

Priblíženie tesnej väzby pre 1D atómovú retiazku a jej numerická implementácia v jazyku Python

Roman Michelko

Júl 2024

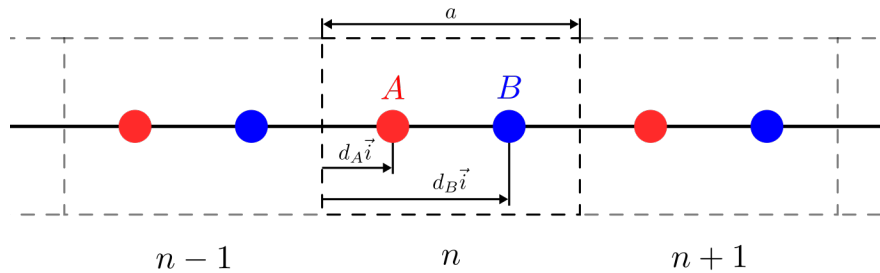
Úvod

Opis elektrických vlastností látok vychádza z výsledkov pásovej teórie elektrónových stavov. Jej všeobecný výklad možno nájsť v učebniciach fyziky tuhých látok [1]. Cieľom tohto dokumentu je demonštrovať výpočet pásovej štruktúry veľmi jednoduchéj tuhej látky – jednorozmerného kryštálu s dvoma alebo troma atómovými centrami na jednotkovú bunku. Tento model je natoľko jednoduchý, že pripúšťa aj analytické riešenie. Napriek tomu je riešenie implementované aj pre numerický výpočet, čo umožňuje spraviť si konkrétnu predstavu o numerickom riešení pásovej štruktúry aj vo všeobecnejšom prípade.

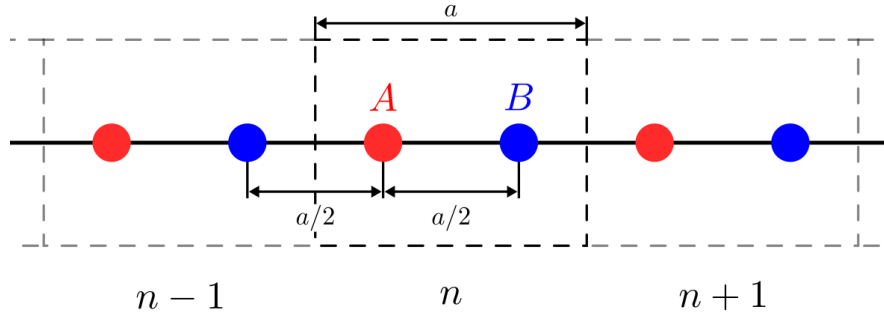
Retiazka s dvoma orbitálmi na primitívnu bunku

V rámci priblíženia tesnej väzby je možné hľadať energetické pásy v jednoduchom prípade jednorozmernej retiazky s dvoma atómami na primitívnu bunku, pričom sa na každom atóme uvažuje jediný lokalizovaný atómový orbitál a každý atóm prispieva do energetického pásu jedným elektrónom.

Nákres n -tej primitívnej bunky s atómovými orbitálmi A a B sa nachádza na nasledovnom obrázku.



Obr. 1: Retiazka s dvoma atómovými orbitálmi (A a B) na primitívnu bunku



Obr. 2: Retiazka s dvoma atómovými orbitálmi (A a B) na primitívnu bunku, špeciálny prípad $d_{BA} = -a/2$

Polohy n -tého atómového orbitálu A a m -tého atómového orbitálu B sú určené súradnicami:

$$X_{A,n} = an + d_A, \quad X_{B,m} = am + d_B, \quad (1)$$

kde a je rozmer primitívnej bunky.

Stacionárny stav, v ktorom sa môže nachádzať elektrón, je riešením stacionárnej Schrödingerovej rovnice

$$H\phi(x) = E\phi(x). \quad (2)$$

Na základe Blochovho teorému ho možno nájsť pre ľubovoľné reálne vlnové číslo k v tvare

$$\phi_k(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikna} (c_{k,A}\phi_A(x - X_{A,n}) + c_{k,B}\phi_B(x - X_{B,n})). \quad (3)$$

kde $\phi_A(x)$ je atómový orbitál lokalizovaný na atóme typu A a $\phi_B(x)$ atómový orbitál lokalizovaný na atóme typu B . Koefficienty $c_{k,A}$ a $c_{k,B}$ sú zložkami vlastného vektora maticovej rovnice vyplývajúcej zo Schrödingerovej rovnice,

$$\begin{pmatrix} H_{A,A} & H_{A,B} \\ H_{B,A} & H_{B,B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k,A} \\ c_{k,B} \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} c_{k,A} \\ c_{k,B} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

V dodatku 2 je ukázané, že v prípade dvoch atómov na jednotkovú bunku má táto maticová rovnica tvar Vlastná úloha (26) má pre tento prípad tvar:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_A & -2t \cos(ka/2) \\ -2t \cos(ka/2) & \epsilon_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k,A} \\ c_{k,B} \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} c_{k,A} \\ c_{k,B} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Pre nájdenie riešenia hľadáme charakteristický polynóm determinantu:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_A - E(k) & -2t \cos(ka/2) \\ -2t \cos(ka/2) & \epsilon_B - E(k) \end{vmatrix} = 0,$$

$$\begin{aligned} (\epsilon_A - E(k))(\epsilon_B - E(k)) - 4t^2 \cos^2(ka/2) &= 0, \\ E^2(k) - (\epsilon_A + \epsilon_B)E(k) + \epsilon_A \epsilon_B - 4t^2 \cos^2(ka/2) &= 0, \end{aligned}$$

odkiaľ pre dvojicu energetických pásov $E_1(k)$ a $E_2(k)$ platí:

$$E_{1,2}(k) = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_A - \epsilon_B)^2}{4} + (2t \cos(ka/2))^2}. \quad (6)$$

Vlastnú úlohu (5) je tiež možné riešiť numericky pomocou funkcií v knižnici lineárnej algebry matematického modulu *NumPy* pre programovací jazyk *Python*. Výpis z programu `two_orbitals.py` predstavuje jednoduchú implementáciu funkcie `numpy.linalg.eig` slúžiacej pre efektívne numerické výpočty vlastných čísel a vektorov matíc. Pre zadaný počet bodov na grafe N definuje pole hodnôt vlnových čísel z prvej Brillouinovej zóny (B.Z.) Vytvorenie matice H (5) obstaráva pomocná rutina `gen_matrix(k)`. Vlastné energie zodpovedajúce dvom energetickým pásom sa nakoniec počítajú v cykle pre každú hodnotu z N hodnôt k pomocou vyššie spomínanej funkcie `numpy.linalg.eig`. Pre porovnanie numerického výpočtu a analytického výsledku (6) sú navyše vlastné energie $E_1(k)$ a $E_2(k)$ počítané pomocou rutiny `calc_E(k)` na základe vyššie uvedeného vzťahu. Numericky a analyticky vypočítané energetické pásy sú napokon vynesené na graf a uložené do výstupného súboru.

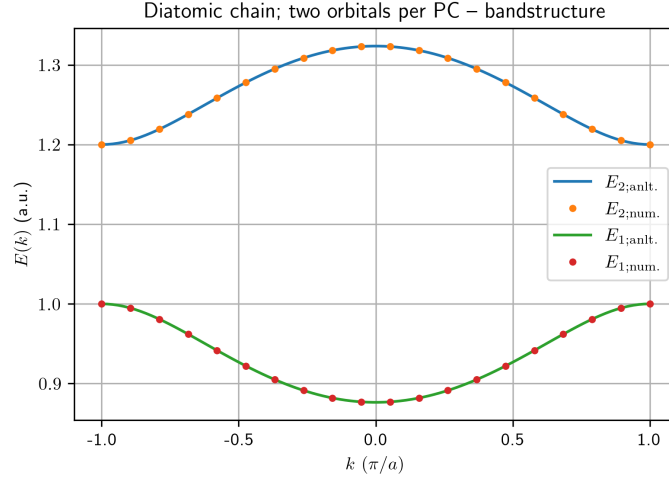
```

1  import numpy as np
   ...
27 def gen_matrix(k: float) -> np.ndarray:
28     mat = np.zeros((2, 2), dtype=np.complex128())
29     mat[0,0] = eps_A
30     mat[1,1] = eps_B
31     mat[0,1] = mat[1,0] = -2*t*np.cos(0.5*np.pi*k)
32
33     return mat
34
35 def calc_E(k: float) -> float:
36     tmp_1 = 0.5*(eps_A + eps_B)
37     tmp_2 = np.sqrt(0.25*(eps_A - eps_B)**2 + (2*t*np.cos
38     (0.5*k*a))**2)
39     return tmp_1 + tmp_2, tmp_1 - tmp_2
   ...
87 def main() -> None:
88     # Define arrays of k-values
89     k_anlt = np.linspace(-1, 1, num=100)
90     k_num = np.linspace(-1, 1, num=N)
91
92     # Analytical calculation
93     E_2_anlt, E_1_anlt = calc_E(k_anlt)
94
95     # Numerical calculation
96     E_2_num = []
97     E_1_num = []
98
99     for k in k_num:
100         mat = gen_matrix(k)
101         E_arr, Psi = np.linalg.eig(mat)
102         E_2_num.append(np.max(np.real(E_arr)))
103         E_1_num.append(np.min(np.real(E_arr)))
   ...

```

Výpis z kódu 1: Ukážka programu `two_orbitals.py`

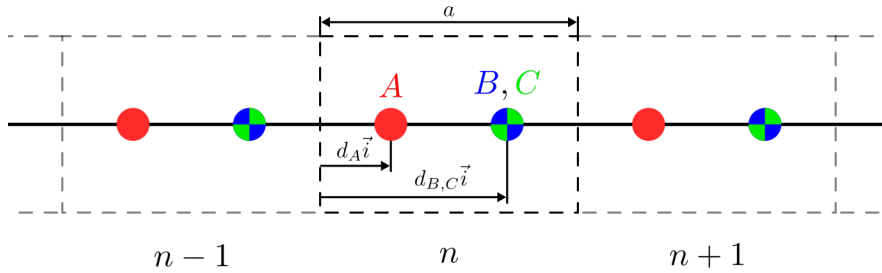
Na obrázku (4) je zobrazený graf energetických pásov jednorozmernej reťazky s dvomi atómami a dvoma orbitálmi na primitívnu bunku. Dvojica pásov je oddelená energetickou medzerou, ktorá dosahuje minimum v okrajových bodoch B.Z. ($k = \pm\pi/a$). Pokiaľ každý z atómov prispieva do pasu jedným elektrónom, čo zodpovedá úplnému zaplneniu spodného energetického pásu $E_1(k)$ (prvých $2N$ stavov s najnižšou energiou). V takomto prípade sa materiál správa ako izolant s Fermiho energiou oddelujúcou obsadené a neobsadené elektrónové stavy.



Obr. 3: Vypočítané energetické pásy reťazky s dvoma orbitálmi na PB pri hodnote parametrov: $N = 20$, $\epsilon_A = 1,0$ a.u., $\epsilon_B = 1,2$ a.u. a $t = 0,1$ a.u.

Retiazka s tromi orbitálmi na primitívnu bunku

Rozšírením úlohy z predchádzajúcej časti je pridanie tretieho orbitálu C lokalizovaného na polohe druhého atómu (rovnaká poloha ako pri orbitále B), teda platí: $\vec{R}_{B,n} = \vec{R}_{C,n}$ tak ako je načrtnuté na nasledovnom obrázku n -tej primitívnej bunky.



Obr. 4: Retiazka s tromi atómovými orbitálmi (A , B a C) na primitívnu bunku

Pribudnutím tretieho orbitálu $\phi_C(x)$ sa dimenzia matice $\mathbf{H}$ zvýši na 3×3 , čo oproti predošlému prípadu rozšíri pásovú štruktúru o jeden energetický pás $E_3(k)$. Pre zadanie vlastnej úlohy (26) je preto potrebné určiť päťicu nových maticových členov H_{AC} , H_{CA} , H_{BC} , H_{CB} a H_{CC} na základe všeobecného vyjadrenia (23). Z uvažovanej ortogonalít atómových orbitálov vyplýva $S_{BC} = 0$. Diagonálny člen H_{CC} je možné určiť priamočiaro, rovnakým postupom ako

členy H_{AA} a H_{BB} (29), takže platí:

$$H_{CC} \approx \epsilon_C. \quad (7)$$

Následne je potrebné určiť dvojicu maticových členov H_{AC} a H_{CA} . Pre člen H_{AC} platí:

$$H_{AC} = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{ik(a(n-m)+d_A-d_{B,C})} \int \phi_A^*(x-an-d_A) \hat{H} \phi_C(x-am-d_{B,C}) dx. \quad (8)$$

Uvážením: $x' = x - an - d_A$ a $n' = n - m$ a zavedením $d_{21} = d_A - d_{B,C}$ sa prejde na tvar:

$$H_{AC} = \sum_{n'} e^{ik(an'+d_{21})} \int \phi_A^*(x') \hat{H} \phi_C(x' + an' + d_{21}) dx', \quad (9)$$

uvážením len príspevku od najbližších susedov $n' \in \{0, 1\}$ sa maticový člen zredukuje na:

$$H_{AC} \approx -e^{ikd_{21}}(t_{AC} + e^{ika}t_{CA}), \quad (10)$$

kde platí:

$$t_{AC} = - \int \phi_A^*(x) \hat{H} \phi_C(x + d_{12}) dx, \quad t_{CA} = - \int \phi_A^*(x) \hat{H} \phi_C(x + a + d_{12}) dx. \quad (11)$$

Analogicky s výpočtom maticového člena H_{BA} (37) je možné určiť člen H_{CA} .

$$H_{CA} \approx -e^{-ikd_{21}}(t_{AC}^* + e^{-ika}t_{CA}^*). \quad (12)$$

Zostáva určiť dvojicu maticových členov H_{BC} a H_{CB} . Pre člen H_{BC} platí:

$$H_{BC} = \frac{1}{N} \sum_{m,m'} e^{ik(a(m-m'))} \int \phi_B^*(x-am-d_{B,C}) \hat{H} \phi_C(x-am'-d_{B,C}) dx. \quad (13)$$

Zavedením: $x' = x - am - d_2$ a $n' = m - m'$ sa výraz prevedie na tvar:

$$\begin{aligned} H_{BC} &= \sum_{n'} e^{ikan'} \int \phi_B^*(x') \hat{H} \phi_C(x' + an') dx', \\ &= -t_{BC} + \sum_{n' \neq 0} e^{ikan'} \int \phi_B^*(x') \hat{H} \phi_C(x' + an') dx', \end{aligned} \quad (14)$$

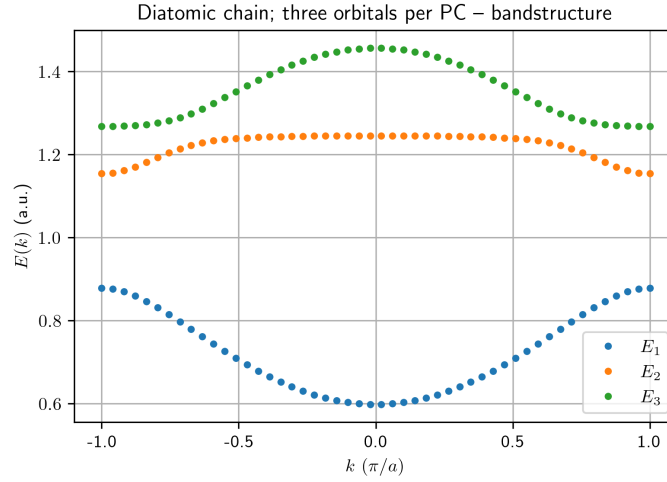
kde platí $t_{BC} = - \int \phi_B^*(x) \hat{H} \phi_C(x) dx$. Obmedzením sa na príspevok len od najbližšieho suseda ($n' = 0$) a uvážením symetrie atómových orbitálov dostávame:

$$H_{BC} = H_{CB}^* \approx -t_{BC}. \quad (15)$$

Vlastnú úlohu (26) s 3×3 maticou H je tak možné zapísať ako:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_A & -e^{ikd_{21}}(t_{AB} + e^{ika}t_{BA}) & -e^{ikd_{21}}(t_{AC} + e^{ika}t_{CA}) \\ -e^{-ikd_{21}}(t_{AB}^* + e^{-ika}t_{BA}^*) & \epsilon_B & -t_{BC} \\ -e^{-ikd_{21}}(t_{AC}^* + e^{-ika}t_{CA}^*) & -t_{BC}^* & \epsilon_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k,A} \\ c_{k,B} \\ c_{k,C} \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} c_{k,A} \\ c_{k,B} \\ c_{k,C} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Narozdiel od predchádzajúceho prípadu vlastnú úlohu s maticou 3×3 nie je vo všeobecnosti možné vyriešiť, natoľko priamočiaro ako pri matici 2×2 . V tomto prípade je však možné spoľahnúť sa na numerické riešenie rovnakým spôsobom ako v prvom prípade. Rozšírením kódu pre numerický výpočet pri predchádzajúcom prípade je možné aj v prípade troch orbitálov nájsť energetické pásy. Pri výpočte vlastných hodnôt energií sa v prvom rade pre každú z N diskretných hodnôt vlnového čísla k z prvej B.Z. vytvorí 3×3 matica H (16). Pre vytvorenie matice H je potrebné špecifikovať trojicu diagonálnych stredných energií ϵ_A, ϵ_B a ϵ_C , päťicu mimo-diagonálnych prvkov $t_{AB}, t_{BA}, t_{AC}, t_{CA}$ a t_{BC} , spolu s pomerom medzi-atomárnej vzdialenosti k rozmeru primitívnej bunky d_{21}/a .



Obr. 5: Energetické pásy retiazky s troma orbitálmi na PB pri hodnote parametrov: $N = 50$, $d_{21} = -0,5 a$, $\epsilon_A = 1,0$ a.u., $\epsilon_B = 1,1$ a.u., $\epsilon_C = 1,2$ a.u., $t_{AB} = 0,1$ a.u., $t_{BA} = 0,2$ a.u., $t_{AC} = 0,1$ a.u., $t_{CA} = 0,2$ a.u. a $t_{BC} = 0,1$ a.u.

Výpis zo súboru `three_orbitals.py` predstavuje najdôležitejšie súčasti programu pre výpočet energetických pásov retiazky s tromi orbitálmi.

```

import numpy as np
...
31 def gen_matrix(k: float) -> np.ndarray:
32     mat = np.zeros((3, 3), dtype=np.complex128())
33     mat[0,0] = eps_A
34     mat[1,1] = eps_B
35     mat[2,2] = eps_C
36     mat[0,1] = -np.exp(1j*np.pi*k*d_21)*(t_AB + np.exp(1j*np.
pi*k)*t_BA)
37     mat[0,2] = -np.exp(1j*np.pi*k*d_21)*(t_AC + np.exp(1j*np.
pi*k)*t_CA)
38     mat[1,0] = -np.exp(-1j*np.pi*k*d_21)*(np.conj(t_AB) + np.
exp(-1j*np.pi*k)*np.conj(t_BA))
39     mat[1,2] = -t_BC
40     mat[2,0] = -np.exp(-1j*np.pi*k*d_21)*(np.conj(t_AC) + np.
exp(-1j*np.pi*k)*np.conj(t_CA))
41     mat[2,1] = -np.conj(t_BC)
42
43     return mat
44 ...
89 def main() -> None:
90     # Define arrays of k-values
91     k_val = np.linspace(-1, 1, num=N)
92
93     # Numerical calculation
94     E_1 = []
95     E_2 = []
96     E_3 = []
97
98     for k in k_val:
99         mat = gen_matrix(k)
100         E_arr, c = np.linalg.eig(mat)
101         E_arr = np.sort(np.real(E_arr))
102         E_1.append(E_arr[0])
103         E_2.append(E_arr[1])
104         E_3.append(E_arr[2])
105
106     ...

```

Výpis z kódu 2: Ukážka programu `three_orbitals.py`

Vypočítané vlastné hodnoty energií patriace do energetických pásov pre N hodnôt k program zobrazí na grafe a ukladá do súboru. Ukážka vypočítanej pásovej štruktúry dvojatómovej retiazky s tromi orbitálmi na bunku pri konkrétnej voľbe parametrov je zobrazený na grafe (16). Tak ako v prípade dvoch orbitálov sú jednotlivé pásy aj v tomto prípade oddelené energetickými

medzerami. Obsadenosť jednotlivých pásov závisí od počtu valenčných elektrónov oboch atómov.

Dodatok 1: Priblíženie tesnej väzby

Priblíženie tesnej väzby (*tight-binding method*) je v mnohých prípadoch praktickým nástrojom pre získanie informácie o pásovej štruktúre kryštalických materiálov. Základným východiskom metódy je predpoklad, že Hamiltonián elektrónu v kryštalickej látke H je možné nahradiť súčtom:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{at.}} + \Delta U(\vec{r}), \quad (17)$$

jedno-atómového Hamiltoniánu $\hat{H}_{\text{at.}}$ a člena $\Delta U(\vec{r})$ obsahujúceho korekcie potenciálu izolovaných atómov voči skutočnému potenciálu kryštalickej mriežky. Vlastné stavy Hamiltoniánu kryštalickej látky $\hat{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ je možné hľadať ako lineárnu kombináciu orbitálnych stavov atómov kryštálu:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha,\vec{k}} \Phi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (18)$$

kde stav $\Phi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r})$, zodpovedajúci atómovým orbitálom s indexom α pre kryštalickú látku s N primitívnymi bunkami, je v súlade s *Blochovou vetou* vyjadrený kombináciou jedno-atómových vlastných stavov $\hat{H}_{\text{at.}}\phi_{\alpha}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha}\phi_{\alpha}(\vec{r})$ ako:

$$\Phi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\alpha,n}} \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha,n}), \quad (19)$$

kde $\vec{R}_{\alpha,n}$ označuje pozíciu atómového orbitálu s indexom α v primitívnej bunke $n \in \{0, \dots, N-1\}$. V zmysle variačného princípu je následne možné nájsť energetické pásy kryštalického materiálu ako:

$$E(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{n,\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{n,\vec{k}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}. \quad (20)$$

Odkiaľ je možné dopracovať sa k sústave:

$$\sum_{\alpha'} (H_{\alpha,\alpha'} - E(\vec{k})S_{\alpha,\alpha'}) c_{\alpha',\vec{k}} = 0, \quad (21)$$

ktorú je ekvivalentne možné zapísať v maticovom tvare ako zovšeobecnený problém vlastných hodnôt:

$$(\mathbf{H} - E(\vec{k})\mathbf{S})\vec{c}_{\vec{k}} = 0. \quad (22)$$

Maticový člen $H_{\alpha,\alpha'} = \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_{\alpha'} \rangle$ rozpíšeme ako:

$$H_{\alpha,\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\alpha,n} - \vec{R}_{\alpha',n'})} \int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha,n}) \hat{H} \phi_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha',n'}) d^3\vec{r}. \quad (23)$$

Prekryv $S_{\alpha,\alpha'} = \langle \Phi_\alpha | \Phi_{\alpha'} \rangle$ je možné rozpísať ako:

$$S_{\alpha,\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\alpha,n} - \vec{R}_{\alpha',n'})} \int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha,n}) \phi_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha',n'}) d^3\vec{r}. \quad (24)$$

Zjednodušením, pri ktorom sa uvažuje ortogonalita orbitálov, prejde predchádzajúci výraz na tvar:

$$S_{\alpha,\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_n \delta_{\alpha,\alpha'} = \delta_{\alpha,\alpha'}, \quad (25)$$

čím sústava (21) prejde na tvar:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{I}E(\vec{k})) \vec{c}_k = 0. \quad (26)$$

Vyriešením vlastného problému je možné určiť energetické pásy pre elektróny atómov kryštalického materiálu $E_i(\vec{k})$, kde vlnové vektory $\vec{k}$ patria do prvej Brillouinovej zóny. Počet vlnových vektorov $\vec{k}$ v prvej B.Z. zodpovedá počtu primitívnych buniek kryštálu. Každá hodnota $E_i(\vec{k})$ zodpovedá dvom elektrónovým stavom s opačnou orientáciou spinu, spolu je tak v každom energetickom páse dostupných $2N$ nezávislých elektrónových stavov.

Dodatok 2: Výpočet maticových elementov

Pre sústavu rovníc, zodpovedajúcej vlastnej úlohe (26), je nutné zostaviť maticu $\mathbf{H}$. V prípade retiazky s dvoma atómami na primitívnu bunku je potom potrebné určiť štvoricu prvkov: H_{AA}, H_{AB}, H_{BA} a H_{BB} , 2×2 matice $\mathbf{H}$. Ako prvé je možné na základe výrazu (23) určiť diagonálne členy H_{AA} a H_{BB} . Pre maticový prvok H_{AA} platí:

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{ika(n-m)} \int \phi_A^*(x - an - d_A) \hat{H} \phi_A(x - am - d_A) dx. \quad (27)$$

Pre retiazku s N primitívnymi bunkami existuje len N unikátnych rozdielov, preto je možné s použitím substitúcie $x' = x - an - d_A$ a $n' = n - m$, predchádzajúci výraz prepísať ako:

$$H_{AA} = \sum_{n'} e^{ikn'a} \int \phi_A^*(x') \hat{H} \phi_A(x' + an') dx'. \quad (28)$$

Vyňatím prvého člena pred sumu:

$$H_{AA} = \epsilon_A + \sum_{n' \neq 0} \int \phi_A^*(x') \hat{H} \phi_A(x' + an') dx', \quad (29)$$

kde $\epsilon_A = \int \phi_A^*(x') \hat{H} \phi_A(x') dx'$ je stredná hodnota energie atómového orbitálu A . Pri priblížení najbližšieho suseda sa predpokladá, že atómové orbitály sú natoľko priestorovo lokalizované, že je pri výpočte maticových členov súvisiacich s atómovým orbitálom $\phi_\alpha(x)$ možné uvážiť len príspevok od prvých najbližších susedných atómových orbitálov (pre konkrétny orbitál sa uvažuje iba prvá najbližšia atómová pozícia zľava a sprava). V približní najbližšieho suseda ($n' = 0$) preto pre diagonálne členy H_{AA} a H_{BB} platí:

$$H_{AA} \approx \epsilon_A, \quad H_{BB} \approx \epsilon_B, \quad (30)$$

kde člen H_{BB} bol určený analogicky s H_{AA} (27) až (29). Podobne ako v predchádzajúcom prípade je možné určiť členy H_{AB} a H_{BA} . Člen H_{AB} je možné na základe výrazu (23) vyjadriť ako:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{ik(a(n-m)+d_A-d_B)} \int \phi_A^*(x-an-d_A) \hat{H} \phi_B(x-am-d_B) dx. \quad (31)$$

Použitím substitúcie $x' = x-an-d_A$ a $n' = n-m$ a zavedením $d_{BA} = d_A-d_B$ je možné písať:

$$H_{AB} = \sum_{n'} e^{ik(an'+d_{BA})} \int \phi_A^*(x') \hat{H} \phi_B(x'+an'+d_{BA}) dx'. \quad (32)$$

Obmedzením sa na príspevok len od najbližších susedov $n' \in \{0, 1\}$ pre H_{AB} platí:

$$H_{AB} \approx e^{ikd_{BA}} \int \phi_A^*(x) \hat{H} \phi_B(x+d_{BA}) dx + e^{ik(a+d_{BA})} \int \phi_A^*(x) \hat{H} \phi_B(x+a+d_{BA}) dx = -e^{ikd_{BA}}(t_{AB} + e^{ika}t_{BA}), \quad (33)$$

kde platí:

$$t_{AB} = - \int \phi_A^*(x) \hat{H} \phi_B(x+d_{BA}) dx, \quad t_{BA} = - \int \phi_A(x) \hat{H} \phi_B(x+a+d_{BA}) dx. \quad (34)$$

Podobným spôsobom je možné určiť člen H_{BA} daný výrazom:

$$H_{BA} = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{ik(a(m-n)+d_B-d_A)} \int \phi_B^*(x-am-d_B) \hat{H} \phi_A(x-an-d_A) dx. \quad (35)$$

Zavedením $n' = n - m$, $x' = x - an - d_A$ a $d_{BA} = d_A - d_B$ sa výraz upraví na tvar:

$$\begin{aligned} H_{BA} &= \sum_{n'} e^{-ik(an'+d_{BA})} \int \phi_B^*(x' + an' + d_{AB}) \hat{H} \phi_A(x') dx' \\ &= \sum_{n'} e^{-ik(an'+d_{BA})} \left(\int \phi_A^*(x') \hat{H} \phi_B(x' + an' + d_{BA}) dx' \right)^*. \end{aligned} \quad (36)$$

Obmedzením sa len na príspevok od najbližších susedov a použitím výrazov (34), platí pre H_{BA} :

$$H_{BA} \approx -e^{-ikd_{BA}}(t_{AB}^* + e^{-ika}t_{BA}^*). \quad (37)$$

V špeciálnom prípade, zobrazenom na nasledovnom obrázku, kedy $d_{BA} = -a/2$, platí $t_{AB} = t_{BA} = t \in \mathbb{R}$, vďaka čomu sa členy H_{AB} a H_{BA} zjednodušia na tvar:

$$H_{AB} = H_{BA} \approx -2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right). \quad (38)$$

Dodatok 3: Program na výpočet pásovej štruktúry reťazky s dvoma atómami na jednotkovú bunku

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Name: two_orbitals.py
Last edit: 27.7.2024
Author: Roman Michelko
-----
Description:
    Numerical solution to two orbitals per PC 1D diatomic
    chain problem
"""

import numpy as np
import numpy.typing as npt
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.ticker import MultipleLocator,
    FormatStrFormatter

%% VARIBALES
N: int = 20                # Number of primitive cells for
    calculation
eps_A: float = 1.0         # Eigen-energy of first atomic
    orbital
eps_B: float = 1.2         # Eigen-energy of second atomic
    orbital
t: float = 0.1             # Hopping factor

%% FUNCTIONS AND LAMBDA
def gen_matrix(k: float) -> np.ndarray:
    mat = np.zeros((2, 2), dtype=np.complex128())
    mat[0,0] = eps_A
    mat[1,1] = eps_B
    mat[0,1] = mat[1,0] = -2*t*np.cos(0.5*np.pi*k)

    return mat

def calc_E(k: float) -> float:
    tmp_1 = 0.5*(eps_A + eps_B)
    tmp_2 = np.sqrt(0.25*(eps_A - eps_B)**2 + (2*t*np.cos
    (0.5*np.pi*k))**2)
    return tmp_1 + tmp_2, tmp_1 - tmp_2

def plot_energy(k_a: np.ndarray, E_a: np.ndarray, k_n: np.
ndarray, E_n: np.ndarray, name: str) -> None:
```

```

plt.rcParams['text.usetex'] = True
plt.rc('text.latex', preamble=r'\usepackage[slovak]{babel}')
plt.title(name)
plt.plot(k_a, E_a, label="Analytical", linestyle='--')
plt.plot(k_n, E_n, label="Numerical", marker='.',
linestyle="none")

plt.xlabel(r"$k$")
plt.ylabel(r"$E(k)$")

plt.legend()
plt.grid(True)

plt.show()

def plot_bands(k_a, E_ap, E_am, k_n, E_np, E_nm) -> None:
    plt.rcParams['text.usetex'] = True
    plt.rc('text.latex', preamble=r'\usepackage[slovak]{babel}')
    plt.title(r"Diatomic chain; two orbitals per PC --
bandstructure")
    plt.plot(k_a, E_ap, label=r"$E_{2;\mathrm{anlt.}}$",
linestyle='--')
    plt.plot(k_n, E_np, label=r"$E_{2;\mathrm{num.}}$",
marker='.', linestyle="none")
    plt.plot(k_a, E_am, label=r"$E_{1;\mathrm{anlt.}}$",
linestyle='--')
    plt.plot(k_n, E_nm, label=r"$E_{1;\mathrm{num.}}$",
marker='.', linestyle="none")

    plt.xlabel(r"$k \ (\pi/a)$")
    plt.ylabel(r"$E(k) \ (\text{a.u.})$")

    plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(0.5))
    plt.gca().xaxis.set_major_formatter(FormatStrFormatter(
'%.1f'))

    plt.legend()
    plt.grid(True)

    plt.savefig("../diatomic_two_orbitals_bands.png", dpi
=300)
    plt.show()

def save_data(fname: str, k_arr: list, E_lst: list) -> None:
    fw = open(fname, "w")
    fw.write("#k (\pi/a)")

```

```

    for i in range(len(E_lst)): fw.write("\tE_{:d} (a.u.)".
format(i+1))

    for i in range(len(k_arr)):
        fw.write("\n{:.12f}".format(k_arr[i]))
        for band in E_lst: fw.write(" {:.12f}".format(band[i
]))
    fw.close()

%%% MAIN FUNCTION

def main() -> None:
    # Define arrays of k-values
    k_anlt = np.linspace(-1, 1, num=100)
    k_num = np.linspace(-1, 1, num=N)

    # Analytical calculation
    E_2_anlt, E_1_anlt = calc_E(k_anlt)

    # Numerical calculation
    E_2_num = []
    E_1_num = []

    for k in k_num:
        mat = gen_matrix(k)
        E_arr, Psi = np.linalg.eig(mat)
        E_2_num.append(np.max(np.real(E_arr)))
        E_1_num.append(np.min(np.real(E_arr)))

    # Save data
    save_data(r"two_orbitals_analytical.dat", k_anlt, [
E_1_anlt, E_2_anlt])
    save_data(r"two_orbitals_numerical.dat", k_num, [E_1_num,
E_2_num])

    # Create plots
    # plot_energy(k_anlt, E_2_anlt, k_num, E_2_num, r"$E_2$")
    # plot_energy(k_anlt, E_1_anlt, k_num, E_1_num, r"$E_1$")
    plot_bands(k_anlt, E_2_anlt, E_1_anlt, k_num, E_2_num,
E_1_num)

%%% RUN
if __name__ == '__main__': main()

```

Literatúra

- [1] S. H. Simon. (2016). *The Oxford solid state basics*, Oxford University Press, Oxford, ISBN: 9780199680771
- [2] P. Bokes. *FTL-notes-2023* (študijný materiál k predmetu Fyzika tuhých látok)
- [3] E. Cinquanta. (2006). *Tight-Binding Calculation of Silicon Bands* [diplomová práca, Università degli Studi di Milano]. Dostupné online.