

Appendix A

Electronic Band Structure of Graphene

石墨烯的电子能带结构

本节附录中我们用紧束缚近似计算石墨烯的能带 [111]，而结果我们已经在第1.2.3节呈现了。因为石墨烯的蜂巢晶格结构包含两种不同的子格子 A 和 B，电子波函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = a_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^{(A)}(\mathbf{r}) + b_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^{(B)}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.1})$$

因此是 A 和 B 两种波函数波函数的叠加态，其中 $a_{\mathbf{k}}$, $b_{\mathbf{k}}$ ，是准动量 \mathbf{k} 的复函数。 $\psi_{\mathbf{k}}^{(A)}(\mathbf{r})$ 和 $\psi_{\mathbf{k}}^{(B)}(\mathbf{r})$ 都是 Bloch 函数

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \phi^{(j)}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\delta}_j - \mathbf{R}_l), \quad (\text{A.2})$$

其中，原子波函数 $\phi^{(j)}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\delta}_j - \mathbf{R}_l)$ 是中心位置在 $\mathbf{R}_l - \boldsymbol{\delta}_j$ 的函数，而 $\boldsymbol{\delta}_j$ 是格点 \mathbf{R}_l 处 Bravais 格子中第 j 个原子的相对位置。通常来说，选取两个子格子中的一个，比如 A，作为 Bravais 晶格的原点，即 $\boldsymbol{\delta}_A = 0$ 。

有了这些波函数，我们可以来找 Schrödinger 方程

$$H\psi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}},$$

的解，其中 H 是晶格上的电子的完整的 Hamiltonian，就是第2.1节中 (2.2) 那种。这里，我们不必选择在实空间中表示出来¹。在 Schrödinger 方程上左乘 $\psi_{\mathbf{k}}^*$ ，得到 $\psi_{\mathbf{k}}^* H \psi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}}$ ，利用 (A.1) 和 (A.2) 可以重写成

$$(a_{\mathbf{k}}^*, b_{\mathbf{k}}^*) \mathcal{H}_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \epsilon_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^*, b_{\mathbf{k}}^*) \mathcal{S}_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Hamiltonian 的矩阵形式可以定义为

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} \equiv \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{k}}^{(A)*} H \psi_{\mathbf{k}}^{(A)} & \psi_{\mathbf{k}}^{(A)*} H \psi_{\mathbf{k}}^{(B)} \\ \psi_{\mathbf{k}}^{(B)*} H \psi_{\mathbf{k}}^{(A)} & \psi_{\mathbf{k}}^{(B)*} H \psi_{\mathbf{k}}^{(B)} \end{pmatrix} = \mathcal{H}_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad (\text{A.4})$$

而交叠矩阵

$$\mathcal{S}_{\mathbf{k}} \equiv \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{k}}^{(A)*} \psi_{\mathbf{k}}^{(A)} & \psi_{\mathbf{k}}^{(A)*} \psi_{\mathbf{k}}^{(B)} \\ \psi_{\mathbf{k}}^{(B)*} \psi_{\mathbf{k}}^{(A)} & \psi_{\mathbf{k}}^{(B)*} \psi_{\mathbf{k}}^{(B)} \end{pmatrix} = \mathcal{S}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \quad (\text{A.5})$$

来描述使用的波函数的非正交性。可以从久期方程 Schrödinger 的本征值 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 得到能带：

$$\det [\mathcal{H}_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda} \mathcal{S}_{\mathbf{k}}] = 0, \quad (\text{A.6})$$

它需要有一个非零波函数的解，即 $a_{\mathbf{k}} \neq 0$ 且 $b_{\mathbf{k}} \neq 0$ 。 λ 表示第几条能带能带，考虑到有与久期方程 (A.6) 的解一样多条能带，即，一个晶胞两个原子两条能带。

¹波函数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是 Hilbert 矢量 $\psi_{\mathbf{k}}$ 的实空间表示

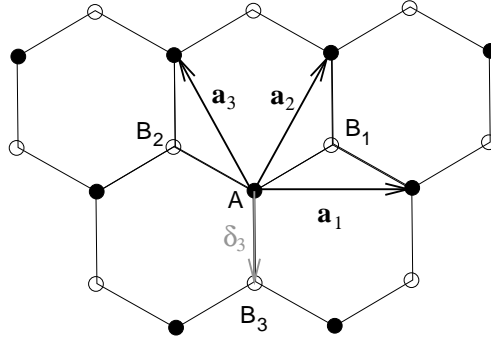


图 A.1: 蜂巢晶格的紧束缚模型。

接下来, 我们忽略近邻格点的波函数交叠, 因此交叠矩阵 (A.5), 考虑到对波函数的归一化, 可以写成 1 乘以粒子数 N 。久期方程告诉我们其实能带就是 Hamiltonian 矩阵 (A.4) 的本征值。不仅如此, 由于两个子格子从化学角度来讲是完全一样的, 我们实际上有 $\psi_{\mathbf{k}}^{(A)*} H \psi_{\mathbf{k}}^{(A)} = \psi_{\mathbf{k}}^{(B)*} H \psi_{\mathbf{k}}^{(B)}$, 且对角元相当于只对能带贡献一个常数, 我们可以取为 0。因此, (A.4) 式中唯一有用的项就是非对角项 $\mathcal{H}_{\mathbf{k}}^{AB} \equiv \psi_{\mathbf{k}}^{(A)*} H \psi_{\mathbf{k}}^{(B)} = N t_{\mathbf{k}}^{AB}$, 其中 *hopping* 项为

$$t_{\mathbf{k}}^{AB} \equiv \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \int d^2r \phi^{(A)*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) H \phi^{(B)}(\mathbf{r} + \delta_{AB} - \mathbf{R}_m), \quad (\text{A.7})$$

而 δ_{AB} 是连接 A 格点和 B 格点的矢量。

只考虑最近邻格点就足够得到石墨烯的能带结构了, 因此其 *hopping* 强度可以写为

$$t \equiv \int d^2r \phi^{A*}(\mathbf{r}) H \phi^B(\mathbf{r} + \delta_3), \quad (\text{A.8})$$

其中取 $\delta_{AB} = \delta_3$ (见图 A.1), 注意其实也可以考虑远距离的 *hopping*, 比如次近邻, 这样会产生一些对角项。然而我们知道 $t \sim 3$ eV, 比次近邻的 *hopping* 强度高十倍 [21], 而且它只影响低能下石墨烯电子的一些渐进性质[†]。

如果我们考虑任意一个 A 子格子上的点 A (图 A.1), 我们可以看到 *hopping* 项 (A.7) 包含三个最近邻 B_1 , B_2 和 B_3 , 每个都有相同的 *hopping* 强度 t 。然而, 格点 B_3 与格点 A 用相同的格矢, 只不过平移了 δ_3 而已, 因此在 *hopping* 矩阵上并没有相位差; 而 B_1 和 B_2 则分别有

$$\mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}(\mathbf{e}_x + \sqrt{3}\mathbf{e}_y) \quad \text{和} \quad \mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}(-\mathbf{e}_x + \sqrt{3}\mathbf{e}_y),$$

其中最近邻碳原子间距 $a = |\delta_3| = 0.142$ nm。因此, 它们分别有相位因子 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)$ 和 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3)$, 而 *hopping* 项 (A.7) 就可以写为

$$t_{\mathbf{k}}^{AB} = t \gamma_{\mathbf{k}}^* = (t_{\mathbf{k}}^{BA})^*,$$

其中, 我们对最近邻进行了相位求和

$$\gamma_{\mathbf{k}} \equiv 1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3}. \quad (\text{A.9})$$

现在能带的色散就可以通过解久期方程 (A.6) 很容易的得到了

$$\epsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) = \lambda |t_{\mathbf{k}}^{AB}| = \lambda t |\gamma_{\mathbf{k}}|, \quad (\text{A.10})$$

如图 2.2 所示。能带色散显然是粒子-空穴对称的, 而且价带 ($\lambda = -$) 与导带 ($\lambda = +$) 在两个点接触:

$$\pm \mathbf{K} = \pm \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \mathbf{e}_x,$$

其具体位置是通过 $\gamma_{\pm \mathbf{K}} = 0$ 来得到的, 恰好与 BZ 的两个角 K 和 K' 一致。在第 2.1 节中我们讲过, 未掺杂的石墨烯的能带结构是半满的, 因此费米能恰好处在 K , K' 这些点上。

[†]译者注: 会打开能隙, 但是很小

Continuum Limit

连续极限

低能电子的特性可以通过在 K 和 K' 这样的点附近把能带中的相位因子 (A.9) 展开而得到

$$\begin{aligned}\gamma_{\mathbf{p}}^{\pm} \equiv \gamma_{\mathbf{k}=\pm\mathbf{K}+\mathbf{p}} &= 1 + e^{\pm i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{\pm i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}_3} \\ &\simeq 1 + e^{\pm i2\pi/3} [1 + i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}_2] + e^{\mp i2\pi/3} [1 + i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}_3] \\ &= \gamma_{\mathbf{p}}^{\pm(0)} + \gamma_{\mathbf{p}}^{\pm(1)}\end{aligned}$$

根据 Dirac 点的定义和其处于第一 BZ 的角上 K 和 K' 处, 我们有 $\gamma_{\mathbf{p}}^{\pm(0)} = \gamma_{\pm\mathbf{K}} = 0$ 。做 $|\mathbf{p}|a$ 为小量的一级展开; 方便起见, 假定 $\hbar = 1$, 从而动量和波矢有相同的量纲。

一阶展开为

$$\begin{aligned}\gamma_{\mathbf{p}}^{\pm(1)} &= i\frac{\sqrt{3}a}{2} \left[(p_x + \sqrt{3}p_y)e^{\pm i2\pi/3} + (-p_x + \sqrt{3}p_y)e^{\mp i2\pi/3} \right] \\ &= \mp \frac{3a}{2} (p_x \pm ip_y),\end{aligned}\tag{A.11}$$

其中利用了 $\sin(\pm 2\pi/3) = \pm\sqrt{3}/2$, 和 $\cos(\pm 2\pi/3) = -1/2$ 。这导致了有效低能 Hamiltonian

$$H_{\mathbf{p}}^{\xi} = \xi v (p_x \sigma^x + \xi p_y \sigma^y),\tag{A.12}$$

其中费米速度

$$v \equiv \frac{3ta}{2\hbar}.\tag{A.13}$$

其中 $\xi = \pm$ 指的是 K 和 K' 的区分; K 点的 Dirac Hamiltonian 可以通过 (2.4) 得到

$$H_D = v\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma},\tag{A.14}$$

而 K' 点的低能 Hamiltonian 为

$$H'_D = -v\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}^*,\tag{A.15}$$

而其中 $\boldsymbol{\sigma}^* = (\sigma^x, -\sigma^y)$ 。两种 Hamiltonian 都给出相同的能谱, 因此是二重谷简并的。

注意到, 如果为了避免 (A.15) 中 Hamiltonian 的共轭, 可以通过交换 A 和 B 子格子, 而在 K ($\xi = +$) 和 K' ($\xi = -$) 两个谷的时候 Hamiltonian 可以写成这种简略的形式

$$H_D^{\xi} = \xi H_D = \xi v\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}.\tag{A.16}$$