

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

Bachelor-Vortrag

Fabian Glatzel

24. Juli 2017

## 1 Einleitung

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

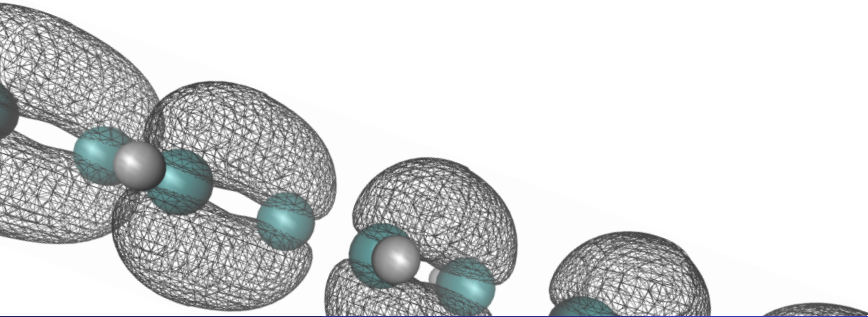
## 2 Ergebnisse

- Bindungslänge
- Verschiebung
- Bandstruktur
- Erstes Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung
- Zweites Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung

## 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)



# 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)

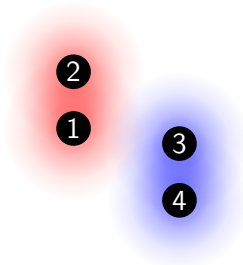
# Dichtefunktionaltheorie mit Zwangsbedingungen (cDFT)

- 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:

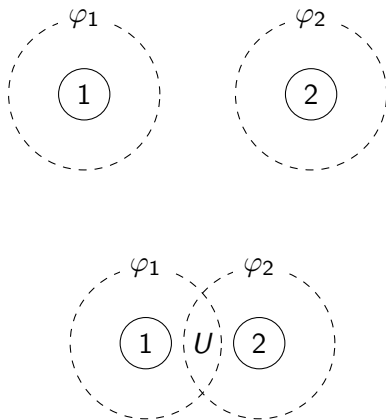
$$0 = \int d\vec{r} w_i(\vec{r}) n(\vec{r}) - N_i$$

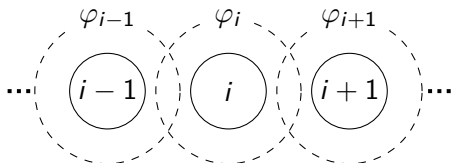


# Tight-Binding Methode

- 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

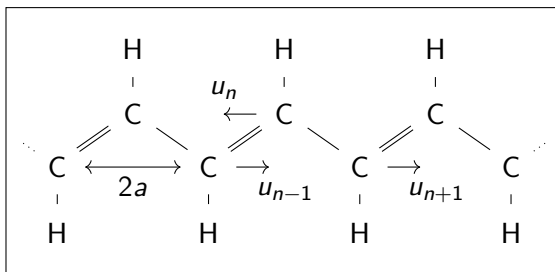
- Hamiltonian in der Basis der  $\varphi_i$

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

- Positive Hopping-Parameter  $t_i$

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

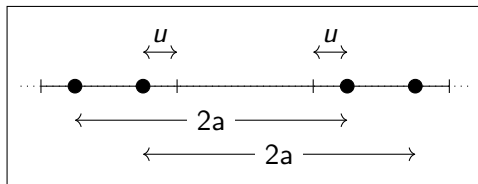
# SSH-Hamiltonian



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



# 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

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

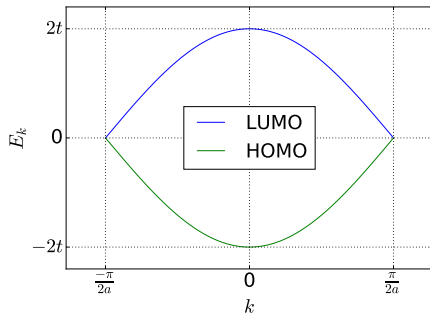
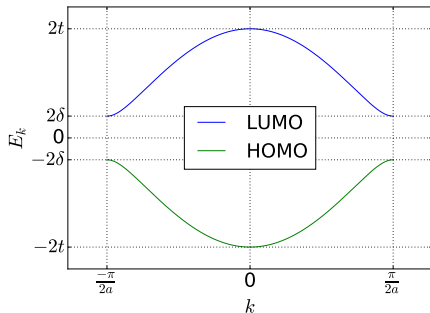
Mit  $\epsilon_k := 2t_0 \cos(ka)$  und  $\Delta_k := 2\delta \sin(ka)$

Separierte Hamiltonians

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

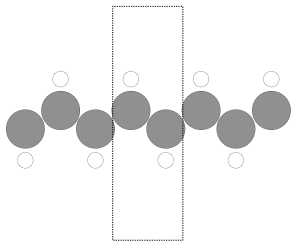
Mit Eigenwerten:

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

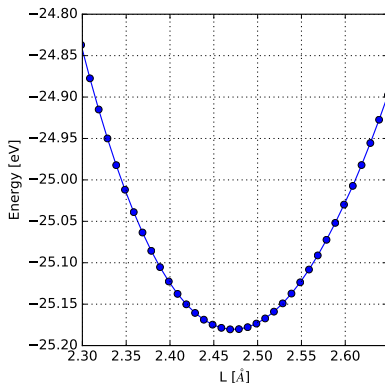
(a) Bandstruktur für  $u = 0$ .(b) Bandstruktur für  $u \neq 0$ .

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

# Bindungslänge



(a) Schema: Einheitszelle  
*trans*-Polyacetylen



(b) Grundzustandsenergie in  
Abhängigkeit von der  
Einheitszellenlänge

Berechnet:  $a = 1.23 \text{ Å}$

Literaturwert:  $a = 1.2 \text{ Å}$

# Verschiebung

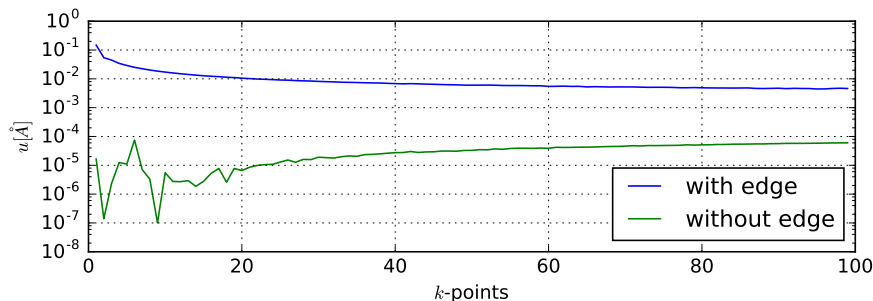
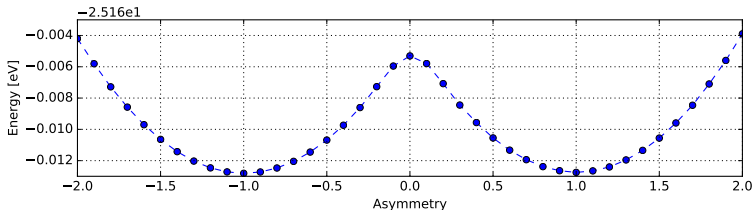


Abbildung: Verschiebung  $u$  in Abhängigkeit von den  $k$ -Punkten

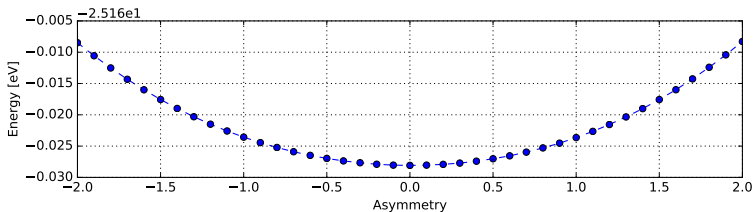
Ohne BRILLOUIN-Zonen-Rand:  $u < 10^{-4} \text{\AA}$

Mit BRILLOUIN-Zonen-Rand:  $u = 5 \cdot 10^{-3} \text{\AA}$

Literaturwert:  $u = 0.042 \text{\AA}$

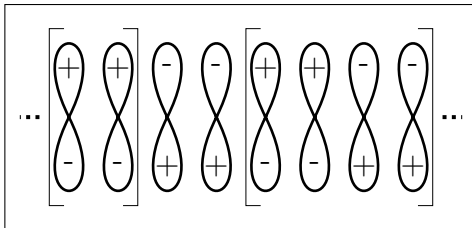


(a) Mit  $k$ -Punkt am BRILLOUIN-Zonen-Rand.

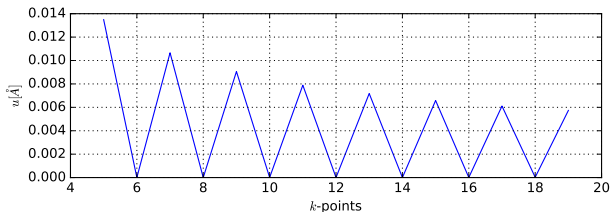


(b) Ohne  $k$ -Punkt am BRILLOUIN-Zonen-Rand.

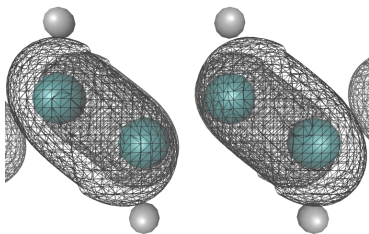
Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Asymmetrie  $u/u_0$ .



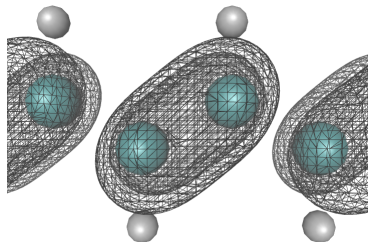
**Abbildung:** Schema: p-Orbitale von alternierender  $\pi$ -Bindung.



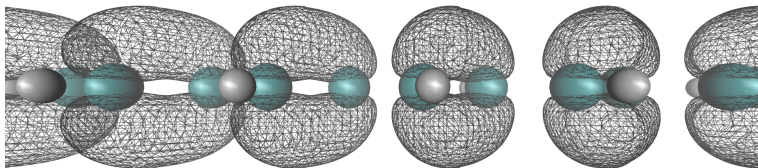
**Abbildung:** Verschiebung  $u$  in Abhängigkeit von den  $k$ -Punkten für eine Einheitszelle mit vier CH-Gruppen.



(a) HOMO-Band



(b) LUMO-Band



(c) Seitenansicht HOMO-Band

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



# Bandstruktur

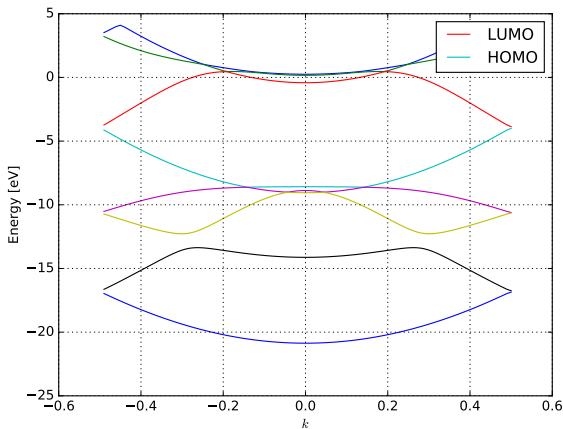


Abbildung: Bandstruktur *trans*-Polyacetylen

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

# Kette von Wasserstoff-Atomen

Möglichst einfaches Testsystem für cDFT

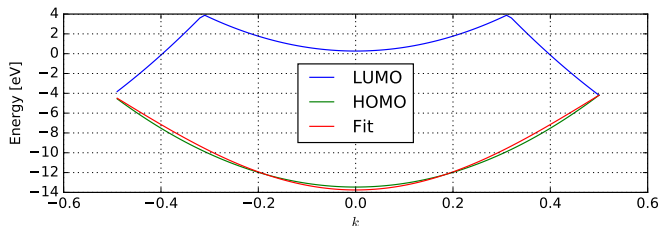
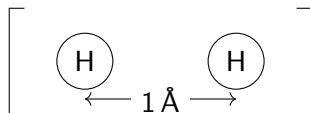


Abbildung: Bandstruktur der Wasserstoff-Kette

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

# Erstes Modell zur Beschreibung der Ladungsverschiebung

- Hopping-Hamiltonian unverändert
- Wellenfunktionen einheitlich variieren:

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

- Grundzustandsenergie als Summe der Einteilchen-Energien:

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

# Standardabweichung der GAUSS-Kurven

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

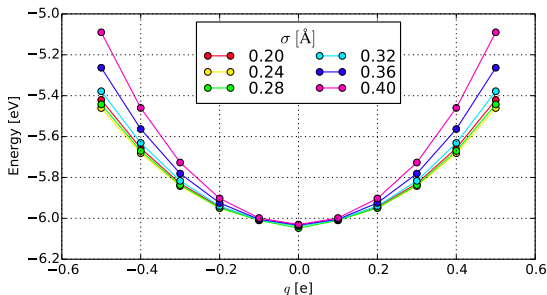
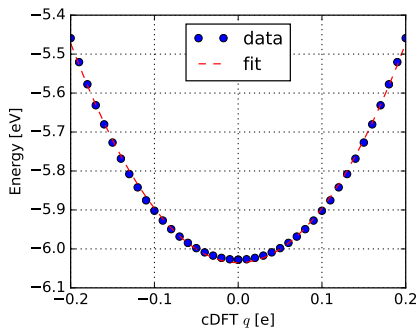


Abbildung: Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der verschobenen cDFT Ladung für verschiedene  $\sigma$ .

# 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
- Zustände variieren nicht gleichmäßig

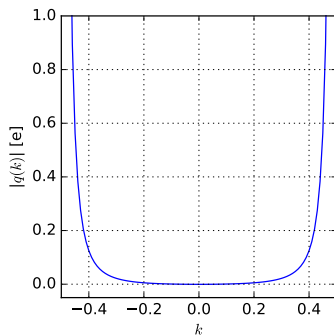


Abbildung: Verschobene Ladung in Abhängigkeit von  $k$  (tight-binding-Bild).

# 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 ( $\Delta_k = 0$ ):

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

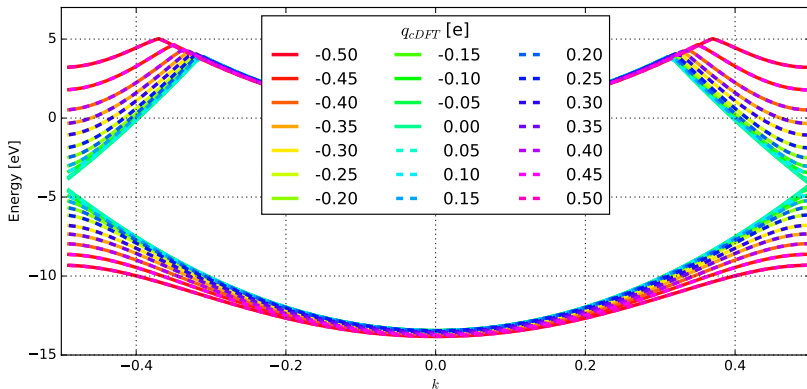


Abbildung: HOMO- und LUMO-Band für verschiedene Ladungsverschiebungen.

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



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

$$U_1 = -U_2$$

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

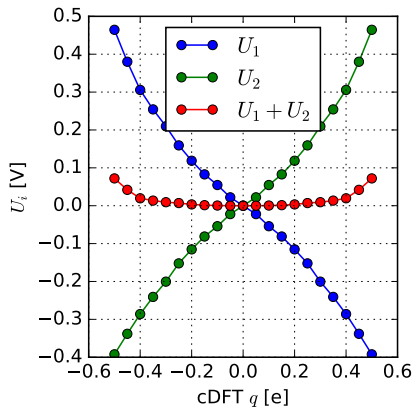


Abbildung: cDFT potentials in respect to the displaced charge.

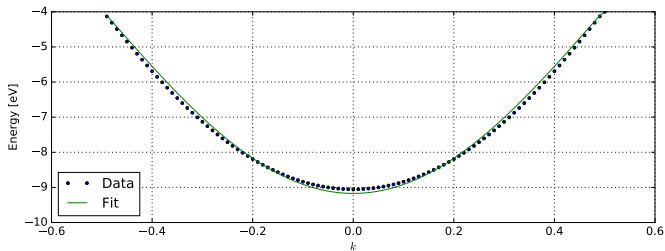


Abbildung: Fit zur Bestimmung des Hopping-Parameters von *trans*-Polyacetylen

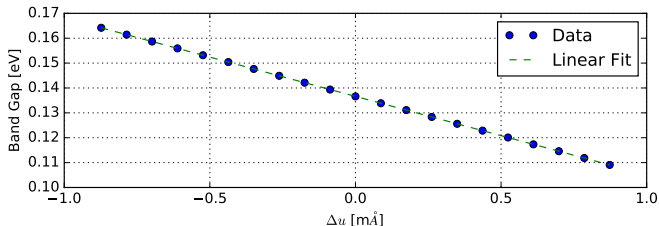


Abbildung: Bandlücke in Abhängigkeit von der Verschiebung.

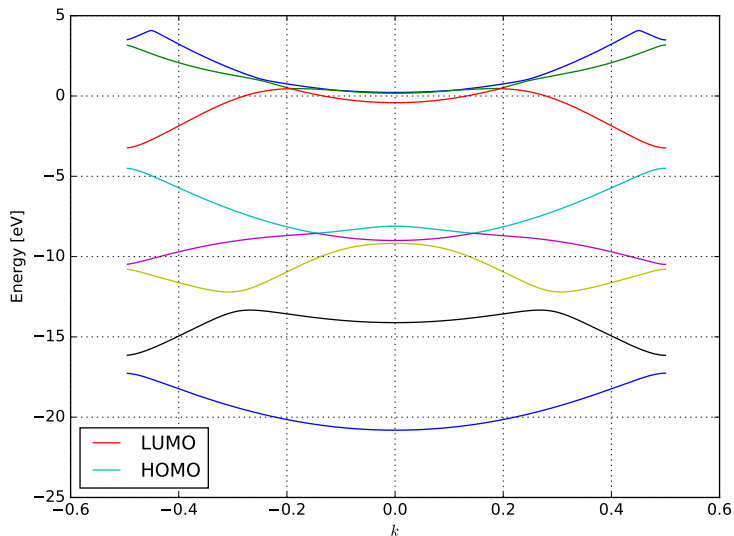


Abbildung: Bandstruktur von *trans*-Polyacetylen für  $u = 0.042 \text{ \AA}$