I. TESNA VEZ

A. Primer z eno orbitalo na osnovno celico

Naj $|\mathbf{R}\rangle$ označuje atomsko orbitalo na mestu $\mathbf{R}$ v Bravaisovi mreži. Popravki zaradi neortogonalnosti naj bodo zanemarljivi, se pravi $\langle\mathbf{R}|\mathbf{R}'\rangle = \delta_{\mathbf{RR}'}$. Definirajmo še $\gamma(R,R') = \langle R|\Delta U|R'\rangle$, prekrivalni integral med orbitalama na mestih $\mathbf{R}$ in $\mathbf{R}'$. Notacija vključuje primer $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$, kjer gre za premik energijskega nivoja $\gamma(R,R) = \langle R|\Delta U|R\rangle = \beta$, ki ga pogosto ni potrebno eksplicitno upoštevati in lahko vzamemo $\beta = 0$.

Hamiltonian v približku tesne vezi je

$$H = \sum_{\mathbf{RR}'} |\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}'|\gamma(\mathbf{R},\mathbf{R}') \tag{1}$$

Hamiltonian zapisan v bazi $\mathbf{R}$ je torej nediagonalen in je vsota členov $|\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}'|$ [tem členom pravimo *skakanja*, ker ko delujejo na elektron v orbitali na mestu R' ga prestavijo na mesto R] pomnoženih z ustreznimi γ. Hamiltonian je tako vsota vseh možnih skakanj pomnoženih z ustreznimi γ.

Pogosto so pomembna le prekrivanja na sosednjih mestih

$$\gamma(\mathbf{R},\mathbf{R}') = \begin{cases} \beta & \mathbf{R}' = \mathbf{R} \\ -t & \mathbf{R}' \text{ sosed od } \mathbf{R} \\ 0 & \text{sicer} \end{cases}. \tag{2}$$

V primeru 1d verige v tem primeru dobimo

$$H = -t\sum_R |R\rangle\langle R+a| - t\sum_R |R\rangle\langle R-a| \tag{3}$$

kjer je a primitivni vektor (v 1d, se pravi stevilo). Hamiltonian je vsota vseh možnih skakanj med sosedi.

Zaradi translacijske simetrije je koristno zapisati H v bazi ravnih valov, $|k\rangle = 1/\sqrt{n}\sum_R \exp(-ikR)|R\rangle$. $|R\rangle = 1/\sqrt{N}\sum_k \exp(ikR)|k\rangle$. Če vstavimo drugo od obeh relacij v enačbo zgoraj, dobimo

$$H = -t/N\sum_R\sum_k \exp(ikR)|k\rangle\exp(-ik'R)\exp(-ik'a)\langle k'| - t/N\sum_R\sum_k \exp(ikR)|k\rangle\exp(-ik'R)\exp(ik'a)\langle k'| \tag{4}$$

Vsota po R zgoraj se lahko napravi. $\sum_R \exp(i(k-k')R) = N\delta_{kk'}$, kjer je $\delta_{kk'}$ Kroneckerjeva delta. Nediagonalni elementi Hamiltoniana v bazi k torej izginejo in ostane.

$$H = -t\sum_k (\exp(ika) + \exp(-ika))|k\rangle\langle k| = \sum_k \epsilon_k|k\rangle\langle k| \tag{5}$$

z $\epsilon_k = -2t\cos(ka)$.

B. Več atomov v osnovni celici: primer z bazo

Zapisano v bazi stanj $|\mathbf{R}\rangle$ je imel Hamiltonian obliko vseh možnih skakanj. Ko imamo opravka z večimi atomi v osnovni celici je postopek zgoraj enostavno posplošiti, tako da vključimo v zapis indeks d, ki gre po vseh vektorjih baze, se pravi stanje zapišemo z $|Rd\rangle$.

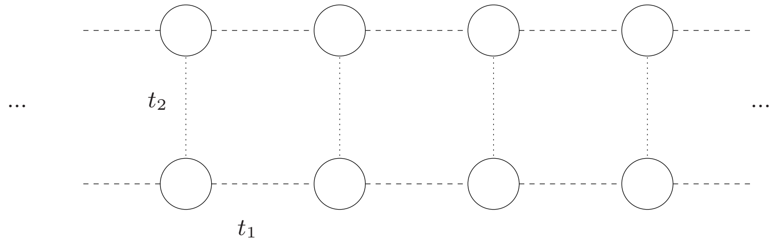
$$H = \sum_{\mathbf{RdR}'\mathbf{d}'} |\mathbf{Rd}\rangle\langle\mathbf{R}'\mathbf{d}'|\gamma(\mathbf{Rd},\mathbf{R}'\mathbf{d}') \tag{6}$$

1. *Primer lestve: 1d veriga z bazo*

Najlažji primer je 1d veriga v obliki lestve. Vzemimo $a = 1$. Vektorja baze sta $d_1 = 0$ in $d_2 = (0,1)$. Označimo orbitale v spodnji verigi s črko A, torej $|RA\rangle$, orbitale v zgornji verigi pa s črko B, torej stanje $|RB\rangle$. Naj bodo prekrivalni integrali od nič različni le med najbližjimi sosedi v vodoravni (t) in navpični smeri (t'). Potem je Hamiltonian (kot vedno, vsa možna skakanja, pomnožena z ustreznimi prekrivalnimi integrali)

$$H = -t\sum_R |RA\rangle\langle(R+a)A| - t\sum_R |RA\rangle\langle(R-a)A| - t\sum_R |RB\rangle\langle(R+a)B| - t\sum_R |RB\rangle\langle(R-a)B| \tag{7}$$

$$- t'\sum_R |RA\rangle\langle RB| - t'\sum_R |RB\rangle\langle RA|. \tag{8}$$



Zgornja vrstica opisuje horizontalna, spodnja pa vertikalna skakanja. Enako kot v enoorbitalnem primeru gremo v bazo ravnih valov (a ohranimo indeks podmreže, se pravi baze) $|RA\rangle = 1/\sqrt{N}\sum_k \exp(ikR)|kA\rangle$ in enako za B, se pravi $|RB\rangle = 1/\sqrt{N}\sum_k \exp(ikR)|kB\rangle$. Zopet nediagonalni čeni v indeksu k ko napravimo vsoto po R izginejo in ostane

$$
\begin{aligned}
H = &- t\sum_k(\exp(ika) + \exp(-ika))|kA\rangle\langle kA| - t\sum_k(\exp(ika) + \exp(-ika))|kB\rangle\langle kB| \qquad (9)\\
&- t'\sum_k |kA\rangle\langle kB| - t'\sum_k |kB\rangle\langle kA| \qquad (10)
\end{aligned}
$$

Skakanja med orbitalami vodijo do člena v spodnji vrstici, ki ne vključuje faktorjev $\exp(ika)$ in podobno, ker se skakanje zgodi pri istem R. To velja v tem primeru, v splošnem pa ne nujno, npr. primer grafena.

Hamiltonian zgoraj je v obliki, ki je diagonalna kar se tiče prostorske odvisnosti (se pravi, valovnega vektorja k), ne pa tudi orbitalne odvisnosti (A, B). Preostali problem lahko predstavimo v matrični obliki kot problem lastnih vrednosti

$$
\begin{bmatrix} -2t\cos k & -t \\ -t & -2t\cos k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{bmatrix} = \epsilon \begin{bmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{bmatrix} \qquad (11)
$$

Valovno funkcijo smo zgoraj zapisali v obliki $|\psi\rangle = \psi_A|kA\rangle + \psi_B|kB\rangle$.