

Модели сильной связи. Графен

Решёточное 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:

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

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 расстояние¹ (какое именно — будет обсуждено чуть позже), то для решения такой задачи разумно «стартовать» с атомных орбиталей — решений уравнения Шрёдингера для

¹Из 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

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 гамильтониан²:

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

Первый член описывает энергию электрона на i -ом атоме (ϵ 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 неправильными³, 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 $[\hat{H}, \hat{T}_\mathbf{a}] = 0$, 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:

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

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

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

²Знак 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 $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$.

³Это 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 $\{\hat{a}_n, \hat{a}_m^\dagger\} = \delta_{nm}$ ⁴. 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 $-\sum_l \tilde{\epsilon}_l \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l$ 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 — ϵ и t (на самом деле ϵ задаёт лишь общий сдвиг энергии, и в этом смысле совершенно не существенно). 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 косинусом⁵!

⁴Конечно же, модель сильной связи можно записать и для бозонов

⁵Это, конечно, можно продемонстрировать на примере той же Дираковской гребёнки явно

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

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

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).

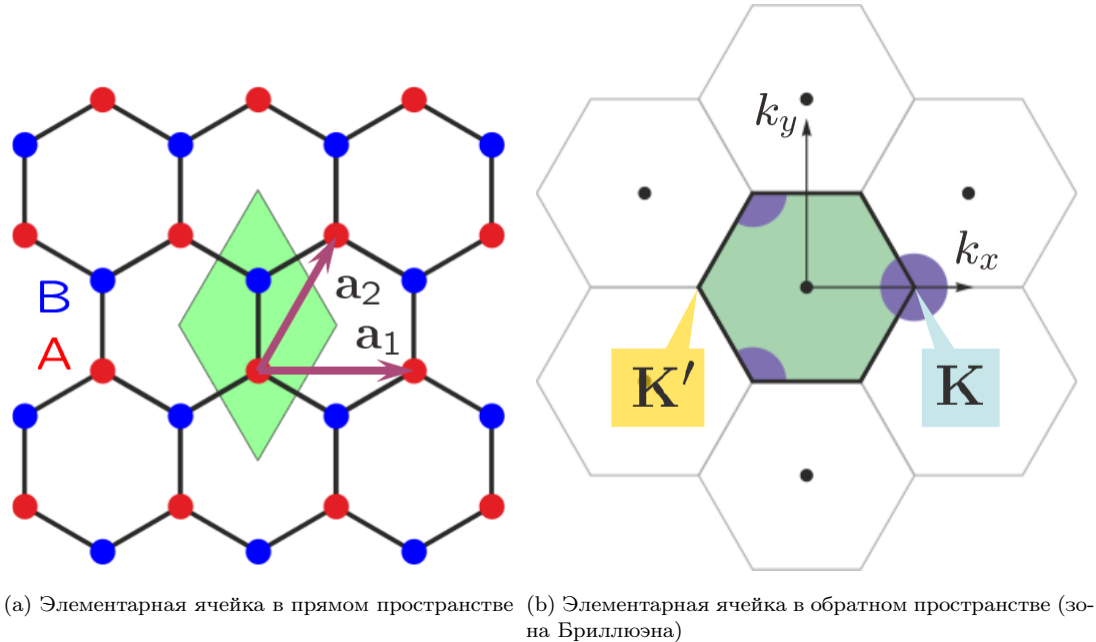


Рис. 1: Решётка графена

Гамильтониан

Электроны проводимости в графене образуются из sp^2 -гибридизованных атомных орбиталях 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:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} a, \quad \boldsymbol{\delta}_3 = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} a \quad (21)$$

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

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

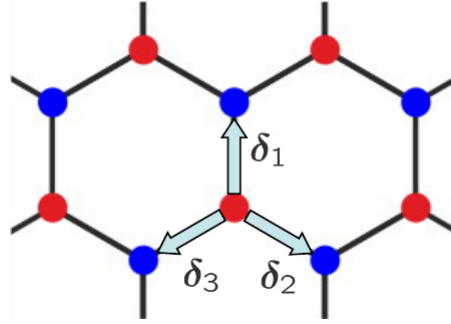


Рис. 2: Направления на ближайшие соседи

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 Блоховскому гамильтониану следующего вида:

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

(по повторяющимся индексам проводится суммирование). При фиксированном индексе гамильтониан представляет собой матрицу 2×2 в пространстве подрешеток. Это — почти диагональный вид; для того, чтобы привести гамильтониан к диагональному виду, нужно провести еще одно 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:

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

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

Киральная симметрия

Легко видеть, что Блоховский гамильтониан $H_{\alpha \beta}(\mathbf{k}) \equiv -t \begin{pmatrix} 0 & f_{\mathbf{k}} \\ f_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix}$ раскладывается по двум матрицам Паули σ_x, σ_y и, следовательно, антикоммутирует с матрицей σ_z :

$$\{H_{\alpha \beta}, \hat{C}\} = 0, \quad \hat{C} = \sigma_z.$$

Эта симметрия называется киральной и является следствием того, что прыжковый гамильтониан в приближении ближайших соседей содержит прыжки только между разными подрешетками (неважный диагональный член, пропорциональный единичной матрице можно уничтожить сдвигом энергии). Киральная симметрия является приближенной, так включение прыжков на соседей, следующих за ближайшими, будет содержать прыжки внутри одной подрешетки, в гамильтониане появится слагаемое, пропорциональное σ_z и гамильтониан перестанет антикоммутировать с σ_z . Матрицу

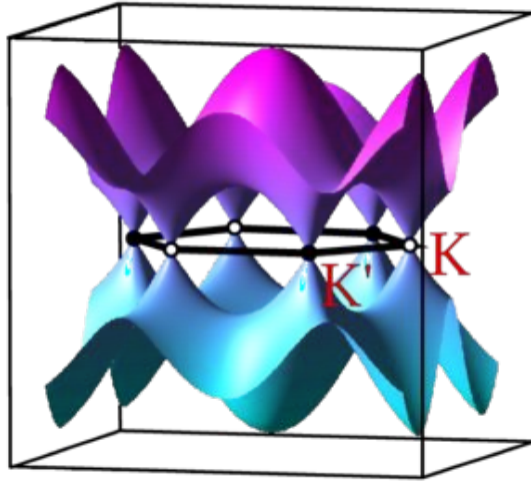


Рис. 3: Спектр графена $E_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$

киральной симметрии $\hat{C}$ можно записать и в исходном координатном представлении, она будет диагональной, действующей, как $+1$ на одной подрешетке и -1 на другой подрешетке.

Из киральной симметрии следует, что для любого уровня на энергии $+E$ найдется другой уровень на энергии $-E$, спектр симметричен относительно замены $E \rightarrow -E$, что мы и наблюдаем. Действительно, пусть $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, тогда состояние $\hat{C}|\psi\rangle$ будет тоже собственным с энергией $-E$: $\hat{H}\hat{C}|\psi\rangle = -\hat{C}\hat{H}|\psi\rangle = -E\hat{C}|\psi\rangle$.

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, а число атомов как раз вдвое больше!). 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 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:

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

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 :

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

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

(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:

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

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 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 спиновым 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 решётку⁶. 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 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$.

⁶В 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.

- 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 $\Lambda \sim 1/a$.