

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

Bachelor-Vortrag

Fabian Glatzel

26. Juli 2017

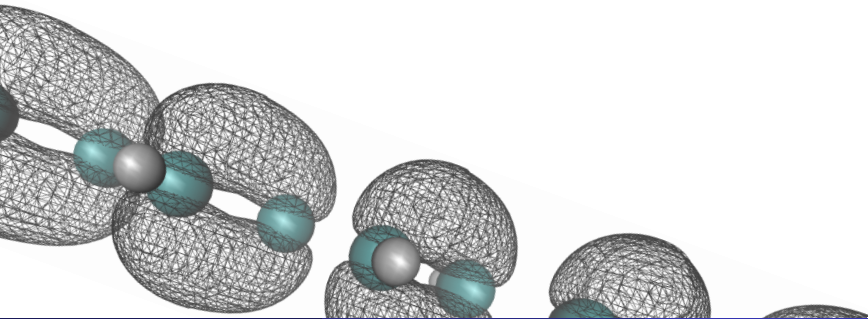
## 1 Einleitung

- 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  $\varphi_i$  mit selber Elektronendichte

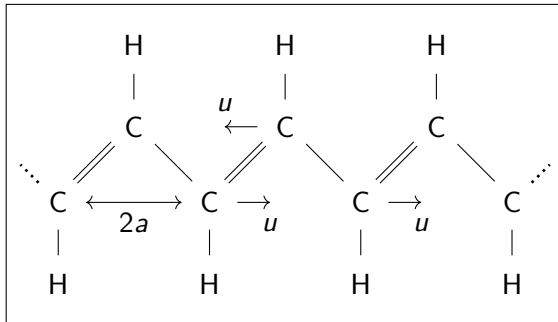
$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2$$

und Einteilchen-Hamiltonian:

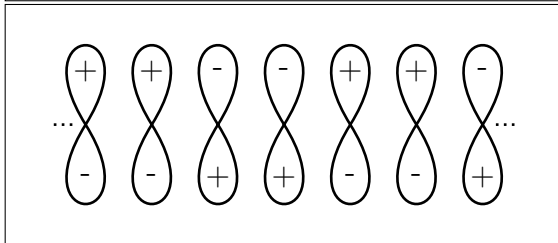
$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\vec{r}, \rho(\vec{r}))$$

- 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  $\pi$ -Bindung

# Bindungslänge

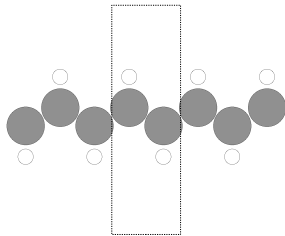


Abbildung: Schema: Einheitszelle  
*trans*-Polyacetylen

Berechnet:  $a = 1.23 \text{ \AA}$   
Literaturwert<sup>1</sup>:  $a = 1.2 \text{ \AA}$

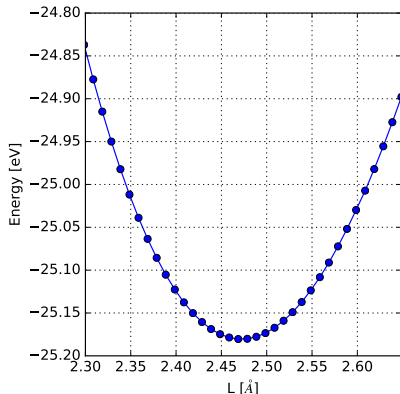


Abbildung: Grundzustandsenergie in  
Abhängigkeit der Einheitszellenlänge

<sup>1</sup>Alle Literaturwerte von: Su, Schrieffer, Heeger: Solitons in Polyacetylene. & Kertesz, Choi, Yang: Conjugated Polymers and Aromaticity.

# Verschiebung

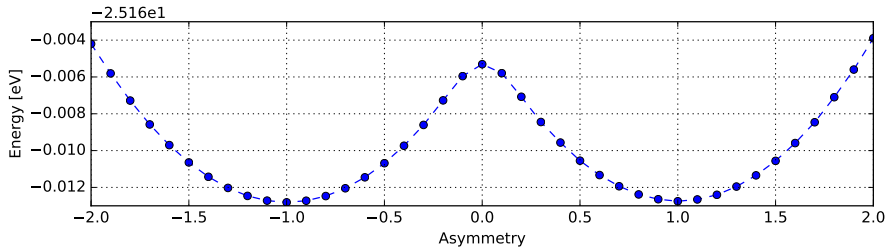


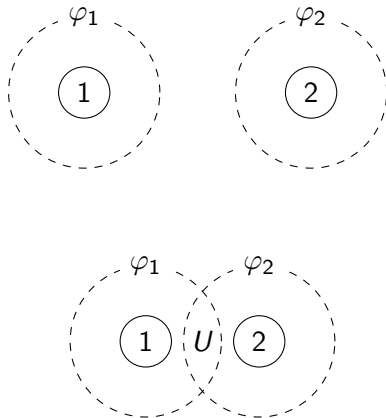
Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Asymmetrie  $u/u_0$ .

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

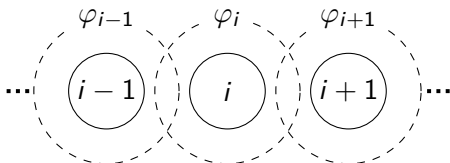
# Tight-Binding Methode

- 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  $\varphi_i$

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

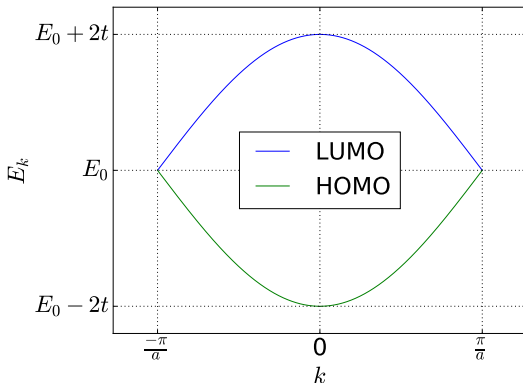
- Positive Hopping-Parameter  $t_i$

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

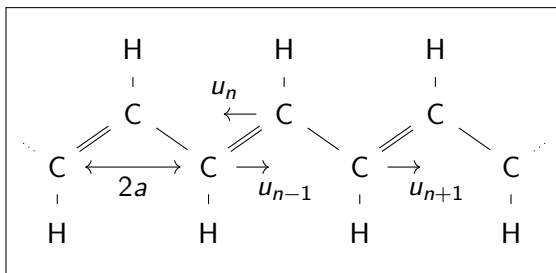
- Perfekt, periodische Kette:

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

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

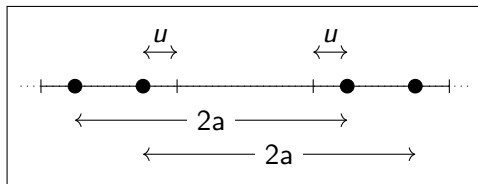


# trans-Polyacetylen und SSH-Hamiltonian



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

# 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

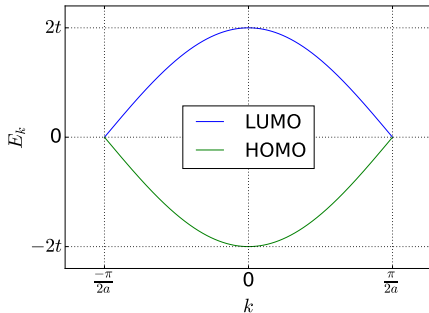
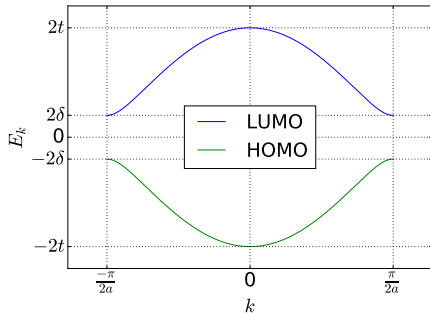
$$\mathcal{H}_{\text{hopp}} = -2 \sum_n [t_0 + (-1)^n \delta] \cdot (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1})$$

↓ 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

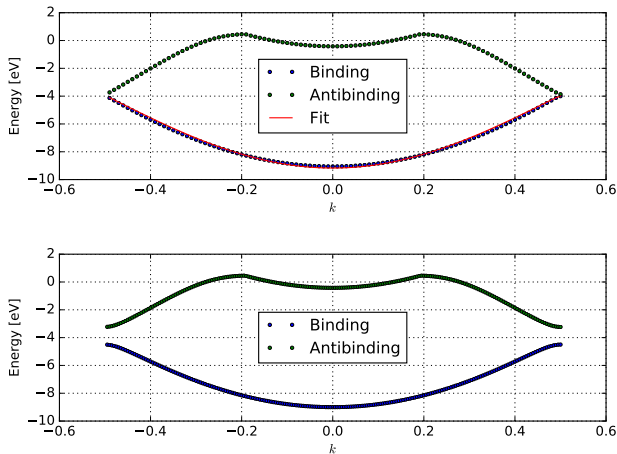
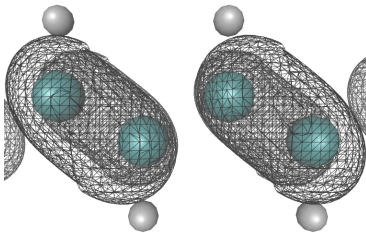
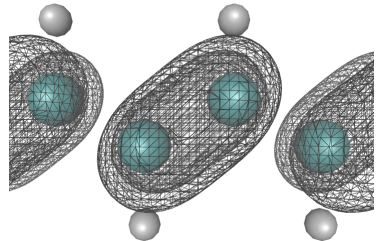


Abbildung: Bandstruktur *trans*-Polyacetylen

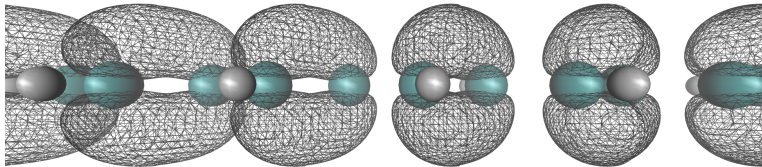
- Berechnet:  
 $t_0 = 2.62 \text{ eV}$   
 Literaturwert:  
 $t_0 = 2.5 \text{ eV}$
- Berechnet:  
 $E_{\text{Gap}} = 0.14 \text{ eV}$   
 (1.27 eV)  
 Literaturwert:  
 $E_{\text{Gap}} = 1.4 \text{ eV}$
- Berechnet:  
 $\alpha = 3.95 \text{ eV/\AA}$   
 Literaturwert:  
 $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$



(a) HOMO-Band



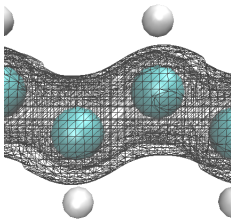
(b) LUMO-Band



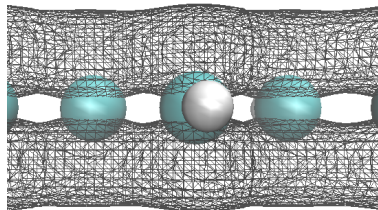
(c) Seitenansicht HOMO-Band

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

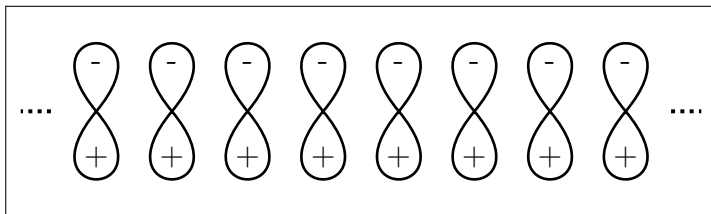




(a) Bindend



(b) Bindend Seitenansicht

(c) Schema: p-Orbitale am  $\Gamma$ -Punkt

**Abbildung:** Isooberflächen für Zustände am  $\Gamma$ -Punkt.

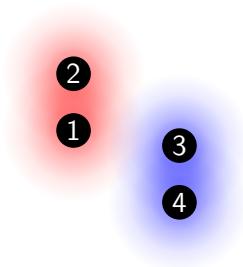
# Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen (cDFT)

- 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

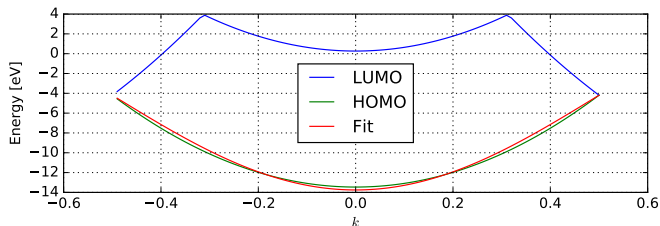
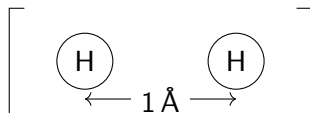
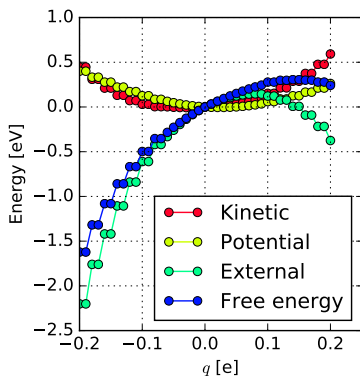


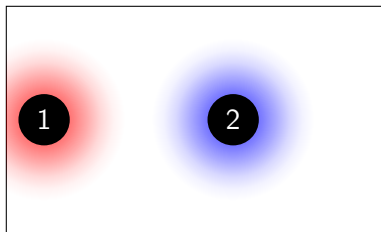
Abbildung: Bandstruktur der Wasserstoff-Kette

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

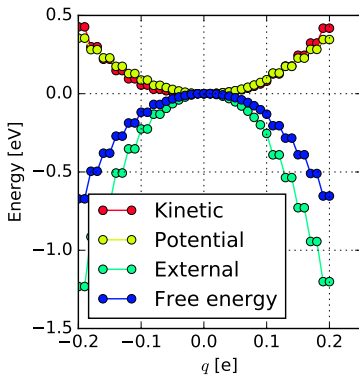
# Korrektur von cDFT mit periodischen Randbedingungen



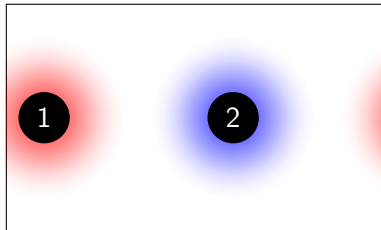
(a) Verschiedene Energiebeiträge zur Gesamtenergie in Abhängigkeit von der verschobenen Ladung  $q$ .



(b) Schema: GAUSS-Kurven mit periodischer Randbedingung.



(a) Verschiedene Energiebeiträge zur Gesamtenergie in Abhängigkeit von der verschobenen Ladung  $q$ .



(b) Schema: Korrigierte GAUSS-Kurven mit periodischer Randbedingung.

# Erstes Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung

- Hopping-Hamiltonian unverändert
- Wellenfunktionen einheitlich variieren:

$$\Psi_k^{(\nu)}(q) = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{q}{2}} c_k^{\dagger(e)} - \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{q}{2}} c_k^{\dagger(o)}$$

- Grundzustandsenergie als Summe der Einteilchen-Energien:

$$E_0(q) = -\frac{4Nt_0}{\pi} \sqrt{1 - q^2}$$

# Standardabweichung der GAUSS-Kurven

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

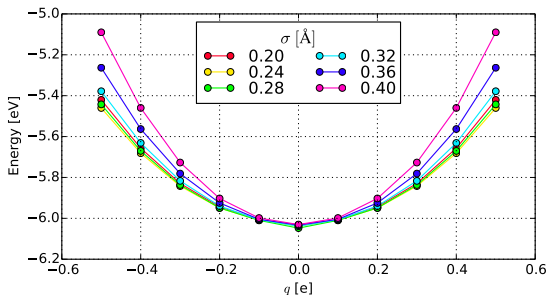
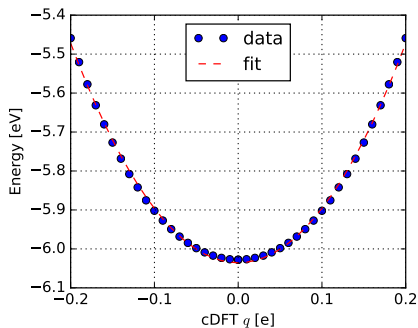


Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der verschobenen cDFT Ladung für verschiedene  $\sigma$ .

# 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

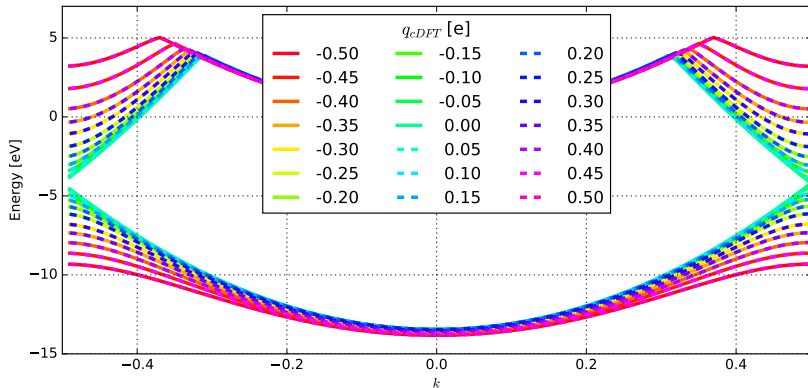


Abbildung: HOMO- und LUMO-Band für verschiedene Ladungsverschiebungen.

# 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 ( $\Delta_k = 0$ ):

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

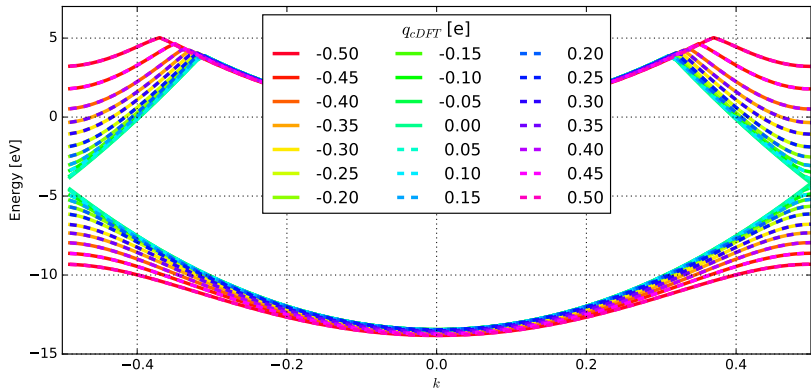


Abbildung: HOMO- und LUMO-Band für verschiedene Ladungsverschiebungen.

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

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

$$U_1 = -U_2$$

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

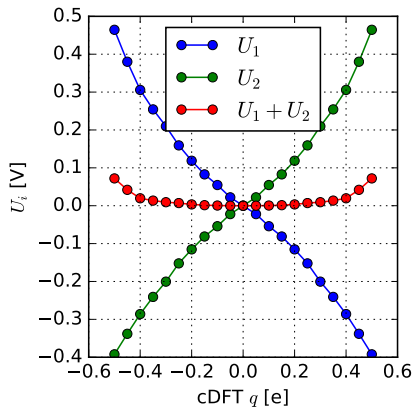
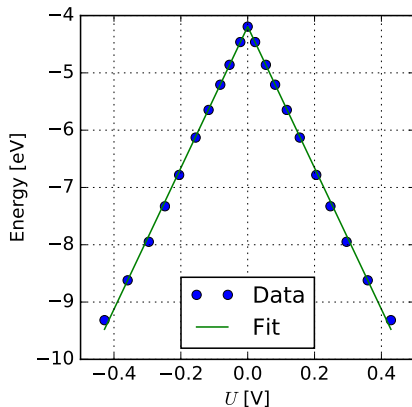


Abbildung: cDFT potentials in respect to the displaced charge.



- Erwartete Bandform:

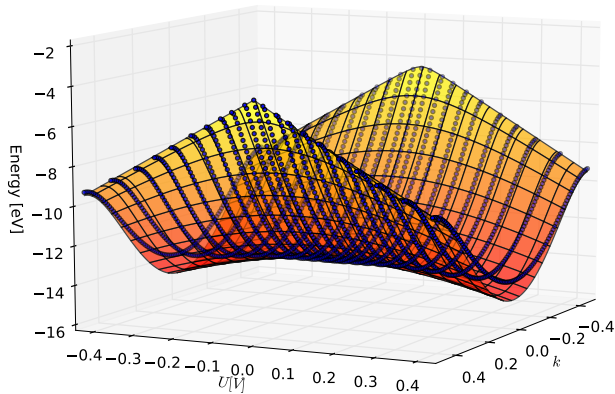
$$E_k = -\sqrt{(cU)^2 + (2t_0 \cos(ka))^2}$$

- 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:  $t_0 = 4.8 \text{ eV}$

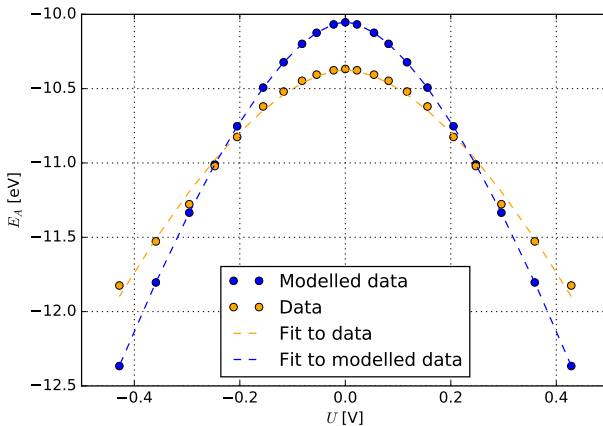
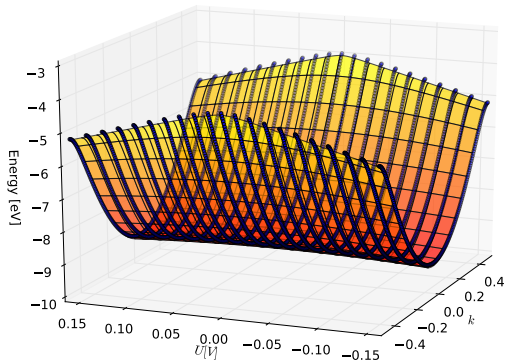
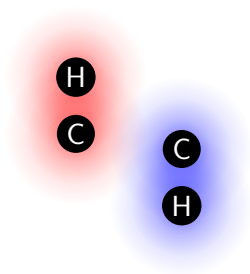


Abbildung: Mittlere HOMO-Band-Energie in Abhängigkeit von  $U$ .

- Daten:  $t_0 = 9.1$  eV
- Modellierte Daten:  $t_0 = 4.6$  eV

# Zweites Modell für *trans*-Polyacetylen





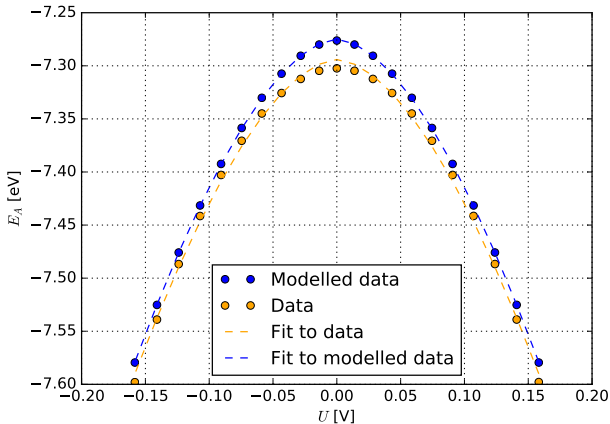


Abbildung: Mittlere HOMO-Band-Energie in Abhängigkeit von  $U$ .

# Zusammenfassung

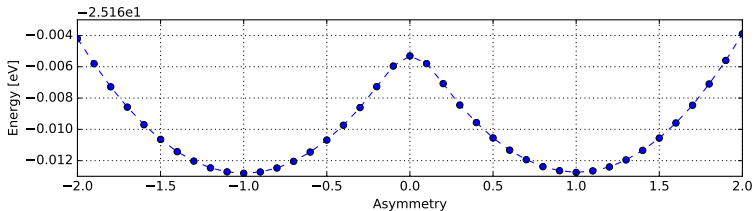
## Gute Bandstruktur mit DFT

Größe		Berechnet	Lit.
Bindungslänge	$a[\text{\AA}]$	1.23	1.2
Verschiebung	$u[\text{\AA}]$	$0 - 5 \cdot 10^{-3}$	0.042
Bandlücke	$E_{\text{Gap}}[\text{eV}]$	0.137 (1.27)	1.4
Hopping-Parameter	$t_0[\text{eV}]$	2.62	2.5
Phonon-Kopplungs-Konstante	$\alpha[\text{eV}/\text{\AA}]$	3.95	4.1

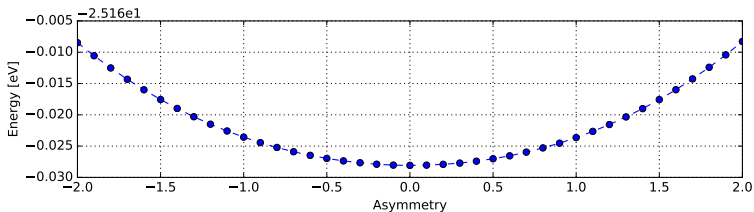
'Proof of Principle': Hopping-Parameter aus Ladungsverschiebung (cDFT)

$$t_0 = 2.7 \text{ eV}$$

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

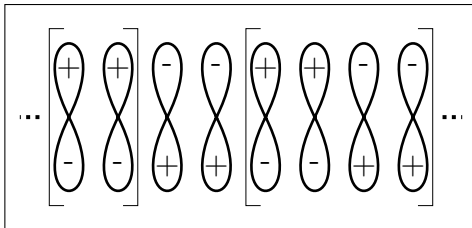


(a) Mit  $k$ -Punkt am BRILLOUIN-Zonen-Rand.

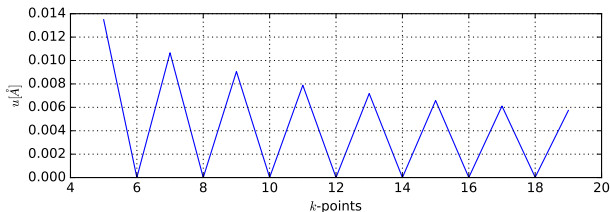


(b) Ohne  $k$ -Punkt am BRILLOUIN-Zonen-Rand.

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



**Abbildung:** Schema: p-Orbitale von alternierender  $\pi$ -Bindung.



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

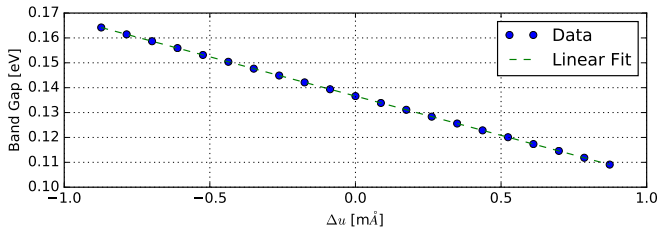


Abbildung: Bandlücke in Abhängigkeit von der Verschiebung.

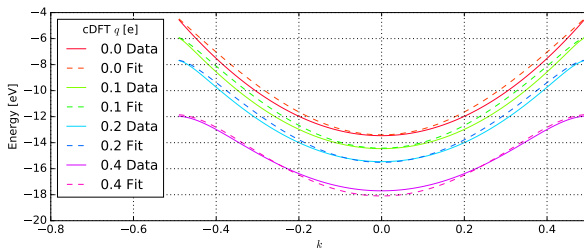
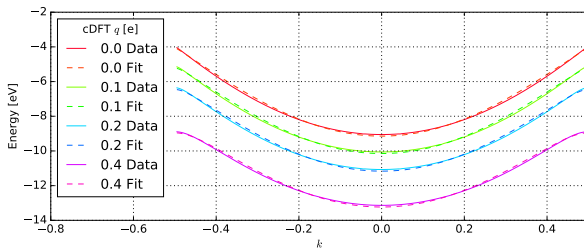


Abbildung: Wasserstoff-Kette

Abbildung: *trans*-Polyacetylen

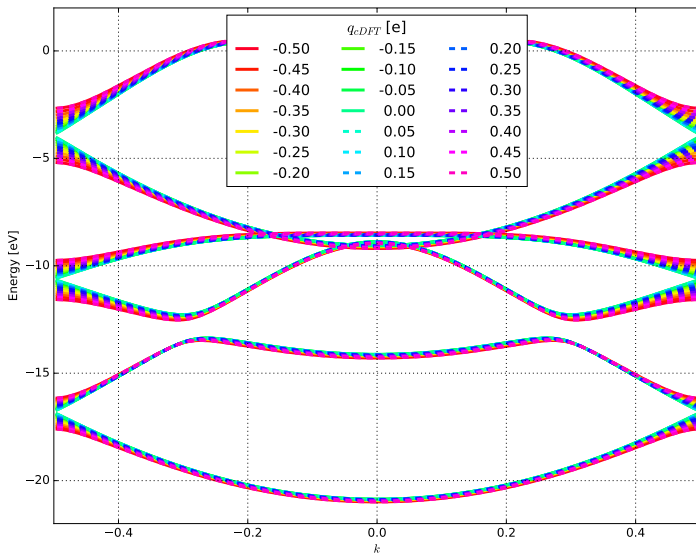


Abbildung: Bandstruktur von *trans*-Polyacetylen für verschiedene Ladungsverschiebungen.



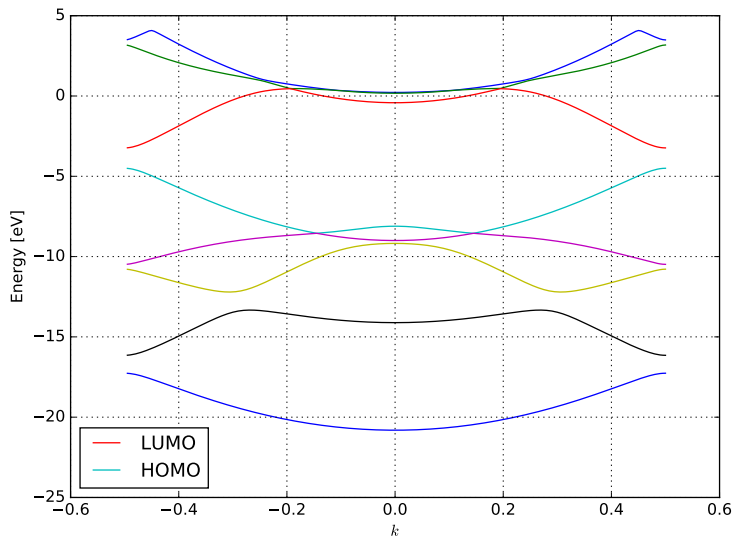


Abbildung: Bandstruktur von *trans*-Polyacetylen für  $u = 0.042 \text{ \AA}$