



TDK dolgozat

Nitrogén-vakancia hiba vizsgálata gyémántrácsban kvantummechanikai számításokkal

Simon Tamás

Témavezető: Dr. Gali Ádám
egyetemi docens
Atomfizika Tanszék

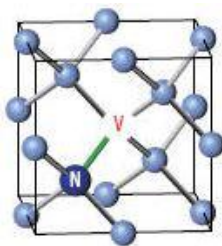
BME
2011

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	3
2. Az NV^--hiba optikai és rezgési tulajdonságai	5
2.1. A hiba szimmetriája, szerkezete	5
2.2. A NV^- -centrum elektronszerkezete	8
3. Az NV^--centrum lokális hőtagulásának analízise anharmonikus potenciál segítségével	13
3.1. Kvantummechanikai modellalkotás a rezgés vizsgálatához	13
3.1.1. A 3D probléma redukálása 1D problémára	13
3.1.2. A Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása	17
3.2. Módusok kiválasztása	18
3.3. Eredmények	20
4. Az NV^- centrum lokális hőtagulásának analízise a Grüneisen paraméter segítségével	28
4.1. A hőtagulási együttható és a Grüneisen paraméter kapcsolata	28
4.2. A numerikus deriválási séma meghatározása	31
4.3. Eredmények	35
5. Összegzés	37
6. Köszönetnyilvánítás	38
Függelék	39
A. Az NV^--centrum modellezéséhez használt módszerek	39
A.1. A szupercella-módszer	39
A.2. Az alkalmazott <i>ab initio</i> számítási módszer	40
A.2.1. DFT-LDA	40
A.2.2. A Projector Augmented Wave (PAW) módszer	45
A.3. Rezgésszámítás harmonikus közelítésben	52
Hivatkozások	55

1. Bevezető

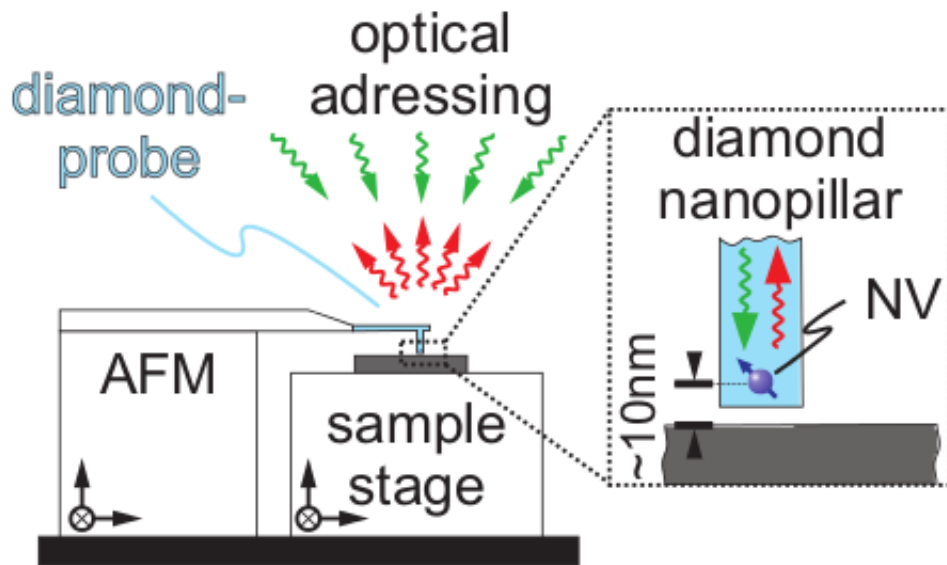
A természetben előforduló gyémántkristályok általában különböző anyagokkal szennyezettek. Az egyik leggyakoribb szennyezőanyag a nitrogén, ami többféle módon képes beépülni a gyémántrácsba. A jelen dolgozat számára legfontosabb módosulata az, amikor a tökéletes rácsból két egymás melletti szénatom hiányzik, és az egyik rácspontba egy nitrogénatom kerül (1. ábra). Az így kapott, nitrogénből és vakanciából álló rácshibát nevezzük *nitrogén-vakancia* (NV) hibának. A lyuk környékére az ún. NV^0 típus esetén így összesen 5 elektron koncentrálódik: a 3 környező szénatomoktól egy-egy darab, a nitrogéntől 2 származik. A hibának azonban létezik az ún. negatív töltésű (NV^-) változata, amikor egy eredetileg máshonnan származó elektron is a hiba környezetébe lokalizálódik, ezáltal negatív töltésűvé téve azt.



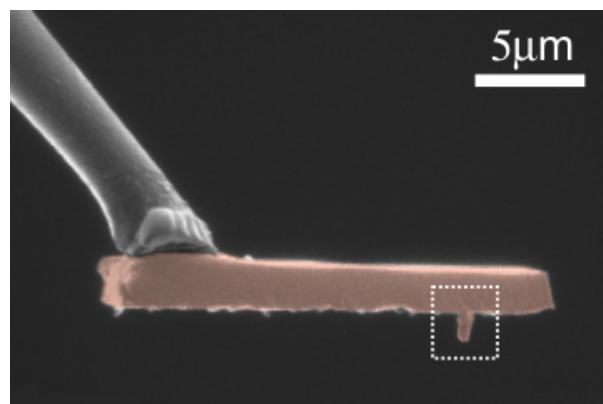
1. ábra. Nitrogén-vakancia gyémántrácsban

A NV-hiba jelentősége abból fakad, hogy számos különleges alkalmazása lehetséges: szolgálhat szobahőmérsékleten működő, nanométerű magnetométerként [1], amivel a sejtek mérettartományában lehet vizsgálni a mágneses tér inhomogenitásait, illetve ígéretes tulajdonságai alkalmassá teszik, hogy a kvantum-informatika alapvető építőkövének, a *kvantum-bitnek* (szokásos elnevezéssel: *qubit*) egy elemét képezze. A qubit a klasszikus informatikából ismert bit analógja kvantumrendszerekben. A legfőbb különbség, hogy míg egy klasszikus bit csak 0 és 1 értékeket vehet fel, addig egy qubit a 0-val és 1-el jelölt ortogonális *kvantumállapotok* tetszőleges egyre normált lineárkombinációját felveheti.

A magnetométeres alkalmazás már jelenleg is megvalósítható [2]: megfelelő technológiával létrehozható olyan pár nanométeres szonda, amit atomerő mikroszkóp (AFM) tűjének a hegyére helyezve egy optikailag olvasható, nagy térbeli felbontású olvasófejet kapunk. Az elvi elrendezést, és egy ilyen tű elektronmikroszkópos felvételét az alábbi két ábra mutatja:



2. ábra. A pásztázó szondás mikroszkópként használt NV centrum elvi elrendezése. Kép forrása: [2]



3. ábra. A képen piros színnel látható a tömbi gyémántból kivágott nanoméretű lapka, a fehér téglalapban jelölt csúcsban pedig a méréshez használt egyetlen NV-centrum található. Kép forrása: [2]

Az AFM segítségével biztosítani tudjuk, hogy az NV-centrum és a minta távolsága állandó értéken, körülbelül 10 nm-en maradjon. Ekkor már olyan közel vagyunk a minta felszínéhez, hogy ha azon van mágnesezettség, akkor annak a mágneses tere befolyásolja az

NV-centrum elektronállapotainak energiaszintjeit. *Zeeman-effektusnak* hívják azt a jelenséget, amikor külső tér hatására az eredetileg degenerált energiaszintek külső mágneses tér jelenlétében felhasadnak. Az NV-centrum esetén is ez történik, azonban a helyzet annyi-
val bonyolultabb, hogy ez a ponthiba *anomáliás Zeeman effektust* mutat: vagyis külső tér hiányában sem fog megegyezni a különböző irányú spinbeállásokhoz tartozó állapotok energiaszintje. Az $m_S = 0$ és $m_S = \pm 1$ állapotok közötti energiakülönbséget hívjuk *nulltér felhasadásnak* (Zero Field Splitting, ZFS). A külső mágneses tér ezt az amúgy is jelenlévő felhasadást torzítja el.

A tér megméréshez egy modulált, külső mágneses teret szokás használni, míg detektálása optikai úton történik: ha a külső mágneses tér frekvenciáját változtatjuk, egy adott értéknél a centrum által emittált fény intenzitása rezonanciaszerű megváltozik. A külső tér frekvenciájának és a ZFS paraméter ismeretében a mágneses tér meghatározható. A mérés elve a 2. fejezetben részletesen bemutatásra kerül.

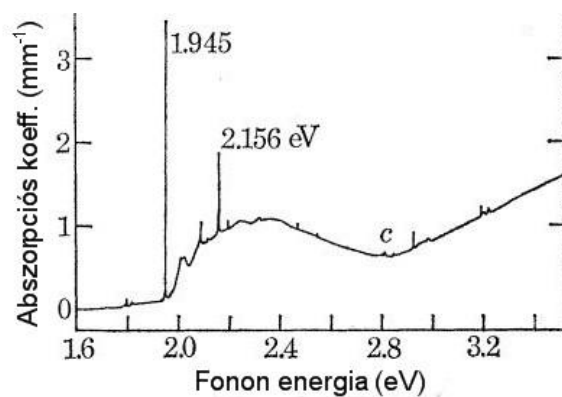
A nulltér felhasadás (ZFS) mértéke természetesen hőmérsékletfüggő, és a gyakorlati felhasználás szempontjából nagy jelentőséggel bír, hogy ezt a hőmérsékletfüggést az őt létrehozó mechanizmusokkal együtt megértsük, és megmérjük. Jelen dolgozat célja az, hogy egy egyszerű modellből kiindulva kvantummechanikai számításokkal vizsgálja meg a NV⁻ hiba ZFS paraméterének hőmérsékletfüggését.

2. Az NV⁻-hiba optikai és rezgési tulajdonságai

2.1. A hiba szimmetriája, szerkezete

A gyémánt már az előző század közepe óta intenzív kutatás tárgyát képezi. du Preez [3] *et al* már 1965-ben közzétette, hogy 1b típusú gyémántkristályt 2 MeV-os β -sugárzásnak és hőkezelésnek kitéve 77 K-en éles csúcs válik megfigyelhetővé 1.945 eV-nál az abszorpciós spektrumban, ami a feltételezése szerint a besugárzás által keltett rácshibáknak köszönhető. Az 1b típusú, a 4. ábrán jelzett karakterisztikus spektrummal rendelkező gyémántról korábbi vizsgálatok már kimutatták, hogy benne a rácshibák többsége elszigetelt, rácspontokban található helyettesítő nitrogénatomokból áll.

1971-ben Clark és Norris polarizációs lumineszcencia méréssel [4] megmutatta, hogy az így keltett hibák szimmetriája C_{3v} , monoklin I vagy rombos I lehet. Hamer és Davis 1975-ös cikkében [5] uniaxiális terhelést alkalmazott a főbb kristálytani tengelyek mentén a kérdés



4. ábra. Az 1b típusú gyémánt abszorpciós spektruma besugárzás és magas hőmérsékletű hőkezelés után

eldöntése érdekében. Az alkalmazott feszültség hatását perturbációs tagként tekintették, és vizsgálták az állapotok felhasadását. Az abszorpciós spektrum vizsgálata kimutatta, hogy az első gerjesztett rezgési állapot E-ként transzformálódik. Ha az alapállapot A_1 szimmetriával rendelkezik, akkor az E degenerált, gerjesztett állapotokból az átmeneti valószínűség első rendben tiltott a π (a rendszer szimmetriatengelyével párhuzamos) polarizációra nézve. Ha a rezgési alapállapot E-ként transzformálna, akkor a lumineszcencia spektrumában nagyjából azonos intenzitással kellene σ és π polarizációjú fotonokat találnunk. A tapasztalatok szerint a fonon oldalsávban 90 %-ban σ polarizációjú átmenet következik be, ami így a A_1 rezgési állapotokhoz köthető. Ez csak a C_{3v} geometriával konzisztens, és egyben azt is jelenti, hogy a rezgési alapállapot A_1 -ként transzformálódik.

Ugyanebben a cikkben [5] Hamer & Davis azt is megmutatta, hogy a 900 K közelében végzett hőkezelés hatására megjelenő 1.945 eV-os csúcs növekedésével párhuzamosan az 1.673 eV-os és 3.150 eV-os abszorpciós csúcs eltűnik. Mindkét csúcs szobahőmérsékleten való besugárzás, majd 800 K-es hőkezelés hatására keletkezik a gyémántban, és korábbi vizsgálatok az 1.673 eV-os csúcsot egy vakanciaként, a 3.150 eV-os csúcsot pedig egy rácsközi nitrogénként azonosították. Az 1.945 eV-os csúcs megfelelő hullámhosszú megvilágítás hatására mintegy 30 %-al gyengült a kísérlet során, ami arra enged következtetni korábbi tapasztalatokból, hogy a csúcshoz tartozó hibában egy elszigetelt nitrogén található. A két szerző így arra a következtetésre jutott, hogy a vizsgált hiba vagy egy NV-centrum, vagy egy rácsközi nitrogén és egy szubsztitúciós nitrogén alkotja. Kiterjedt vizsgálatok azóta

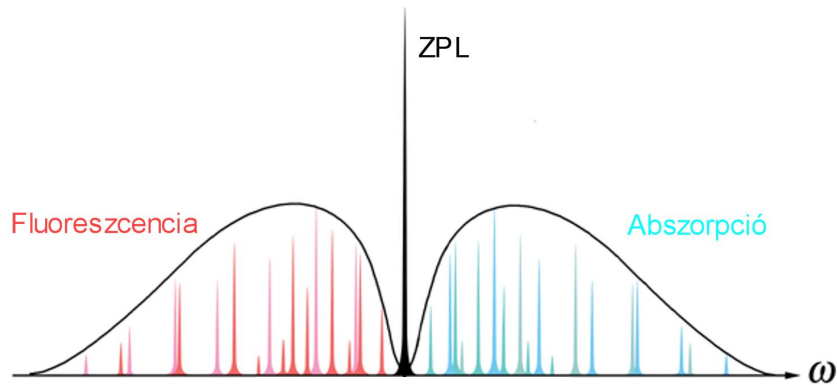
megegerősítették, hogy az 1.945-ös csúcs valóban az NV-hibához tartozik.

A 4. ábrán látható abszorpciós spektrumon az éles 1.945-ös csúcs mellett láthatóan megjelenik egy folytonos tartomány, amihez mérhető intenzitás tartozik. Ennek a magyarázata az alábbi módon lehetséges:

Ha van egy ismert energiaszintekkel rendelkező atomunk, akkor két állapota közötti átmenetnél egy jól meghatározott energiájú foton elnyelődését, vagy kibocsátását kell detektálnunk. Ennek a fotonnak az energiája persze kiszélesedik az energiaszintek élettartama és az energia szint energiája között fennálló határozatlansági reláció miatt, de alapvetően egy csúcsot kell kapnunk egy átmenethez. Azonban egy azonos atomokat tartalmazó kristályrács fotonkibocsátással/elnyeléssel járó átmenetében a kilépő vagy elnyelődő foton energiája általában még akkor is sokkal nagyobb szórással tér el az egyetlen atomnál tapasztalt foton-energiától, ha a rács hibátlan. Ennek oka az, hogy a rácsrezgések kvantumai, a fononok, és az elektronállapotok között csatolás lép fel. Emiatt például egy foton elnyelésével járó energiatöbbletet nem feltétlenül csak az elektronállapot megváltozására fordítódik, hanem egy vagy több fonont is gerjeszthetünk vele. A fonongerjesztés nélküli, fénykibocsátással járó átmenetet az irodalomban Zero Phonon Line-nak (ZPL)-nek hívják. Mivel a fonon-energiák az elektron-energiákhoz képest nagyon sűrűn követik egymást, az egy atom esetén tapasztalt éles vonal mellett megjelenik egy nagyon sűrű csúcsokból álló, kvázi-folytonos ún. *oldalsáv* (5). Mivel szilárdtestekben a jelenség okozói általában a fononok, ezért fonon oldalsávnak szokás hívni a spektrum ezen részeit. Harmonikus közelítés esetén a két oldalsáv egymás tükörképei kell, hogy legyenek a ZPL-ra, mint tükörsíkra nézve.

Az elektron-fonon kölcsönhatás okozta fonongerjesztés szemléletes tárgyalását a Franck-Condon elmélet teszi lehetővé, amit röviden ismertetünk az alábbiakban:

Az elmélet alapfeltevése az, hogy az elektronátmenetek pillanatszerűen gyorsak a rezgési állapotok közötti átmenetekhez képest, mert az atomok tömege jóval nehezebb, így lassabban tudják követni a változásokat. Így olyan elektronátmenetek mennek végbe nagy valószínűséggel, ahol az atomok pillanatnyi helyzete nem változik. Ha a vízszintes tengelyen az atomok helyzetét jelöljük, akkor ez esetben a legvalószínűbb átmenet függőleges irányban van, ezért gyakran *vertikális átmenetnek* is hívják. Ez tehát önmagában nem okozna változást a vibrációs állapotban. Azonban elképzelhető, hogy az elektronállapot megváltozása megváltoztatja az atomok egyensúlyi helyzetét, ezért a rezgési állapot végső soron megváltozik. Ezt szemlélteti a 6. ábra:



5. ábra. A fonon oldalsáv és a ZPL ideális alakja harmonikus közelítésben. A függőleges tengelyen az intenzitást mérjük. Az oldalsáv alakja alacsony hőmérsékleten Poisson-eloszlást követ, magasabb hőmérsékleten, illetve erős elektron-fonon csatolásnál pedig Gauss-eloszláshoz közelít

A Franck-Condon elmélet kvantummechanikailag is megfogalmazható. Ennek az alapját a Born-Oppenheimer közelítés képezi, vagyis az a közelítés, hogy a teljes hullámfüggvény szétcsatolható egy csak a magok helyzetétől függő, a rezgési állapotokat leíró hullámfüggvény, valamint egy, az elektron koordinátáktól expliciten, de a magkoordinátáktól impliciten függő elektron-hullámfüggvény szorzatára. Ebben a közelítésben azon két vibrációs átmenet között lesz nagy az átmeneti valószínűség, amelyek átfedési integrálja nagy.

2.2. A NV^- -centrum elektronszerkezete

A NV^- -hiba a legfrissebb számítások szerint [6, 7] a következőképpen néz ki:

Az hiba megjelenése a rács szimmetriáját C_{3v} -re redukálja, aminek karaktertábláját az 1. táblázat tartalmazza.

Ennek a pontcsoportnak tehát 2 db egydimenziós irreducibilis ábrázolása van, és egy darab 2 dimenziós. Számunka ez azért lesz jelentős, mert a molekulafizikából ismert tétel szerint a rendszer rezgései ezen reprezentációk szerint transzformálódhatnak.

Ab initio számítással sikerült meghatározni az NV^- -hiba alapállapotú elektronkonfigurációját, aminek a sematikus rajzát a 7. ábra tartalmazza.

A szennyezés hatására megjelenik 3 elektronpálya, amik közül kettő egyszeresen degener-

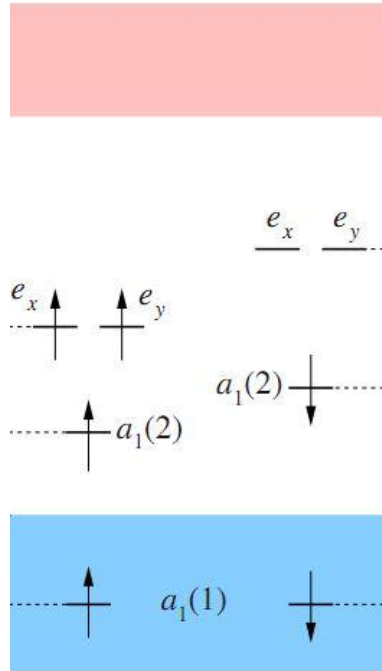


6. ábra. Rezgési állapot változással járó vertikális elektronátmenetek szemléltetése. Vízszintes tengelyen a fononokhoz tartozó általános q koordináta található, míg $\hbar\Omega_i$ jelöli egy fonon energiáját. E_{pi} jelöli azt az energiatöbbletet, amennyivel nagyobb energiájú foton nyelődik el a hosszabb kék nyíllal jelzett folyamatban, mint a rövidebb, kék nyíllal szemléltetett ZPL folyamatban.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

1. táblázat. A C_{3v} pontcsoport karaktertáblája

rált (A_1) és egy kétszeresen degenerált (E). Ezen 3 pálya közül a legalacsonyabb energiájú A_1 elektronállapot a vegyértéksáv belsejében jelenik meg. Mivel ez meglehetősen mélyen helyezkedik el a vegyérték-sávban, a gerjesztési folyamatokban ez a betöltött energiaszint jó közelítéssel nem vesz részt, az elektronszerkezet tárgyalásánál rendszerint csak a maradék



7. ábra. Az A_2 -ként transzformálódó elektron alapállapot energiaszintjei $m_s = 1$ esetén

4 elektront vizsgálják. Mivel a rendszer Hamilton-operátora felcserélhető a C_{3v} pontcsoport szimmetriaoperátoraival, így van közös sajátfüggvényrendszerük, azaz az elektronpályák a C_{3v} valamelyik irreducibilis reprezentációja szerint kell hogy transzformálódjanak. A rendszer elektronállapotának szokásos jelölése az, hogy megjelöljük azt a reprezentációt, ami szerint az adott reprezentáció transzformálódik, és a bal felső sarokban jelöljük a spindgenerációt. Tehát pl 3A_2 egy olyan szimmetriájú triplett állapotot ír le, ami az A_2 reprezentáció szerint transzformálódik a szimmetriaoperátorok hatása alatt. Csoportelméleti megfontolásokkal kimutatták, hogy az alapállapot hullámfüggvény 3A_2 szerint transzformálódik, ha az elektronok spinjét nem vesszük figyelembe. Ha a teljes hullámfüggvényt írjuk fel, térszerű, illetve spinszerű résszel, akkor az alapállapot szimmetriája A_1 ($m_s = 0$) vagy E ($m_s = \pm 1$) lesz [7] a C_{3v} duplacsoportban.

A nulltér-felhasadás (Zero Field Splitting, ZFS): A nulltér-felhasadás a Schrödinger-egyenlet egyik relativisztikus korrekciója. Ahogy a neve is jelzi, az energiaszintek felhasadását okozza külső mágneses tér jelenléte nélkül. Okozója általában a spin-pálya kölcsönhatás, de a jelen hibánál az elektronspinek közötti dipól-dipól kölcsönhatás ad járulékot az alapállapotban. A leírás szempontjából minden olyan kölcsönhatást beleértünk, ami

spinfüggő energiaszintekhez vezet zéró mágneses tér mellett.

A kölcsönhatást leíró operátort H_{ZFS} -nek fogjuk hívni, amelynek alakja:

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S}^T \mathbf{D} \hat{S}, \quad (1)$$

ahol $\mathbf{D}$ egy 3x3-as, 0 nyomú, szimmetrikus tenzor. Diagonális alakra transzformálva az alábbi átalakításokkal a szokásos alakra hozható:

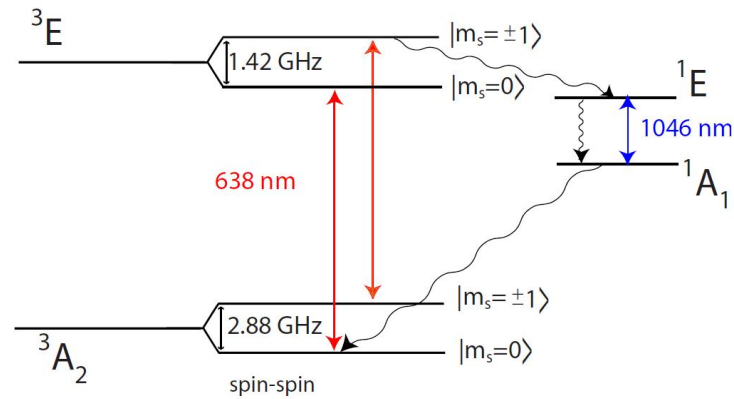
$$\hat{H}_{ZFS} = D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 = D \left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (2)$$

ahol D és E mérésekből meghatározható konstansok, és általában ezekkel jellemzik a felhasadás mértékét a diagonális elemek helyett. Tökéletes C_{3v} szimmetria esetén E -nek nullának kell lennie szimmetria okok miatt. Az összefüggés a diagonális elemekkel:

$$D = \frac{2}{3} D_z \quad E = \frac{D_x - D_y}{2},$$

ahol D szokásos neve: axiális ZFS paraméter, míg E -t a transzverzális ZFS paraméternek szokás hívni.

Acosta et al 2010-es cikkében [8] a ZFS hőmérsékletfüggését vizsgálta Fluoreszcencia Detektált Mágneses Rezonancia módszer segítségével. A módszer alapelve a következő:



8. ábra. Az elektronállapotok energiája az NV^- -centrumban. Folytonos színes nyíl jelöli a sugárzással járó, hullámos a sugárzásmentes átmeneteket. A nyilak mellett feltüntetett hullámhosszak a fonon gerjesztés nélküli (ZPL) átmenethez értendők.

A 8. ábrán látható a NV-hiba elektronállapotainak energiaszintjei. Termikus egyensúlyban az $m_s = \pm 1$ és $m_s = 0$ energiaszintek közel azonos betöltöttségűek, mivel a ZFS

okozta energiakülönbség csupán μeV nagyságrendű. Azonban egy olyan hullámhosszúságú lézerrel, aminek az energiája épp a ${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$ energiakülönbségre van hangolva, a tapasztalat szerint a NV-centrum *spin-polarizálttá* tehető: kellően hosszú idejű besugárzás után az $m_S = \pm 1$ al-szint betöltöttsége jóval kisebb lesz, mint az $m_S = 0$ szinté. A spin-polarizáció oka az ún. *intersystem-crossing* (ISC) a 3E , $m_S = \pm 1$ és az 1E , 1A_1 állapotok között. Az ISC az összefoglaló neve az olyan átmeneteknek, amikor a kezdeti és a végállapot spindegenerációja nem egyezik meg. Ezek sokszor nem járnak fénykibocsátással, mert dipólátmenetnél az ilyen jellegű átmenet első rendben tiltott. A fénykibocsátásos ISC-nek külön neve van: foszforeszcencia, de általában a fénykibocsátás nélküli ISC-t nevezik egyszerűen ISC-nek. A jelen esetben ez az 3E és az 1E , 1A_1 állapotok között következik be, és az oka a spin-pálya kölcsönhatás [9]. Az ábrán látható módon az ilyen spontán legerjesztődés útján elinduló rendszer mindenképp az $m_S = 0$ alapállapotba kerül vissza, fluoreszcencia nélkül (legalábbis ami a 638 nm körüli tartományt illeti).

Az energiaszintek ilyen szerkezetével a következőképpen lehet kimérni D értékét: Lézeres pumpálás segítségével az alapállapotból a tripllett gerjesztett állapotba tudjuk juttatni az NV-centrumokat tartalmazó mintánkat. Az előbb leírtak miatt elegendő idő eltelte után ez egy spin-polarizált alapállapotot fog előidézni. Ebben az állapotban a fluoreszcencia spektrumban 638 nm-nél valamilyen I_0 intenzitást fogunk mérni. Ha megfelelő frekvenciájú változó mágneses teret bocsátunk a mintánkra, akkor ezzel a külső térrel mesterségesen vihetjük át az $m_S = 0$ állapotból az $m_S = \pm 1$ állapotba a rendszerünket. A lézeres pumpálás az alapállapot $m_S = \pm 1$ állapotát a gerjesztett állapot $m_S = \pm 1$ állapotába viszi, ami viszont az ISC révén *bizonyos valószínűséggel sugárzás nélkül gerjesztődik le alapállapotba!* Így 638 nm-nél a fluoreszcencia spektrumban egy rezonanciaszerű csökkenést tapasztalunk, ami a mérések szerint akár 30%-os csökkenést is jelenthet az eredeti I_0 intenzitáshoz képest.

Acosta *et al.* [8] 280-330 Kelvines hőmérséklet-tartományban mérte ki a D és az E paramétert. Ideális esetben C_{3v} szimmetriájú rendszernél az E paraméter értéke 0 kellene hogy legyen, azonban ők nem 0 értéket mértek. A feltételezések szerint ennek az oka lokális feszültség a hiba közelében.

A D paraméter értéke nagyságrendileg 2,87 GHz körül mozog a szobahőmérséklet közelében, és ebben a fent említett tartományban egy jó közelítéssel lineáris hőmérsékletfüggést mértek ki, amire egyenest illesztve a D paraméter hőmérsékletfüggésére a következő értéket kapjuk: $\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = -2.585 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. A zéró tér felhasadása a tanulmányok szerint túlnyomóan a hibában található 2 db pár nélküli elektron dipól-kölcsönhatásából fakad. A szerzők meg-

próbálták az erős hőmérsékletfüggést a kristályrács hőtágulásával magyarázni, azonban a hibátlan gyémántkristálynál mért hőtágulási együttható felhasználásával becsült $\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = -5,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ érték egy kb 4,5-szeres szorzóval kisebbnek adódott, mint az általuk mért érték. A szerzők felvetették, hogy az eltérés oka az lehet, hogy a hiba lokálisan másként tágul, mint a hibátlan kristályrács. Dolgozatomban ennek a feltételezésnek a valóságtartalmát vizsgálom a lokalizált rácsrezgéseken keresztül.

3. Az NV^- -centrum lokális hőtágulásának analízise anharmonikus potenciál segítségével

3.1. Kvantummechanikai modellalkotás a rezgés vizsgálatához

3.1.1. A 3D probléma redukálása 1D problémára

Az NV^- -centrum rezgési módusainak vizsgálatához egy egyszerű kvantummechanikai modellt vezettünk be. Az az elgondolás, hogy ha ezt a kvantummechanikai modellt meg tudjuk numerikusan oldani, akkor tudunk számolni koordináta várható értéket, amivel jellemezhetni lehet az atomok átlagos távolságát. Az ebből számolt, adott rezgési módushoz tartozó hőtágulási együttható pedig lehetőséget teremt a lokalizált és delokalizált módusokra jellemző atomtávolságok összehasonlítására a hőmérséklet függvényében.

A modellünk a következő: tekintsük a harmonikus közelítésben számolt 64 atomos szupercellához tartozó $3N$ darab fononmódust. Az (A.3)-ban leírtak alapján a VASP kiszámítja az összes lehetséges rezgési frekvenciát (ω_λ) és a hozzá tartozó egyre normált sajátvektorokat ($\mathbf{e}_\lambda$). A harmonikus közelítésben kapott $\mathbf{e}_\lambda$ vektorok megadják a 63 darab atom elmozdulásának irányvektorát, és ebben a közelítésben az összes atom ω körfrekvenciával rezeg az egyensúlyi helyzete közül. Így $\mathbf{e}_\lambda$ komponensei épp az egyes irányokba érvényes amplitúdókat adják meg, azonban a normálás miatt természetesen csak egymáshoz viszonyítva van jelentésük ezeknek a számoknak. Legyen az összes atom egyensúlyi koordinátáját tartalmazó $3N$ dimenziós vektor $\mathbf{r}_0$. Ekkor ha $\mathbf{r}_0$ -hoz hozzáadunk $x \cdot \mathbf{e}_\lambda$ -t ($x \in \mathbb{R}$), akkor a λ indexű módusnak megfelelő irányba térítettük ki egy egyenes mentén az atomokat. A 3D problémát úgy tudjuk leredukálni 1D-re, hogy a különböző frekvenciákhoz tartozó rezgéseket külön kezeljük, és *az egyetlen általános koordinátánk az a x szorzófaktor lesz, amivel megszorozzuk a sajátvektort*. Ezt az egy koordinátát olyan egységekben mérjük, hogy az

összes elmozdulás közül a legnagyobb lesz egyenlő, vagyis egy felső korlát lesz az atomok elmozdulására. Így például a $0,5 \text{ \AA}$ -ös általános koordináta azt jelenti, hogy a 64 atom közül a legnagyobb amplitúdóval rezgő atom maximális kitérése a rezgése során $0,5 \text{ \AA}$. Erre azért van szükség, hogy tudjuk, mikor vagyunk a harmonikus közelítés keretein belül. A VASP program például $0.015 \text{ \AA}$ elmozdulást használ alapértelmezésben a rezgésszámításhoz, mert ekkor a tapasztalatok szerint még tetszőleges rács, illetve molekula esetén érvényes a harmonikus közelítés.

A szilárd testek hőtágulását mikroszkopikus szinten anharmonikus rezgésekkel szokás leírni [10]. A mikroszkopikus modell az, hogy magasabb hőmérsékleten az atomok átlagos távolsága növekszik. Harmonikus rezgőmozgás esetén a koordinátaoperátor várható értéke minden gerjesztett állapotra megegyezik az egyensúlyi koordinátaértékkel, tehát ezzel nem lehet leírni a rácsállandó megváltozását. Azonban a valóságban a szilárdtestekben a potenciál nem harmonikus. Ezt az anharmonikus potenciált úgy térképeztünk fel, hogy olyan nagy x értékkel térítettük ki az atomokat, ami már kívül esik a harmonikus közelítés tartományán. Ennek érdekében módusonként 27 különböző állapotra szimuláltuk le a szupercella statikus teljes energiáját (E), $T = 0 \text{ K}$ -en. Ezt úgy tettük meg, hogy az atomok egyensúlyi koordinátáihoz hozzáadtuk az általános koordinátával szorzott sajátvektorokat, vagyis $E(\mathbf{r}_0 + x \cdot \mathbf{e}_\lambda)$ -t számoltuk ki 27 különböző x értékre. Ezután a problémát úgy vizsgáltuk tovább, mint egy egydimenziós, immár nem harmonikus potenciálban mozgó részecske kvantummechanikai problémáját.

A 27 teljesenergia-értékből készíthető potenciáltérképet a VASP program segítségével készítettük el. Először egy segédprogram segítségével beolvastuk a rezgésszámítás által generált kimeneti fájlból a $\mathbf{e}_\lambda$ vektorokat, és a vizsgált módusoknál legeneráltam 27 állapotot. Az ezekhez tartozó x értékek $0,05 \text{ \AA}$ -ös lépésközzel változtak $-0,5 \text{ \AA}$ -tól $-0,05 \text{ \AA}$ -ig, majd ugyanilyen lépésközzel $0,05 \text{ \AA}$ -tól $0,5 \text{ \AA}$ -ig. A nemsokára ismertetendő effektív tömeg meghatározásához sűrűbb mintavételezésre volt szükségünk a $0,015 \text{ \AA}$ alatti harmonikus közelítés tartományában, így ott a következő koordináta használtuk: $-0,015$, $-0,01$, $-0,005$, 0 , $0,005$, $0,01$, $0,015$. Miután a VASP kiszámította a teljesenergiát erre a 27 rögzített állapotra, vettük az egyes kitérítésekhez tartozó energiák és az egyensúlyi energia különbségét. Így csak az elmozdulásból adódó energiatöbbletet tartottuk meg, az egyensúlyi helyzetben a potenciál értéke így 0 .

A feltételezésünk szerint ez a potenciálmenet anharmonikus, így szükség volt egy modellező potenciálra. A választásunk a Morse-potenciálra esett, ami egy aszimmetrikus poten-

ciál, amit eredetileg kétatomos molekulák rezgési spektrumának kvalitatív magyarázatához használtak, ugyanis sok olyan tulajdonságát le tudja írni ezeknek a rezgéseknek, amit a harmonikus közelítés nem, pl.: magasabb energián a kötэшossz megnyúlik, és egy bizonyos energiaszint felett felszakad a kötés. A potenciál általános, illetve általunk használt alakja:

$$V_{\text{Morse}}(r) = D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 = D(1 - e^{-ar})^2 \quad (3)$$

Ahogy a képletből látható, ezt az anharmonikus potenciált mindössze 3 paraméterrel le lehet írni:

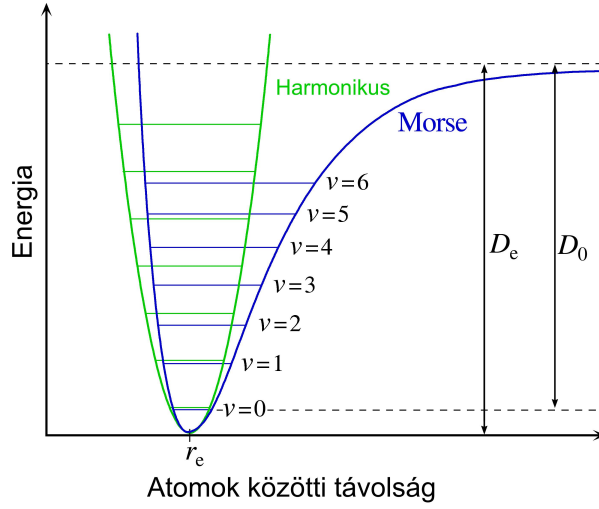
- D - A rendszer disszociációs energiájával van kapcsolatban, de a zérusponti energia miatt nem egyenlő vele. Ha a zérusponti energia E_0 , akkor $E_{\text{disszoc.}} = D - E_0$.
- a - A potenciál anharmonicitását adja meg, 1/hosszúság dimenziójú pozitív szám. Ha D -t állandón tartva a -t növeljük, nő a potenciál eltérése a harmonikustól.
- r_0 - Az egyensúlyi távolság koordinátája. A mi modellünkben ilyen paraméter értelemszerűen nincs, mert a változónk maga $(r - r_0)$.

A potenciál egyik előnye számunkra, hogy mindössze két paraméterrel le lehet írni, és $D_e \rightarrow \infty$, $r_e \rightarrow 0$, de $D_e a^2 \rightarrow \frac{1}{2}m\omega^2$ esetén a harmonikus potenciálhoz tart. Ez másként azt is jelenti, hogy ha $r \rightarrow 0$, akkor a Morse-potenciál jó közelítéssel hasonlít a harmonikus potenciálhoz.

A 9. ábrán látható kép a Morse-potenciált és a harmonikus potenciált hasonlítja össze, míg a 10. ábrán egy általunk vizsgált tipikus potenciáltérkép látható illesztett Morse-potenciállal.

Az ábrán látható a Morse-potenciál első 6 energiaszintje. A kvantummechanika alapvető törvényszerűsége, a határozatlansági reláció miatt természetesen ebben a kötött állapotban sem nulla az alapállapot energiája. Ezen felül még a harmonikus oszcillátor energiaszintjei ekvidisztánsak, addig a Morse-potenciál energiaszintjei közötti különbség az energiaszint növekedésével csökken, és valahol 0-vá válik. Emiatt a Morse-potenciálnál csak véges sok kötött állapot van. Ha a rendszer energiája ennél nagyobb, akkor ott az energiája folytonosan változhat.

Adott tehát egy 27 pontra illesztett Morse-potenciál, amivel le lehet szimulálni a feltételezett rezgési energiaszinteket. A Hamilton-operátor:



9. ábra. A Morse-potenciál és a harmonikus potenciál összehasonlítása. Az ábra jelölései szerint a Morse-potenciál két paramétere: D_e , ami rendszer disszociációs energiáját határozza meg (de az zérus ponti energia miatt nem egyenlő vele!), valamint a , ami az ábrán ugyan nem látszik, de az anharmonicitást adja meg. r_e az egyensúlyi távolság.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + D(1 - e^{-ax})^2, \quad (4)$$

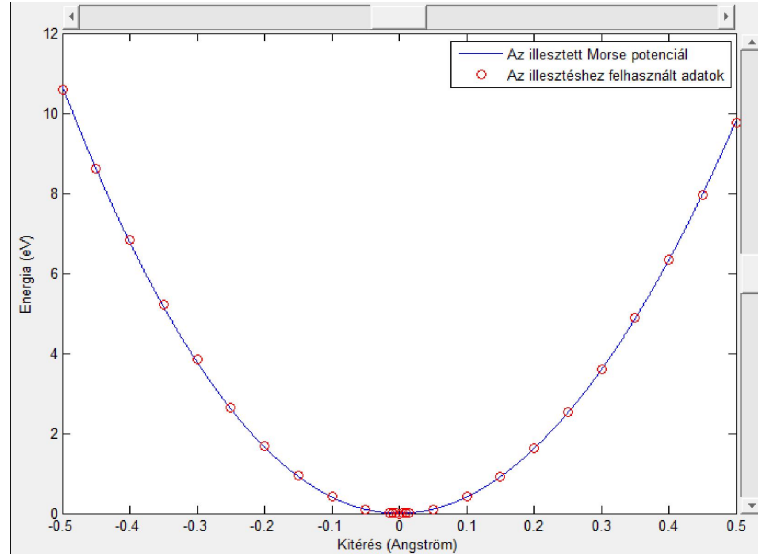
ahol x jelöli az általános koordinátát. Az egyetlen kérdés a (4) Schrödinger-egyenletben szereplő tömeg. Mivel jelen esetben ez nem köthető egy konkrét részecskéhez, így effektív tömegként fogunk rá hivatkozni az elkövetkezőkben. Az értékére a harmonikus közelítés segítségével lehet egy becslést adni. Négyzetes potenciál esetén a következő alakú a Schrödinger-egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{eff}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + \frac{1}{2} m_{eff} \omega^2 x^2 \Psi = E \Psi \quad (5)$$

Ha ismerjük a rendszerünk potenciálját a harmonikus közelítés tartományában, akkor illeszthetünk rá egy négyzetes függvényt a Morse-potenciál helyett:

$$V_{harm.} = Cx^2 \quad (6)$$

Ezt összevetve a (5)-ben található potenciállal azt kapjuk, hogy $\frac{1}{2} m_{eff} \omega^2 = C$, vagyis



10. ábra: A leginkább lokalizált, 157-es módus 1D potenciáltérképe. Piros karikával ábrázoltam a VASP-al számított értékeket, a folytonos kék vonal a rá illesztett Morse-potenciált jelenti

$m_{eff} = \frac{2C}{\omega^2}$. Ez az effektív tömeg más lesz minden egyes módusra, hiszen függ a potenciál alakjától, és a körfrekvenciától is.

3.1.2. A Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása

A Schrödinger-egyenlet megoldó programot Matlabban készítettem, véges differencia módszer felhasználásával. A módszer lényege, hogy a feladatot diszkrétizáljuk, és a képletben szereplő második deriváltat középponti numerikus differenciával helyettesítjük. Megfelelően sűrű talppontok választása esetén az így kapott mátrix-egyenlet megoldása jól közelíti az eredeti egyenlet megoldását.

A numerikus deriválási séma:

$$f''(x_i) \approx \frac{\frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{h} - \frac{f(x_i) - f(x_{i-1}))}{h}}{h} = \frac{f(x_{i+1}) - 2f(x_i) + f(x_{i-1}))}{h^2}, \quad (7)$$

ahol h az osztásköz. A Schrödinger-egyenlet diszkrétizált alakja:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{eff}} \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V(x_1) & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & V(x_2) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & V(x_3) & 0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & V(x_n) \end{pmatrix} \right] \mathbf{F} = E\mathbf{F}, \quad (8)$$

ahol $\mathbf{F}$ jelenti a Ψ hullámfüggvény diszkrét pontokban vett közelítését. A sajátérték-probléma már könnyen megoldható a matlab eig() parancsával. Ez a parancs egy általános mátrixot felső Hessenberg alakra transzformál hasonlósági transzformációval, majd a sajátértékeket QR-iterációval keresi meg. Mivel a Hamilton-mátrixunk alpból tridiagonális, ezért az első lépésre nincs is szükség.

A szimuláció a véges differencia módszeren alapszik, ami akkor tud jól működni, ha elég sűrű a felosztás ahhoz, hogy a megoldásfüggvény nem változik túl meredeken két osztópont között. Ez a feltétel a vizsgált rendszerre csak bizonyos sajátenergia-értékek alatt teljesül, ugyanis a Morse-potenciál megoldásai nagyon hasonlítanak az Hermite-polinomokra. Az Hermite-polinomok viszont a sajátenergia növelésével egyre jobban oszcilláló függvényekké válnak, ezért adott felosztás mellett biztos elérjük azt a helyzetet, amikor a rögzített lépésköznél kapott közelítő sajátfüggvények már nem írják le jól a valóságot.

Ezzel párhuzamosan egy másik effektus is elrontja a szimulációt: a véges tartomány. Csak véges tartományt tudunk leszimulálni programmal, azonban az Hermite-polinomok exponenciálisan csengenek le a végtelenben, valamint a energia növekedésével egyre kiterjedtebbek lesznek. Emiatt lesz egy olyan küszöbenergia, amikor a rendszer valódi megoldása „kilóg” a szimulációhoz tartozó tartományból, ami nyilvánvalóan hamis eredményre vezet (valamint a várható érték számításakor is jelentőssé válik az, hogy nem $-\infty.. \infty$ -ig vizsgáljuk a rendszert, hanem egy véges tartományon). A fenti feltételekre való tekintettel fogadtuk el szimuláció eredményeit.

3.2. Módusok kiválasztása

A VASP program segítségével meghatároztuk a szupercellához tartozó rezgési normál módusokat, amikből a program 186 darabot adott meg. Mivel a változók száma $3*63 = 189$, és a koordinátatengelyek közül mindhárom irányhoz tartozik egy transzlációs mozgást leíró

módus, így valójában csak $189 - 3 = 186$ valódi rezgési módusunk van. A 3 translációs megoldást leválasztva a maradék 186 rezgési módust osztályozni kellett lokalitás szempontjából: számunkra kifejezetten a vakancia közeli atomokra lokalizált rezgési módusok voltak az érdekesek, ezeket a következő két módon próbáltuk azonosítani:

Az első módszer egy szemléletes megközelítés: minden módushoz hozzárendeltünk egy ú.n. *lokalizációs indexet* (LID), amit a következőképpen számoltunk: kiválasztottuk a vakanciához legközelebbi 3 szénatomot, valamint a nitrogént, és a nitrogénhez legközelebbi 3 szénatomot, és vettük az ezen kiválasztott atomok maximális kitérésének és a többi atom maximális kitérésének hányadosát. Ezzel a módszerrel a hibához leginkább kötődő atomok kitérését tudjuk vizsgálni a többi atomhoz képest. A nitrogénhez közeli 3 szénatomot azért vettük bele a vizsgált atomok sorába, mert a nitrogénhez képesti helyzetük nagyban befolyásolja a nitrogén töltéeloszlását.

A második módszer az ú.n. *Inverse Participation Ratio* (IPR) alapján való csoportosítás. [11] cikkben használt definíció alapján a rezgések lokalizáltságát az IPR a következő módon jellemzi:

$$P = \sum_{i=1}^{3N} (u_i \cdot u_i)^2 \left[\sum_{i=1}^{3N} (u_i \cdot u_i) \right]^{-2}, \quad (9)$$

ahol N az atomok száma a szupercellában, az $\mathbf{u}$ vektor pedig az egyes atomok x , y , z irányú kitéréseit tartalmazza. Ez láthatóan egy 0 és 1 közötti számot rendel minden módushoz, és pontosan akkor veszi fel a maximális értékét, ha az u vektornak csak egyetlen komponense nullától különböző. Ez a módszer így nem érzékeny arra, hogy melyik atom rezgése számottevően nagy a többihez képest, ami eredményezheti azt, hogy egy, nem az NV^- -centrumhoz szorosan kapcsolódó atom nagy kitérésű rezgését találjuk meg. Tekintve a szupercella relatíve kis méretét és a módusok kezelhető számát, az esetleges, számunkra érdektelen módusok egyrészt kis valószínűséggel fordulnak elő, másrészt könnyen kiszűrhetők egyszerű ellenőrzéssel.

Az analízis céljából kiválasztottam 7 különböző módust. Ezek tulajdonságait a 2. táblázat tartalmazza:

A módusszám egy önkényes számozása a módusoknak, amit a VASP adott meg. Az elektronszerkezet leírásánál ismertetett tétel szerint a rendszer minden rezgési módusa a rendszer szimmetriacsoportjának valamely irreducibilis reprezentációja szerint transzformálódik. C_{3v} szimmetria esetén a már említett 3 irreducibilis reprezentáció lehetséges: A_1 , A_2 , E . Ezek közül az első kettő egydimenziós, míg az E módus kétszeresen degenerált, ezért

2. táblázat. A vizsgált rezgési módusok tulajdonságai

Módusszám	9	24	146	157	164	168	184
Energia (meV)	162.3	154.3	94.5	77.0	75.6	69.1	59.7
Lokalizáció	delok.	lok.	delok.	lok.	lok.	delok.	lok.
Szimmetria	A_1	E_x	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1
Lokalizáció (LID)	0,546	0,519	0,445	3,312	1,345	1,056	2,343
Lokalizáció (IPR) ·100	1,06	3,69	1,09	4,58	2,28	1,25	2,04

szokás különbsége tenni E_x és E_y módusok között.

A táblázatból is látszik, hogy a lokalizáltság eldöntése komoly probléma, ugyanis a két osztályozási módszer csak kevés esetben ad egyező eredmény. Azt biztosan kijelenthetjük, hogy mindkét osztályozás szerint lokalizáltak a 157, 84 és delokalizáltak a 9, 146 és 168 módusok. Figyelembe véve, hogy az LID index egy jóval önkényesebben választott függvénye az elmozdulásoknak, mint az IPR, így ez utóbbit tekintjük fizikailag helyes paraméternek. Ezt az is alátámasztja, hogy a maradék két módusra az osztályozások ellentmondó végeredményt szolgáltatottak. Ha azonban ábrázolóprogrammal megjelenítjük az így kapott rezgéseket, azt figyelhetjük meg, hogy mindkét esetben az átlagosnál nagyobb a hiba környéki atomok kitérése, a magas IPR értékükkel összhangban.

3.3. Eredmények

A kiválasztott módusokkal lefuttattam az általam írt analízátor programban. A program a következő lépéseket hajtja végre:

- Beolvassa az adott módushoz tartozó 1D potenciáltérképet a pot.txt fájlból.
- A beolvasott adatok közül kiválasztja a *harmonikus tartományban* található pontokat (kitérés $< 0,015 \text{ \AA}$), és erre négyzetes függvényt illeszt. Az illesztési paraméterből meghatározza az effektív tömeg értékét amu-ban, vagyis atomi tömegegységben. Az illesztés részletes paraméterei, és az effektív tömeg lementésre kerül a massfit.txt-ben.
- A beolvasott adatokra Morse-potenciált illeszt, aminek két paramétere van: a és D_0 . Az illesztés részletes paraméterei lementésre kerülnek a morsefit.txt-ben.

- Az illesztett Morse-potenciál segítségével elvégzi a probléma diszkretizálását, és elkészíti a Hamilton-operátor ily módon közelített mátrixát. A Matlab eig parancsának segítségével meghatározza a sajátvektorokat és sajátértékeket, amiket lement a me-revlemezre.
- Kvantummechanikai várható értéket közelít a diszkretizált koordináta operátorra:

$$\langle x \rangle_n = \langle \Psi_n | x | \Psi_n \rangle \approx \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{n,i} \mathbf{x}_i \mathbf{F}_{n,i}, \quad (10)$$

feltéve, hogy a sajátvektorok normáltak:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{n,i} \mathbf{F}_{n,i} = 1 \quad (11)$$

ahol N a közelítéshez használt pontok száma, $\mathbf{F}_{n,i}$ a numerikus közelítéssel kapott n -ik sajátvektor i -ik komponense és $\mathbf{x}_i$ a diszkrét értelmezési tartományból képezett vektor i -ik komponense (potenciáltérképben talált minimális kitéréstől a maximális kitérésig terjedő tartomány, a fent írt módusokra ez a -0,5..0,5 tartomány).

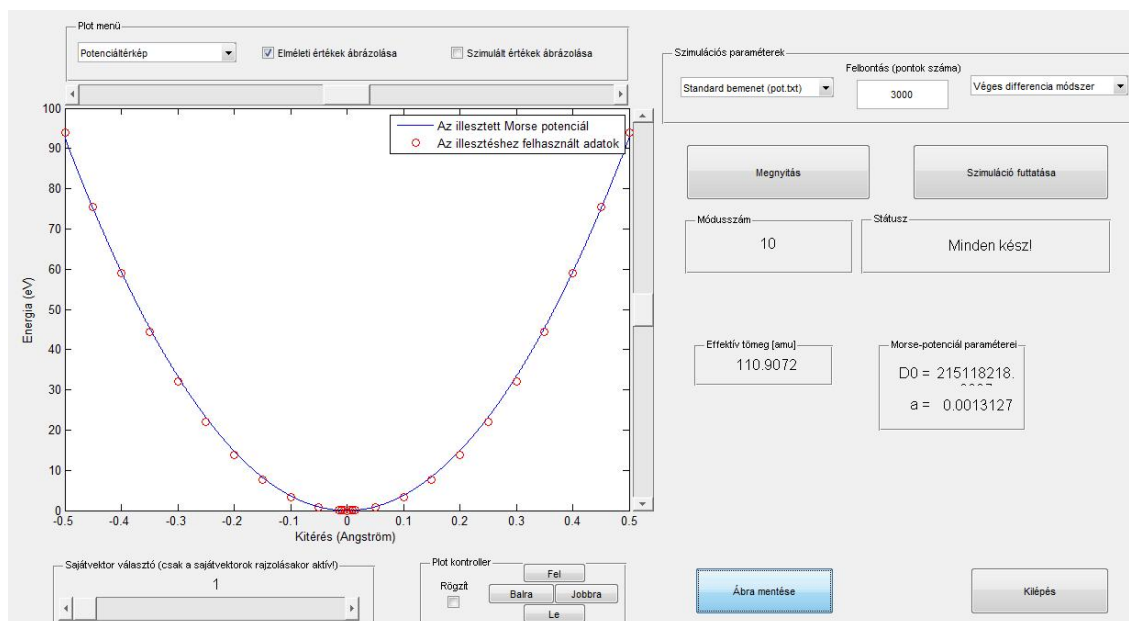
A (3). táblázat a kapott paramétereket tartalmazza:

3. táblázat. A Morse-potenciál illesztéséből kapott paraméterek a kiválasztott módusokra. A CI oszlopban a 95%-os konfidenciaszinthez tartozó konfidenciaintervallumot jelöltük meg.

Módus	m_{eff}	CI	D	CI	a	CI
9	266,36	268,74..263,98	4316	3814..4817	0,4241	0,4004..0,4478
24	103,98	104,57..103,38	6878	5652..8104	0,1989	0,1813..0,2164
146	168,43	174,33..162,53	$1.649 \cdot 10^5$	$1.454 \cdot 10^5$.. $1.845 \cdot 10^5$	0,03395	0,03193..0,03596
157	56,10	59,76..52,43	5612	4800..6424	0,08542	0,07925..0,09159
164	62,24	71,28..53,20	$1.748 \cdot 10^4$	$1.361 \cdot 10^4$.. $2.135 \cdot 10^4$	0,05027	0,04471..0,05582
168	183,05	187,96..178,15	$7.475 \cdot 10^6$	$5.047 \cdot 10^6$.. $9.903 \cdot 10^6$	0,003815	0,003196..0,004435
184	70,52	76,92..64,12	4812	4270..5353	0,08229	0,07767..0,08692

A táblázatban a 3 illesztési paraméter található, ami a Schrödinger-egyenlet felírásához kell. Mindegyik paraméter mellett szerepel egy CI feliratú oszlop, ez tartalmazza a 95 %-os konfidenciaszinthez tartozó konfidenciaintervallumot.

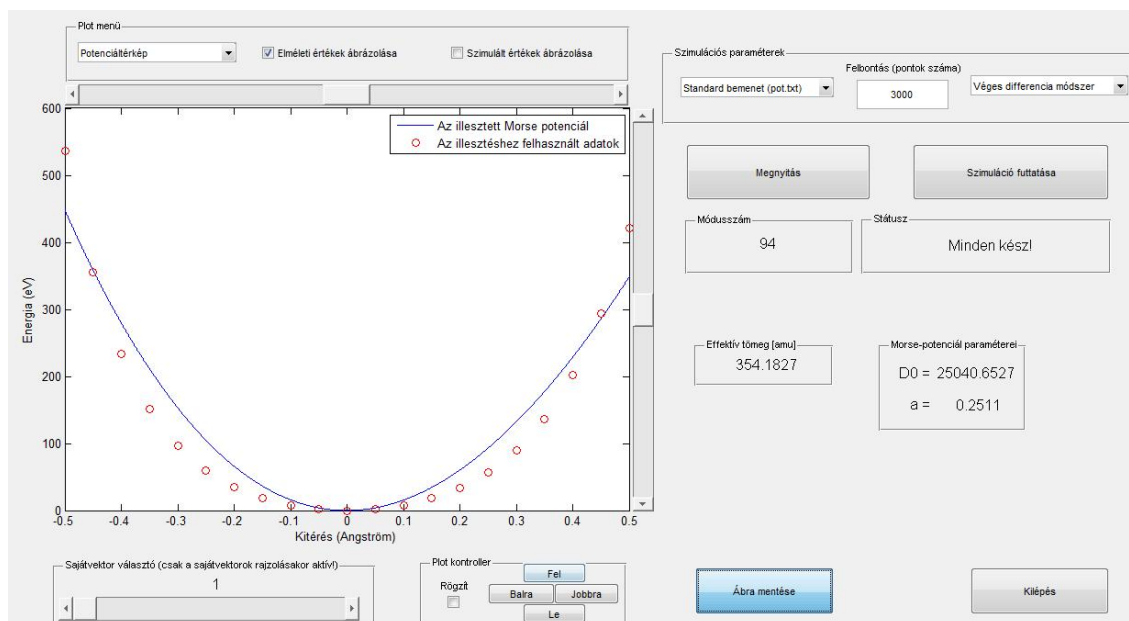
Meg kell jegyeznem, hogy a táblázatból úgy látszik, hogy mindegyik kiválasztott módusra sikerült (bizonyos pontossággal) illeszteni az általunk feltételezett görbéket, vagyis hogy a modell tökéletesen működött. Ez nincs így: két olyan módust is találtunk, amire a Morse potenciál szemmel láthatóan nem illeszkedik. Ez a 10 és a 94 módusok voltak, 11. és 12. ábrán látható a potenciáltérképük:



11. ábra. A 10. módus potenciáltérképe. A 95 %-os konfidenciaintervallum D -re: $-5,334 \cdot 10^9 \dots 5,764 \cdot 10^9$, a -ra: $-0,01562 \dots 0,01824$

Ez már jelzi, hogy a Morse-potenciállal való leírás nem mindig jó közelítés az NV centrum módusaira, de sok esetben hatékonyan lehet vele közelíteni a valóságot.

A szimuláció következő lépése a várható értékek kiszámítása volt. A Matlabos szimulációval sajnos csak az alacsonyenergiás tartományban tudtuk elkészíteni a várható értékeket, vagyis olyan állapotokra, aminek az energiája nem haladta meg a 6-8 eV-ot (a pontos érték módusonként változott). Ez általában 50-100 számolható várható értéket jelentett módusonként. Az egyik tipikus görbe a 13. ábrán látható. A jelenség az összes módusnál ugyan az: körülbelül 6-10 meV felett a várható érték hirtelen visszaáll a 0 körüli értékre. Ezt valószínűleg a véges szimulációs tartomány és a gyors oszcilláció okozza: egy bizonyos energiaérték felett a sajátfüggvények jókora része a szimulációs tartományon kívülre esik, ami mindenképp hamis eredményre vezet. Másrészt a nagyon gyorsan oszcilláló sajátfüggvénye-



12. ábra. A 94. módus potenciáltérképe. A 95 %-os konfidenciaintervallum D -re: $-1,955 \cdot 10^4 \dots 6,963 \cdot 10^4$, a -ra: $0,03074 \dots 0,4715$

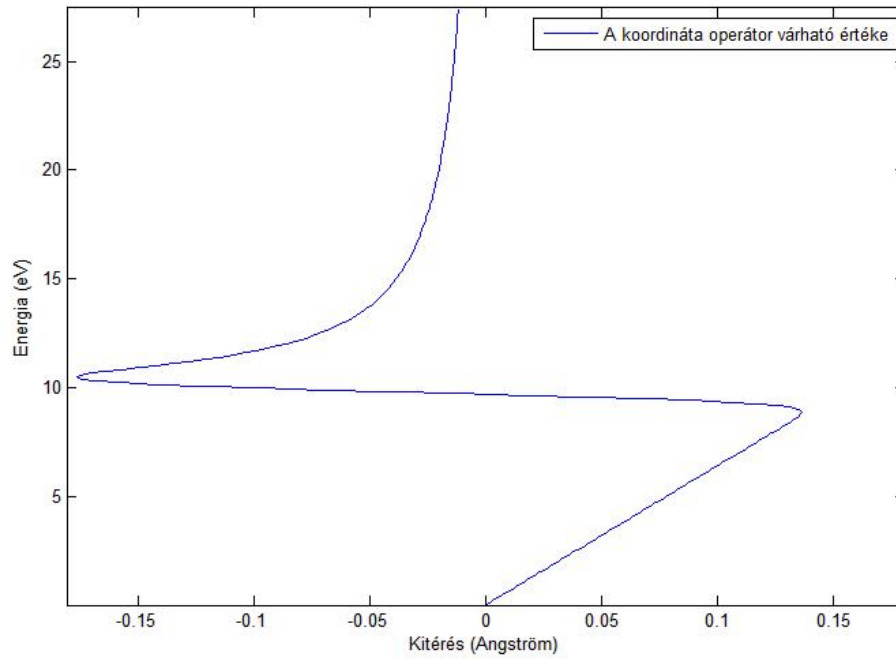
ket már nem tudja pontosan leírni a diszkrét mintavételezés, így a görbe alatti területtel kapcsolatban álló várható érték is hibás lesz.

Az előbbieket miatt az analízisbe, hogy biztosan a fizikailag reális tartományban dolgozunk, csak a 6 eV-nál kisebb energiájú állapotok várható értékeit vettük bele. Az így kapott pontok nagyon nagy pontossággal egy egyenesre estek, így egyenest illesztettünk rájuk. Az így kapott egyeneseket ábráztuk a 14. ábrán. Az illesztett egyenesek paramétereit a 4. táblázat tartalmazza.

Az utolsó oszlopban az SSE érték az egyes pontoknak az illesztett egyenestől való távolságának a négyzetösszegét adja meg, vagyis az illesztés során minimalizálandó mennyiség minimumát adja meg.

A következő lépésben a lineáris hőágulási együtthatót akartuk megbecsülni statisztikus fizikai megfontolások segítségével.

Eddig kvantummechanikai várható értéket számoltunk annak a kiszámításához, hogy az egyes rezgési állapotokban mi a koordináta operátor várható értéke ($\langle x \rangle$). Most statisztikus



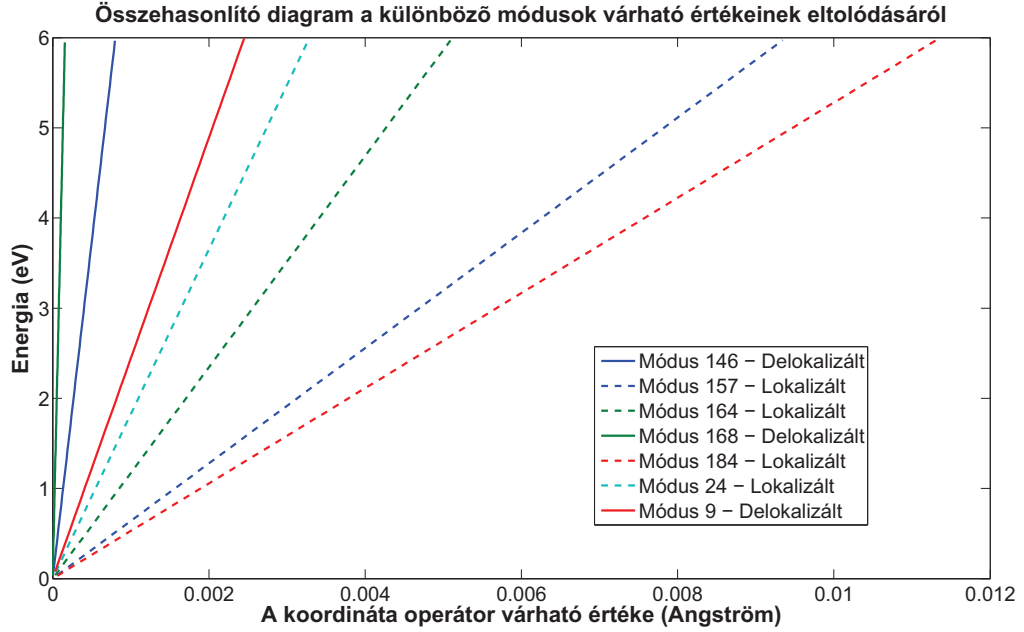
13. ábra. A 157-es lokalizált módus koordináta várható értékeinek változása az energia függvényében

4. táblázat. Illesztett egyenesek paraméterei. SSE jelenti az illesztés *sum of squares error*-ját, vagyis az egyes adatpontok és az illesztett egyenes távolságának négyzetösszegét

Módusszám	Típus	Meredekség(eV/Angström)	Tengelymetszet (eV)	SSE
146	Delokalizált	$7,469 \cdot 10^3$	$-1,913 \cdot 10^{-4}$	$1,651 \cdot 10^{-7}$
157	Lokalizált	$6,391 \cdot 10^2$	$2,239 \cdot 10^{-5}$	$1,865 \cdot 10^{-8}$
164	Lokalizált	$1,172 \cdot 10^3$	$-5,175 \cdot 10^{-5}$	$4,026 \cdot 10^{-8}$
168	Delokalizált	$3,805 \cdot 10^4$	$-1,940 \cdot 10^{-4}$	$1,993 \cdot 10^{-7}$
184	Lokalizált	$5,279 \cdot 10^2$	$2,286 \cdot 10^{-8}$	$2,526 \cdot 10^{-8}$
24	Lokalizált	$1,824 \cdot 10^3$	$-7,489 \cdot 10^{-5}$	$2,270 \cdot 10^{-8}$
9	Delokalizált	$2,442 \cdot 10^3$	$-2,186 \cdot 10^{-4}$	$1,214 \cdot 10^{-7}$

fizikai átlagolást fogunk használni annak számításához, hogy adott hőmérsékleten várhatóan melyik állapot fog megvalósulni, vagyis kiszámítjuk a koordináta operátor várható értékének *hőmérsékletfüggését* (Jelölésünkben: $\overline{\langle x \rangle}$ -ot).

A leíráshoz kanonikus állapotösszeget alkalmazunk, mivel számunkra csak a környezettel való hőcsere a fontos a hőtágulási együttható szempontjából. Így az állapotösszeg:



14. ábra. Diagram a számított várható értékekről. A 4 db lokalizált módus mindegyikének kisebb a meredeksége az ábrán mint a delokalizáltaknak, így azonos energián a lokalizált módusoknál nagyobb lesz az átlagos távolság

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (12)$$

és a koordináta operátor várható értékének statisztikus fizikai átlaga:

$$\overline{\langle x \rangle} = \frac{1}{Z} \sum_n \bar{x}_n e^{-\beta E_n}, \quad (13)$$

Mivel az x általános koordináta az egyensúlyi helyzettől való eltérést adja meg, és Morse potenciál esetén ez az eltérés mindig megnyúlást, és sosem összehúzódást jelent, így két szénatom közötti távolság:

$$L = L_0 + \overline{\langle x \rangle}, \quad (14)$$

Ha egy olyan rendszerünk lenne, amiben két meghatározott tömegű atom rezeg az egyensúlyi helyzete körül egy adott potenciálgödörben, akkor (14) egyenlet valóban a két atom átlagos távolságát írta le. A mi esetünkben ennél jóval bonyolultabb a helyzet, hiszen több mint 100 különböző frekvenciájú rezgési állapota van a szupercellánknak, és mindegyik rezgési állapotot más és más potenciállal írtunk le. Azonban megfeleltethetünk minden rezgési módushoz egy hőtágulási együtthatót a következő képlettel:

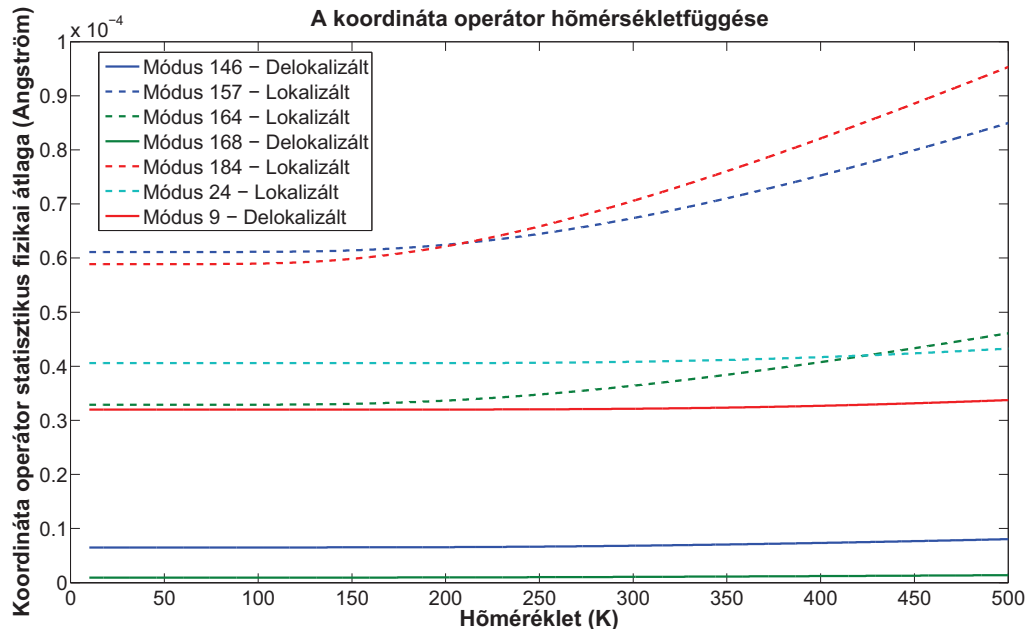
$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} = \frac{1}{L} k_b \beta^2 \left[\frac{1}{Z} \sum_n \bar{x}_n E_n e^{-\beta E_n} - \left(\frac{1}{Z} \sum_n \bar{x}_n e^{-\beta E_n} \right) \left(\frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \right) \right], \quad (15)$$

ami a β -kon keresztül természetesen hőmérsékletfüggő lesz. Az L_0 távolságnak a két szomszédos szénatom közötti távolságot vettük, ami 1,53 Å-nek felel meg. Erről a mennyiségről, amit *az individuális rezgési módusok hőtágulási együtthatójának*, (α) -nak fogunk hívni, semmi nem garantálja, hogy a szupercella valódi hőtágulását adná meg, azonban arra alkalmas, hogy összehasonlítsuk az egyes módusokat. Tehát azt mondhatjuk, hogy nagyobb α nagyobb átlagos atomok közötti távolságot jelent az adott módusra nézve.

Az állapotösszeg számolását nem tudjuk teljesen egzaktul elvégezni, ugyanis a leírtak szerint a szimulációból csak körülbelül $E_n < 6$ meV energiaértékig tudunk várható értéket számolni a koordináta operátorra. Az állapotösszeget ezáltal csak úgy tudjuk elkészíteni, hogy mindössze ezt az alacsonyenergiás tartományt használjuk fel. Ez a módusonként kb az alsó 20-30 energiaszintet jelentette, a modell szerint azonban körülbelül 10 000 kötött állapot lehetséges, ugyanis a potenciál nagyon kevésbé tér el a harmonikustól. Ez azt jelenti, hogy nagyon sok állapotot hanyagolunk el, azonban alacsony hőmérsékleten (< 4 -500 K) ez mégis jó közelítés lehet. Vegyük ugyanis a módusok jellemző energiatartományát: $\hbar\omega \approx 100$ meV. Ekkor $\exp(-\beta\hbar\omega) \approx 0,08$ -nek adódik 500 K-en. Mivel a potenciál közel harmonikus, ezért $E_n \approx n\hbar\omega$, ami azt jelenti, hogy az állapotösszeg egymás utáni tagjainak hányadosa közelítőleg 8 század lesz. Mivel a várható érték sokkal lassabban növekszik ennél, így nem követünk el nagy hibát, ha elhagyjuk a 20. állapot utáni állapotokat.

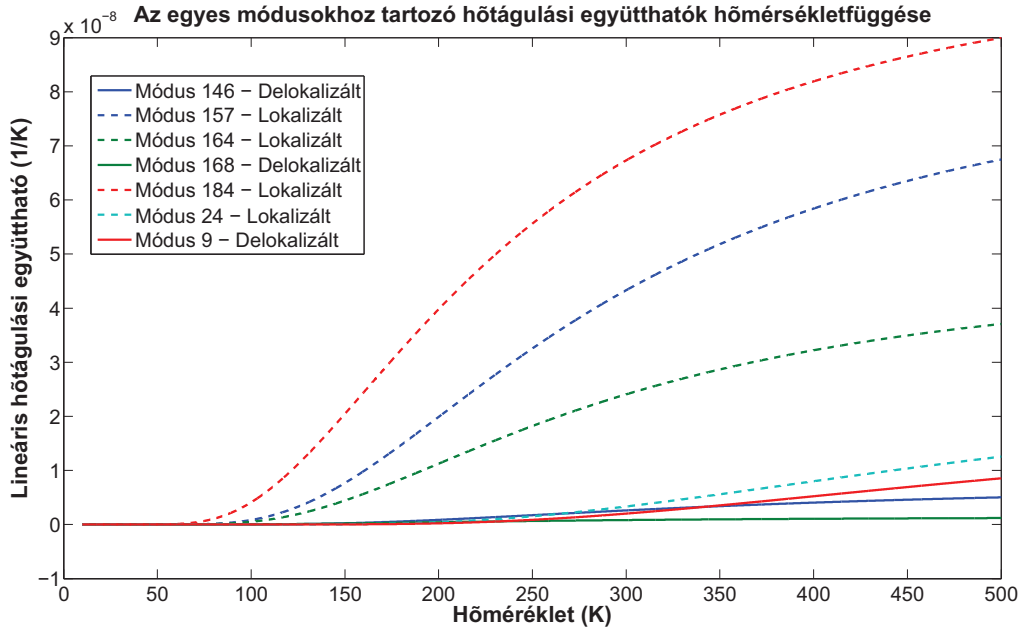
A 15. és 16. ábrákon a vizsgált módusokra számolt $\overline{\langle x \rangle}$ és α értékek láthatóak a hőmérséklet függvényében.

Az ábrákról látható, hogy a lokalizált módusokhoz számolt hőtágulási együttható 4-10-szer nagyobb szobahőmérsékleten, mint a delokalizáltakhoz tartozó együttható. Ezzel



15. ábra. A koordináta operátor hőmérsékletfüggése a $[10, 500]$ K tartományon

kvalitatíve magyarázni lehet az Acosta *et al* által felvetett problémát [8], nevezetesen, hogy a zéró tér felhasadás $\mathbf{D}$ paraméterének hőmérsékletfüggését nem tudták megmagyarázni a tiszta gyémánt hőtágulási együtthatójával, ugyanis az általuk mért hőmérsékletfüggést csak egy körülbelül 4,5-szer nagyobb hőtágulással konzisztens. Az NV^- -centrum lokalizált módusai a számításaink szerint adott hőmérsékleten olyan módon rezegnek, hogy az atomok átlagos távolsága nagyobb, mint a delokalizált módusokra. Mivel a lokalizált módusokban csak a hiba körüli pár szénatomnak és a nitrogénnek van jelentős elmozdulása, így ezen atomok átlagos távolsága várhatóan nagyobb lesz, mint a vakanciától távol eső szénatomoké, hiszen az utóbbiaknak csak a delokalizált rezgési módusokban van jelentős amplitúdójuk. Ez pedig magyarázatot adhat a tiszta gyémántnál nagyobb, lokális hőtágulásra.



16. ábra. A független rezgési módusok hőtágulási együtthatójának változása a [10,500] K tartományon

4. Az NV^- centrum lokális hőtágulásának analízise a Grüneisen paraméter segítségével

4.1. A hőtágulási együttható és a Grüneisen paraméter kapcsolata

Az előző szekcióban a lokalizált rezgési módusokat külön-külön vizsgáltuk annak érdekében, hogy mekkora lehet a járuléka a hiba lokális hőtágulásában. Az előbbi kvalitatív módszerrel kapott eredményeket azonban nem lehet összehasonlítani semmilyen mérési eredménnyel, hiszen egy valódi mérés során az összes lokalizált, illetve fononmódus együttesen határozza meg a minta termikus viselkedését. A mérésekkel való összehasonlíthatóság érdekében az ún. *Grüneisen-paraméteres* leírást fogjuk alkalmazni, ami egyszerre veszi fi-

gyelemben az összes rezgési módus járulékát a hőtágulásban. A leírás alapja az ún. *kváziharmonikus* közelítés: ebben a közelítésben az atomokra ható erőt nem lineárisnak tekintjük, hanem magasabb rendű, anharmonikus tagokat is figyelembe fogunk venni, azonban az így kapott mozgásegyenletek megoldásának első közelítésként továbbra is a fononokat fogjuk tekinteni. Mivel ebben az esetben csak annyi lesz igaz, hogy egy fonon csak egy adott időpillanatban lehet megoldása az anharmonikus tagokat tartalmazó egyenleteknek, a fononok nem lesznek végtelen időtartamú gerjesztések, hanem két vagy több másik fononná bomolhatnak el.

Az anharmonikus tagok figyelembe vételével lehetőség nyílik a hőtágulás tárgyalására. A jelenség leírásához kanonikus sokaságot fogunk használni, vagyis a szabadenergiával fogunk számolni:

$$F = -k_b T \ln Z, \text{ ahol } Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (16)$$

Az alábbiakban bevezetjük néhány anyagi állandó definiáló egyenletét:

- **Térfogati hőtágulási együttható:** $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
- **Térfogati rugalmassági modulus:** $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$

Induljunk ki a következő termodinamikai összefüggésből:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (17)$$

Ha bevezetjük az előbb definiált anyagi állandókat, a következő alakra jutunk:

$$\alpha_V = \frac{1}{\kappa_T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (18)$$

Tehát szükségünk van a $p(T)$ összefüggésre. Ezt a szabadenergiából a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (19)$$

Egy λ számú rezgési módussal és $\omega(\mathbf{q})$ diszperziós relációval rendelkező szilárdtest szabadenergiája harmonikus közelítésben a Debye-modell szerint a következő alakú:

$$F = \frac{1}{\beta} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \ln(1 - e^{\beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}) + \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \frac{1}{2} \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}). \quad (20)$$

Az anharmonicitást az ún. *kváziharmonikus* közelítéssel vesszük figyelembe. Feltesszük, hogy az egyes rezgési állapotok közötti energiakülönbség továbbra is $\hbar\omega$, vagyis az energiaspektrumunk, s így a szabadenergia kifejezése változatlan marad, de megengedjük, hogy ω függjön a térfogattól, vagyis $\omega = \omega(V)$. Ebben a közelítésben tehát a szabadenergia:

$$F = \frac{1}{\beta} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \ln(1 - e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)}) + \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V). \quad (21)$$

Így a nyomás:

$$p = \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V) \right) n_{\lambda}(\mathbf{q}) - \frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_{\lambda, \mathbf{q}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V) \right), \quad (22)$$

ahol bevezettük a betöltési szám szokásos definícióját:

$$n_{\lambda}(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)} - 1} \quad (23)$$

Írjuk be (22)-t (18)-be:

$$\alpha_V = \frac{1}{\kappa_T} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V) \right) \frac{\partial}{\partial T} n_{\lambda}(\mathbf{q}) \quad (24)$$

A zérusponti energiákat jelentő második tag eltűnik, hiszen ω -ról csak V -függést tettünk fel, így p csak a betöltési számon keresztül függ a hőmérséklettől. Mivel a fajhő ebben a közelítésben

$$c_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V) \frac{\partial}{\partial T} n_{\lambda}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} c_{V\lambda}(\mathbf{q}) \quad (25)$$

alakú, így célszerű elvégezni az alábbi azonos átalakítást:

$$\begin{aligned} \alpha_V &= \frac{1}{\kappa_T} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \left(-\frac{V}{\omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)} \frac{\partial \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)}{\partial V} \right) \frac{1}{V} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V) \frac{\partial}{\partial T} n_{\lambda}(\mathbf{q}) = \\ &= \frac{1}{\kappa_T} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \left(-\frac{\partial \ln \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)}{\partial \ln V} \right) c_{V\lambda}(\mathbf{q}) = \frac{1}{K} \sum_{\lambda, \mathbf{q}} \gamma_{\lambda}(\mathbf{q}) c_{V\lambda}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (26)$$

ahol bevezettük a módus- és hullámszámfüggő $\gamma_{\lambda}(\mathbf{q})$ ún. *Grüneisen-paramétert*:

$$\gamma_{\lambda}(\mathbf{q}) = -\frac{\partial \ln \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)} \frac{\partial \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)}{\partial V} \quad (27)$$

Definiáljuk az így kapott, egyes módusokra (adott hullámszám mellett) számolt Grüneisen-paraméterek következő átlagát:

$$\gamma = \frac{\sum_{\lambda, \mathbf{q}} \gamma_{\lambda}(\mathbf{q}) c_{V\lambda}(\mathbf{q})}{\sum_{\lambda, \mathbf{q}} c_{V\lambda}(\mathbf{q})} = \frac{\sum_{\lambda, \mathbf{q}} \gamma_{\lambda}(\mathbf{q}) c_{V\lambda}(\mathbf{q})}{c_V} \quad (28)$$

(28) felhasználásával a (26) egyenlet a következő alakot ölti:

$$\alpha_V = \frac{\gamma c_V}{\kappa_T} \quad (29)$$

Ez az úgynevezett *Grüneisen-összefüggés* [12].

Az előbb felvázolt közelítés a mi számunkra kiválóan alkalmazható, ugyanis az *ab-initio* DFT szimulációval tetszőleges térfogat mellett meghatározhatjuk a rezgési módusok frekvenciáit, és így a Grüneisen-paraméter értékét haladó differenciával közelíthetjük. A κ_T kompressziómodulus is kiszámolható a szabadenergia deriváltjaként, hiszen (19)-ből és a definíció felhasználásából következik, hogy

$$\kappa_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right) \quad (30)$$

Mivel a betöltési szám várható értéke, illetve annak hőmérséklet szerinti deriváltja tetszőleges hőmérsékleten analitikusan számolható, így a szabadenergia ismeretében a hőtágulási együttható meghatározható.

4.2. A numerikus deriválási séma meghatározása

A Grüneisen-paraméter kiszámolásához a következő deriváltat kellett numerikus módszer segítségével közelíteni:

$$\frac{\partial \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)}{\partial V} \quad (31)$$

Ennek a legegyszerűbb módja az, ún. *haladó differencia*: Kiszámítjuk a deriválandó függvény értékeit n db diszkrét, ekvidisztáns pontban, majd ezeket megfelelő súlyokkal összeadjuk, és elosztjuk a lépésközzel:

$$\left. \frac{\partial \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V)}{\partial V} \right|_{V=V_0} \approx \frac{\sum_{i=0}^n c_i \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, V_0 + i \cdot \Delta V)}{\Delta V} \quad (32)$$

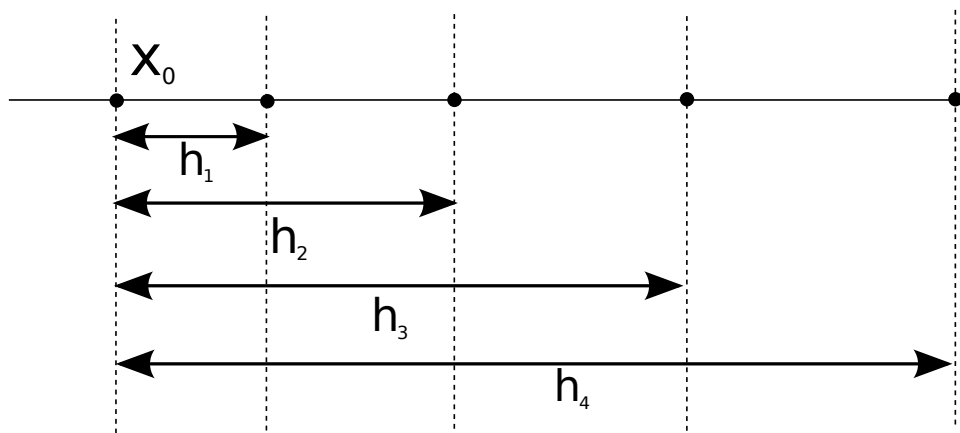
A használt közelítő képletben a c_i -k valamilyen ismeretlen súlyfaktorok, ΔV pedig a lépésköz. A súlyfaktorokat úgy célszerű megválasztani, hogy a pontos értéktől való eltérés a lépésköz minél nagyobb hatványával legyen arányos, hiszen ekkor a lépésköz csökkentésével a módszer gyorsabban konvergál a pontos értékhez.

Mi a rezgésszámítást 5 különböző, ekvidisztáns rácsállandó érték mellett végeztük el: először az eredeti (r_0), optimalizált rácsállandóval, majd annak 1.0025, 1.005, 1.0075 és 1.01-szeresével. Ezáltal azonban a térfogatelemek nem egyenlő távolságonként követik egymást, hiszen azok r^3 -el skálázódnak. Emiatt a szakirodalomba hozzáférhető súlyfaktorokat nem használhattuk fel a haladó differencia kiszámításához, hanem először meg kellett határoznunk őket. Ezt ismertetjük az alábbiakban:

Tekintsünk egy $f(x)$ függvényt, aminek az x_0 -beli deriváltját akarjuk közelíteni haladó differenciával úgy, hogy adott 5 db h_i távolság, amikre $f(x_0 + h_i)$ ismert (ezek közül $h_0 = 0$) (17. ábra). Használjuk az $f_0 = f(x_0)$ jelölést, valamint $f'(x)$ alatt a derivált pontos értékét értsük. Ekkor a Taylor-sorfejtés szerint:

$$f(x_0 + h_i) = f_0 + f'h_i + \frac{1}{2}f''h_i^2 + \frac{1}{6}f'''h_i^3 + \dots \quad (33)$$

Ha a $h_{i+1} - h_i$ távolságok egyformák volnának, akkor természetes lenne azt mint lépésközt választani. Mivel ez nincs így, ezért mi a 4 távolság átlagát választottuk lépésköznek, vagyis $\Delta x = (h_1 + (h_2 - h_1) + (h_3 - h_2) + (h_4 - h_3))/4 = h_4/4$.



17. ábra. A definiált távolságok

A súlyfaktorokat úgy akarjuk megválasztani, hogy a hiba a h_i távolságok minél nagyobb

hatványával legyen arányos:

$$\sum_{i=0}^4 c_i f(x_0 + h_i) = f' \cdot \Delta x + \sigma(h_i^5) + \dots \quad (34)$$

A képletbe már beleírtuk azt az eredményt, hogy 5 ismeretlen c_i együtthatóval csak a h_i -k első 5 hatványáról tudjuk biztosítani, hogy ne adjanak járulékot, vagyis $h^0 - h^4$ -en nem fog szerepelni (34) jobb oldalán. Ez könnyen látszik, ha beírjuk (34)-ba a Taylor-sorfejtését az egyes tagoknak, akkor összesen 5 feltételt tudunk egyszerre megkövetelni:

$$\begin{aligned} \sum_i c_i f(x_0 + h_i) &= f(c_0 + c_1 + c_2 + c_3 + c_4) + f'(c_1 h_1 + c_2 h_2 + c_3 h_3 + c_4 h_4) + \\ &\quad \frac{1}{2} f''(c_1 h_1^2 + c_2 h_2^2 + c_3 h_3^2 + c_4 h_4^2) + \dots = f' \cdot \Delta x + \sigma(h_i^5) + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

Ezek mátrixos alakban felírva:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & h_1 & h_2 & h_3 & h_4 \\ 0 & h_1^2 & h_2^2 & h_3^2 & h_4^2 \\ 0 & h_1^3 & h_2^3 & h_3^3 & h_4^3 \\ 0 & h_1^4 & h_2^4 & h_3^4 & h_4^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \Delta x \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (36)$$

Ha ezt a lineáris egyenletrendszer megoldjuk, megkapjuk c_i -ket. Alább feltüntetjük az ekvidisztáns felosztás esetén, illetve a mi konkrét számainkra kapott együtthatókat:

5. táblázat. Összehasonlító táblázat a haladó differencia koefficienseiről ekvidisztáns és az általunk használt nem ekvidisztáns esetben

	Ekvidisztáns felosztás	Saját felosztás
c_0	-2.0833	-2.0941
c_1	4.0000	4.0000
c_2	-3.0000	-2.9703
c_3	1.3333	1.3070
c_4	-0.2500	-0.2426

Az adatok jól láthatóan csak kissé térnek el. Ennek így is kell lennie, hiszen a h_i -k közötti távolság is csak kis mértékbe változik.

A második deriváltra is szükségünk lesz, jelöljük a koefficienseit ω_i -vel. Most a következő egyenletet kell az együtthatóknak teljesítenie:

$$\sum_i \omega_i f(x_0 + h_i) = f(\omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4) + f'(\omega_1 h_1 + \omega_2 h_2 + \omega_3 h_3 + \omega_4 h_4) + \frac{1}{2} f''(\omega_1 h_1^2 + \omega_2 h_2^2 + \omega_3 h_3^2 + \omega_4 h_4^2) + \dots = f'' \cdot (\Delta x)^2 + \sigma(h_i^5) + \dots \quad (37)$$

Ez mátrixos alakban felírva:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & h_1 & h_2 & h_3 & h_4 \\ 0 & h_1^2 & h_2^2 & h_3^2 & h_4^2 \\ 0 & h_1^3 & h_2^3 & h_3^3 & h_4^3 \\ 0 & h_1^4 & h_2^4 & h_3^4 & h_4^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \\ \omega_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2(\Delta x)^2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (38)$$

A 2-es szorzó $(\Delta x)^2$ előtt a Taylor-sorfejtésben szereplő $\frac{1}{2!}$ -os tag következménye.

Az így kiszámolt együtthatókat ismét összehasonlítottuk az ekvidisztáns haladó differencia együtthatóival:

6. táblázat. Összehasonlító táblázat a haladó differencia koefficienseiről ekvidisztáns és az általunk használt nem ekvidisztáns esetben

	Ekvidisztáns felosztás	Saját felosztás
ω_0	2.9166	2.9438
ω_1	-8.6666	-8.6935
ω_2	9.5000	9.4556
ω_3	-4.6666	-4.6009
ω_4	0.9166	0.8949

Az eltérés ebben az esetben is csekély, de ezek felhasználásával pontosabb eredményre számíthatunk. Tehát a két közelítő képlet, amit használni fogunk a deriváltakra:

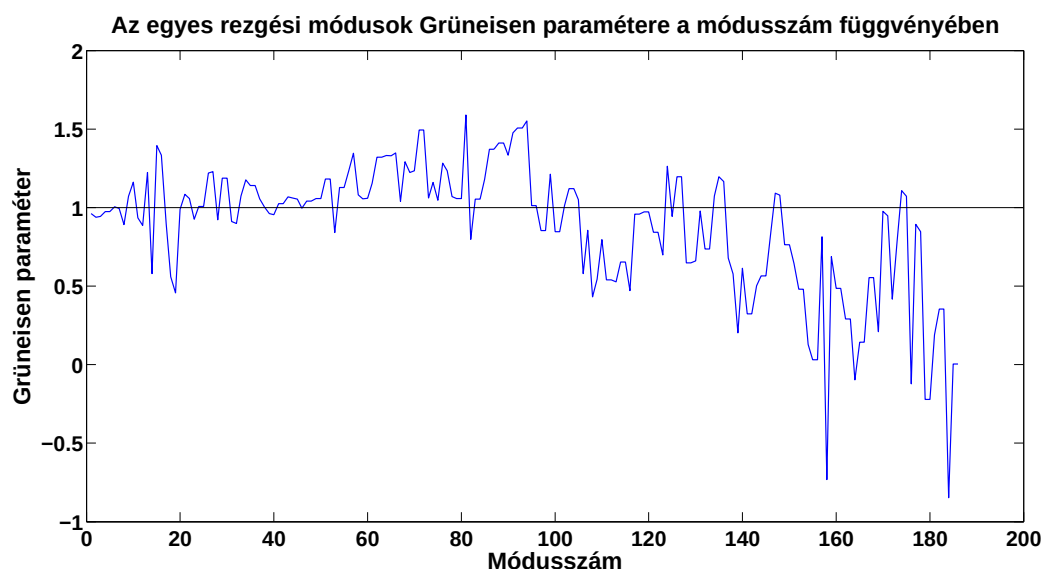
$$f'(x_0) \approx \frac{\sum_{i=0}^4 c_i f(x_0 + h_i)}{\Delta x} \quad (39)$$

$$f''(x_0) \approx \frac{\sum_{i=0}^4 \omega_i f(x_0 + h_i)}{(\Delta x)^2} \quad (40)$$

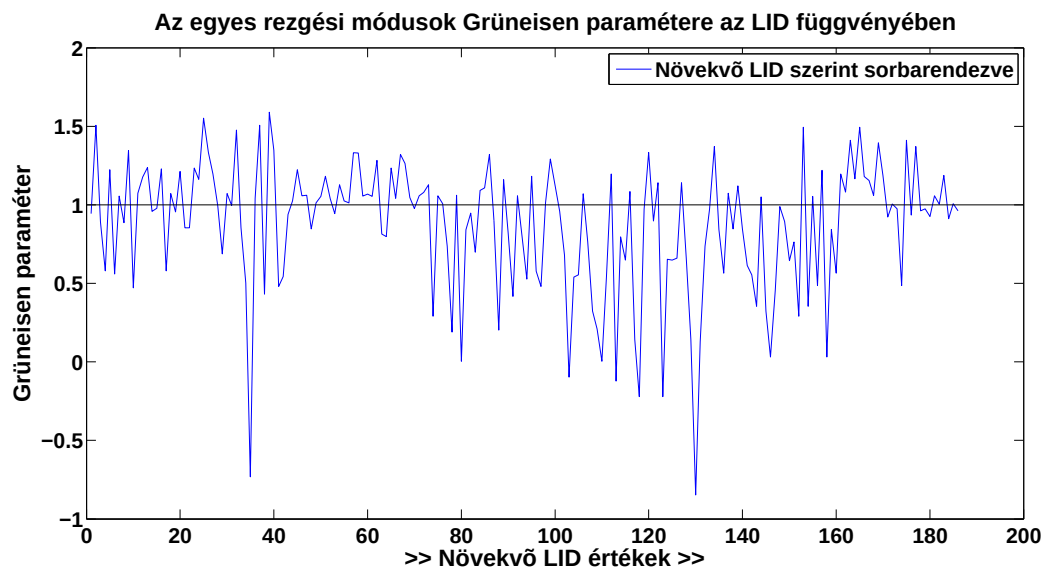
4.3. Eredmények

Az előbb ismertetett számolásokat Matlab szkript segítségével végeztük el. A hőtágulási együtthatót nem csak egy hőmérséklet értékre számoltuk ki, hanem 10 K-tól 500 K-ig 10000 ekvidisztánsan mintavételezett pontban. Ezáltal a hőtágulási együttható hőmérsékletfüggését is meg tudtuk jeleníteni az alább található grafikonokon. Ezen kívül közöljük az egyes módusokra számolt Grüneisen-paraméter értékeket 3 különböző rendezési elv alapján: először a módusszám szerint, majd az IPR értékek, s a teljeség kedvéért az LID értékek szerint. A (26) képletből látszik, hogy a Grüneisen paraméter végül is egy súlyfaktor, ami az egyes módusok járulékának nagyságát szabályozza a hőtágulási együtthatóból. Így egy nagyobb Grüneisen paraméterrel rendelkező módus nagyobb járulékot jelent, vagyis nagyobb hőtágulásért felelős. A mi számunkra az a kérdés, hogy vajon van-e egyértelmű korreláció a rezgés lokalizáltsága és a Grüneisen-paraméter értéke között.

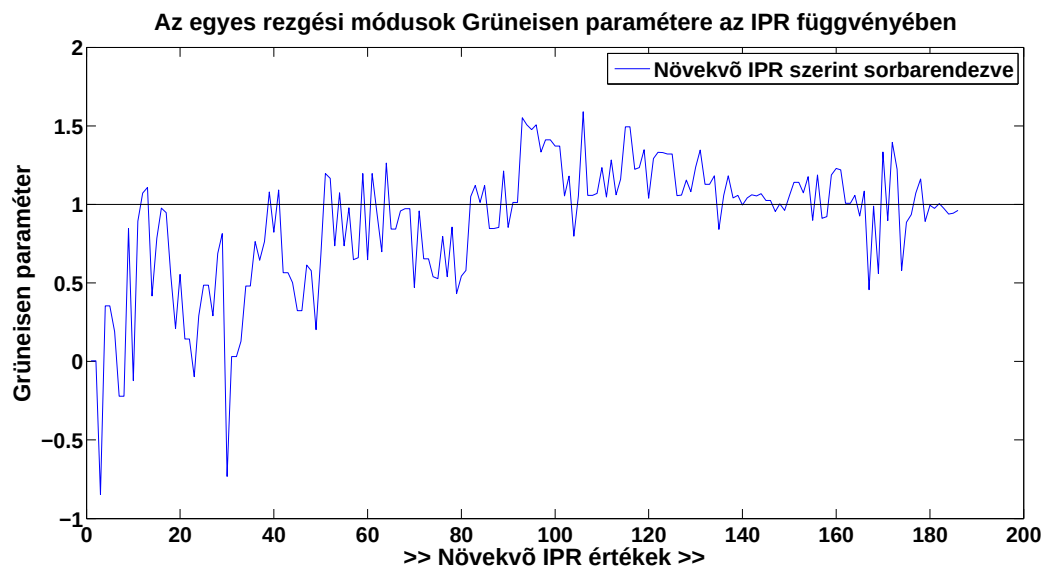
Az kapott grafikonok:



18. ábra. A módusszám függvényében megfigyelhető némi korreláció: a nagy módusszámú módusok kisebb Grüneisen paraméter értékkel rendelkeznek. Mivel a VASP csökkenő energiaértékek szerint rendeli hozzá a módusszámot a rezgési állapotokhoz, így ez azt jelenti, hogy a kis energiájú rezgési módusoknak kicsi a Grüneisen paraméter értéke.



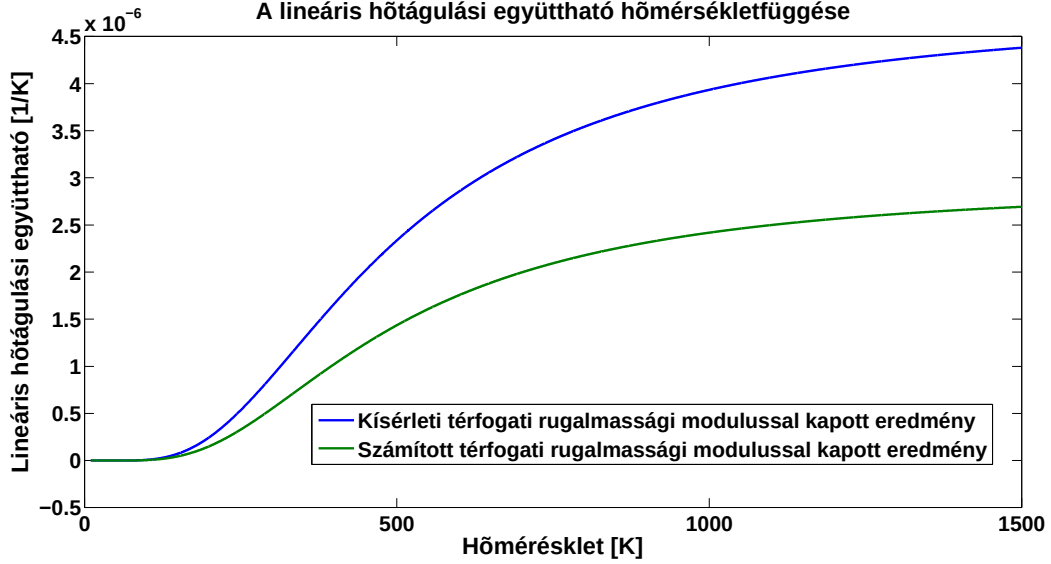
19. ábra. Ezen a grafikonon szinte semmilyen korreláció nem figyelhető meg, ami alátámasztja, hogy az LID nem jó jellemzője a rezgések lokalizáltságának.



20. ábra. A grafikonon megfigyelhető a korreláció az IPR és a Grüneisen paraméter között.

Nagy átlagban tehát az figyelhető meg, hogy az IPR és a Grüneisen paraméter között van összefüggés, míg az LID és a Grüneisen paraméter között nincs.

A (29) felhasználásával a kapott hőtágulási együttható - hőmérséklet grafikon:



21. ábra. A hőtágulási együttható hőmérsékletfüggése a Grüneisen-módszernél. A számolást kétféleképpen is elvégeztük: egyszer egy kísérleti adatot használtunk fel a rugalmassági modulusra ($\kappa = 4.42 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, [13]), másodszor pedig közvetlenül számoltuk numerikus deriválással, (30) segítségével. Ez utóbbi esetben $\kappa = 7.19 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ adódott.

Az így kapott hőtágulási együtthatót a következő lépésként össze kellene hasonlítani a tömbi gyémántra lefuttatott számítások eredményeiből számolható hőtágulási együtthatóval. A κ rugalmassági modulusra kapott hasonló értékek mindenesetre biztatóak. Ezen szimuláció tervbe van véve a közeljövőben.

5. Összegzés

A dolgozatban az NV^- -centrum rezgési tulajdonságait vizsgáltuk, és sikeresen meghatároztuk a ponthiba lokalizált rezgéseit. Különböző módszerekkel megnéztük, milyen súllyal vesznek részt a lokalizált, illetve nem lokalizált rezgések a hőtágulás jellegének kialakításában. Az individuális rezgési módusok vizsgálata azt a feltételezést támasztja alá, hogy a lokalizált módusok nagyobb átlagos atomtávolságot eredményeznek, és emiatt a hiba és környezete jobban fog tágulni, mint a tiszta gyémánt. Az eredményeinket publikáltuk a

New Journal of Physicsben 2011-ben, amire azóta több független hivatkozás is érkezett. A vizsgálataink eredményeként közelebb kerültünk ahhoz, hogy a nulltér-felhasadási állandó állandó hőmérsékletfüggésének mikroszkopikus okait megértsük, ami az ultraszenzitív magnetometriai alkalmazás szempontjából kiemelt fontosságú.

A témakörben tervezett további kutatási irányok: Az atomok közötti átlagos távolságok korrekt statisztikus fizikai átlagát molekuladinamikai szimulációval meg lehet kapni, egy ilyen szimuláció eredményével tervezzük összevetni az eddigi eredményeinket. Célunk még szimulációk segítségével közvetlenül számolni a hibában kialakuló elektron-fonon kölcsönhatás nagyságát, amiből következtethetünk azokra a mikroszkopikus jelenségekre, amik a centrum abszorpció spektrumának jellegét kialakítják. A legelső lépés azonban természetesen a Grüneisen-paraméteres analízis végrehajtása egy tömbi gyémánt klaszteren, és a kapott adatok összevetése az NV-centrumra kapott adatokkal.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, dr. Gali Ádámnak a sok segítséget, amit e dolgozat megírása közben nyújtott.

Köszönettel tartozom még Aradi Bálintnak a vibgen script megírásáért, ami nagyban megkönnyítette a munkámat az adatok feldolgozásában.

A. Az NV^- -centrum modellezéséhez használt módszerek

A.1. A szupercella-módszer

A hibát tartalmazó kristályok szimulációját mindig kénytelen vagyunk valamilyen véges térrészre szorítani, mivel számítógéppel nem tudunk végtelen sok atomot figyelembe venni a szimulációhoz. Egy ponthiba egy tökéletes kristályrácsban azért tud különleges effektusokat produkálni, mivel más jellegű, *lokalizált* elektron-hullámfüggvények tartoznak hozzá, mint a tökéletes rácshoz. Egy translációs szimmetriával rendelkező hibátlan kristályban az elektronállapotok (a Bloch-elektronok) kiterjedtek: az impulzusunk jól meghatározott, de a helyzetük gyakorlatilag ismeretlen. Ponthiba esetén azt várjuk, hogy a hozzá tartozó effektusok, pl.: potenciáljárulék, elektronállapotok *lokalizáltak*, azaz bizonyos távolság után elhanyagolható a járuléku a tökéletes kristályhoz képest. Ha egy ponthibával rendelkező kristályból „kivágunk” egy akkora darabot, aminek a határán a hiba hatása már elhanyagolható, akkor *klaszterről* beszélünk. Ezekkel a véges klaszterekkel már meg lehet próbálni modellezni a hiba hatását a kristályra.

A klaszteres szimulációnak két alapvetően különböző válfaja létezik:

- **Beágyazásos modell** : Ennek a lényege, hogy a klaszter határán valami olyan határfeltételt választunk, ami jó modellezi a tökéletes kristályos háttérrel. Egyik legegyszerűbb alfaja a molekuláris klaszter modell (MCM). Ebben a modellben a klaszter pereméhez tartozó atomok lógó kötéseit H-atomokkal kötjük le, és a tapasztalatok szerint ez sok esetben hasonlóan jó közelítést tud adni az elektronszerkezetre, mint például a bonyolult módon konstruált pszeudopotenciálok módszere. Az alapvető probléma vele, hogy a kiterjedt elektronállapotokat nem adja vissza pontosan.
- **Szupercella modell (SCM)**: Ez a mi általunk is használt modell kihasználja a periodikus határfeltétellel járó előnyöket. Ebben a modellben a klaszter egy végtelen rács elemi cellája, tehát gyakorlatilag az történik, hogy a klaszterünkre egy periodikus határfeltételt alkalmaztunk. Ebben a leírásban az elemi cella rácsvektorai a klaszter 3 térbeli méretét megadó rácsvektorok lesznek, és az atomok koordinátáit a klaszteren belül is ezekkel a rácsvektorokkal fejezzük ki. Így tehát a szupercella modellben az elemi cella a klaszter, a rácsvektorok a klaszter éleihez húzott vektorok (téglalap

alakú klaszter esetén) és a bázis a klaszterben található összes atom. A probléma ezzel a módszerrel éppen fordított, mint a MCM-el: a kiterjedt állapotokat jól írja, le, de a ciklikus határfeltétel miatt megjelenhet egy mesterséges önkölcsönhatás, ami a szomszédos „tükrözött” ponthibák között lép fel. A szupercella méretének növelésével ez a hatás csökkenthető.

A diplomamunkám első lépéseként az NV^- -centrumot kellett modelleznünk a szimuláció érdekében. A választás 64 atomos szupercellával való modellezésre esett, és a számításokat a Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) nevű programmal végeztük ún. DFT-LDA módszerrel, ugyanis több korábbi cikk tanúsága szerint az ilyen szimulációk kiváló pontossággal adták vissza például a kísérletileg mért fonon állapotokat [14, 6].

A.2. Az alkalmazott *ab initio* számítási módszer

A.2.1. DFT-LDA

A VASP egy sokoldalú programcsomag, ami alapvetően sűrűségfukcionál-elméleten (DFT) alapuló számítások elvégzésére készült, de lehet vele Hartree-Fock típusú, illetve molekula-dinamikai feladatokat is végeztetni. Az alábbiakban a számításokhoz használt DFT-LDA módszer áttekintését adjuk meg:

A szilárdtestfizikai számításokban általában azzal a problémával állunk szemben, hogy adott egy ismert Hamilton-operátorral rendelkező rendszer, és mi ennek a rendszernek a jellemző mérhető mennyiségeit szeretnénk meghatározni, például a teljesenergiát, mágneszettséget, stb. Ezek kiszámítása mindig valamilyen várható érték kiszámítását jelenti, például

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (41)$$

A várható értékek számolásához szükségünk van a hullámfüggvényre, amihez pedig a Schrödinger-egyenletet kell megoldani. A módszerek egy része közvetlenül a hullámfüggvény meghatározására törekszik, természetesen közelítések mellett, mert a számítástechnika gyors fejlődés ellenére makroszkópikus rendszerek közelítések nélküli szimulációja nem lehetséges a hatalmas erőforrásigény miatt. Ilyen módszer például a Hartree-Fock módszer, ahol a hullámfüggvényt egy Slater-determinánssal közelítjük, amivel a probléma már numerikusan kezelhetővé válik.

Egy N elektronból álló rendszerre az elektronsűrűség az N -elektronrendszer sűrűségoperátorának várható értéke:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{N}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{N}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = N |\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r})|^2, \quad (42)$$

ahol a sűrűségoperátor koordináta reprezentációban:

$$\hat{N}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (43)$$

A sűrűségfunkcionál-elmélet legfontosabb megállapítása a **Hohenberg-Kohn** [15] tételen alapszik, aminek az egyik megfogalmazása:

Az alapállapot hullámfüggvénye (Ψ_0) az alapállapot elektron-sűrűség (n_0) egyértelmű funkcionálja.

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi[n_0(\mathbf{r})]$$

A tétel eredeti, nemdegenerált alapállapotokra vonatkozó bizonyítása azon alapszik, hogy tetszőleges Ψ hullámfüggvényre $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0$, és ennek következtében a $\Psi_0 \Rightarrow n_0$ hozzárendelés kölcsönösen egyértelmű, így invertálható. A **Hohenberg-Kohn** tétel második megállapítása, amit legtöbbször **Variációs főtételeként** hívnak, így szól:

Egy adott $V(\mathbf{r})$ külső potenciálra az

$$E_V[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi \rangle = \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (44)$$

funkcionál akkor és csak akkor veszi fel a minimumát, ha $n(\mathbf{r})$ éppen a rendszer alapállapotához tartozó sűrűség, vagyis

$$E_V[n(\mathbf{r})] \geq E_V[n_0(\mathbf{r})],$$

ahol

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle$$

az ún. *univerzális funkcionál*, hiszen ez adott kölcsönhatás esetén minden rendszerre ugyan az. Ez azt is jelenti, hogy a rendszer alapállapotban mérhető összes tulajdonsága az elektron-sűrűség funkcionálja, tehát az alapállapot sűrűséggel az (alapállapotban lévő) rendszert

teljes mértékig le lehet írni! Mivel az elektronsűrűség csak 3 változótól függ, ez egy nagy könnyítést jelent a $3N$ változós hullámfüggvény ismeretéhez képest. A tétel eredetileg csak nemdegenerált alapállapotú rendszerekre volt bizonyítva, de azóta bebizonyították, hogy degenerált alapállapotú rendszerekre is igaz.

A **Hohenberg-Kohn** tétel nem ad iránymutatást arra vonatkozóan, hogyan lehet felírni az előbbi funkcionálokat. Például

$$T[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle$$

nem írható fel olyan formában, hogy $n(r)$ benne explicit vagy implicit módon megjelenjen, hanem máshogy kell megközelítenünk a problémát. Kohn és Sham [16] a következő módszert javasolta. Bontsuk fel $T[n]$ -t a következőképpen:

$$T[n] = T_e[n] + T_c[n],$$

ahol $T_e[n]$ jelentse a nemkölsönható elektrongáz kinetikus energia operátorát, $T_c[n]$ pedig jelentse definíció szerint a $T[n]$ és $T_e[n]$ közötti különbséget, ami a korrelációból adódó járulékot tartalmazza, vagyis azt, hogy a valódi hullámfüggvény nem feltétlenül szorzat alakú. Ekkor már $T_e[n]$ felírható explicit módon egyrészezske hullámfüggvények segítségével:

$$T_e[n] = \sum_i^N \langle \phi_i[n] | \frac{\hat{p}_i^2}{2m} | \phi_i[n] \rangle$$

Ugyanezt megtehetjük $\hat{W}$ -vel is:

$$W[n] = W_H[n] + W_x[n],$$

ahol $W_H[n]$ a Hartree-energia:

$$W_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r$$

és $W_x[n]$ ismét definíció szerint $W[n]$ és $W_H[n]$ közötti különbséget jelöli, és a kicserélődéssel kapcsolatos effektusokat tartalmazza. Ezek felhasználásával kapjuk, hogy:

$$E[n] = T_e[n] + W_H[n] + V[n] + T_c[n] + W_x[n] = T_e[n] + W_H[n] + V[n] + E_{xc}[n], \quad (45)$$

ahol $E_{xc}[n] = T_c[n] + W_x[n]$ az ún. *kicserélődési-korrelációs funkcionál*. Ennek az egzakt alakja nem ismert, és a gyakorlatban használ DFT számítási módok általában abban különböznek, hogy hogyan közelítik ezt a funkcionált.

Részletesen kiírva:

$$E_V[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' d\tau + \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\tau, \quad (46)$$

ahol az utolsó tagban V_{xc} az ún. kicserélődési-korrelációs potenciál. Ebből az alakból látszik, hogy ez nem más, mint egy nemkölcönható elektrongáz energia funkcionálja a következő effektív potenciállal:

$$V_e(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (47)$$

Ha az ilyen módon felírt $E[n] = T_e[n] + V_e[n]$ funkcionálra alkalmazzuk a variációs elvet, akkor a következő egyenletekhez jutunk:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (48)$$

A (48) önkonzisztens egyenletrendszer **Kohn-Sham-egyenleteknek** hívják. Az így megoldott effektív nemkölcönható rendszernek az alapállapotú elektronsűrűsége megegyezik a Coulomb-párkölcönhatás is tartalmazó, valódi rendszer alapállapotú elektronsűrűségével, ha $V_{xc}(\mathbf{r})$ egzaktul ismert, hiszen ekkor csak más formában írtuk fel az eredeti egyenletet. Általánosan, kölcönható rendszerre ez a tag nem adható meg egzaktul, ezért közelítésekkel kell élnünk. Az egyik, mi általunk használt közelítés az ún. *lokális sűrűség közelítés* (Local Density Approximation, LDA). Ebben a közelítésben azt feltételezzük, hogy hogy a kölcönható rendszer kicserélődési-korrelációs energiáját megkaphatjuk a homogén elektrongáz kicserélődési-korrelációs energiájának segítségével:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) d\tau \approx \int n(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) d\tau, \quad (49)$$

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} \int \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (50)$$

ahol $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ jelenti az $n(\mathbf{r})$ sűrűségű homogén elektrongáz kicserélődési-korrelációs energiasűrűségét. Tehát a tér pontjaiban lokálisan más-más sűrűségű homogén elektrongázzal közelítjük a rendszerünket a kicserélődési-korrelációs energia szempontjából. Az LDA közelítésben a kicserélődési-korrelációs energia szétesik a kicserélődési és a korrelációs tagra:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} + E_c[n(\mathbf{r})] \quad (51)$$

A korrelációs energiát megfelelő interpolációs eljárásokkal lehet számolni. A kicserélődési-korrelációs potenciált a következőképpen kaphatjuk meg:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial(n(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})))}{\partial n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (52)$$

Kimutatható, hogy ez a közelítés akkor vezet jó közelítésre, ha

- A valódi rendszer sűrűsége lassan változik a hely függvényében. Ekkor értelemszerűen azért lesz jó a közelítés, mert maga a valódi rendszer jó közelítéssel hasonlít egy homogén elektrongázra
- A valódi rendszerben nagy elektronsűrűségek fordulnak elő, ekkor ugyanis a kinetikus energiából származó tag "elnyomja" a kicserélődési-korrelációs energiatagból származó járulékot

V_{xc}^{LDA} ismeretében a megoldás menete a következő:

1. Választunk valamilyen kiindulási elektronsűrűséget, ami remélhetőleg "közel van" a megoldáshoz. Ha nagyon különbözik a megoldástól, akkor elképzelhető, hogy az iteráció nem fog konvergálni.
2. A nemkölcönható rendszerre felírjuk a

$$\hat{H}_e \phi_i = (\hat{T}_e + \hat{V}_e) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (53)$$

Schrödinger-egyenletet, ahol (47) kiszámításához felhasználjuk V_{xc}^{LDA} -t és a feltételezett elektronsűrűséget.

3. Az egyrészecske Schrödinger egyenletet megoldva megkapjuk a következő becslést az elektronsűrűsége:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi(\mathbf{r})|^2, \quad (54)$$

ahol N az elektronok száma, és a Ψ_i -k az (53) egyenlet első N legkisebb energiaértékéhez tartozó sajátfüggvényei.

4. Megnézzük, hogy az előző elektronsűrűségtől mennyire tér el az így kapott elektronsűrűség. Ha egy bizonyos toleranciahatár alatt van, akkor megállunk, amúgy új ciklust kezdünk a 2. ponttól.

Az alapállapotú elektronsűrűség ismeretében az alapállapotú energia (44)-be való behelyettesítéssel adódik.

A.2.2. A Projector Augmented Wave (PAW) módszer

Az elektronszerkezeti számítások numerikus elvégzésekor kénytelenek vagyunk az egzakt megoldás helyett valamilyen véges bázison kifejtett, közelítő megoldást keresnünk. Ahhoz, hogy a véges bázison való kifejtés a véges bázis elemszámának növelésével a pontos megoldáshoz konvergáljon, szükséges, hogy egy teljes rendszert alkotó függvényrendszer használjunk kifejtési bázisként. Egy kézenfekvő lehetőség, hogy véges sok síkhullám szuperpozíciójával akarjuk leírni a megoldást, vagyis a célunk az, hogy a

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i$$

összefüggésből a c_i együtthatókat meghatározzuk. A technikai probléma a síkhullámbázissal az, hogy a vegyértékelektronok jellemzően olyan radiális hullámfüggvénnyel rendelkeznek, ami az atommag közelében gyorsan oszcillál. A gyors oszcilláció miatt sok síkhullámot kell használni a pontos közelítéshez, ami a számolási időt és erőforrásigényt nagyban megnöveli. Egy másik probléma nagy rendszámú atomok esetén az elektronok nagy száma, míg az anyagok legtöbb fizikai tulajdonságát döntően a vegyérték elektronok határozzák meg, így a sok törzselektron explicit számolása sokszor felesleges. Ezen problémák kiküszöbölése érdekében vezették be az ún. *pszeudopotenciálokat* [17]. A pszeudopotenciálok olyan effektív potenciálokat jelentenek, amik egy *levágási sugár* felett ugyan azokat a vegyértékállapotokat adják vissza, mint az eredeti potenciál, míg az atommag közelében sokkal „simábbak” az eredeti hullámfüggvényekhez képest. A pszeudopotenciálok egyben tartalmazzák az atommagok és törzselektronok hatását, ezért velük csak a vegyérték elektronokat kell explicit számolni, az atomtörzshöz tartozó elektronok hullámfüggvényeihez az izolált atomhoz tartozó hullámfüggvényeket rendeljük. Ez a redukció nagy könnyítést jelenthet nagy rendszámú atomok esetén.

A pszeudopotenciálok nagy sikerrel alkalmazhatóak sok számítási módszer esetén, azonban bizonyos esetekben elkerülhetetlen, hogy az atomtörzshöz tartozó elektronpályákat

meghatározzuk, illetve fontos lehet a hullámfüggvény ismerete az atommag közvetlen közelében. Ezen esetekben a pszeudopotenciálok nem használhatóak, egy másik módszerhez, a PAW-hoz [18] kell folyamodni.

A PAW módszer alapötlete az, hogy pszeudopotenciálok alkalmazása helyett, amik *megváltoztatják* a hullámfüggvények alakját a levágási sugáron belül, olyan *lineáris transzformációkat* keresünk, amik a gyorsan oszcilláló hullámfüggvények egy adott levágási sugáron belül található részét egy „simább” hullámfüggvénybe transzformálják. Ezzel a módszerrel az összes elektron kezelni tudjuk, a hullámfüggvény atommaghoz közeli részében tárolt információja nem vesz el, azonban kevesebb kifejtési együtthatóra van szükség a pontos leíráshoz. A PAW módszerben tehát a transzformált, „sima” hullámfüggvényeket számítjuk ki, ezért ahhoz, hogy velük várható értéket tudjunk számolni, az operátorokat kell transzformálnunk.

A PAW módszer alapja tehát az a lineáris transzformáció ($\hat{\mathcal{T}}$), ami a „sima” hullámfüggvényeket az eredeti hullámfüggvényekbe viszi át:

$$|\Psi_n\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\Psi}_n\rangle. \quad (55)$$

A „sima” hullámfüggvények a következő Schrödinger-egyenlet megoldásai lesznek:

$$\hat{\mathcal{T}}^+ \hat{H} \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\Psi}_n\rangle = \varepsilon_i \hat{\mathcal{T}}^+ \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\Psi}_n\rangle. \quad (56)$$

Az adjungált operátorral való beszorzás biztosítja, hogy a baloldalon kapott új Hamilton operátor is önadjungált lesz.

A lineáris transzformációtól csak azt várjuk el, hogy az egyes atommagok *közeliében* transzformálja át a hullámfüggvényeket, ugyanis az atommagoktól megfelelő távolságban a hullámfüggvények amúgy is simák. Indexeljük valamilyen szisztéma szerint a vizsgált rendszerünkben található atommagokat: nevezzük ezt az indexet a -nak ($a = 1..N$). Rajzoljunk képzeletben minden egyes atommag köré diszjunkt, ún. *augmentációs* gömböket, legyen ezek sugara egységesen r_c . Azt szeretnénk, hogy a $\hat{\mathcal{T}}$ transzformáció csak a gömbökön belül transzformálja át a hullámfüggvényeket. Ezt úgy fogalmazhatjuk meg, hogy

$$\hat{\mathcal{T}} = \hat{1} + \sum_a \hat{\mathcal{T}}_a, \quad (57)$$

ahol $\hat{\mathcal{T}}_a$ egy olyan transzformációt ír le, ami csak az a indexű atommag r_c sugarú környezetében fejti ki a hatását, ezen kívül a Hilbert-tér nullelemébe viszi a hullámfüggvényeket.

Fejtsük ki most az eredeti hullámfüggvényeket az ún. *parciális hullámok* szerint az augmentációs gömbökön belül. Parciális hullámoknak hívjuk függvények bármely olyan rendszerét, amik teljes rendszert alkotnak az egyes augmentációs gömbökön belül, és mind-eközben ortogonálisak a törzsállapotokra. Egy természetes választás, hogy az a -ik atomhoz (augmentációs gömbhöz) a parciális hullámoknak az a -ik atomhoz tartozó radiális Schrödinger-egyenlet megoldásait választjuk:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_a)|\phi_i^a\rangle = \epsilon_i^a|\phi_i^a\rangle, \quad (58)$$

ahol $|\phi_i^a\rangle$ az a -ik atommaghoz tartozó i -ik parciális hullám. (55) teljesülése érdekében az összes parciális hullámra megköveteljük, hogy

$$|\phi_i^a\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\phi}_i^a\rangle = (\hat{1} + \hat{\mathcal{T}}^a)|\tilde{\phi}_i^a\rangle, \quad (59)$$

hiszen $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ csak az a -ik gömbön belül van megadva, így rá csak az az a -ik transzformációs operátor tud hatni. Végezzük el a következő átrendezést:

$$\hat{\mathcal{T}}^a|\tilde{\phi}_i^a\rangle = |\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle. \quad (60)$$

Mivel $\hat{\mathcal{T}}^a$ a Hilbert-tér nullelemébe viszi $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ -t, ha $r > r_c$, így ebből következik, hogy ha $r > r_c$, akkor $|\phi_i^a\rangle = |\tilde{\phi}_i^a\rangle$. Tehát a „sima” parciális hullámokra is igaz, hogy az augmentációs gömbökön kívül megegyeznek az eredeti parciális hullámokkal.

Mivel a „sima” parciális hullámok teljes rendszert alkotnak az egyes augmentációs gömbökön belül, akkor ezeket használva a „sima” hullámfüggvények kifejezhetők:

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle, \text{ ha } r < r_c, \quad (61)$$

ahol P_{ni}^a valamilyen kifejtési együtthatók. Mivel $\hat{\mathcal{T}}$ lineáris, ezért hattatva (61)-re kapjuk, hogy az eredeti hullámfüggvényeket is ugyan ezen együtthatók szerint lehet kifejezni parciális hullámokkal:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle, \text{ ha } r < r_c, \quad (62)$$

Mivel $\hat{\mathcal{T}}$ lineáris, ezért az együtthatóknak $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ lineáris funkcionáljai kell, hogy legyenek:

$$P_{ni}^a = \langle \tilde{p}_{ni}^a | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (63)$$

ahol $|\tilde{p}_{ni}^a\rangle$ valamilyen *projektor függvény*. Ezt visszaírva 61-be kapjuk, hogy

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_{ni}^a | \tilde{\Psi}_n \rangle |\tilde{\phi}_i^a\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_{ni}^a | \tilde{\Psi}_n \rangle, \text{ ha } r < r_c \quad (64)$$

Az egyenlet két oldala csak akkor teljesülhet, ha teljesül az alábbi teljességi reláció:

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_{ni}^a| = \hat{1}, \text{ ha } r < r_c \quad (65)$$

Szintén (64)-ből következik az alábbi ortogonalitási reláció, $|\tilde{\Psi}_n\rangle = |\tilde{\phi}_j^a\rangle$ helyettesítéssel:

$$\langle \tilde{p}_{ni}^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij}, \text{ ha } r < r_c \quad (66)$$

A projektor függvényekre csak azt a megkötést kaptuk, hogy a (65) teljességi relációt kell teljesíteniük. Blöchl [18] megmutatta, hogy az ilyen tulajdonságú projektor függvények legáltalánosabb alakja a következő:

$$|\tilde{p}_{ni}^a\rangle = \sum_j (\{\langle f_k^a | \tilde{\phi}_l^a \rangle\})_{ij}^{-1} \langle f_j^a|, \quad (67)$$

ahol az f_j -k egy tetszőleges, lineárisan független függvényhalmaz elemei.

A (65) teljességi reláció segítségével kifejezhetjük a $\hat{\mathcal{T}}$ lineáris operátort, ugyanis:

$$\hat{\mathcal{T}}^a = \sum_i \hat{\mathcal{T}}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_{ni}^a| = \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_{ni}^a|, \quad (68)$$

ahol az első egyenlőség azért lehet igaz, mert az augmentációs gömbön belül (65) miatt egy egységoperátorral szoroztunk be. Az augmentációs gömbön kívül (65) nem feltétlenül marad igaz, azonban ott $\hat{\mathcal{T}}^a$ a Hilbert-tér nullelemébe viszi a tér tetszőleges elemét, így itt emiatt lesz igaz az egyenlőség. A második egyenlőséget (60) felhasználásával kapjuk. Tehát végeredményben:

$$\hat{\mathcal{T}} = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_{ni}^a|, \quad (69)$$

illetve

$$\Psi_n = \hat{\mathcal{T}} \tilde{\Psi}_n = \tilde{\Psi}_n + \sum_a \sum_i (\phi_i^a - \tilde{\phi}_i^a) \langle \tilde{p}_{ni}^a | \Psi_n \rangle = \tilde{\Psi}_n + \sum_a (\Psi^a - \tilde{\Psi}^a), \quad (70)$$

ahol bevezettük a következő jelöléseket:

$$\Psi^a = \sum_i |\phi_i^a\rangle \langle \tilde{p}_{ni}^a | \Psi_n \rangle \quad (71)$$

$$\tilde{\Psi}^a = \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_{ni}^a | \Psi_n \rangle \quad (72)$$

A (65) teljességi reláció miatt Ψ^a és $\tilde{\Psi}^a$ az a -ik augmentációs gömbön belül megegyezik Ψ -vel. A kettő között különbség csak a kifejtéshez használt függvényrendszerben van.

Ha tehát kiválasztunk egy $|\phi_i^a\rangle$ teljes függvényrendszert, és hozzá egy másik lineárisan független függvényrendszert, amiből (67) segítségével létrehozuk a projektor függvényeket, akkor ezzel előállítottuk a keresett lineáris transzformációt. Ezen függvényrendszerek kiválasztásából adódó szabadságot használjuk fel arra, hogy olyan $\hat{\mathcal{T}}$ transzformációt alkossunk, ami jól reprezentálható „sima” hullámfüggvényeket eredményez. A módszer sikere abban rejlik, hogy ez a megfelelő választás előre kiszámolható a periódusos rendszer összes elemére.

A PAW-módszer egyik legfontosabb előnye a többi módszerhez képest, hogy az elektronhullámfüggvények a maghoz közeli tartományban úgy vannak „kisimitva”, hogy az információ nem veszik el, mint a pseudopotenciálok esetén. Ha ugyanis egy tetszőleges $\hat{A}$ operátor várható értékére vagyunk kíváncsiak egy $|\psi_n\rangle$ állapotban, akkor

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{A} \hat{\mathcal{T}} | \tilde{\Psi}_n \rangle = \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (73)$$

ahol $\tilde{A} = \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{A} \hat{\mathcal{T}}$. Egy általános A operátor transzformáltja így:

$$\tilde{A} = \left(1 + \sum_{a,i} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a | - \langle \tilde{\phi}_i^a |) \right) \hat{A} \left(1 + \sum_{a',i'} (|\phi_{i'}^{a'}\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^{a'}\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^{a'} | \right). \quad (74)$$

Ebben a kifejezésben az összes indexet és kvantumszámot beleolvasztottuk i -be az átláthatóság kedvéért, míg a továbbra is az egyes atomokat indexeli. Vegyük észre, hogy $\hat{\mathcal{T}}$ úgy van megkonstruálva, hogy ha nem vagyunk benne egyik augmentációs gömbbe sem, akkor a hatása megegyezik az egységoperátoréval. A kifejtésben tehát biztos szerepelni fog $\hat{A}$, ami azon térrészekből ad járulékot, ahol nem található augmentációs gömb! Ezen kívül egyéb járulékot csak a gömbökön belül kaphatunk. Kifejtve (74)-t kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \tilde{A} = & \hat{A} + \left(\sum_{a,i} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a | - \langle \tilde{\phi}_i^a |) \right) \hat{A} + \hat{A} \left(\sum_{a',i'} (|\phi_{i'}^{a'}\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^{a'}\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^{a'} | \right) + \\ & \left(\sum_{a,i} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a | - \langle \tilde{\phi}_i^a |) \right) \hat{A} \left(\sum_{a',i'} (|\phi_{i'}^{a'}\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^{a'}\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^{a'} | \right). \end{aligned} \quad (75)$$

Az utolsó tagból érdemes leválasztani azt az esetet, amikor $a = a'$:

$$\left(\sum_{a,i} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a | - \langle \tilde{\phi}_i^a |) \right) \hat{A} \left(\sum_{a',i'} (|\phi_{i'}^{a'}\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^{a'}\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^{a'} | \right) = \quad (76)$$

$$\sum_a \left[\left(\sum_i |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|) \right) \hat{A} \left(\sum_{i'} (|\phi_{i'}^a\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^a| \right) \right] +$$

$$\sum_{a \neq a'} \left[\left(\sum_i |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|) \right) \hat{A} \left(\sum_{i'} (|\phi_{i'}^{a'}\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^{a'}\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^{a'}| \right) \right].$$

Lokális operátorok esetén az utolsó tag nem ad járulékot, mert az augmentációs gömbök diszjunktsága miatt $(\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|)$ és $(|\phi_{i'}^{a'}\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^{a'}\rangle)$ közül valamelyik nullával lesz egyenlő!

Bontsuk tovább az $a = a'$ összefüggést:

$$\sum_a \left[\left(\sum_i |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|) \right) \hat{A} \left(\sum_{i'} (|\phi_{i'}^a\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^a| \right) \right] = \quad (77)$$

$$\sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \phi_i^a| \hat{A} |\phi_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \phi_i^a| \hat{A} |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a| \hat{A} |\phi_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| +$$

$$\sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a| \hat{A} |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| + \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a| \hat{A} |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a| \hat{A} |\phi_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| =$$

Az utolsó két tag mesterségesen lett hozzáadva az egyenlethez, hiszen az előjeles összegük 0. Hozzuk a kifejezést a következő alakra:

$$\sum_a \left[\left(\sum_i |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|) \right) \hat{A} \left(\sum_{i'} (|\phi_{i'}^a\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^a| \right) \right] =$$

$$\sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \phi_i^a| \hat{A} |\phi_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a| \hat{A} |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|) \hat{A} |\phi_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \quad (78)$$

$$\sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a| \hat{A} (|\phi_{i'}^a\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^a|$$

Ha ezt az alakot most visszahelyettesítjük (75)-be, és elvégezzük az összevonást:

$$\tilde{A} = \hat{A} + \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \phi_i^a| \hat{A} |\phi_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a| \hat{A} |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| +$$

$$\left[\sum_{a,i} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|) \right] \hat{A} \left[\sum_{a,i'} (1 - |\phi_{i'}^a\rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a|) \right] + \quad (79)$$

$$\left[\sum_{a,i} (1 - |\phi_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a|) \right] \hat{A} \left[\sum_{a,i'} (|\phi_{i'}^a\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}^a\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}^a| \right].$$

Ebből a kifejezésből az utolsó két tag nem ad járulékot, ugyanis $(\langle \phi_i^a| - \langle \tilde{\phi}_i^a|)$ csak akkor nem 0, ha az a -ik augmentációs gömbön belül vagyunk (hiszen azon kívül definíció szerint

meg kell hogy egyezzenek). Az a -ik augmentációs gömbön belül azonban a (65) teljességi összefüggés miatt az $\hat{A}$ túloldalán szereplő operátor lesz azonosan 0. Tehát végeredményben a következőképpen néz ki egy lokális operátor a PAW képben:

$$\tilde{A} = \hat{A} + \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \phi_i^a | \hat{A} | \phi_{i'}^a \rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| - \sum_{a,i,i'} |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{\phi}_i^a | \hat{A} | \tilde{\phi}_{i'}^a \rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a| \quad (80)$$

Ha a hullámfüggvényekkel akarjuk felírni a várható értékeket, akkor (71) és (72) felhasználásával kapjuk, hogy:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \hat{A} | \tilde{\Psi} \rangle + \sum_a \left(\langle \Psi^a | \hat{A} | \Psi^a \rangle - \langle \tilde{\Psi}^a | \hat{A} | \tilde{\Psi}^a \rangle \right) \quad (81)$$

Ezáltal az egyik legfontosabb mennyiség, az elektronsűrűség operátorának várható értéke:

$$n(r) = \sum_n f_n \langle \Psi_n | r \rangle \langle r | \Psi_n \rangle = \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r), \quad (82)$$

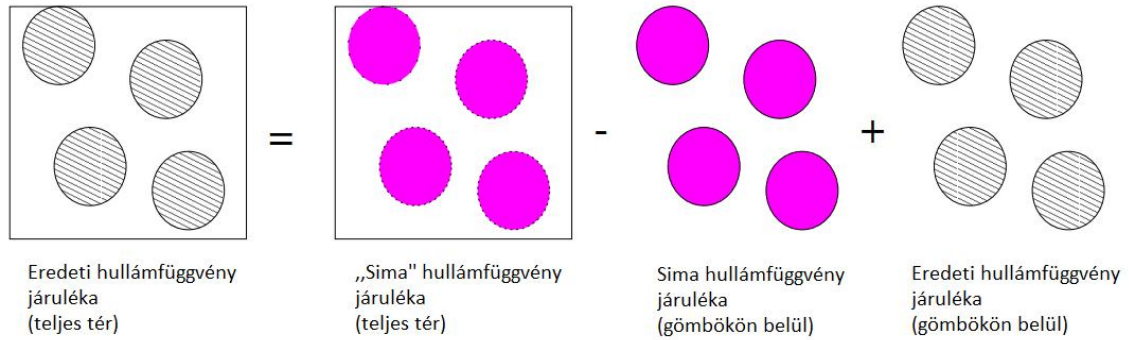
ahol

$$\tilde{n}(r) = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (83)$$

$$n^1(r) = \sum_{n,a,i,i'} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \phi_i^a | r \rangle \langle r | \phi_{i'}^a \rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (84)$$

$$\tilde{n}^1(r) = \sum_{n,a,i,i'} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{\phi}_i^a | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_{i'}^a \rangle \langle \tilde{p}_{i'}^a | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (85)$$

A (82) egyenlet szemléletesen a következőt jelenti. Az első taggal figyelembe vesszük a „sima” hullámfüggvények járulékát a várható értékben. Ezek az augmentációs gömbökön kívül megegyeznek a valódi hullámfüggvényekkel, így hibát ekkor csak az augmentációs tartományokon belül követtünk el, hisz ott a hullámfüggvényeket mesterségesen simára transzformáltuk. Ennek érdekében a harmadik tagot levonjuk, ami éppen az augmentációs gömbökön belül adja meg a „sima” hullámfüggvények járulékát, csak a parciális hullámok bázisán van kifejtve. Végül a második taggal figyelembe vesszük a valódi hullámfüggvények járulékát az augmentációs gömbökön belül. A folyamatot a (22) ábra szemlélteti [19]:



22. ábra. A PAW módszer erőssége az, hogy két külön rácson tároljuk el az elektronok teljes hullámfüggvényét: a „sima” hullámfüggvények jól kifejtethetők síkhullám bázison, míg az augmentációs gömbök belsejében radiális rácson fejtjük ki a hullámfüggvényt

A.3. Rezgésszámítás harmonikus közelítésben

Egy kristályrács rezgési módusainak meghatározásakor a kristály atomjainak mozgását akarjuk leírni az atomok és elektronok együttes potenciálterében. A Born-Oppenheimer közelítésben, ami egy adiabatikus közelítés, a problémát úgy oldjuk meg, hogy az atomok és az elektronok problémáját szétválasztjuk: feltételezzük, hogy a rendszer teljes hullámfüggvénye felírható szorzat alakban a következő módon:

$$\Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Theta_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (86)$$

Itt az elektron-hullámfüggvény természetes változói az r_i -k, de függeni fog a magok helyzetétől is. Azt feltételezzük a közelítés során, hogy a nagy tömegű atomokhoz képest a könnyű elektronok nagyon gyorsan mozognak, emiatt minden egyes pillanatban az adott magkoordinátákkal leírható Hamilton-operátor sajátállapotaiban vannak. Így ha megoldjuk a Schrödinger-egyenletet rögzített $\{\mathbf{R}_i\}$ atomokra, akkor azt kapjuk, hogy az elektronrendszer energiája *paraméteresen* függeni fog, az atomok $\{\mathbf{R}_i\}$ koordinátájától:

$$\hat{H}_e \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (87)$$

Ekkor ha felírjuk a teljes rendszer időfüggő Schrödinger egyenletét (88), és kihasználjuk, hogy az aktuális $\hat{H}_e$ -nek az aktuális $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ sajátállapota, akkor az időfüggő Schrödinger-egyenletünk (89):

$$i\hbar\partial_t\Phi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \hat{H}\Phi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (88)$$

$$i\hbar\partial_t\Theta(\mathbf{R}) = (\hat{H}_a + E_e(\mathbf{R}))\Theta(\mathbf{R}), \quad (89)$$

ahol $\hat{H}_a$ az atomok kinetikus és potenciális energiáját tartalmazó operátor, míg $E_e(\mathbf{R})$ az elektronok sajátenergiája.

Egy numerikus megoldást alkalmazó programmal természetesen nem lehet az analitikus megoldást megkeresni az általános problémára, a mi számításaink során sem ezt történt. Számunkra az a tény fontos, hogy az atommagok mozgását bizonyos feltételek mellett az elektronoktól függetlenül lehet tárgyalni.

A szupercella rezgéseinek meghatározása az alább ismertetett módon történik. Ez az általános, sok elemi cellát tartalmazó rácshoz képest egy jóval egyszerűbb, speciális eset. A rendszert mi most klasszikusan, Hamilton-függvény segítségével írjuk le, mert a sajátfrekvenciák ugyanannak a dinamikus mátrixnak a sajátértékeiből számolhatóak, mint amit a kvantumos leírásból kapnánk.

A mi általunk vizsgált szupercella a korábban elmondottak alapján rendelkezik a szokásos periodikus határfeltétellel. Azonban a jelen esetben az ismétlődés periódushossza és a „rendszer” hossza ugyan akkora, hiszen csak egy darab szupercellát vizsgálunk. Tekintsük most a szupercella egy tetszőleges atomjának tetszőleges koordinátatengellyel párhuzamos elmozdulását. A Born-Kármán periodikus határfeltétel miatt a következő szupercellában lévő azonos atom azonos irányú elmozdulása meg kell hogy egyezzen az eredeti atoméval. Emiatt ha Fourier-sorba fejtjük az elmozdulást, akkor a következő lehetséges hullámszámok jöhetnek szóba:

$$e^{iqR} = 1 \rightarrow q = n \cdot \frac{2\pi}{R}, n \in \mathbb{N} \quad (90)$$

Azonban ezek a hullámszámok ekvivalensek, mivel most a rendszer hossza megegyezik a rácscellával. Emiatt egyetlen független hullámszám a megengedett az egész k -térben!

Legyen a szupercellánkban N db bázisatom, és jelöljük az α -ik atom egyensúlyi helyzettől mért elmozdulásvektorának i -ik komponensét $U_{\alpha i}$ -vel. Harmonikus közelítésben a potenciális energiát sorba fejtjük az összes atom elmozdulásvektora szerint:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', i, i'} U_{\alpha' i'} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{\alpha' i'} \partial r_{\alpha i}} U_{\alpha i} = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', i, i'} U_{\alpha' i'} \Phi_{\alpha' i' \alpha i} U_{\alpha i} \quad (91)$$

Az elsőrendű tag eltűnik, mert a sorfejtést az egyensúlyi helyzet körül végeztük, a nul-ladrendű tag pedig elhagyható a rezgésszámítás szempontjából. Az elmozdulásvektorokból készíthetünk egy $3N$ komponensű $\mathbf{U}$ vektort, ekkor már index nélkül írhatjuk fel az előbbi képletet:

$$\Phi = \frac{1}{2} \mathbf{U}^T \mathbf{\Phi} \mathbf{U}, \quad (92)$$

ahol $\mathbf{\Phi}$ a potenciális energia második parciális deriváltjaiból képzett mátrix. Az előállításának módja miatt természetesen egy szimmetrikus, $3N \times 3N$ -es mátrix, és mivel egy minimumhelyhez tartozó sorfejtésből kaptuk, így pozitív definit, vagyis a sajátértékei pozitívak.

Ezt az eredményt felhasználva a rendszer Hamilton-függvénye:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \mathbf{U}^T \mathbf{\Phi} \mathbf{U}, \quad (93)$$

Használjuk fel a kanonikus egyenleteket:

$$\dot{U}_{\alpha i} = \frac{\partial H}{\partial P_{\alpha i}} = \frac{P_{\alpha i}}{M_{\alpha}} \quad (94)$$

$$\dot{P}_{\alpha i} = -\frac{\partial H}{\partial U_{\alpha i}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha', i'} \Phi_{\alpha i \alpha' i'} U_{\alpha' i'}, \quad (95)$$

Ha $\mathbf{P}$ az összes atom 3 koordinátatengely irányába mutató impulzusából képzett $3N$ dimenziós vektor, és $\mathbf{M}$ az atomok tömegéből képzett $3N \times 3N$ dimenziós diagonális mátrix, akkor az előző egyenlet vektoros alakban:

$$\underline{\underline{\mathbf{M}}} \ddot{\underline{\underline{\mathbf{U}}}} = -\underline{\underline{\mathbf{\Phi}}} \underline{\underline{\mathbf{U}}}, \quad (96)$$

Elkészíthetjük a rezgéshez tartozó normálkoordinátákat Fourier-transzformáció segítségével:

$$U_{\alpha i} = \frac{1}{2\pi\sqrt{M_{\alpha}}} \int d\omega u_{\alpha i} e^{-i\omega t} \quad (97)$$

Az általános esetben ebben a képletben egy rácsvektorok szerinti összeg is megjelenne, azonban mivel csak egyetlen rácsvektorunk van, ezért ezt már nem is jelöljük. Ha ezt behelyettesítjük (96)-be, akkor a következő alakot kapjuk:

$$\omega^2 \underline{\mathbf{u}} = \underline{\mathbf{D}} \underline{\mathbf{u}}, \quad (98)$$

ahol az ún. *dinamikus mátrix* alakja:

$$D_{\alpha' i' \alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha'} M_{\alpha}}} \Phi_{\alpha' i' \alpha i} \quad (99)$$

Látható, hogy (98) sajátérték-egyenletből $3N$ darab pozitív valós sajátértéket, és így frekvenciát fogunk kapni. Mivel csak egy darab q érték megengedett, így a frekvenciákhoz nem tartozik diszperziós reláció. D szimmetrikus voltának köszönhetően létezik $3N$ darab ortonormált sajátvektor, jelöljük ezeket e^λ -val. Ezen sajátvektorokat ha inverz Fourier transzformáljuk ω szerint, egy olyan bázist kapunk a $3N$ dimenziós vektorok terében, ami szerint az eredeti $\mathbf{U}$ vektor kifejtethető. A kifejtési együtthatók lesznek az úgynevezett normálkoordináták:

$$U_{\alpha i}(t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{M_{\alpha}}} \sum_{\lambda} \int d\omega e_{\alpha i}^{\lambda} Q^{\lambda} e^{-i\omega t} = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} \sum_{\lambda} e_{\alpha i}^{\lambda} Q^{\lambda}(t), \quad (100)$$

ahol e^λ a D dinamikus mátrix egyre normált sajátvektora. Ha kihasználjuk, hogy $\mathbf{U}$ ilyen alakban írható fel, akkor a Hamilton-függvény a következő alakúra módosul (a jelölésben áttértünk az alsó indexelésre):

$$H(P_{\lambda}, Q_{\lambda}) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (|P_{\lambda}|^2 + \omega_{\lambda}^2 |Q_{\lambda}|^2) \quad (101)$$

Innen már látszik, hogy a transzformációnak köszönhetően a Hamilton-függvény szétesett $3N$ darab harmonikus oszcillátorra, amik egy jól meghatározott sajátfrekvenciával rezegnek. A kvantummechanikai tárgyalás során az így megjelent független kvázirészecskéket fononoknak nevezik. Mivel a harmonikus oszcillátor gerjesztett állapotainak száma végtelen, így egy adott frekvenciájú fononból is végtelen sokat lehet gerjeszteni, így nem meglepő, hogy a fononok bozonok, vagyis a Bose-Einstein statisztának tesznek eleget.

A VASP program a $\mathbf{D}$ dinamikus mátrixot számítja ki 3 pontos központi differencia segítségével. A bemenetben megadott értékkel kitéríti az atomokat a koordinátatengelyek irányában, majd numerikus deriválás segítségével kiszámolja az atomokra ható erőt a teljes energiából. Az erőkből kiszámolja az energia második deriváltjainak a közelítő értékét a 3 pontos központi differencia segítségével, végül megoldja $\mathbf{D}$ -re a a (98) sajátérték-egyenletet. Az így kapott frekvenciákkal számoltam a továbbiak során.

Hivatkozások

- [1] J. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, and M. Lukin, „High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution,” *Nat. Phys.*, vol. 4, pp. 810–816, 2008.
- [2] P. Maletinsky, S. Hong, M. S. Grinolds, B. Hausmann, M. D. Lukin, R. . Walsworth, M. Loncar, and A. Yacoby, „A robust, scanning quantum system for nanoscale sensing and imaging,” *ArXiv e-prints*, Aug. 2011.
- [3] L. du Preez, „Ph.d. thesis,” *University of Witwatersrand*, 1965.
- [4] C. D. Clark and C. A. Norris *J. Phys. C* 4, 2223-2229, 1971.
- [5] G. Davies and M. F. Hamer, „Optical studies of the 1.945 ev vibronic band in diamond,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 348, p. 285, 1976.
- [6] A. Gali, M. Fyta, and E. Kaxiras, „Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: electronic structure and hyperfine tensors,” *Phys. Rev.*, vol. 77, no. 15, p. 155206, 2008.
- [7] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, and M. D. Lukin, „Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach,” *New Journal of Physics*, vol. 13, no. 2, p. 025025, 2011.
- [8] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker, „Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 070801, Feb 2010.
- [9] F. Jelezko and J. Wrachtrup, „Single defect centres in diamond: A review,” *physica status solidi (a)*, vol. 203, no. 13, pp. 3207–3225, 2006.
- [10] H. Ibach and H. Lüth, „Solid-state physics: An introduction to principles of materials science,” 1993.
- [11] J. Zhang, C.-Z. Wang, Z. Z. Zhu, and V. V. Dobrovitski, „Vibrational modes and lattice distortion of a nitrogen-vacancy center in diamond from first-principles calculations,” *ArXiv e-prints*, Mar. 2011.

- [12] E. Grüneisen, „The state of a body,” *Handb. Phys.*, vol. 10, pp. 1–52., 1926.
- [13] Landolt-Börnstein, „Numerical data and functional relationships in science and technology - crystal and solid state physics,” vol. 18, 1984.
- [14] J. Lowther, „Local modes of vibration at the vacancy and vacancy models of defects in diamond,” *Computational Materials Science*, vol. 46, no. 2, pp. 520 – 523, 2009.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, „Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864–B871, 1964.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [17] H. Hellmann, „A new approximation method in the problem of many electrons,” vol. 3, no. 1, pp. 61–61, 1935.
- [18] P. E. Blöchl, „Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [19] M. Marsman, „Vasp: Plane waves, the paw method, and the selfconsistency cycle,” *DFT and beyond*, 2011.