

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

Bachelor-Vortrag

Fabian Glatzel

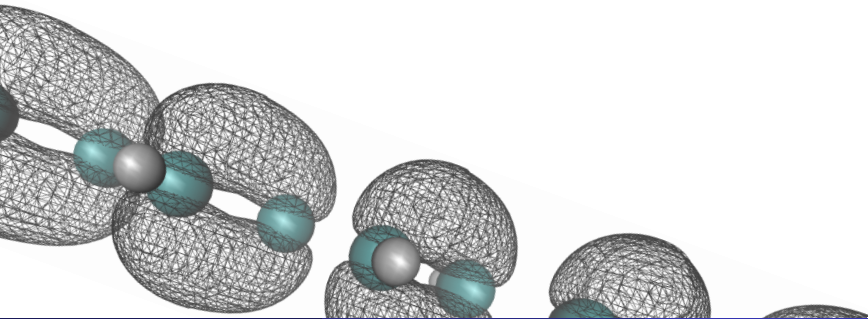
27. Juli 2017

Überblick

- 1 Einleitung
- 2 trans-Polyacetylen und SSH-Hamiltonian
- 3 Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen
- 4 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

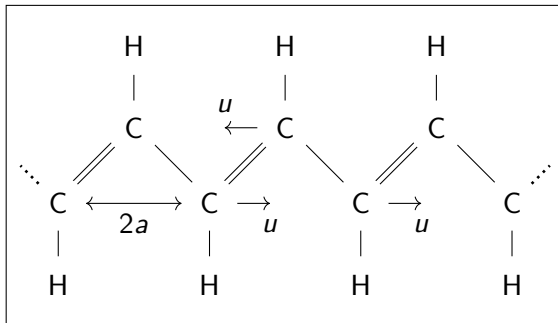
$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2$$

und Einteilchen-Hamiltonian:

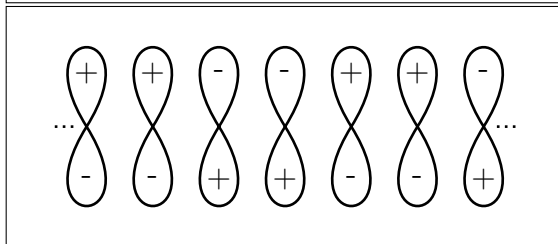
$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\vec{r}, \rho(\vec{r}))$$

- 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

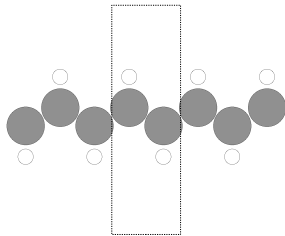


Abbildung: Schema: Einheitszelle
trans-Polyacetylen

Berechnet: $a = 1.23 \text{ \AA}$
Literaturwert¹: $a = 1.2 \text{ \AA}$

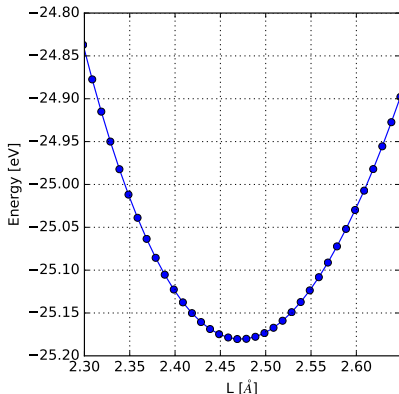
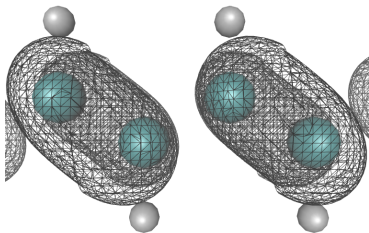


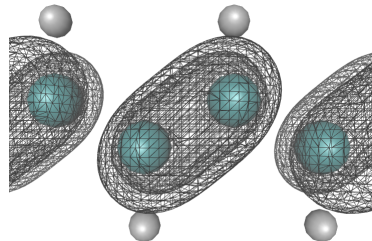
Abbildung: Grundzustandsenergie in
Abhängigkeit der Einheitszellenlänge

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

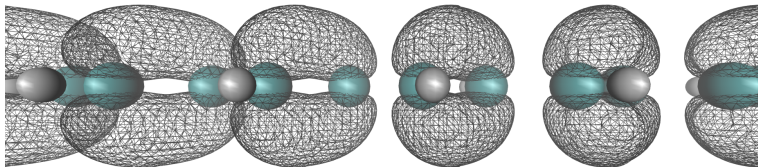
Isooberflächen am Rand der BRILLOUIN-Zone



(a) HOMO-Band



(b) LUMO-Band



(c) Seitenansicht HOMO-Band

Verschiebung

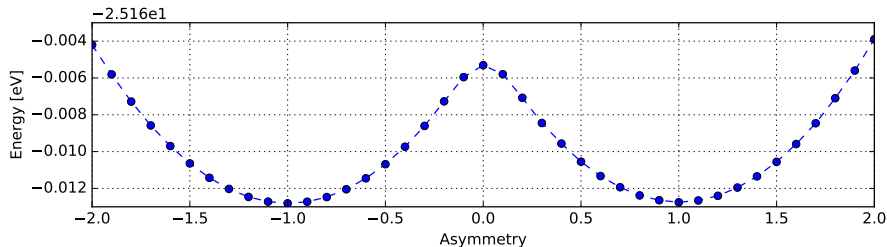


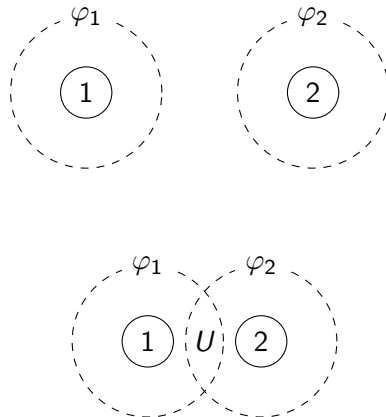
Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Asymmetrie u/u_0 .

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

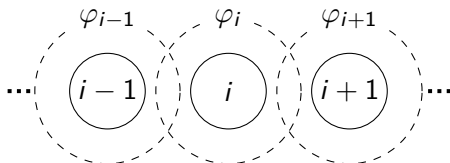
Tight-Binding Methode

- 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



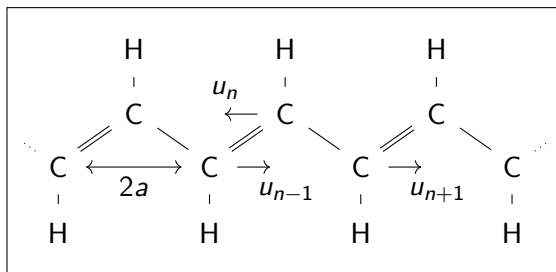
- Hamiltonian in der Basis der φ_i

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

- Positive Hopping-Parameter t_i

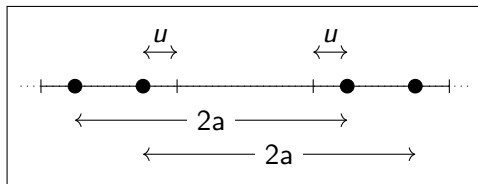
$$\mathcal{H} = \sum_i E_0 n_i - \sum_i t_{i,i+1} \left(c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i \right)$$

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:

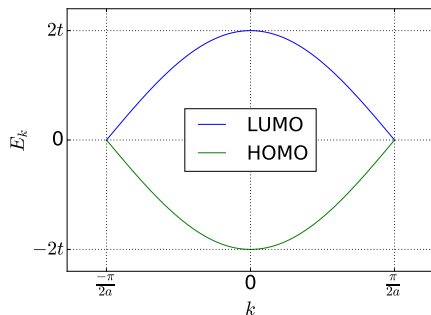
$$\mathcal{H}_{\text{hopp}} = -2 \sum_n [t_0 + (-1)^n \delta] \cdot (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1})$$

mit $\delta = 2\alpha u$

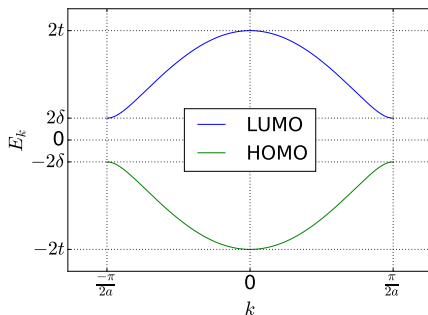
und Phonon-Kopplungs-Konstante:

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

Bandstruktur



(a) Bandstruktur für $u = 0$.



(b) Bandstruktur für $u \neq 0$.

$$E_k = \pm \sqrt{\underbrace{(2t_0 \cos(ka))^2}_{=: \epsilon_k} + \underbrace{(2\delta \sin(ka))^2}_{=: \Delta_k}}$$

Bandstruktur

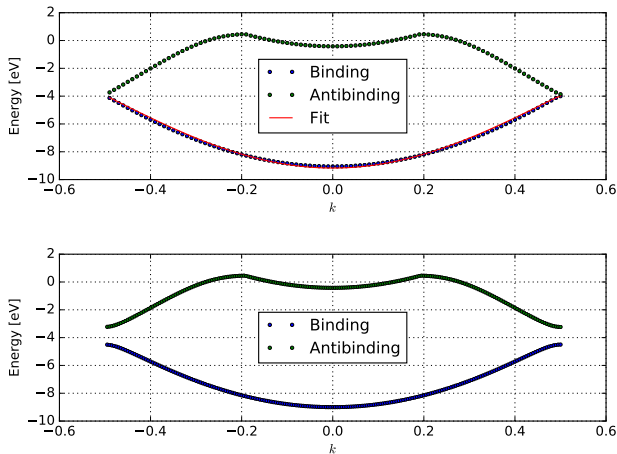
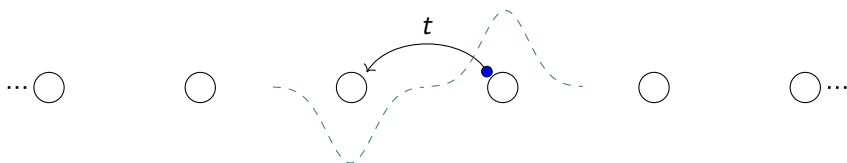


Abbildung: Bandstruktur *trans*-Polyacetylen

- 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:
 $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$

Motivation für neuen Ansatz

Direkte Auswertung der Bandstruktur oft schwierig



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

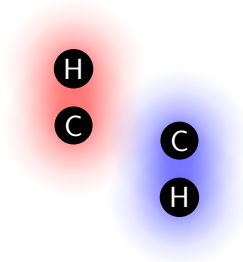
Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen (cDFT)

- 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

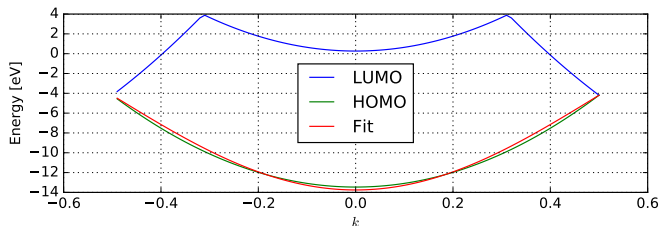
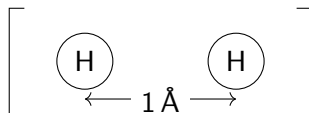
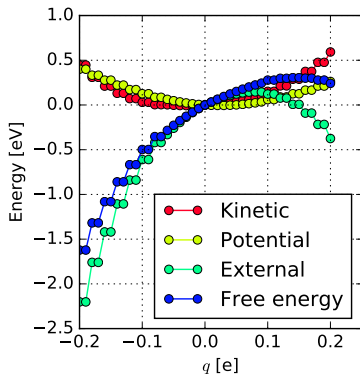


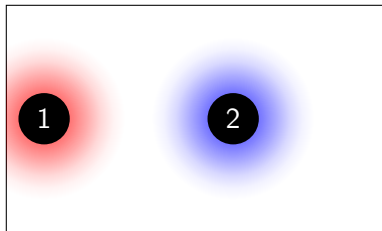
Abbildung: Bandstruktur der Wasserstoff-Kette

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

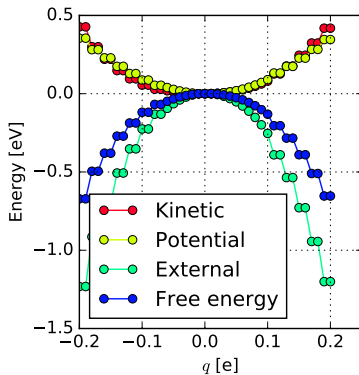
Korrektur von cDFT mit periodischen Randbedingungen



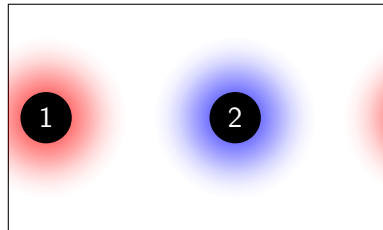
(a) Verschiedene Energiebeiträge zur Gesamtenergie in Abhängigkeit von der verschobenen Ladung q .



(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:

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

- Grundzustandsenergie als Summe der Einteilchen-Energien:

$$E_0(q) = -\frac{8t_0}{\pi} \sqrt{1 - q^2}$$

Standardabweichung der GAUSS-Kurven

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

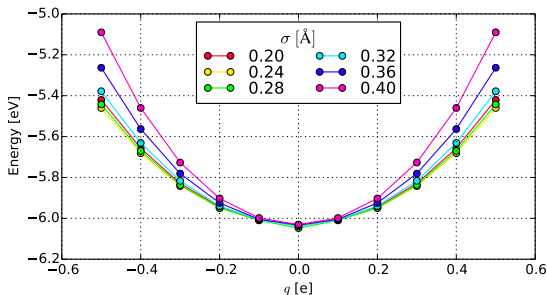


Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der verschobenen cDFT Ladung für verschiedene σ .

Berechnung des Hopping-Parameters

$$E_0(q) = -\frac{8t_0}{\pi} \sqrt{1 - q^2}$$

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

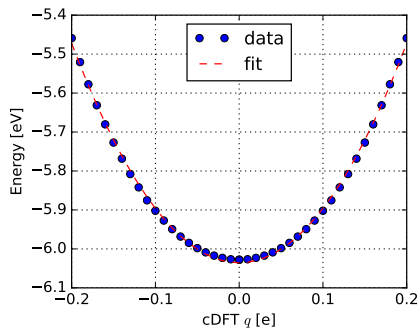


Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit der verschobenen Ladung für $\sigma = 0.24 \text{ \AA}$

Ursachen:

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

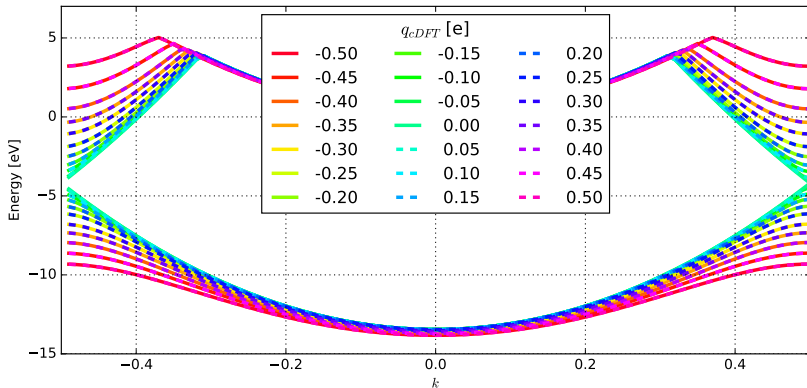


Abbildung: HOMO- und LUMO-Band für verschiedene Ladungsverschiebungen.

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 ($\Delta_k = 0$):

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

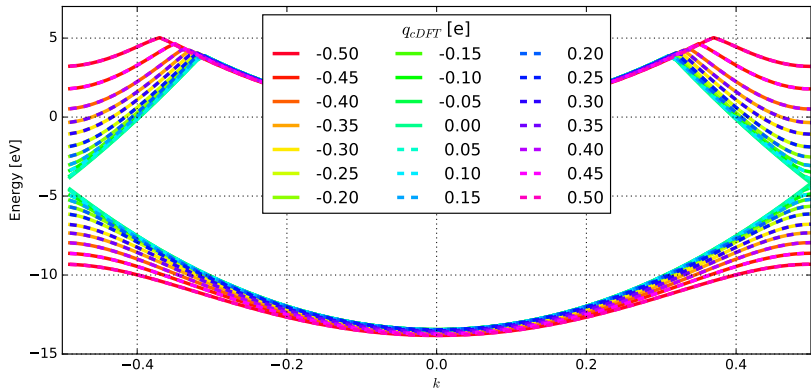


Abbildung: HOMO- und LUMO-Band für verschiedene Ladungsverschiebungen.

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

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

$$U_1 = -U_2$$

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

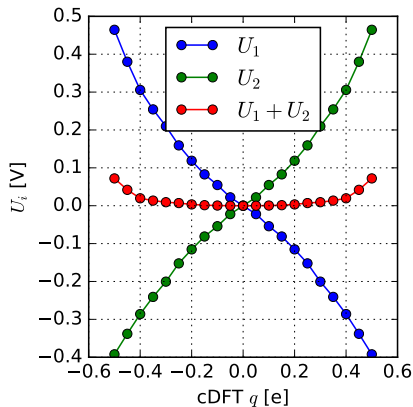
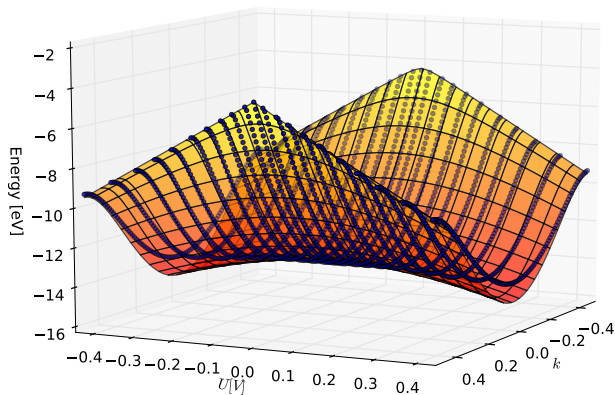


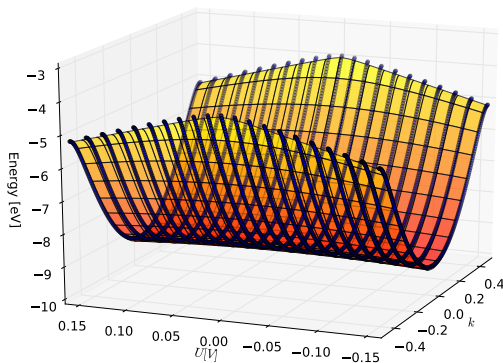
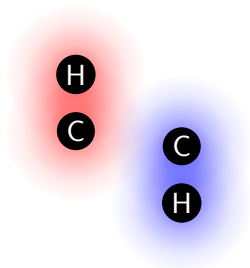
Abbildung: cDFT potentials in respect to the displaced charge.



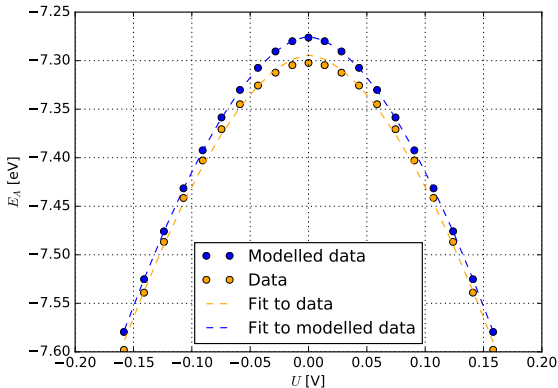
- Fit: $t_0 = 4.6 \text{ eV}$
- Referenzwert: $t_0 = 4.8 \text{ eV}$

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

Zweites Modell für *trans*-Polyacetylen



- Fit: $t_0 = 2.6 \text{ eV}$
- Referenzwert: $t_0 = 2.6 \text{ eV}$



• Modellierte Daten:
 $t_0 = 2.6 \text{ eV}$

• Simulations Daten:
 $t_0 = 2.7 \text{ eV}$

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

$$E_A(V) = \frac{-2}{\pi} \sqrt{V^2 + 4t_0^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \sqrt{1 - \xi^2 \cdot \sin^2(\theta)}$$

$$\text{mit } \xi^2 = \frac{4t_0^2 - 4\delta^2}{V^2 + 4t_0^2}$$

Zusammenfassung

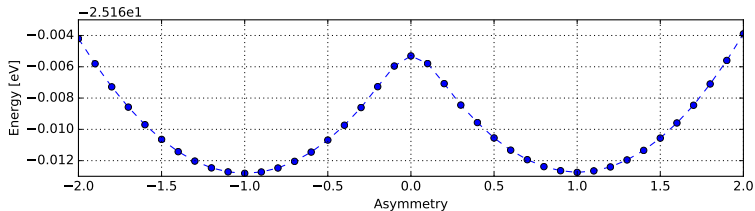
Gute Bandstruktur mit DFT

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

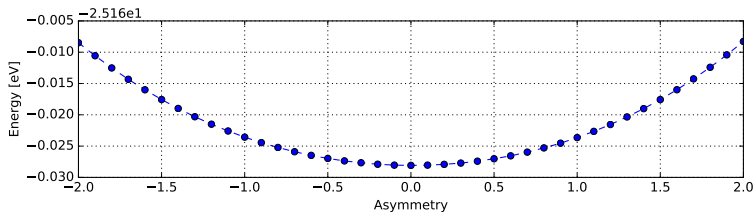
'Proof of Principle': Hopping-Parameter aus Ladungsverschiebung (cDFT)

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

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 .

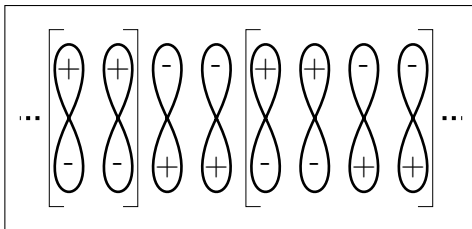


Abbildung: Schema: p-Orbitale von alternierender π -Bindung.

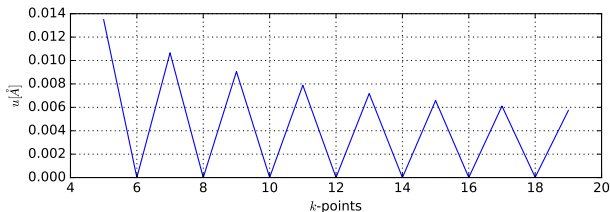
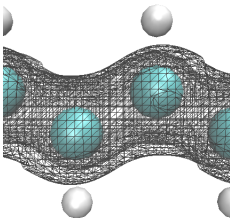
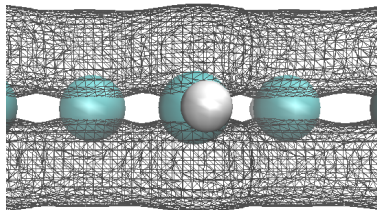


Abbildung: Verschiebung u in Abhängigkeit von den k -Punkten für eine Einheitszelle mit vier CH-Gruppen.



(a) Bindend



(b) Bindend Seitenansicht

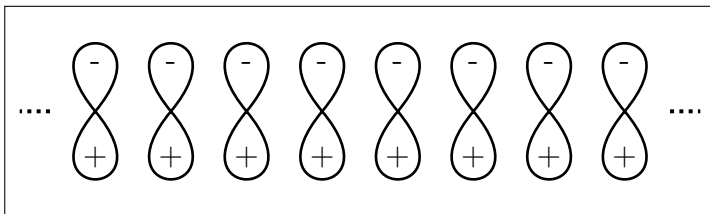
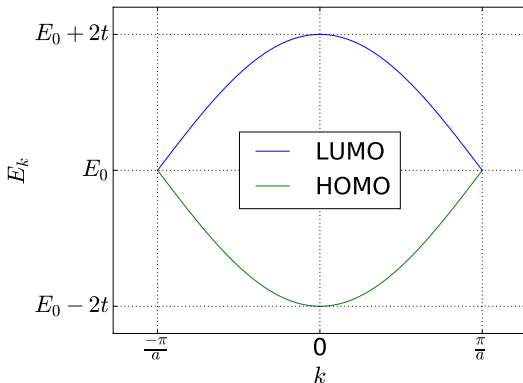
(c) Schema: p-Orbitale am Γ -Punkt

Abbildung: Isooberflächen für Zustände am Γ -Punkt.

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



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 $\Delta_k := 2\delta \sin(ka)$

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

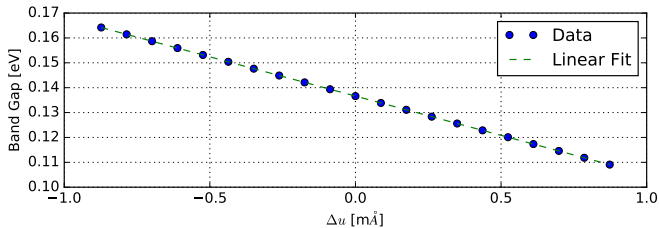


Abbildung: Bandlücke in Abhängigkeit von der Verschiebung.

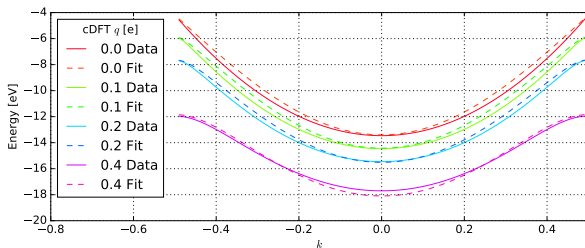
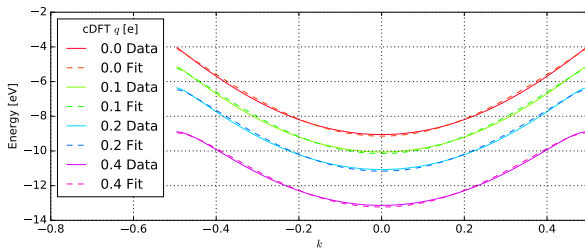


Abbildung: Wasserstoff-Kette

Abbildung: *trans*-Polyacetylen

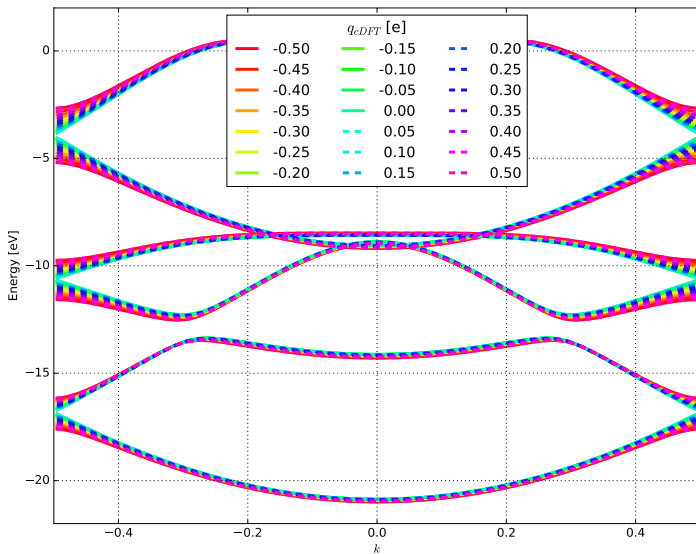
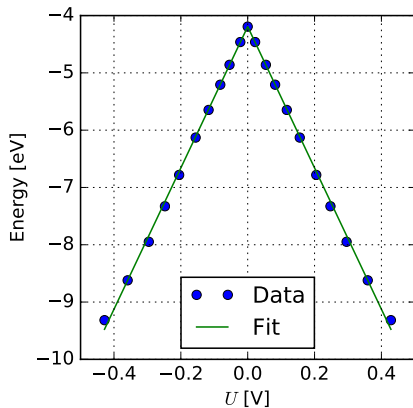


Abbildung: Bandstruktur von *trans*-Polyacetylen für verschiedene Ladungsverschiebungen.



- 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

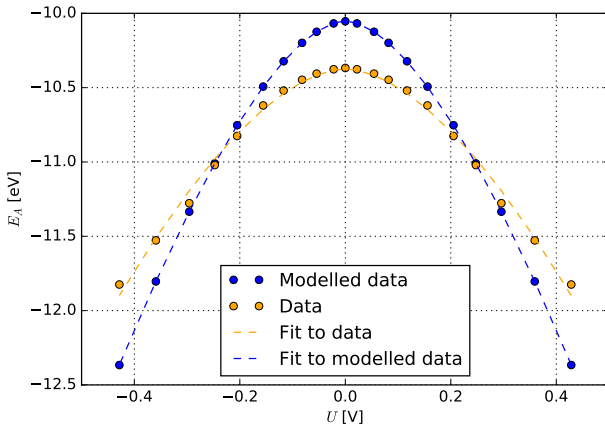


Abbildung: Mittlere HOMO-Band-Energie in Abhängigkeit von U .

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