

METODA CIASNEGO WIĄZANIA (Tight-binding) DO OBLICZANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ NANOSTRUKTUR

WIEŁOSKALOWE METODY MODELOWANIA NANOSTRUKTUR

- METODY AB-INITIO
 - EMPIRYCZNE METODY
 - ▼ ciasnego-wiązania
 - ▼ empirycznego-pseudopotencjału
 - METODY CIĄGŁE
- szczegóły struktury na skali atomowej
- ↔ materia opisana przez podanie pewnych charakterystycznych elementów
np. masa efektywna

(Mamy N -elektronów w polu jądrowym atomowych
(ogólnie potencjały zewnętrznych))
→ problem w fizyce materii skondensowanej

Hamiltonian układu

$$\hat{H}_{el} = \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_i V_{ext}(\vec{r}_i)}_{\hat{V}_{ext}} + \underbrace{\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{int}} \quad (Eq. *)$$

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{el} + \hat{T}_n + \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) = \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad ; \quad \hat{T}_n = \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimsa

Przybliżenie Borna - Oppenheimera

Można rozseparować ruch jąderek od ruchu elektronów

Potrzebujemy $\hat{H}_{tot} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \dots)$

Potrzebujemy jąder traktujemy jako parametry Hamiltonianu elektronowego

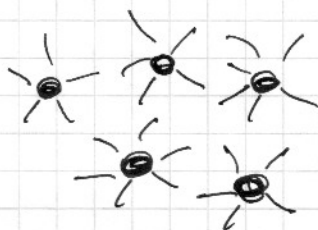
$$\hat{H}_{el} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \{\vec{R}_\alpha\}) = E_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Ścisłe rozwiązanie tylko dla 1 elektronu!
Niezbyt praktyczne dla nanostruktur!

{ Teoria Funkcjonału Gęstości
Sformułowanie Kohna-Shama



układ oddziaływujących elektronów



układ niezależnych (nieoddziaływujących) elektronów
w efektywnym potencjale
zewnątrzym

⇒ Istnieje ścisłe odwzorowanie pomiędzy układami

Jednoelektronowa gęstość i energia stanu podstawowego są identyczne

$$\hat{H}_{el} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v^{\text{KS}}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occ}} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$$

$$v^{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$

↖ lokalny potencjał

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \leftarrow \text{pochodna funkcjonalna}$$

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v^{KS}(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \right] \quad (Eq. **)$$

Równania Kohna-Shama ↔ Schrödinger-Like problem

Jak rozwiązać równanie?

Rozkład funkcji $\psi(\vec{r})$ na funkcje bazy

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}(\vec{r})$$

- $\chi_{\alpha} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ - fale płaskie
- $\chi_{\alpha} = \chi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha})$ - orbitale atomowe

Metoda LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Metoda Tight-Binding

uproszczona metoda LCAO

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}(\vec{r})$$

χ_{α} - orbitale atomowe centrowane na atomie α

Mamy policzyć elementy macierzowe

$$H_{\alpha\alpha} := \langle \chi_{\alpha} | \hat{H} | \chi_{\alpha} \rangle \rightarrow \text{on-site el. macierzowe}$$

oraz

$$H_{\alpha\beta} := \langle \chi_{\alpha} | \hat{H} | \chi_{\beta} \rangle \rightarrow \text{hopping matrix elements (el. macierzowe przeskoku)}$$

$$S_{\alpha\beta} := \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle \quad \text{całki nakładania}$$

α możemy wstawić inne liczby kwantowe, n, l, m

Równanie własne

$$(H_{\alpha\beta} - E S_{\alpha\beta}) c_{\beta} = 0$$

Trudność LCAO - skomplikowane obliczanie elementów macierzowych

Metoda Ciężkiego-wiązania

Potraktujmy elementy macierne

$$\left. \begin{array}{l} H_{\alpha\alpha} \equiv \epsilon_{\alpha} \\ H_{\alpha\beta} \equiv t_{\alpha\beta} \\ S_{\alpha\beta} \end{array} \right\} \text{jako parametry empiryczne}$$

Możemy powiedzieć, nie znamy funkcji bazy
nie znamy Hamiltonianu
znamy elementy macierne

- Jeżeli założymy, że funkcje bazy są ortogonalne (ortonormalne) to $S_{\alpha\beta} \equiv \delta_{\alpha\beta}$

Hamiltonian ciężkiego wiązania możemy zapisać

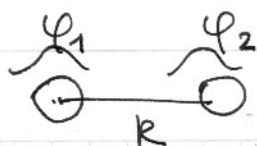
$$H_{TB} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| + \sum_{\alpha, \beta} t_{\alpha\beta} |\alpha\rangle \langle \beta|$$

lub używając notacji linzb obsadzeń
(drugiej kwantyzacji)

$$H_{TB} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \hat{C}_{\alpha}^{\dagger} \hat{C}_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} t_{\alpha\beta} (\hat{C}_{\alpha}^{\dagger} \hat{C}_{\beta} + \hat{C}_{\beta} \hat{C}_{\alpha}^{\dagger})$$

$\hat{C}_{\alpha} (\hat{C}_{\alpha}^{\dagger})$ operator anihilacji (tworzenia) stanu $|\alpha\rangle$

Przykład: Molekula H_2



$|\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$
zakładamy, że $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0$

$$\langle\psi_1|H|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|H|\psi_2\rangle = \epsilon$$

$$\langle\psi_1|H|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|H|\psi_1\rangle^*$$

$$\langle\psi_1|H|\psi_2\rangle \equiv t$$

zakładamy, że $t \in \mathbb{R}$

$$H_{TB} = \epsilon(|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) + t(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)$$

Policzmy elementy macierowe

$$H_{11} = \langle 1|H_{TB}|1\rangle = \epsilon$$

$$H_{22} = \langle 2|H_{TB}|2\rangle = \epsilon$$

$$H_{12} = \langle 1|H_{TB}|2\rangle = t$$

$$H_{21} = \langle 2|H_{TB}|1\rangle = t$$

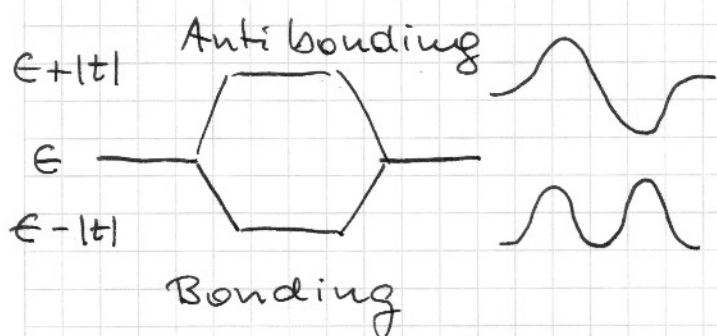
$$\rightarrow \begin{vmatrix} \epsilon - E & t \\ t & \epsilon - E \end{vmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$(\epsilon - E)^2 - t^2 = 0$$

$$\epsilon^2 - 2\epsilon E + E^2 - t^2 = 0$$

$$\epsilon_1 = \epsilon - |t|$$

$$\epsilon_2 = \epsilon + |t|$$



Mieliszmy w powyższym przykładzie

jeden orbital na węzeł sieci. (oznaczamy $|i\rangle$)

Rozpatrzmy teraz atomy wodoru ułożone w sieć periodyczną (dalej mamy 1 orbital na jeden węzeł sieci)

Jeżeli chcemy zbadać strukturę pasmową (strukturę elektronową układu) to musimy utworzyć funkcję Blocha

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |i\rangle$$

↑

N liczba atomów w kryształ

$$E(\vec{k}) = \langle \vec{k} | H_{TB} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \langle i | H_{TB} | j \rangle$$

$$= \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle i | H_{TB} | j \rangle$$

$$\langle i | H_{TB} | j \rangle = \int \psi(\vec{r} - \vec{R}_i) H_{TB} \psi(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r =$$

$$= \int \psi(\vec{r}) H_{TB} \psi(\vec{r} - (\vec{R}_j - \vec{R}_i)) d^3r$$

$$E(\vec{k}) = \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \langle 0 | H_{TB} | l \rangle \quad \vec{R}_l \equiv \vec{R}_j - \vec{R}_i$$

$$E(\vec{k}) = E_0 + \sum_{l \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} t_{0l} \quad \text{Pamiętamy jeden orbital na węzeł}$$

Bardzo często zakładamy, że $t_{0l} \neq 0$ tylko, gdy l jest najbliższym sąsiadem "0".

Ilu jest takich sąsiadów zależy od sieci

Załóżmy, że mamy sieć kwadratową o stałej sieci a . Wtedy atom "0" ma sześć najbliższych sąsiadów

$$R_1 = (\pm a, 0, 0)$$

$$R_2 = (0, \pm a, 0)$$

$$R_3 = (0, 0, \pm a)$$

Załóżmy, że parametr hoppingu pomiędzy pierwszymi sąsiadami to t .

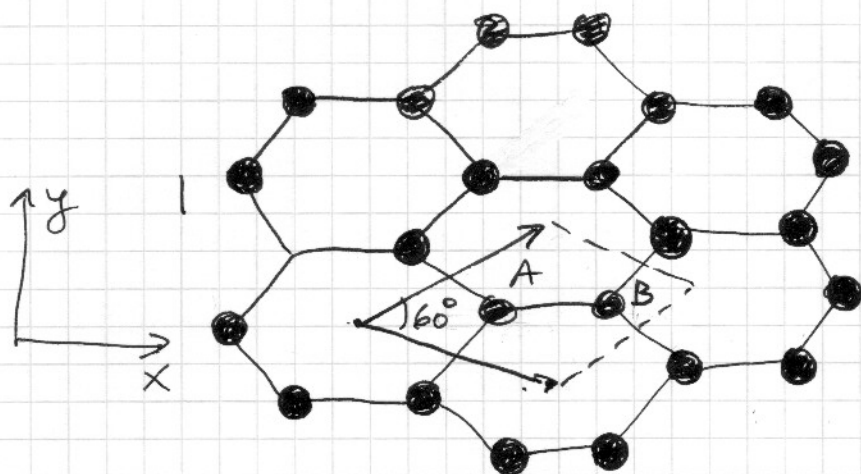
$$E(\vec{k}) = E_0 + t \left\{ e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \right\}$$

$$E(\vec{k}) = E_0 + 2t (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

Jeden orbital na atom

Dwa atomy w komórce elementarnej

Struktura pasmowa grafenu



$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right)$$

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \quad \text{stała sieci grafenu}$$

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

Mamy dwa atomy w komórce elementarnej A i B.

Musimy utworzyć funkcję Blocha związaną z każdym z tych atomów

$$\varphi_A(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{r} \cdot \vec{K}} \varphi(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R})$$

$$\varphi_B(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{r} \cdot \vec{K}} \varphi(\vec{r} - \vec{r}_B - \vec{R})$$

$$\varphi(\vec{r}) = c_A \varphi_A(\vec{r}) + c_B \varphi_B(\vec{r})$$

$$\begin{pmatrix} h_{AA}(\vec{r}) - E & h_{AB}^* \\ h_{AB} & h_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

Policzyć strukturę pasmową grafenu zakładając sprzężenie t pomiędzy najbliższymi sąsiadami (ćwiczenia)

Jeżeli założymy, że z węzłem sieci mamy związany wiele orbitali (indeksujemy je α) to Hamiltonian ciągłego - wzbudzenia możemy również zapisać wprowadzając ~~orbital~~ explicit indeksy orbitali do Hamiltonianu

$$H_{TB} = \sum_{\alpha} \sum_i \epsilon_{\alpha}^i |\phi_{\alpha}^i\rangle \langle \phi_{\alpha}^i| + \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta}^{ij} |\phi_{\alpha}^i\rangle \langle \phi_{\beta}^j|$$

Struktura pasmowa diamentu z prostej metody tight-binding.

Węzły diamentu

Atom węgla ma orbitale s i p

Komórka prymitywna diamentu (f.c.c)

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{e}_1 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{e}_1 + \vec{e}_2)$$

Dwa atomy w komórce elementarnej

$$\vec{r}_1 = 0$$

$$\vec{r}_2 = \frac{1}{4} (\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

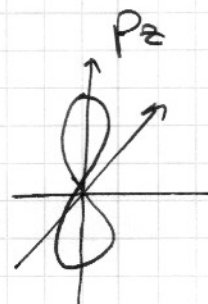
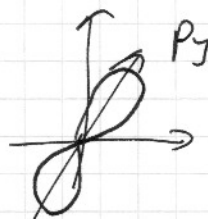
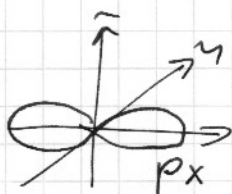
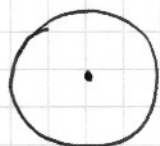
Wektory sieci $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$

Orbitale atomowe

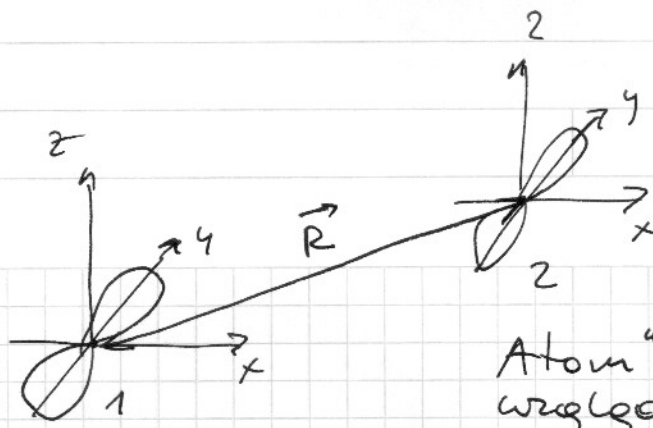
$$\phi_{\alpha}^i(\vec{r} - \vec{R}_i) = R_{nl} e^{-\rho} Y_{lm}(\hat{r} - \hat{R}_i) \quad \alpha \equiv (n, l, m)$$

walencyjne

$$S_{l=0}, P_{l=1}$$



Rzeczywiste harmoniki sferyczne

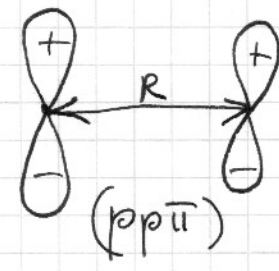
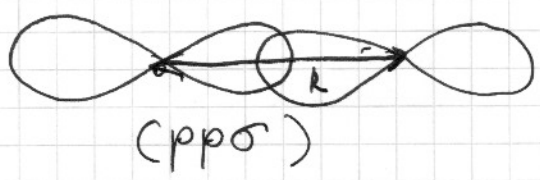
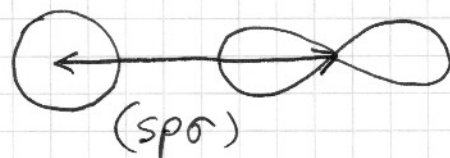
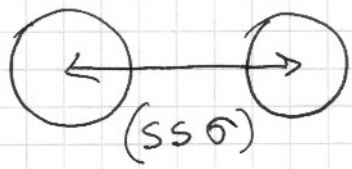


Atom "2" położony w punkcie $\vec{R}$ względem atomu "1"

Jak zależą elementy $\langle \psi_y(\vec{r}) | H_{TB} | \psi_y(\vec{r}-\vec{R}) \rangle$ od wektora $\vec{R}$?

Oczywiście zależą od $|\vec{R}|$ ale zależą także od cosinusów kierunkowych wektora $\vec{R}$

Dwuciałowe przybliżenie



$t_{ss\sigma}(R)$, $t_{sp\sigma}(R)$
 $t_{pp\sigma}(R)$, $t_{pp\pi}(R)$

$\langle \psi_y(\vec{r}) | H_{TB} | \psi_y(\vec{r}-\vec{R}) \rangle$ wyraża się przez $t_{pp\sigma}$ i $t_{pp\pi}$