

Berechnung von Tight-Binding Parametern mit
Dichtefunktionaltheorie am Beispiel von
trans-Polyacetylen

Bachelor-Vortrag

Fabian Glatzel

25. Juli 2017

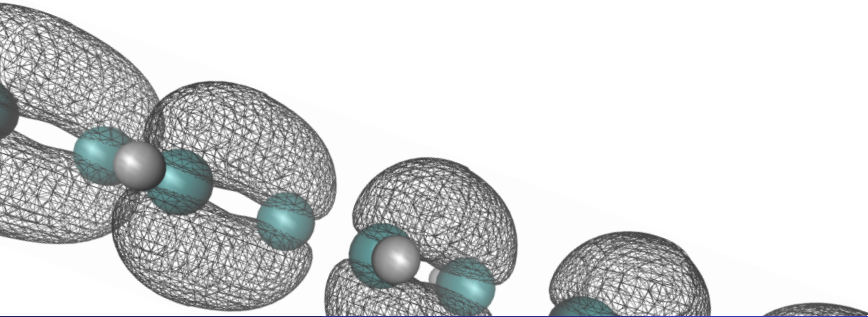
1 Einleitung

- Motivation
- Dichtefunktionaltheorie
- Bindungslänge
- Tight-Binding Methode
- trans-Polyacetylen und SSH-Hamiltonian
- PEIERLS-Instabilität
- Bandstruktur
- Bandstruktur
- Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen
- Erstes Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung
- Zweites Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung

2 Zusammenfassung

Motivation

- Große Anwendungsbreite von organischen Halbleitern
- Polyacetylen als einfaches Testsystem
- 1950-er LONGUET-HIGGINS: Alternierende Bindungslängen
- 1980-er SU, SCHRIEFFER, HEEGER: Anregungen (Soliton)



Dichtefunktionaltheorie

- Numerische, ab initio, Selbstkonsistenz-Methode zur Berechnung von quantenmechanischen Grundzuständen
- HOHENBERG-KOHN-Theorem: $\Psi \Rightarrow \rho$
- KOHN-SHAM-Orbitale φ_i mit selber Elektronendichte

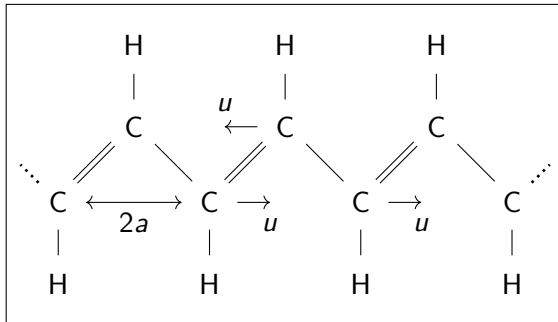
$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2$$

und Einteilchen-Hamiltonian:

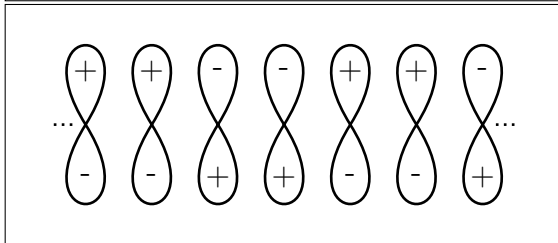
$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\vec{r}, \rho(\vec{r}))$$

- Unbekannte Terme in $V_{\text{eff}}(\vec{r}, \rho(\vec{r}))$: exchange-correlation-Term
Verwendete Approximation: PBE (GGA)

trans-Polyacetylen

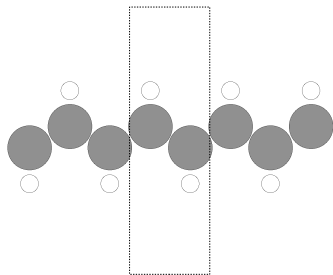


(a) Strukturformel:
trans-Polyacetylen

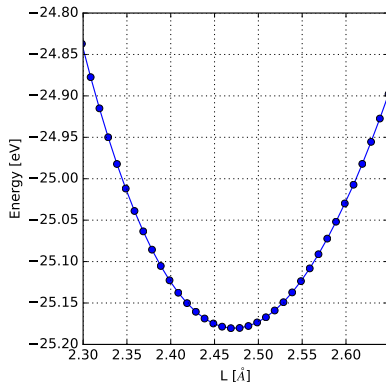


(b) Schema: p-Orbitale von
alternierende π -Bindung

Bindungslänge



(a) Schema: Einheitszelle
trans-Polyacetylen



(b) Grundzustandsenergie in
Abhängigkeit von der
Einheitszellenlänge

Berechnet: $a = 1.23 \text{ Å}$

Literaturwert: $a = 1.2 \text{ Å}$

Verschiebung

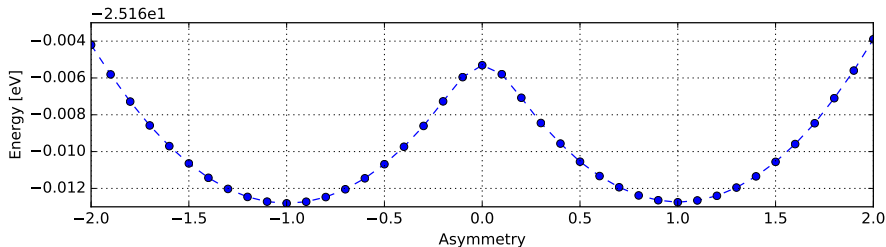


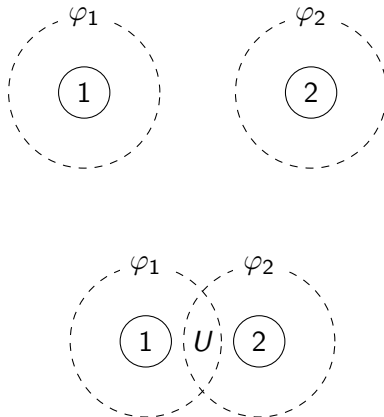
Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Asymmetrie u/u_0 .

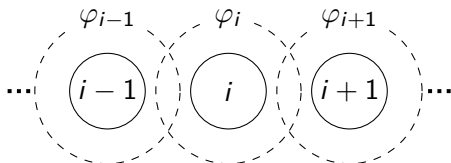
- Berechnung: $u = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$
- Literaturwert: $u = 0.042 \text{ \AA}$

Tight-Binding Methode

- Einteilchen-Methode
- Ausgangspunkt: Isolierte Atome
ungestörte Wellenfunktionen
- Korrekturen U durch
Wechselwirkungen
benachbarter Atome
- Bindender Zustand

$$\int d\vec{x} \varphi_1^* \cdot U \cdot \varphi_2 < 0$$





- Polymer mit 'next-neighbour'-Interaktion

- Hamiltonian in der Basis der φ_i

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \ddots & & & \\ & E_0 & -t_{i-1,i} & 0 \\ & -t_{i,i-1} & E_0 & -t_{i,i+1} \\ & 0 & -t_{i+1,i} & E_0 \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

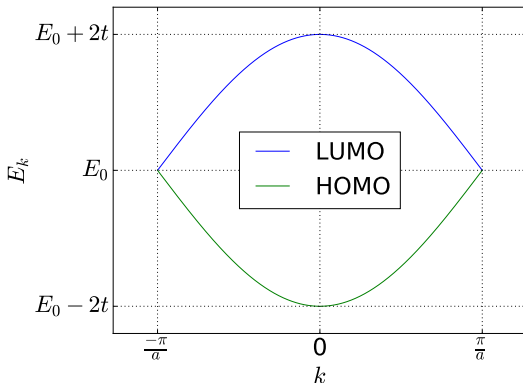
- Positive Hopping-Parameter t_i

$$\mathcal{H} = \sum_i E_0 n_i - \sum_i t_{i,i+1} (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i)$$

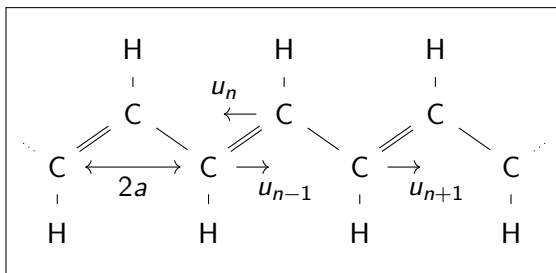
- Perfekt, periodische Kette:

$$\mathcal{H} = \sum_i E_0 n_i - \sum_i t \left(c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i \right)$$

- Eigenenergien: $E_k = E_0 \pm \underbrace{2t \cos(ka)}_{=:\epsilon_k}$

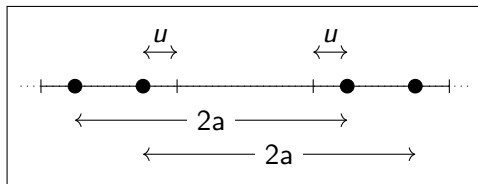


trans-Polyacetylen und SSH-Hamiltonian



$$\mathcal{H}_{\text{SSH}} = \underbrace{-2 \sum_n t_{n+1,n} \left(c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1} \right)}_{\text{Elektronen Hopping / } \pi\text{-Bindungsenergie}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \kappa (u_{n+1} - u_n)^2}_{\sigma\text{-Bindungsenergie}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2}_{\text{Kinetische Energie}}$$

PEIERLS-Instabilität



- PEIERLS-Instabilität $\rightarrow u_n = (-1)^n u$
- Halbe BRILLOUIN-Zone
- Hopping-Hamiltonian:

$$\mathcal{H}_{\text{hopp}} = -2 \sum_n [t_0 + (-1)^n \delta] \cdot (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1})$$

mit $\delta = 2\alpha u$

und Phonon-Kopplungs-Konstante:

$$\alpha = \partial t / \partial u$$

Bandstruktur

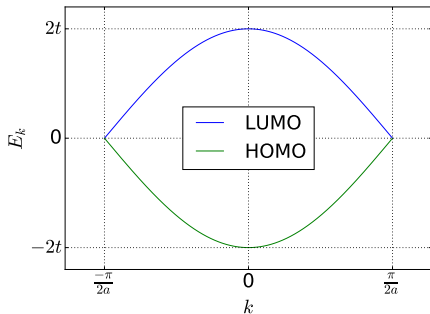
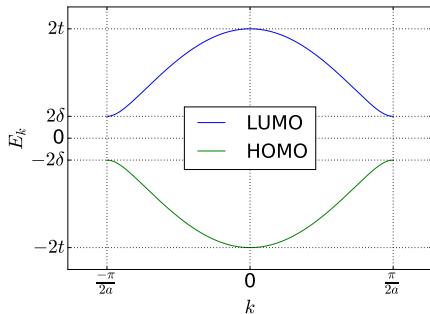
$$\mathcal{H}_{\text{hopp}} = -2 \sum_n [t_0 + (-1)^n \delta] \cdot (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1})$$

↓ Fourier-Transformation

$$\mathcal{H}_{\text{hopp}} = \sum_k \underbrace{\left[(\epsilon_k + i\Delta_k) c_k^{\dagger(e)} c_k^{(o)} + (\epsilon_k - i\Delta_k) c_k^{\dagger(o)} c_k^{(e)} \right]}_{\mathcal{H}_k}$$

Mit $\epsilon_k := 2t_0 \cos(ka)$ und $\Delta_k := 2\delta \sin(ka)$

$$E_k = \pm \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}$$

(a) Bandstruktur für $u = 0$.(b) Bandstruktur für $u \neq 0$.

$$E_k = \pm \sqrt{(2t_0 \cos(ka))^2 + (2\delta \sin(ka))^2}$$

Bandstruktur

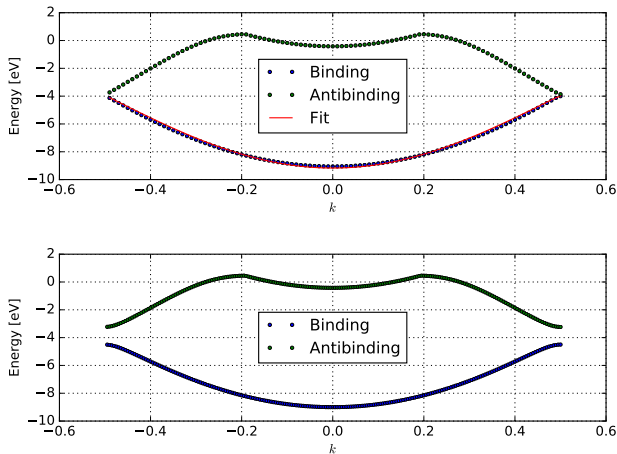
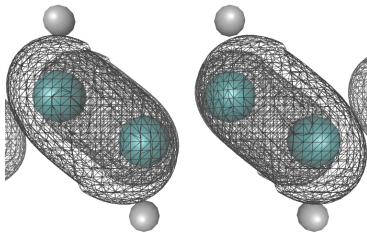
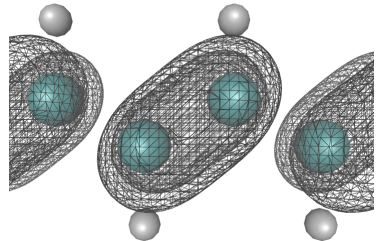


Abbildung: Bandstruktur *trans*-Polyacetylen

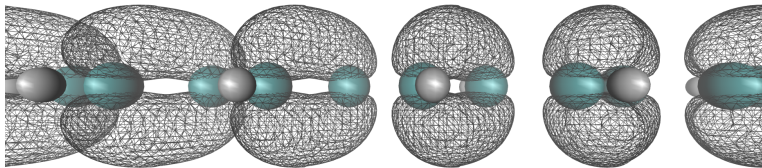
- Berechnet:
 $t_0 = 2.62 \text{ eV}$
 Literaturwert:
 $t_0 = 2.5 \text{ eV}$
- Berechnet:
 $E_{\text{Gap}} = 0.14 \text{ eV}$
 (1.27 eV)
 Literaturwert:
 $E_{\text{Gap}} = 1.4 \text{ eV}$
- Berechnet:
 $\alpha = 3.95 \text{ eV/\AA}$
 Literaturwert:
 $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$



(a) HOMO-Band

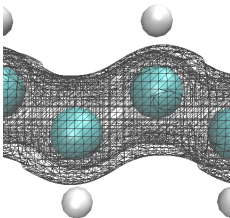


(b) LUMO-Band

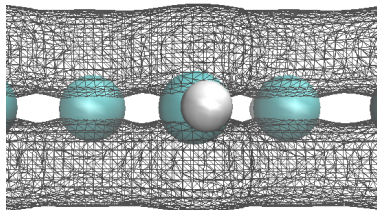


(c) Seitenansicht HOMO-Band

Abbildung: Isooberflächen für Zustände am BRILLOUIN-Zonen-Rand.



(a) Bindend



(b) Antibindend

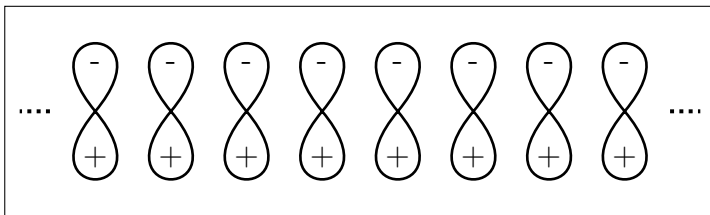
(c) Schema: p-Orbitale am Γ -Punkt

Abbildung: Isooberflächen für Zustände am Γ -Punkt.

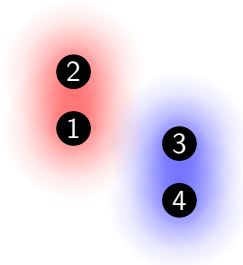
Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen (cDFT)

- Manuelles Verschieben von Ladung mittels externen Potentialen
- Definiere i Regionen und Ladungen N_i
- Überlagerte Gauß-Kurven $w(\vec{r})$ zentriert an Kernpositionen \vec{R}_j
- Minimierung der cDFT-Energie:

$$F[n(\vec{r}), U_i] = E_0[n(\vec{r})] + \sum_i U_i \left(\int d\vec{r} w_i(\vec{r}) n(\vec{r}) - N_i \right)$$

mit den Zwangsbedingungen:

$$0 = \int d\vec{r} w_i(\vec{r}) n(\vec{r}) - N_i$$



Kette von Wasserstoff-Atomen

Möglichst einfaches Testsystem für cDFT

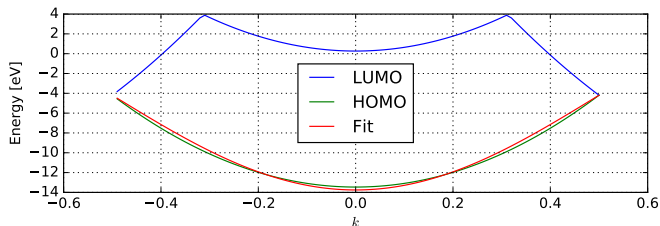
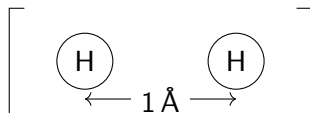


Abbildung: Bandstruktur der Wasserstoff-Kette

$$\Rightarrow t_0 = 4.8 \text{ eV}$$

Erstes Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung

- Hopping-Hamiltonian unverändert
- Wellenfunktionen einheitlich variieren:

$$\psi_k^{(v)}(q_{tb}) = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{q_{tb}}{2}} c_k^{\dagger(e)} - \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{q_{tb}}{2}} \frac{\epsilon_k - i\Delta_k}{|E_k|} c_k^{\dagger(o)}$$

- Grundzustandsenergie als Summe der Einteilchen-Energien:

$$\begin{aligned} E_0(q_{tb}) &= -\frac{4Nt_0}{\pi} \sqrt{1 - q_{tb}^2} \\ &= -\frac{8t_0}{\pi} \sqrt{1 - (c \cdot q_{cDFT})^2} \end{aligned}$$

Standardabweichung der GAUSS-Kurven

- Zu kleines $\sigma \Rightarrow$ Lokalisiert Elektronen zu sehr
- Zu großes $\sigma \Rightarrow$ Ungezielte Verschiebung
- σ mit leichtest möglicher Ladungsverschiebung

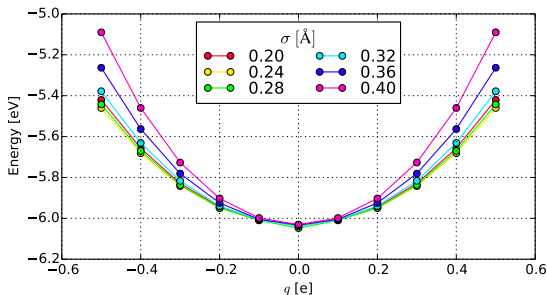


Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der verschobenen cDFT Ladung für verschiedene σ .

Berechnung des Hopping-Parameters

- Ergebnis: $t_0 = 9.0 \text{ eV}$
- Referenzwert: $t_0 = 4.8 \text{ eV}$

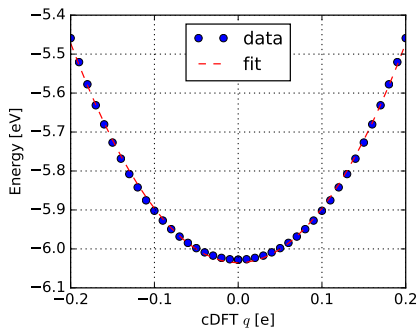


Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit der verschobenen Ladung für $\sigma = 0.24 \text{ \AA}$

Ursachen:

- Grundzustandsenergie \neq Summe Einteilchen-Energien
- E_k variieren nicht gleichmäßig

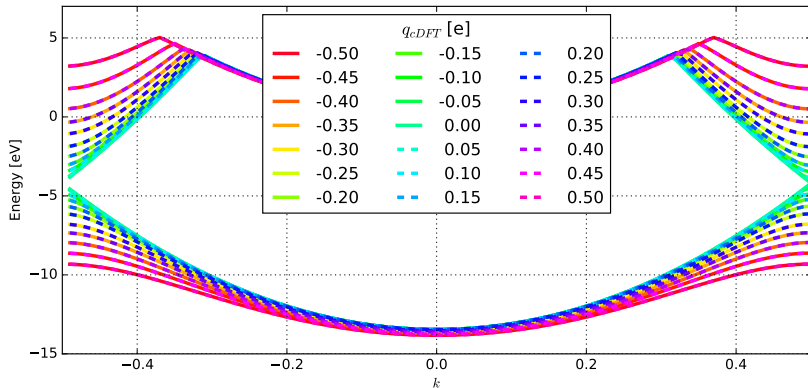


Abbildung: HOMO- und LUMO-Band für verschiedene Ladungsverschiebungen.

Zweites Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung

- Modifiziere Hopping-Hamiltonian:

$$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon_k + i\Delta_k \\ \epsilon_k - i\Delta_k & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -V & \epsilon_k + i\Delta_k \\ \epsilon_k - i\Delta_k & V \end{pmatrix}$$

- Mit Eigenwerten:

$$E_k = \pm \sqrt{V^2 + \epsilon_k^2 + \Delta_k^2}$$

- Für Wasserstoff-Kette ($\Delta_k = 0$):

$$E_k = \pm \sqrt{V^2 + (2t_0 \cos(ka))^2}$$

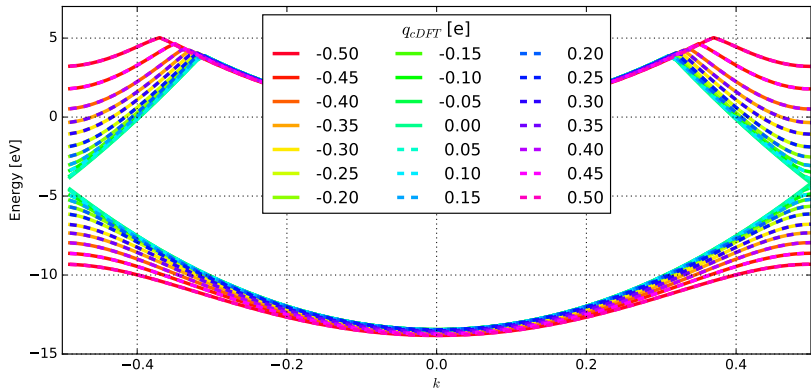


Abbildung: HOMO- und LUMO-Band für verschiedene Ladungsverschiebungen.

$$E_k = \pm \sqrt{V^2 + (2t_0 \cos(ka))^2}$$

- V korrespondiert mit cDFT Potential-Stärken U_i
- Erwartung von Hamiltonian:

$$U_1 = -U_2$$

- $V = c \cdot U$
 $U = \frac{1}{2}(U_1 - U_2)$

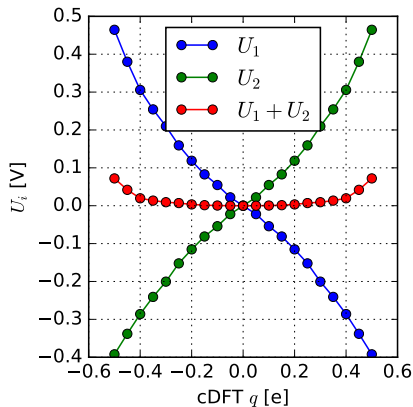
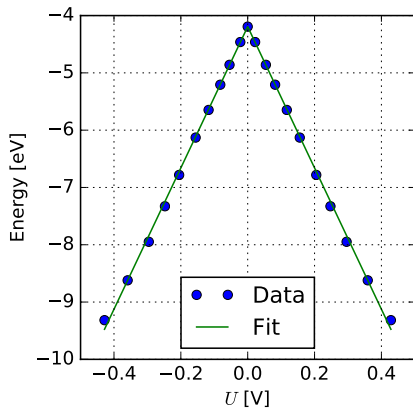


Abbildung: cDFT potentials in respect to the displaced charge.



- Erwartete Bandform:

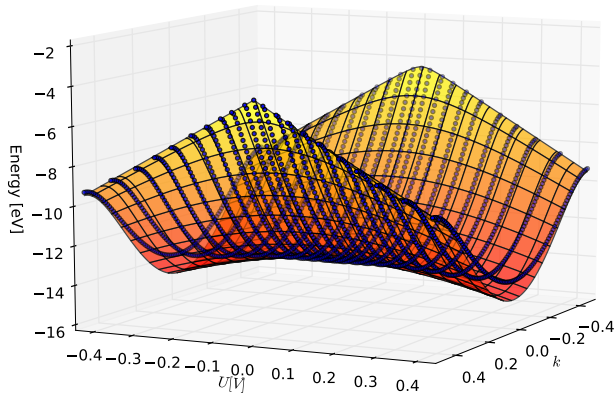
$$E_k = -\sqrt{(cU)^2 + (2t_0 \cos(ka))^2}$$

- BRILLOUIN-Zonen-Rand:

$$E_{\text{Edge}} = -|cU|$$

- $c = 12.3 \text{ e}$

Abbildung: HOMO-Band-Energie am
BRILLOUIN-Zonen-Rand



- Fit: $t_0 = 4.6 \text{ eV}$
- Referenzwert: $t_0 = 4.8 \text{ eV}$

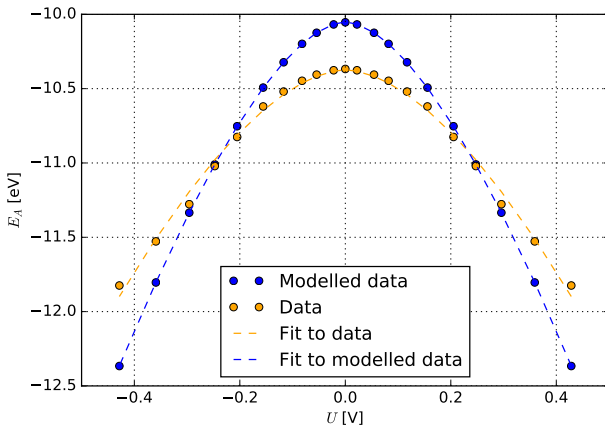
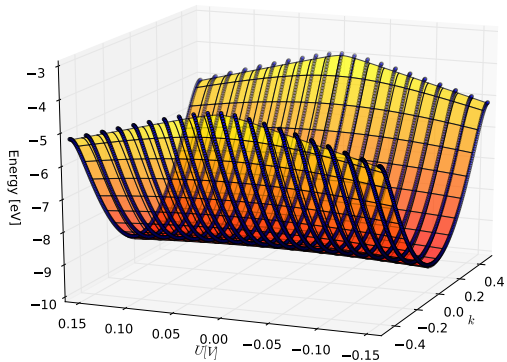
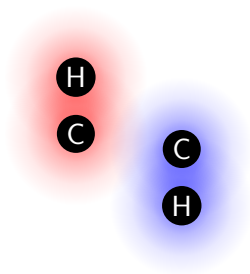


Abbildung: Mittlere HOMO-Band-Energie in Abhängigkeit von U .

- Daten: $t_0 = 9.1 \text{ eV}$
- Modellierte Daten: $t_0 = 4.6 \text{ eV}$

Zweites Modell für *trans*-Polyacetylen



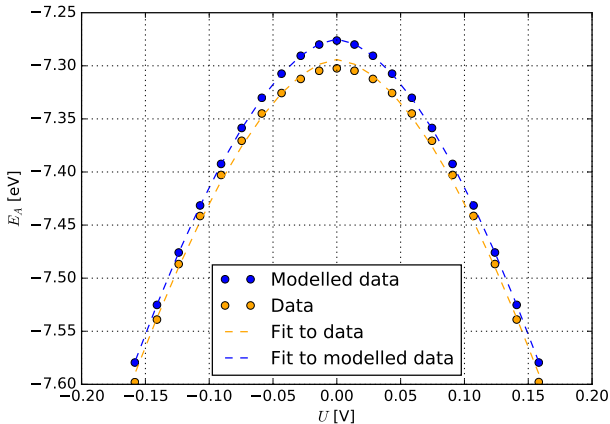
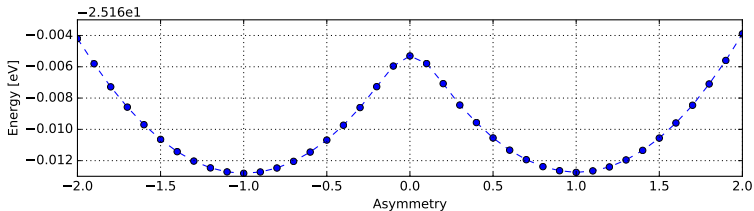
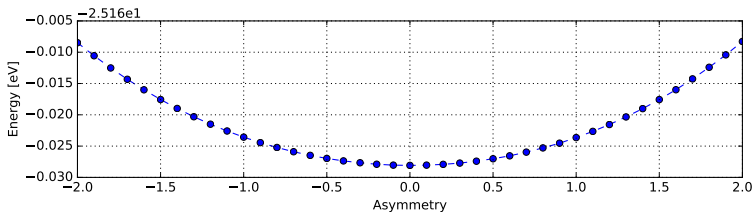


Abbildung: Mittlere HOMO-Band-Energie in Abhängigkeit von U .

Zusammenfassung



(a) Mit k -Punkt am BRILLOUIN-Zonen-Rand.



(b) Ohne k -Punkt am BRILLOUIN-Zonen-Rand.

Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Asymmetrie u/u_0 .

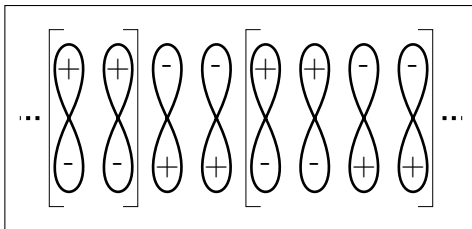


Abbildung: Schema: p-Orbitale von alternierender π -Bindung.

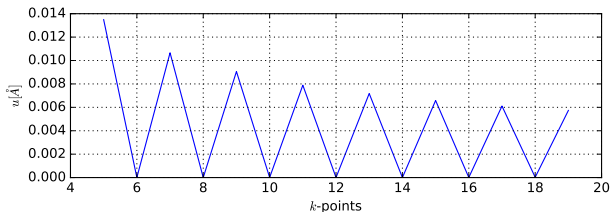


Abbildung: Verschiebung u in Abhängigkeit von den k -Punkten für eine Einheitszelle mit vier CH-Gruppen.

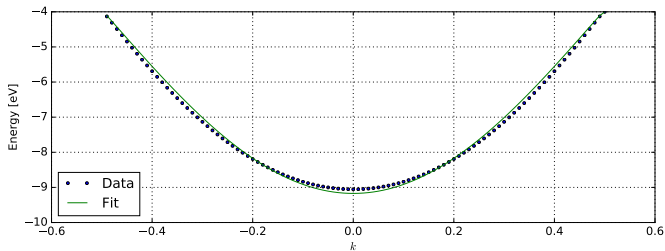


Abbildung: Fit zur Bestimmung des Hopping-Parameters von *trans*-Polyacetylen

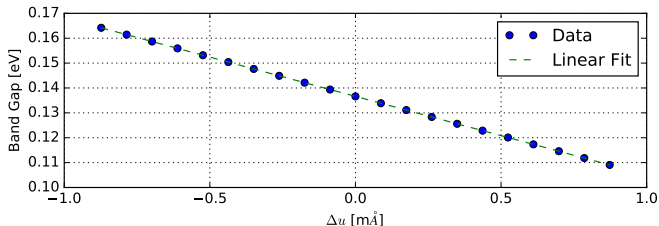


Abbildung: Bandlücke in Abhängigkeit von der Verschiebung.

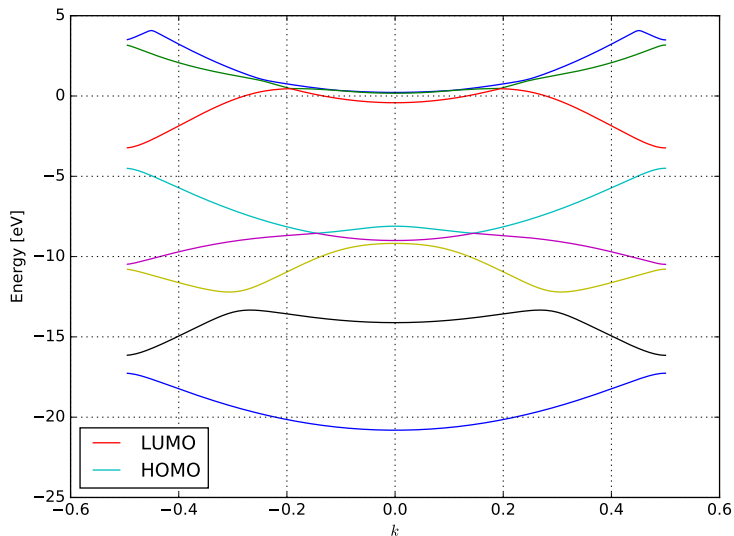


Abbildung: Bandstruktur von *trans*-Polyacetylen für $u = 0.042 \text{ \AA}$