

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

Bachelor-Vortrag

Fabian Glatzel

23. Juli 2017

1 Einleitung

- Motivation
- Dichtefunktionaltheorie
- Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen
- Tight-Binding Methode
- SSH-Hamiltonian
- PEIERLS-Instabilität
- Bandstruktur

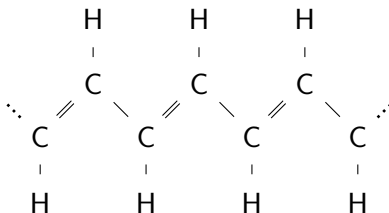
2 Ergebnisse

- Bindungslänge

3 Zusammenfassung

Motivation

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



Dichtefunktionaltheorie

- Numerische, ab initio, Selbstkonsistenz-Methode zur Berechnung von quantenmechanischen Grundzuständen
- BORN-OPPENHEIMER-Näherung
- HOHENBERG-KOHN Theoreme:
Elektronendichte des Grundzustands bestimmt externes Potential eindeutig und damit Grundzustands-Wellenfunktion:

$$\Psi_0 = \Psi [n_0]$$

Die Grundzustandsdichte minimiert das Energie-Funktional:

$$E[n_0] \leq E[n]$$

- Nicht wechselwirkende Elektron-Wellenfunktionen φ_i (Kohn-Sham-Orbitale) mit selber Elektronendichte

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

und Einteilchen-Hamiltonian:

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

- Unbekannte Terme in $V_{\text{eff}}(\vec{r}, n(\vec{r}))$: exchange-correlation-Term
Verwendete Approximation: PBE (GGA)
- Lösen mit Iteration und Test auf Selbstkonsistenz

Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen (cDFT)

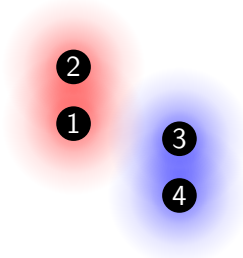
- Manuelles Verschieben von Ladung mittels externen Potentialen
- Definiere i Regionen und Ladungen N_i
- Überlagerte Gauß-Kurven $w(\vec{r})$ zentriert an Kernpositionen \vec{R}_j
- Minimierung der cDFT-Energie:

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

mit den Zwangsbedingungen:

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

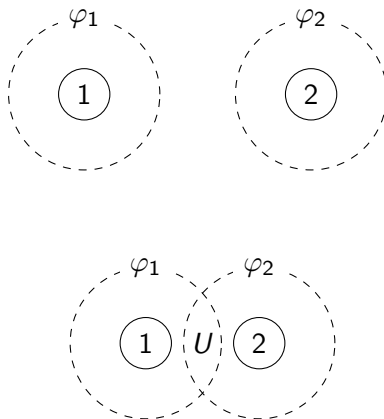
- Verwendete Software: GPAW & ASE

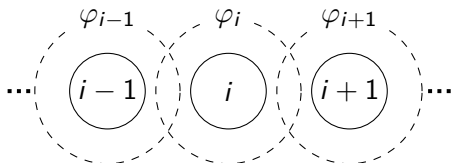


Tight-Binding Methode

- 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

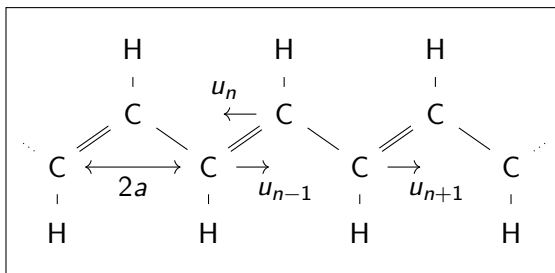
- Hamiltonian in der Basis der φ_i

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

- Positiven Hopping-Parametern t_i

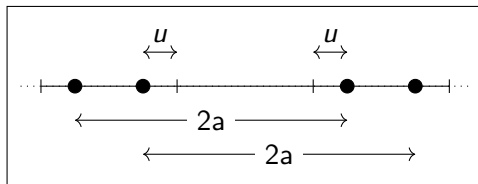
$$\mathcal{H} = \sum_i E_0 n_i - \sum_i t_{i,i+1} \left(c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i \right)$$

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

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

⇓ Fourier-Transformation

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

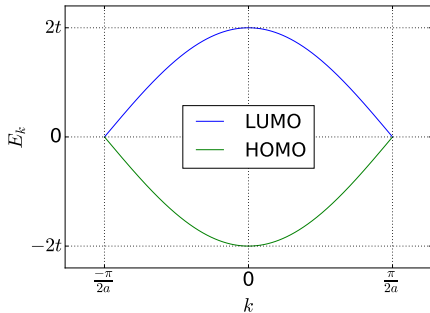
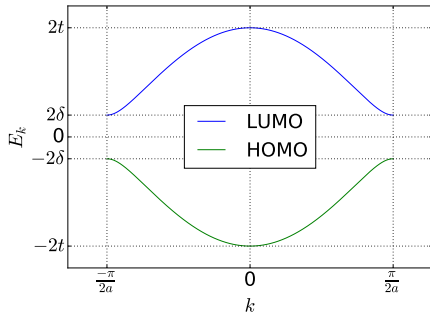
Mit $\epsilon_k := 2t_0 \cos(ka)$ und $\Delta_k := 2\delta \sin(ka)$

Separierte Hamiltonians

$$\mathcal{H}_k = (\epsilon_k + i\Delta_k) c_k^{\dagger(e)} c_k^{(o)} + (\epsilon_k - i\Delta_k) c_k^{\dagger(o)} c_k^{(e)}$$

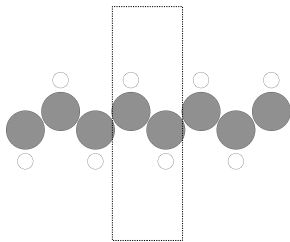
Mit Eigenwerten:

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

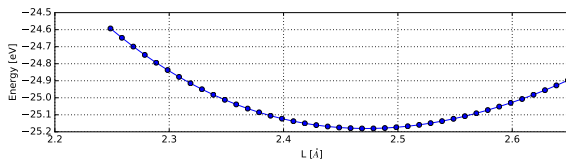
(a) Bandstruktur für $u = 0$.(b) Bandstruktur für $u \neq 0$.

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

Bindungslänge



(a) Schema: Einheitszelle
trans-Polyacetylen



(b) Ground state energy of relaxed polyacetylene in respect to the length of the unit cell in direction of periodic boundaries.

title