем, что  $t_{ij}$  объявляются феноменологическими параметрами — замечательно то, что параметров нужно очень мало, а именно — туннельные элементы между соседями. Ценность модели при этом заключается в том, что она предсказывает множество физических свойств (в первую очередь, спектр).

Дальше будет изложен способ более строгого обоснования гамильтониана (6). Хотя, как было отмечено выше, он требует нахождения решения уравнения Шрёдингера — но построение гамильтониана такого вида, тем не менее, базируется лишь на самых общих свойствах такого решения.

**Блоховские волновые функции** Стандартный наблюдение о движении электронов в периодическом потенциале заключается в том, что гамильтониан коммутирует с операторами конечных трансляций на базисные вектора решётки  $[\hat{H}, \hat{T}_a] = 0$ , и поэтому можно искать собственные функции гамильтониана в виде собственных функций этого оператора (оператор унитарен, поэтому его собственные числа — это фазовые множители  $e^{i\varphi}$ ). Последние называются **Блоховскими волновыми функциями**, и устроены они следующим образом:

$$\hat{T}_a |\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} |\mathbf{k}\rangle \Rightarrow \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \hat{H} |\mathbf{k}\rangle = \varepsilon(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle \quad (7)$$

Квантовое число  $\mathbf{k}$  пробегает первую зону Бриллюэна периодической решётки, и совокупность собственных функций гамильтониана с разными  $\mathbf{k}$  образуют *энергетическую зону*;  $\varepsilon(\mathbf{k})$  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:

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle \equiv \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \Rightarrow \int d\mathbf{r} |u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (8)$$

<sup>1</sup>Из аналитически доступных методов, часто рассматривают *модель слабой связи*, или *модель почти свободных электронов*, которая стартует со свободных электронов в пространстве без потенциала, а потенциал рассматривается по теории возмущений

<sup>2</sup>Знак минус перед вторым членом — это договорённость, мотивированная следующим соображением: основное состояние для системы, скажем, из двух атомов, должно быть симметричным. Несложно видеть, что основное состояние системы  $\hat{H} = -t(|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|)$  — это волновая функция  $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ .

<sup>3</sup>Это более или менее связано с тем, что не учитываются виртуальные переходы в другие атомарные состояния

**Состояния Ванье (Wannier states)** В рамках приближения сильной связи функция  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  должна быть существенно отлична от нуля только в окрестности притягивающих центров (в классически разрешённой области), а в пределе  $a \rightarrow \infty$  она буквально представляет собой суперпозицию состояний на отдельных атомах. Поэтому обратное преобразование Фурье таких функций, которое устроено следующим образом:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \Rightarrow \langle \mathbf{r}|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)} \equiv \psi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n), \quad (9)$$

окажется экспоненциально близко к исходным атомным орбиталям  $\psi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)$ . Однако, в отличие от последних, они уже будут образовывать *ортонормированную систему*, в чём можно убедиться непосредственно:

$$\langle n|m\rangle \equiv \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m)} = \delta_{nm} \quad (10)$$

Такие состояния называются **состояниями Ванье**. Ещё раз подчеркнём, что они строятся через точные решения уравнения Шрёдингера  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , и их нахождение представляет собой сложную задачу. В результате *правильный* гамильтониан (6), в действительности, пишется именно в базисе состояний Ванье; а общая аргументация про вид матричных элементов  $t_{ij}$ , приведённая выше, переносится непосредственно и сюда.

**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  $\{\hat{a}_n, \hat{a}_m^\dagger\} = \delta_{nm}$ <sup>4</sup>. Гамильтониан же, переписанный через эти состояния, будет иметь следующий вид:

$$\hat{H} = -\epsilon \sum_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n - t \sum_{\langle nm \rangle} (\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m + \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n), \quad \{\hat{a}_n, \hat{a}_m^\dagger\} = \delta_{nm} \quad (11)$$

На таком языке диагонализация гамильтониана означает приведение его к виду  $-\sum_l \tilde{\epsilon}_l \tilde{a}_l^\dagger \tilde{a}_l$  с помощью *преобразования Боголюбова* (канонического преобразования операторов  $\hat{a}_n$  — сохраняющего коммутационные соотношения), такая процедура, разумеется, эквивалентна диагонализации матрицы гамильтониана в первичном квантовании.

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

$$\hat{H} = -\epsilon \sum_n |n\rangle \langle n| - t \sum_n (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|) = - \begin{pmatrix} \epsilon & t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t & \epsilon & t & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t & \epsilon & t & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t & \epsilon & t & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & t & \epsilon & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (12)$$

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 —  $\epsilon$  и  $t$  (на самом деле  $\epsilon$  задаёт лишь общий сдвиг энергии, и в этом смысле совершенно несущественно). Из состояний Ванье можно собрать Блоховские состояния:

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} |n\rangle \quad (13)$$

$$\hat{H} |k\rangle = \epsilon_k |k\rangle, \quad \epsilon_k = -\epsilon - 2t \cos ka \quad (14)$$

( $a$  — 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 косинусом<sup>5</sup>!

Это решение непосредственно обобщается и на язык вторичного квантования. Стартуя с исходного гамильтониана:

$$\hat{H} = -\epsilon \sum_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n - t \sum_n (\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{n+1} + \hat{a}_{n+1}^\dagger \hat{a}_n), \quad \{\hat{a}_n, \hat{a}_m^\dagger\} = \delta_{nm}, \quad (15)$$

<sup>4</sup>Конечно же, модель сильной связи можно записать и для бозонов

<sup>5</sup>Это, конечно, можно продемонстрировать на примере той же Дираковской гребёнки явно

мы совершаем преобразование Фурье:

$$\hat{a}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \hat{a}_n e^{-ikn}, \quad \hat{a}_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \hat{a}_n^\dagger e^{ikn} \Rightarrow \{\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger\} = \delta_{kk'}, \quad (16)$$

которое после подстановки приводит гамильтониан к диагональному виду с точно таким же законом дисперсии:

$$\hat{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (17)$$

## Графен

### Геометрия

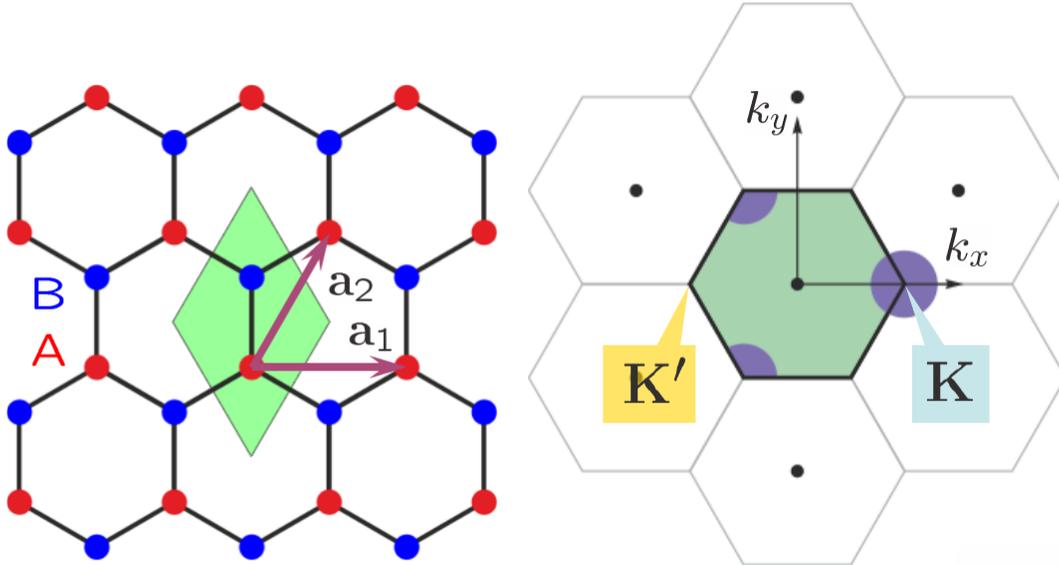
Графен представляет собой двумерный кристалл из атомов углерода с решёткой типа “медовые соты” (honeycomb lattice). Решётка представляет собой 2 вложенные треугольные решетки Браве — элементарная ячейка состоит из двух атомов; а базисные вектора можно выбрать в виде ( $a$  — длина ребра шестиугольника):

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} a, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ 3/2 \end{pmatrix} a \quad (18)$$

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

$$\mathbf{G}_1 = \frac{4\pi}{3a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_2 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

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).



(а) Элементарная ячейка в прямом пространстве (б) Элементарная ячейка в обратном пространстве (зона Бриллюэна)

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:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle} (\hat{a}_{\mathbf{r}_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{r}_2} + h.c.) \quad (20)$$

(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:

$$\delta_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad \delta_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} a, \quad \delta_3 = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} a \quad (21)$$

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

$$\hat{H} = -t \sum_{\mathbf{r}, \delta} (\hat{a}_{\mathbf{r}, A}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{r}+\delta, B} + h.c.) \quad (22)$$

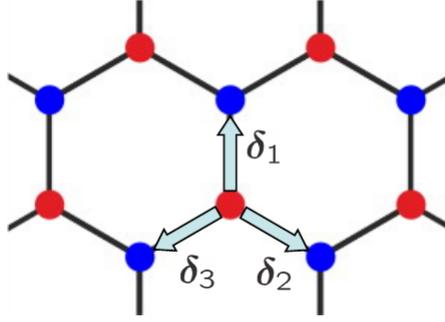


Рис. 2: Направления на ближайшие соседи

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:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \alpha}^\dagger H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}, \beta}, \quad H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \equiv -t \begin{pmatrix} 0 & f_{\mathbf{k}} \\ f_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix}, \quad f_{\mathbf{k}} = \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\delta} \quad (23)$$

(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).

**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  $sp^2$ -гибридизованом состоянии, и таким образом всего в исследуемой зоне имеется  $2N$  электронов (напомним,  $N$  — число элементарных ячеек, а число атомов как раз вдвое больше!). С другой стороны, в  $k$ -пространстве имеется ровно  $N$  допустимых значений  $\mathbf{k}$ , и каждому  $\mathbf{k}$  соответствует ровно два состояния (на верхней и нижней ветвях спектра). Наконец, не стоит забывать, что электроны обладают спином (спиновая структура гамильтониана при этом 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  $K$ -долине и  $K'$ -долине 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:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}, K} \equiv \hat{a}_{\mathbf{K}+\mathbf{k}}, \quad \hat{a}_{\mathbf{p}, K'} \equiv \hat{a}_{\mathbf{p}+\mathbf{K}', i} \quad (24)$$

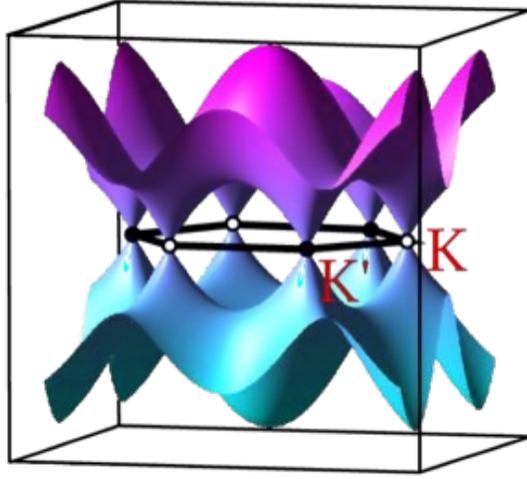


Рис. 3: Спектр графена  $E_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$

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  $\delta$ :

$$f_{\mathbf{K}+\mathbf{p}} \equiv \exp(ip_y a) + e^{i\frac{2\pi}{3}} \exp\left(i\frac{\sqrt{3}}{2}p_x a - i\frac{1}{2}p_y a\right) + e^{-i\frac{2\pi}{3}} \exp\left(-i\frac{\sqrt{3}}{2}p_x a - i\frac{1}{2}p_y a\right) \approx -\frac{3a}{2}(p_x - ip_y) \quad (25)$$

$$H_{\alpha\beta}^{(K)}(\mathbf{p}) \equiv -t \begin{pmatrix} 0 & f_{\mathbf{K}+\mathbf{p}} \\ f_{\mathbf{K}+\mathbf{p}}^* & 0 \end{pmatrix} \approx v \cdot \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{pmatrix} \equiv v(\sigma_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{p}), \quad v \equiv \frac{3}{2}ta \quad (26)$$

(тут матрицы  $\sigma_i$  — матрицы Паули, действующие в пространстве подрешеток). 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:

$$\hat{H}^{(K)} = \sum_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p},\alpha}^\dagger v(\sigma_{\alpha\beta} \mathbf{p}) \hat{a}_{\mathbf{p},\beta} \quad (27)$$

Отметим ещё раз, 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):

$$\sum_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \mapsto \int \frac{d^2\mathbf{r}}{S_0} f(\mathbf{r}), \quad S_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 \quad (28)$$

- 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):

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \hat{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{S}} \int d^2\mathbf{r} \hat{\psi}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (29)$$

(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:

$$\frac{1}{S} \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \equiv f(-i\nabla) \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} = f(\hat{\mathbf{p}}) \delta(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\nabla \quad (30)$$

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

$$\hat{H}^{(K)} = \int d^2\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) v(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (31)$$

Напомним, что тут подразумеваются следующие обозначения. Во-первых, у «полевых» операторов имеются следующие индексы: спиновые  $\sigma = \pm 1$ ; индексы подрешётки  $\alpha = \{A, B\}$ , и индексы долины  $a = \{K, K'\}$ . Матрицы Паули  $\boldsymbol{\sigma}$  действуют на индексы подрешётки  $\alpha$  (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 спиновым индексам  $\sigma$  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 решётку<sup>6</sup>. 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:

$$\hat{H}^{(K)} = v(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}), \quad (32)$$

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  $\Lambda \sim 1/a$ .

<sup>6</sup>В 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.