



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Félvezető biomarkerek vizsgálata első elvű
számításokkal

TDK dolgozat

Somogyi Bálint
Fizikus MSc II. évfolyam
BME Atomfizika Tanszék

Témavezető: Gali Ádám

BME Atomfizika Tanszék

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézete

Budapest, 2012. május 15.

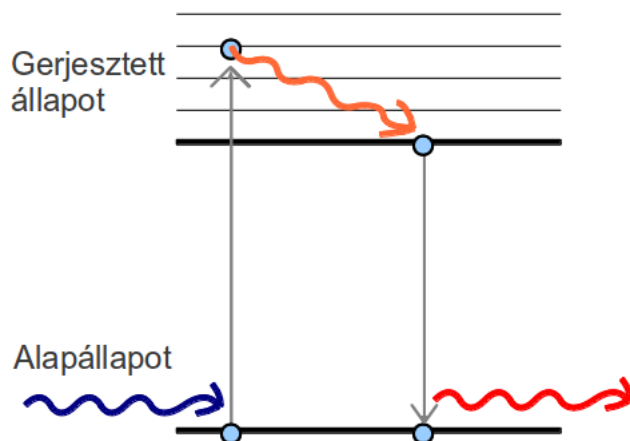
1. Bevezető

A TDK dolgozatomat a félvezető nanokristályok vizsgálatával kapcsolatban írtam. A kutatásaim célja olyan nanoszerkezetek azonosítása, amelyek jó eséllyel felhasználhatóak lesznek biológiai jelzőrendszerek létrehozásához. A kutatásaim során első elvű számítási módszereket alkalmaztam, a cél a párhuzamosan folyó kísérletek segítése illetve az eredmények értelmezése.

1.1. Nanokristályok, mint biológiai jelzőrendszerek

Ahhoz, hogy megértsük az élő szervezetekben lejátszódó alapvető biológiai folyamatok természetét, molekuláris szinten kell vizsgálnunk őket. Számos halálos vagy gyógyíthatatlan betegség hozható összefüggésbe rossz térszerkezetű fehérjékkel. Nagyon nagy jelentősége lenne, ha meg tudnánk érteni e betegségek fejlődését, és a gyógyítás módját. Az ezirányban tett lépések közül az első a molekulák detektálása lenne. A molekulák detektálásának egyik régebb óta nagy sikerrel alkalmazott módja a fluoreszcens molekulák alkalmazása. Ezek a molekulák fénnnyel gerjeszthetők, és a gerjesztett állapotukból egy foton kibocsátásával relaxálódnak (1. ábra). Az emittált foton hullámhossza meghatározott, így a kibocsátott fény hullámhossz specifikus detektálásával a molekulák helyzete meghatározható.

A fluoreszcens szerves molekulák talán legismertebb képviselője a zöld fluoreszcens fehérje (Green Fluorescent Protein - GFP), amit először medúzából sikerült izolálni. A GFP felfedezéséért Martin Chalfie, Osamu Shimomura, és Roger Y. Tsien Kémiai Nobel-díjat kapott 2008-ban. A hagyományos szerves és fehérje alapú fluoreszcens molekulák ugyanakkor számos kedvezőtlen tulajdonsággal is rendelkeznek: nagy intenzitás kell a gerjesztésükhöz, fény hatására könnyen megváltozik a kémiai szerkezetük (és megszűnik a fluoreszcens tulajdonságuk), és rövid fluoreszcens élettartammal rendelkeznek. Sok szerves fluoreszcensről kiderült, hogy enyhén vagy erősebben toxikusak. Ezen kellemetlen jellemzők miatt a tudományos érdeklődés egyre inkább a lumineszcens szervetlen félvezető

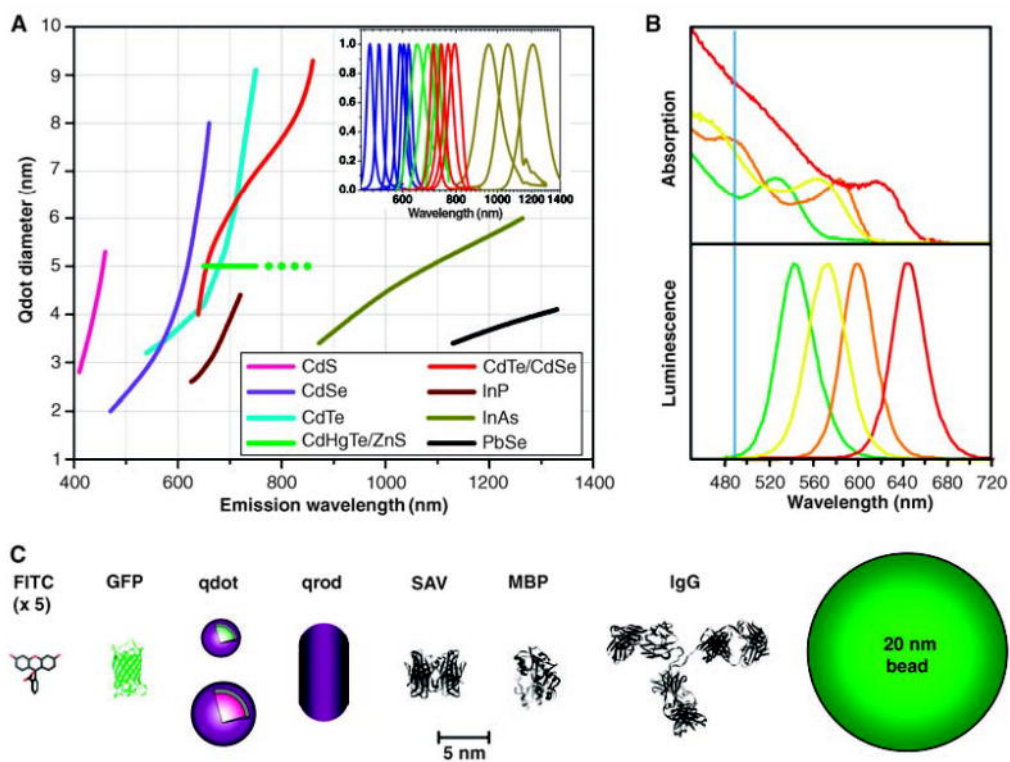


1.1. ábra. A fluoreszcencia sematikus ábrája. A rendszert egy fotonnal gerjesztjük, az így kapott energia egy része hővé alakul, majd a rendszer egy alacsonyabb energiájú foton kibocsátásával tér vissza az alapállapotba.

nanokristályok felé fordult. Kristályos CdSe, ZnS, CdTe és PbSe kvantum pöttyök (quantum dot - QD) kerültek felhasználásra biológiai vizsgálatokban. Eddig a CdSe/ZnS core/shell nanokristályok bizonyultak a legjobbnak (a core/shell nanokristályok legalább két különböző félvezetőből épülnek fel, úgy hogy az egyik félvezető belső régióban, a másik típusú pedig felület közelében helyezkedik el). Ezeket a kvantum pöttyöket széles abszorpciós spektrum jellemzi, és a mérettel hangolható emissziós hullámhosszuk. A különböző kémiai és fotofizikai hatásokkal szemben ellenállóbbak, de született már olyan értekezés, amely az esetleges toxikus hatásokra figyelmeztet [1]. A Cd ion rendkívül toxikus, biztosítani kell tehát, hogy ne kerüljön a szervezetbe. Eddig a félvezető nanokristályokat elsősorban *in vitro* módszerekben alkalmazták, bár egy friss publikáció [2] már élő idegsejtekben történő alkalmazásról is beszámol. A hatásos *in vivo* vizsgálatokhoz szükséges emissziós hullámhossz az infravörös tartományba esik, mivel itt minimális a vér és a szövet abszorpciója. Másik fontos szempont a nanokristály mérete, ugyanis túl nagy nanokristályok (> 10 nm) bizonyos esetekben nem használhatók *in vivo* módszerekhez, kedvezőtlen hidrodinamikai tulajdonságaik miatt.



1.2. ábra. CdSe/CdS core/shell nanokristályokat tartalmazó koloidos oldatról készült fénykép. A nanokristályok magjának átmérője 1,2 nm és 1,5 nm között változik.[5]



1.3. ábra. A kvantumpötty biomarkerek különböző típusai, méretarányosan feltüntetve. A bal felső ábrán látható az egyes félvezető nanokristály típusokkal elérhető méret- és emissziós hullámhossztartomány, a jobb felső ábrán pedig négy különböző CdSe/ZnS nanokristály abszorpciós és emissziós spektruma látható.[6]

1.2. A kutatásom pontos témája, célja.

Kutatásaim során a IV csoportba tartozó félvezető nanokristályok közül a szilíciumkarbid (SiC) alapú nanokristályokkal kapcsolatban végeztem vizsgálatokat. A SiC az utóbbi időben nagy figyelmet szerzett, mint ígéretes biokompatibilis anyag. Nem túl régen derült ki, hogy köbös szerkezetű 3C-SiC nanokristályok állíthatók elő porózus 3C-SiC felhasználásával. Az így előállított nanokristályok mérete 6 nm-től egészen az 1 nm-es átmérőnél is kisebb tartományig oszlott el [3, 4]. A nanokristályok 540 nm-től egészen a közeli UV tartományig emittálnak fényt. Az emittált fény hullámhossza a nanokristály méretének, felületén létrejövő kémia kötéseknél is függvénye. Különböző fémekhez kapcsolható kristályhibák hatását vizsgáltam a nanokristály elektronszerkezetével kapcsolatban, első elvű módszerek alkalmazásával. A cél olyan ponthibák keresése, amelyekkel a nanokristály a 700-900 nm-es tartományban emittál fényt, megnyitva a kaput az *in vivo* alkalmazások felé. Króm, molibdén, nióbium, vanádium és volfrám szennyező fémeket vizsgáltam, mivel korábbi eredmények szerint jó esélyt látunk arra, hogy a felsorolt fémekkel kapcsolatba hozható kristályhibák hatására a SiC nanokristály az infravörös közeli tartományban emittál. Tömbi SiC-ban a vizsgált fémek némelyikénél már figyeltek meg infravörös emissziót. A legtöbb számítást a volfrám és molibdén atomokkal kapcsolatos ponthibákkal rendelkező nanokristályokra végeztem. A cél a nanokristályok optikai tulajdonságainak meghatározása, amit időfüggő sűrűségfunkcionál-elmélet (TDDFT) módszer segítségével lehet elvégezni. Ezt megelőzően azonban szükség volt alapállapotú számításokra is, amelyeket a hagyományos sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT) alkalmazásával végeztem el. A DFT számításokkal meghatározható a nanokristály geometriája, szimmetria tulajdonságai. Lehetőség nyílik az elektronszerkezet kvalitatív vizsgálatára, a kialakuló hibaszintek azonosítására. A kapott teljesenergia értékek felhasználásával a létrejövő rendszerek energetikai viszonyait jellemezhetjük.

2. Elméleti összefoglaló

2.1. A sűrűségfunkcionál-elmélet

A két gyakorlati szempontból legfontosabb első elvű elektronszekezet számítási módszer a Hartree-Fock módszer, és a sűrűségfunkcionál-elmélet (Density Functional Theory - DFT). Nagyobb rendszerek esetén a sűrűségfunkcionál-elmélet alkalmazása az elterjedtebb, mivel egy N elektront tartalmazó rendszer megoldása a standard DFT esetében N^3 -nal skálázódik, ami jóval gyorsabb számításokat tesz lehetővé, mint a Hartree-Fock módszer N^4 -es skálázódása. A Hartree-Fock módszer esetében a hullámfüggvényt Slater-determináns alakban keressük, ami egy közelítés. Ennek következménye, hogy a módszer nem veszi figyelembe a korrelációs energiát. Ezzel szemben a DFT módszerek számolnak a korrelációs energia valamilyen közelítésével is, ami pontosabb eredményekhez vezethet. A fermion rendszerek elektronszerkezetének meghatározása során az időfüggetlen Schrödinger egyenletet kell megoldanunk, ahol a rendszer Hamilton operátora a Born-Oppenheimer közelítésben a következő:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_l \sum_i \frac{Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} \quad (2.1)$$

ahol $\hat{T}$ a kinetikus energiát, $\hat{W}$ a kétrészecskés kölcsönhatásokat, $\hat{V}$ pedig a külső potenciált leíró operátor. Az l -dik atommag koordinátája $\mathbf{R}_l$, rendszáma pedig Z_l . Az elektronok koordinátáit $\mathbf{r}_i$ jelöli.

2.1.1. A sűrűségfunkcionál elmélet alapjai

A sűrűségfunkcionál elmélet elvi megalapozását Hohenberg és Kohn végezte el 1964-ben. Bebizonyították, hogy a sokelektronrendszer alapállapotú energiája az elektronsűrűség egyértelmű funkcionálja. A bizonyítás eredetileg nem degenerát alapállapotra vonatkozott, később bebizonyították degenerált esetben is. A bizonyítás során két tételt kell kimondani: a Hohenberg-Kohn tételt, illetve a sűrűség variációs

főtételt. A Hohenberg-Kohn tétel kimondja, hogy az alapállapotú elektronsűrűség egy konstans erejéig egyértelműen meghatározza a külső potenciált. A Ritz-féle variációs elvet felhasználva megmutathatjuk indirekt módon, hogy két külső potenciál csak akkor vezet ugyanarra az elektronsűrűség eloszlásra, ha egy konstans leszámítva megegyeznek [15]. Fontos megjegyezni, hogy a külső potenciál jellemzi a teljes rendszert, hiszen a Hamilton operátor többi tagja univerzális (adott elektronszám esetén). Tehát az alapállapotú sűrűség meghatározza a Hamilton-operátort, ezzel a rendszer összes tulajdonságát. A sűrűség variációs tétel kimondja, hogy adott külső $V(\mathbf{r})$ potenciállal jellemezhető sokelektron rendszer

$$E_n[n(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + F_{HK}[n(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

funkcionállal leírható energiája az alapállapotú energiával akkor és csak akkor egyenlő, ha az elektronsűrűség az alapállapotú sűrűséggel egyezik meg. $F_{HK}[n]$ a Hohenberg-Kohn funkcionál:

$$F_{HK}[n] = F_{HK}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

Összefoglalva, egy $V(\mathbf{r})$ külső potenciállal jellemezhető rendszer összes tulajdonságát meghatározza az alapállapotú elektronsűrűség. A rendszer alapállapotú energiája az $\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dV + F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ funkcionállal adható meg. Ez a funkcionál akkor veszi fel a minimumát, ha a sűrűség egyenlő az alapállapotú elektronsűrűséggel. Mivel a bizonyítás során a variációs elvet kell felhasználni, nyilvánvaló, hogy ezek az állítások csak alapállapotú esetben igazak, nem használhatók például gerjesztett rendszerek esetén. Eddig nem alkalmaztunk semmilyen közelítést, azaz $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ funkcionál pontos ismeretében a Schrödinger egyenlet egzaktul megoldható lenne. A valóságban $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ nem ismert, a megoldást különböző közelítések mellett keressük.

2.1.2. Gyakorlati alkalmazás, Kohn-Sham egyrészecske egyenletek

Az előző fejezetben tárgyaltak jelentősége elméleti szempontból nagy, de a gyakorlati alkalmazások szempontjából nem túl sokatmondó. A gyakorlati alkalmazások felé Kohn és Sham 1965-ben publikált cikke nyitotta meg az utat. A Kohn-Sham elmélet lényege, hogy létezik egy nemkölcsönható rendszer olyan effektív külső potenciállal, hogy kölcsönható és nemkölcsönható rendszer alapállapotú energiasűrűsége megegyezik. Nemkölcsönható rendszer esetén az Hamilton operátor a következőképpen egyszerűsödik:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e \quad (2.4)$$

ahol $\hat{T}_e$ a nemkölcsönható rendszer kinetikus energia operátora. Ahhoz, hogy a kölcsönható rendszert nemkölcsönhatóként tudjuk kezelni, bevezetjük az $E_{xc}[n]$ kicserélődési-korrelációs energiát a következőképpen:

$$F[n] = T_e[n] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_{Hartree}} + E_{xc}[n], \quad (2.5)$$

azaz az egzakt kinetikus energia helyett a nemkölcsönható rendszer kinetikus energiájával számolunk. Ezt a hibát a kicserélődési-korrelációs energiatagban kell figyelembe vennünk. Így a kölcsönható rendszer teljes energiája felírható a nem kölcsönható rendszer energiája, a Hartree-energia és $E_{xc}[n]$ segítségével:

$$E[n] = T_e[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] \quad (2.6)$$

Ez alapján meghatározhatjuk a nemkölcsönható rendszer effektív $V_e(\mathbf{r})$ potenciálját:

$$V_e(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.7)$$

Ezzel az egyrészecske Schrödinger egyenlet a következő alakban írható

$$\hat{H}_e \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_e \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.8)$$

amelyet megoldva az elektron sűrűség kiszámolható:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.9)$$

és az eredeti probléma önkonzisztens módon megoldható a fenti séma konvergenciáig történő ismételéssel. Eddig nem alkalmaztunk semmilyen közelítést, a kicserélődési-korrelációs energia pontos ismeretében a megoldás is egzakt. Látható, hogy az eredeti $3N$ dimenziós hullámfüggvény helyett egy háromdimenziós hullámfüggvényre kell megoldanunk a Schrödinger egyenletet, ami numerikusan nem jelent problémát. Valójában a kicserélődési-korrelációs energia nem ismert, különböző közelítéseket kell alkalmaznunk a megoldáshoz.

2.2. A kicserélődési-korrelációs energia

A kicserélődési-korrelációs energia közelítése lényegi kérdés a DFT elméleten belül. A különböző DFT módszerek közötti különbség is ebben rejlik, általában a pontosabb eredményekhez számításigényesebb módszerekre van szükség. Mivel a terület rendkívül szerteágazó, és nem igazán szemléletes, elsősorban a téma gyakorlati vonatkozásait ismertetem, mellőzve az elméletben történő elmélyedést. Általában a kicserélődési-korrelációs energiát külön-külön közelítik, ezért érdemes megvizsgálni az egyes tagok jelentését.

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

A kicserélődési energiát a következő módon definiálhatjuk:

$$E_x[n] = \langle \Phi_n^{min} | \hat{W} | \Phi_n^{min} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.11)$$

ahol a Φ_n^{min} a nemkölcönható rendszer energiáját minimalizáló olyan hullámfüggvény, amely adott $n(\mathbf{r})$ sűrűséget eredményez. Ez egy hasonló kifejezéshez vezet, mint a Hartree-Fock módszer kicserélődési energiatagja, azzal különbséggel, hogy a Kohn-Sham pályák és a Hartree-Fock pályák eltérőek. A korrelációs energiát kifejezhetjük:

$$\begin{aligned} E_c[n] &= F[n] - (T_e[n] + E_{Hartree}[n] + E_x[n]) = \\ &= \langle \Psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_n^{min} \rangle - \langle \Phi_n^{min} | \hat{T} + \hat{W} | \Phi_n^{min} \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

ahol Φ_n^{min} $\langle \hat{T} \rangle$ -t, Ψ_n^{min} pedig $\langle \hat{T} + \hat{W} \rangle$ -t minimalizáló, n sűrűséghez tartozó hullámfüggvények. Innen látszik, hogy $E_c[n] \leq 0$. Az is megállapítható, hogy a korrelációs energia felbontható egy pozitív kinetikus, és egy negatív potenciális jellegű tagra.

2.2.1. A lokálissűrűség közelítés

A lokálissűrűség közelítés (Local Density Approximation - LDA) esetében a kicserélődési-korrelációs energiát a homogén elektrongáz kicserélődési-korrelációs energiájával közelítjük. A kicserélődési energia a homogén elektrongázra egzaktul meghatározható Hartree-Fock módszer segítségével. A korrelációs energia ilyen formában nem számolható ki, de kvantum Monte-Carlo módszerrel nagy pontossággal meghatározták különböző sűrűségekre. Az eredetileg Kohn és Sham által bevezetett közelítésről megmutatták, hogy lassan változó sűrűségek esetén ad jó eredményt. Nagy sűrűségek esetén a kinetikus energia dominál, ezért itt is viszonylag pontos eredményt kaphatunk az LDA közelítéssel. Annak ellenére, hogy az LDA módszer a lehető legegyszerűbb közelítést adja a kicserélődési-korrelációs energiára, a gyakorlatban mégis nagy jelentősége van. Sok probléma megoldása során bizonyult elegendően pontos módszernek [8].

2.2.2. Az általánosított gradiens közelítés

Az általánosított gradiens közelítés (General Gradient Approximation- GGA) az LDA módszer természetes továbbgondolása. Az alapötlet az volt, hogy a kicserélődési

korrelációs energiát már ne csak n , hanem $|\nabla n|$ függvényében vegyék figyelembe. Belátható, hogy ez nem vezet jó eredményre. Bevezetve az inhomogenitás mértékének tekinthető

$$s = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{1/3}n^{4/3}} \quad (2.13)$$

redukált sűrűség gradienst, a rendszer skálatulajdonságainak figyelembe vételével a kicserélődési energia a következő alakba írható[9]:

$$E_x[n] = A_x \int n^{4/3} [1 + \mu s^2 + \dots] d^3r \quad (2.14)$$

ahol a pontozott rész a ∇ -ben legalább negyedrendű tagokat jelenti. A μ együttható értéke analitikusan meghatározható. A korrelációs energiára ebben az esetben sincs analitikus kifejezés, a kicserélődési energiához hasonló alakban lehet felírni, de a képletben szereplő együtthatókat más módszerekkel kapott értékek alapján illesztik. A korrelációs energia hozzájárulása az energiához jellemzően sokkal kisebb, mint a kicserélődési energiaké, nagy sűrűséggradiens esetén eltűnik.

2.2.3. Az LDA és GGA módszerek hibái

Mivel az összes gyakorlati DFT alkalmazás valamilyen közelítéseket használ, fontos tisztában lenni, hogy az egyes módszerek esetén mennyiben tekinthetjük a kapott eredményeket helyesnek. A Kohn-Sham elmélet alkalmazásakor a kapott sajátenergiák és hullámfüggvények matematikai absztrakciók, általában véve nincs fizikai jelentésük. Ezért a sűrűségfüggvény elmélet nem alkalmas a szilárd testek tiltott sávjának meghatározására. Véges rendszerek esetében megmutatták [8], hogy egzakt kicserélődési-korrelációs energia esetén a legnagyobb energiájú betöltött állapot energiája megegyezik a valós ionizációs energiával. Belátható [9], hogy egzakt kicserélődési-korrelációs energia alkalmazása esetén a hidrogénatom korrelációs energiája nulla és $E_x = -E_{Hartree}$, azaz a kicserélődési energia a Hartree energia ellentettje. Azaz a Hartree-Fock módszerhez hasonlóan az elektron energiájára helyes értéket kapunk. Ezzel szemben az LDA

közelítés alkalmazásával a homogén elektrongáz kicserélődési energiája nem ejti ki a Coulomb kölcsönhatásból származó Hartree energiát, azaz az elektron kölcsönhat saját magával. Ezt a jelenséget nevezzük önkölcsönhatási hibának. Természetesen bonyolultabb rendszerek esetében is jelentkezik, a hiba mértéke annál jelentősebb, minél lokalizáltabb az elektrópálya, és minél kevesebb elektron van a rendszerben.

2.2.4. Hibridfunkcionálok

A hibridfunkcionálok lényege, hogy a kicserélődési energia GGA módon történő közelítését kombinálják az egzakt, Hartree-Fock-szerű kicserélődési energiával. A hibridfunkcionálokat általánosan a következőképpen írhatjuk fel:

$$E_{xc}^{hybrid}[n] = \lambda E_x^{exact} + (1 - \lambda) E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.15)$$

ahol λ egy nulla és egy közötti szám. Belátható [9], hogy a $\lambda = 1$ választás nem vezet jó eredményre, mivel az egzakt kicserélődés nem kompatibilis az általánosított gradiens közelítés korrelációs energia tagjával. A teljesen egzakt kicserélődési tag nagyon nem-lokális tulajdonságokat mutat, amit azonban a szintén nem-lokális korrelációs energiatag majdnem teljesen kompenzál. Ezért λ értékét valamilyen elméleti vagy empirikus megfontolás alapján szokták meghatározni, így a hibridfunkcionálok sok esetben már félempirikus formulának tekinthetők. Kutatásaim során a PBE0 hibridfunkcionált használtam, amelynél λ értékét Perdew elméleti megfontolások alapján 1/4-nek választotta [10]. A hibridfunkcionálokról általában elmondható [11], hogy jobban adják vissza a szilárd testek szerkezeti tulajdonságait, a félvezetők tiltott sávját kevésbé rosszul becsüli. Fontos megjegyezni, hogy az egzakt kicserélődési energia számításának erőforrásigénye az elektronok számának negyedik hatványával skálázódik, tehát a hibridfunkcionálok alkalmazása drasztikusan megnövelheti a számítási időt.

2.3. Időfüggő sűrűségfunkcionál elmélet (TDDFT)

A hagyományos DFT módszerek származtatásánál már a Hohenberg-Kohn tételnél kikötöttük, hogy alapállapotú rendszereket vizsgálunk, tehát nem várhatjuk, hogy jó eredményeket kapjunk a gerjesztett rendszerekre. A rendszer optikai tulajdonságainak meghatározásához viszont mindenképpen szükségünk van a nem-alapállapotú rendszer valamilyen szintű vizsgálatára. Ennek legáltalánosabban elterjedt módja az időfüggő sűrűségfunkcionál-elmélet, amely elvi alapjait a következő fejezetben ismertetem.

2.3.1. Az időfüggő sokelektron probléma

Egy N elektronból álló rendszer időfejlődését a nem relativisztikus kvantummechanika fundamentális egyenletével, az időfüggő Schrödinger egyenlettel írhatjuk le:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.16)$$

ahol a Hamilton operátort a következőképpen írhatjuk fel:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{W}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (2.17)$$

ahol az első tag a kinetikus energiát

$$\hat{T}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.18)$$

a második tag az elektronok között fellépő taszító kölcsönhatást

$$\hat{W}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.19)$$

A harmadik tag az elektronokra ható időfüggő külső potenciált írja le. Mivel minket a fény és anyag kölcsönhatása érdekel, ezért az időfüggő potenciált $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t) = \hat{V}_{laser}(\mathbf{r}, t) + \hat{U}_{en}(\mathbf{r}, t)$ alakba írhatjuk, ahol a fényt egy monokróm lézernyalábbal közelítjük, a mozgó

atommagok vonzó potenciálját pedig a

$$\hat{U}_{en}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \sum_a^{N_n} \sum_i^N \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a(t)|} \quad (2.20)$$

összefüggéssel írhatjuk le, ahol a Z_a és $\mathbf{R}_a$ az egyes atommagok rendszáma, illetve koordinátái. A lézer terének potenciálját a következőképpen írhatjuk fel:

$$\hat{V}_{laser}(\mathbf{r}, t) = Ef(t)\sin(\omega t) \sum_i^N \mathbf{r}_i \underline{\alpha} \quad (2.21)$$

ahol E jelöli a lézer amplitúdóját, ω a frekvenciát, $\underline{\alpha}$ a polarizációt, $f(t)$ pedig a lézerimpulzus burkológörbéje. Az előző képlet felírásánál a lézerteret klasszikusan kezeltük, ami az általunk vizsgálni kívánt problémáknál jó közelítés, mivel a fotonok sűrűsége elég nagy ahhoz, hogy a kvantált fotontér klasszikus határesetét vehessük. A másik általunk alkalmazott közelítés, hogy a teret csak dipólus rendig vesszük figyelembe, ami akkor ad jó eredményt, ha a fény hullámhossza jóval nagyobb az atom/molekula méreténél (esetünkben: $d_{QD} \sim 1nm$, $\lambda \sim 1\mu m$). A mágneses teret szintén elhanyagoltuk, ami a $v \ll c = \lambda/T$ esetben jó közelítés, azaz ha lézer intenzitása nem olyan nagy, hogy az elektronokat relativisztikus sebességre gyorsítsa. Ekkor az elektronok által átlagosan megtett vT út nincs a hullámhossz nagyságrendjében.

Az időfüggő Schrödinger egyenlet egzakt numerikus megoldása nagyobb rendszerekre a hullámfüggvény magas dimenziója miatt az időfüggetlen esethez hasonlóan gyakorlatilag lehetetlen (az erőforrásigény az elektronok számától exponenciálisan függ), azért itt is szükség van egy olyan módszerre, amellyel az időfüggő sokelektron probléma kezelhetővé válik nagyobb rendszerek esetében is. Az egyik ilyen elmélet az időfüggő sűrűségfukcionál elmélet (TDDFT), ahol az időfüggő sokelektron hullámfüggvény helyett a háromdimenziós időfüggő sűrűséggel jellemezzük a rendszert, és az így kapott Kohn-Sham egyelektron rendszer numerikusan kezelhetővé válik.

2.3.2. A Runge-Gross tétel

Az időfüggetlen kvantummechanikában a rendszer alapállapotát úgy határozhatjuk meg, hogy minimalizáljuk az energiafunkcionált

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle. \quad (2.22)$$

Időfüggő rendszerek esetében nem létezik ilyen variációs elv, mivel a rendszer energiája nem megmaradó mennyiség. Definiálhatunk viszont egy az energiával analóg mennyiséget, a kvantummechanikai hatást

$$A[\Phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle, \quad (2.23)$$

ahol $\Phi(t)$ az N -elektron hullámfüggvény. A fenti egyenletből könnyen látható a hatás néhány fontos tulajdonsága. A hatás $\Psi^*(t)$ -szerinti funkcionális deriváltját egyenlővé téve nullával, az időfüggő Schrödinger egyenletet kapjuk, tehát megoldhatjuk az időfüggő problémát $A[\Psi]$ stacionárius pontjának meghatározásával. Az a $\Psi(t)$ hullámfüggvény, amellyel $A[\Psi]$ stacionárius, megoldása lesz az időfüggő Schrödinger egyenletnek. Látható, hogy a hatás mindig nulla a megoldásban: $A[\Psi] = 0$. Szintén fontos megállapítás, hogy az időfüggő kvantummechanikai probléma matematikailag egy kezdetiérték probléma, szemben az időfüggetlen esettel, amely peremérték probléma. Ennek következménye, hogy a hullámfüggvény és a sűrűség a kezdeti állapot függvénye, így a Runge-Gross elmélet csak meghatározott kezdeti állapot esetén érvényes. Mivel dolgozatomban célja egy gyakorlatias probléma vizsgálata, csak magát a Runge-Gross tételt közlöm, a bizonyítás pedig megtalálható például a [9] hivatkozásban. A Runge-Gross tétel azt mondja ki, hogy van két időfüggő potenciálunk $v(\mathbf{r}, t)$ és $v(\mathbf{r}', t)$, amelyek nem csak egy tisztán időfüggő tagban különböznek egymástól, akkor nem vezethetnek ugyanahhoz az időfüggő sűrűséghez:

$$v(\mathbf{r}, t) \neq v(\mathbf{r}', t) + c(t) \implies \rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho(\mathbf{r}', t) \quad (2.24)$$

Ebből az állításból rögtön következik, hogy a potenciál és a sűrűség között egy-egyértelmű megfeleltetés áll fenn.

2.3.3. Az időfüggő Kohn-Sham egyenletek

A Runge-Gross elmélet szerint a sűrűség meghatározza a potenciált, így a Hamilton operátort is, tehát a sűrűség ismeretében minden mérhető mennyiséget kiszámolhatunk. Arról viszont nem ad tájékoztatást, hogy hogyan tudjuk a sűrűség ismeretében meghatározni a minket érdeklő mennyiségeket. Az alapállapotú esethez hasonlóan itt is Kohn-Sham elmélet szerint tudjuk ezt elvégezni, ahol egy olyan nem-kölcsönható rendszert vizsgálunk, amely sűrűsége megegyezik az eredeti, kölcsönható sokelektron rendszerünk sűrűségével. Ekkor a nem kölcsönható Kohn-Sham állapotokat az egyrészesecske időfüggő Schrödinger egyenlet megoldásával határozhatjuk meg, úgy hogy bevezetünk az effektív $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$ potenciált:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.25)$$

ahol a kölcsönható rendszer sűrűségét a Kohn-Sham pályákból kaphatjuk meg:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.26)$$

Az egyrészesecske Schrödinger egyenlet numerikusan könnyen kezelhető, ugyanakkor ha ismerjük $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$ egzakt alakját, akkor a Kohn-Sham pályák, és így a sűrűség is egzaktul megkapható. A Kohn-Sham potenciál hagyományosan a következő tagokra szokás felbontani:

$$v_{KS}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{Hartree}(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (2.27)$$

Az első tag a külső potenciál, a második tag a most már időfüggő Hartree potenciál:

$$v_{Hartree}(\mathbf{r}, t) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.28)$$

A harmadik, kicserélődési-korrelációs tag írja le az összes nem-triviális sokelektron effektust. A hagyományos DFT módszerek esetében v_{xc} az energia funkcionális deriváltjaként írható fel, itt viszont nem alkalmazhatjuk az energiára a stacionárius esetben érvényes variációs elvet. A problémát van Leeuwen oldotta meg 1998-ban [12], aki a Keldysh formalizmus segítségével bevezetett egy új $\bar{A}$ hatásfüggvényt. Így az időfüggő v_{xc} potenciál felírható, mint az $\bar{A}$ hatás kicserélődési-korrelációs részének funkcionális deriváltja:

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta \bar{A}_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \tau)}|_{n(\mathbf{r}, t)} \quad (2.29)$$

ahol τ a Keldysh-féle pseudo időt jelöli.

Mivel nem ismerjük $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ pontosan hogyan függ a sűrűségtől, ezért ezen a ponton valamilyen közelítést kell alkalmaznunk. Az itt alkalmazott közelítés az egyetlen lényegi közelítés a TDDFT elméletben, így $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ helyes megválasztása nagyban befolyásolja a kapott eredmény megbízhatóságát, illetve a számolás erőforrásigényét. A hagyományos DFT módszerekkel ellentétben az időfüggő esetben alkalmazott kicserélődési-korrelációs potenciálok még elég kezdetlegesnek mondhatók, de sok esetben már így is jó eredményeket kaphatunk az alkalmazásukkal. Szintén nem célom áttekintést nyújtani a létező TDDFT v_{xc} potenciálokról, ezért csak azzal a közelítéssel foglalkozom, amelyet a kutatásaim során alkalmaztam.

2.3.4. Az adiabatikus közelítés

Tegyük fel, hogy van egy $\tilde{v}_{xc}[n]$ potenciálunk, amely az alapállapotú kicserélődési-korrelációs potenciál valamilyen közelítése. Definiáljuk az adiabatikus időfüggő

kicserélődési-kölcsönhatási potenciált a következő módon:

$$v_{xc}^{adiabatic}(\mathbf{r}, t) = \tilde{v}_{xc}[n(\mathbf{r})]|_{n=n(t)} \quad (2.30)$$

azaz végig ugyanazt az $\tilde{v}_{xc}[n]$ potenciál közelítést alkalmazzuk, de az idő fejlődésével újra és újra kiszámítjuk a kicserélődési-korrelációs energia értékét. Tehát az adiabatikus sűrűségfunkcionál időben lokális, ami nyilvánvalóan egy drasztikus közelítés. Mivel $\tilde{v}_{xc}[n]$ az alapállapotra ad jó közelítést, ezért azt várjuk, hogy az adiabatikus közelítést akkor ad jó eredményt, ha az időfüggő perturbáció kicsi, azaz végig közel vagyunk az alapállapothoz. Nyilvánvaló, hogy az így kapott időfüggő potenciálok tulajdonságai nagymértékben öröklődnek az alapállapoti megfelelőiktől, azaz egy jobb közelítést adó $\tilde{v}_{xc}^1[n]$ potenciál adiabatikus időfüggő megfelelőjétől azt várjuk, hogy jobb eredményeket ad, mint egy eleve rosszabb $\tilde{v}_{xc}^2[n]$ közelítésből származtatott időfüggő potenciál. Vannak próbálkozások időben nem lokális potenciálok konstruálására is [13], de sok probléma esetén adiabatikus közelítéssel is meglepően jó eredményeket kaphatunk.

2.4. Lineáris válasz elmélet

Ha az időfüggő potenciál elegendően kicsi, akkor elkerülhető az idő-függő Kohn-Sham egyenletek teljes megoldása, és perturbációszámítással is jó eredményeket kaphatunk. Tegyük fel, hogy $t < t_0$ -ra az időfüggő potenciál nulla, azaz a külső potenciál egyenlő az atommagok Coulomb terével ($v^{(0)}$), és rendszer az alapállapotában van, a sűrűség $n^{(0)}$. A $t = t_0$ pillanatban bekapcsoljuk a perturbáló potenciált ($v^{(1)}$), ami a sűrűség megváltozásához vezet. Közelítsük a kialakuló sűrűséget a perturbáló potenciál szerinti sorfejtésével:

$$n(\mathbf{r}, t) = n^{(0)}(\mathbf{r}, t) + n^{(1)}(\mathbf{r}, t) + n^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.31)$$

ahol $n^{(i)}$ $v^{(1)}$ i -edik hatványától függ. Ha a perturbáció gyenge, akkor sorfejtés tagjait csak $n^{(1)}$ rendig tartjuk meg, amit a frekvenciatérben a következőképpen írhatunk fel:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) \quad (2.32)$$

ahol χ a lineáris sűrűség-sűrűség válaszfüggvény, amelyet a TDDFT elmélet segítségével próbálunk meghatározni. A sűrűség-sűrűség válaszfüggvény általános alakja Lehmann-reprezentációban a következő [7]:

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = & \sum_{n, \sigma, \sigma'} \left[\frac{\langle \Psi_0 | \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\hbar\omega - (E_n - E_0) + i\eta} - \right. \\ & \left. - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\hbar\omega + (E_n - E_0) + i\eta} \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

ahol Ψ_0 az alapállapot, az összegzés az összes egyelektron állapotra (Ψ_n) és a spinváltozókra (σ, σ') történik. $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ jelöli az $\mathbf{r}$ koordinátára ható téroperátort, η pedig a konvergencia biztosítására szolgáló infinitezimálisan kicsi szám. Írjuk fel az (2.32) egyenletet a nemkölsönható Kohn-Sham állapotokra:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_{KS}^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) \quad (2.34)$$

ahol χ_{KS} a nem-kölsönható rendszer lineáris válaszfüggvénye, amelyet (2.33) alapján könnyen meghatározhatunk:

$$\chi_{KS, \sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{i,j} \left[\frac{\varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}')}{\omega - (\varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + i\eta} - \frac{\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}') \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{\omega + (\varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + i\eta} \right] \quad (2.35)$$

ahol kihasználtuk, hogy a nemkölsönható egyelektron állapotok várható értékei az alapállapotban éppen a Kohn-Sham pályák. A fenti képletben i a betöltött, j az üres állapotokat indexeli. A továbbiakban az egyszerűség kedvéért a spinek indexeit elhagyom.

Az eredeti v_{KS} potenciál a perturbációtól nemlineárisan függ, hiszen a sűrűségnek sem lineáris függvénye. Ezért bevezetjük $v_{KS}^{(1)}$ potenciált, amely az eredeti Kohn-Sham potenciál lineáris tagja, amit a következő módon határozhatunk meg:

$$v_{KS}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = v^{(1)}(\mathbf{r}, t) + v_{Hartree}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + v_{xc}^{(1)}(\mathbf{r}, t) \quad (2.36)$$

ahol $v^{(1)}$ a perturbáló potenciál, a Hartree tag megváltozását a

$$v_{Hartree}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.37)$$

formulával írjuk le lineáris rendben, a $v_{xc}^{(1)}$ pedig v_{xc} $n^{(1)}$ -ben lineáris része:

$$v_{xc}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3\mathbf{r}' \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} n^{(1)}(\mathbf{r}', t') \quad (2.38)$$

Vezessük be az f_{xc} függvényt:

$$f_{xc}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \quad (2.39)$$

Az eddigi eredményeket felhasználva, frekvencia térben következőképpen fejezhetjük ki $n^{(1)}$ -t:

$$\begin{aligned} n^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= \int d^3\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) + \\ &+ \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{x}, \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{x}, \mathbf{r}', \omega) \right] n^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) \end{aligned} \quad (2.40)$$

végül pedig (2.32) és (2.40) felhasználásával kifejezhetjük a kölcsönható sokelektron rendszer lineáris válaszfüggvényét:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{x}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{x}, \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + f_{xc}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \right] \chi_{KS}(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \omega). \quad (2.41)$$

A fenti egyenlet önkonzisztens módon megoldható, így a lineáris válaszfüggvény meghatározható. A lineáris válaszfüggvény ismeretében az frekvenciafüggő abszorpciós koefficiens meghatározható:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{c} \omega \chi''(\omega) \quad (2.42)$$

azaz az abszorpciós állandó arányos a frekvencia és a válaszfüggvény képzetes részének szorzatával.

2.5. Pszeudopotenciálok, bázisok

2.5.1. Pszeudopotenciálok

Egy adott sokelektron rendszer DFT elméletén belül történő számításához szükséges idő az elektronszám (legalább) harmadik hatványával arányos. Ez a tény még a mai szuperszámítógépeken is pár ezer atomra korlátozza a DFT módszerrel vizsgálható rendszerek méretét. Nyilvánvaló tehát, hogy nagy gyakorlati jelentősége lenne, ha a megoldás során nem kellene az összes elektront figyelembe venni. Ez a törekvés vezetett a pszeudopotenciálok elméletéhez, amely részletes tárgyalását mellőzni fogom. A pszeudopotenciálok alkalmazása esetén külön kezeljük a zárthéjú pályákon elhelyezkedő, alacsony energiájú, kémiai kötések kialakításában részt nem vevő törzselektronokat, és a nyílthéjú pályákon levő vegyértékelektronokat, amelyek a kémiai kötések kialakításáért felelősek. Ez a szétválasztás nem egyértelmű, például magasabb rendszámú elemek esetében a mélyebben elhelyezkedő elektronok is részt vesznek a kémiai kötések létesítésében. A pszeudopotenciálok létrehozásának az alapgondolata, hogy olyan módosított vegyértékpályákat hozunk létre, amelyek az atommag közelében a törzselektronok árnyékoló hatása miatt egy gyengébb effektív potenciált éreznek, míg az atommagtól távolabb a valódi atommag és törzselektronrendszer Coulomb potenciálját. Mivel a vegyértékelektronok az atommagtól távolabbi régiókban alakítják ki a kötések, ezért a kapott rendszer fizikai tulajdonságai jó közelítéssel megegyeznek a teljeselektron-rendszerrel számoltakkal. Természetesen vannak olyan helyzetek, amikor

a pseudopotenciálok alkalmazása helytelen eredményre vezet. Erre egy jellemző példa a kémiai eltolódás jelensége, amikor egy szabad atom törzsnívói eltolódnak a kristályban, mert a környező atomok potenciálja hat rá.

2.5.2. PAW módszer

A projektorral kiegészített hullám módszer (Projector Augmented Wave - PAW) lényege, hogy miközben megtartja a teljeselektron hullámfüggvényt az iontörzs tartományában is, lehetővé teszi, hogy sokkal „simább” hullámfüggvényeket alkalmazzunk [14]. Ennek előnye, hogy síkhullám bázisban így jóval kevesebb síkhullám kombinációjából előállíthatók a konvergens hullámfüggvények. A módszer alkalmazása során a teljeselektron hullámfüggvényről lineáris transzformációk segítségével áttérünk egy sima hullámfüggvényre, amely egy meghatározott sugáron kívül megegyezik az eredeti hullámfüggvénnyel, azon belül viszont mentes az eredeti hullámfüggvényre jellemző oszcillációktól. A lineáris transzformáció projekciók lineáris kombinációjaként állítható elő. Gyakran ezen felül még a „frozen core” közelítést is alkalmazzák, amelynél lényegében a törzselektronokat befagyasztják, és csak a vegyértékelektronokra oldják meg a Kohn-Sham egyenleteket.

2.5.3. Bázisok

A Schrödinger egyenletet numerikus megoldása általános esetben nagyon számításigényes feladat, hiszen legalább háromváltozós differenciálegyenletről van szó. Ezen a problémán hivatott segíteni a bázisfüggvények bevezetése. Az egyes elektron pályákat valamilyen bázis szerint fejezzük ki, így a differenciálegyenletek algebrai egyenletekké alakíthatók. A bázisfüggvények rendszere véges számú elemet tartalmaz, ezért csak közelíteni tudjuk velük a valódi hullámfüggvényt. Az bázisfüggvény-rendszerek alapvetően két típusra bonthatók. Az első csoportot a lokalizált bázisok alkotják. Ebben az esetben a molekulapályákat az atomi pályák lineáris kombinációjaként állítjuk elő. Az atomi Slater-pályák e^{-r} jellegűek, ezért az átfedési integrálok számítását csak numerikusan

tudjuk elvégezni. A számítások gyorsítása érdekében gyakran Gaussi, e^{-r^2} jellegű bázisokat alkalmaznak, mivel ebben az esetben az átfedési integrálok analitikusan számíthatók. Mivel a Gauss-függvény gyorsabban cseng le, mint a Slater-pályák, ezért sokszor több Gauss-függvény lineáris kombinációjával közelítjük az atomi pályákat. Attól függően, hogy ugyanazon gömbfüggvényhez hány radiális függvényt rendelünk, beszélhetünk egyszeres, kétszeres, háromszoros... ζ bázisról, ahol ζ a radiális függvények exponenciájában szereplő együtthatóra utal. Mivel a kristályokban, molekulákban az elektron már nem gömbszimmetrikus térben van, ezért érdemes magasabb (l, m) értékekhez tartozó báziselemeket is hozzáadnunk a betöltött állapotokat leíró bázishoz. Ezeket a plusz báziselemeket szokás polarizációs pályáknak nevezni. A „DZ” kifejezés például dupla ζ bázist jelöl, míg „TZP” alatt a tripla ζ és polarizációs pályákat is tartalmazó bázist értjük. A lokalizált bázisrendszer legnagyobb előnye, hogy viszonylag kevés bázisfüggvénnyel jól le tudjuk írni a hullámfüggvényeket, ez főleg alacsony dimenziós rendszerek vizsgálatakor nagy nyereség. Gaussi bázisban az átfedési integrálok analitikusan számolhatók, ami nagyságrendekkel gyorsabb módszerekhez vezethet. Ezzel szemben a lokalizált bázisfüggvények számos hátránnyal is rendelkeznek. A bázisfüggvények számának emelése nem feltétlenül vezet konvergenciához, hiszen nem alkotnak ortonormált rendszert. Problémát jelenthet, hogy egy több atomból álló rendszer több bázisfüggvénnyel rendelkezik, ezért a kapott eredmény jobban konvergál. Ha ezt összehasonlítjuk egy kevesebb atomot (és így kevesebb bázisfüggvényt) tartalmazó rendszerrel, téves következtetéseket vonhatunk le az eltérő fokú konvergencia miatt. A bázisfüggvények gyors lecsengése problémát okozhat a felületeken, vagy vakanciákban. Lokalizált bázis alkalmazásánál az elektronsűrűség függ az atomi pozícióktól, ezt geometria optimalása során figyelembe kell venni [8].

A bázisfüggvények másik csoportját a síkhullám bázisok alkotják. A síkhullámok a periodikus rendszerek természetes megoldásai, így kristályok vizsgálatakor érdemes a hullámfüggvényt síkhullámok lineáris kombinációjaként kezelni. A síkhullámbázisokat elsősorban háromdimenzióban periodikus rendszerek esetében érdemes használni. Ha

valamelyik irányban megszűnik a periodicitás, akkor abban az irányban elegendően nagy vákuumot kell hagyni, hogy a hullámfüggvények ne lapoljanak át. A másik hátrány, hogy a lokalizált bázisokhoz képest nagyon sok bázisfüggvény kell felhasználnunk, hogy a kémiai kötéseket jól le tudjuk írni. Ennek oka, hogy az atommagok közelében a hullámfüggvények erősen változnak, azaz a leírásukhoz nagy hullámszámú síkhullámokra van szükség. A síkhullámbázis számos előnye közül a legfontosabb, hogy a bázis elemszámának növelésével az eredmény konvergál. A bázisok száma nem függ az atomok számától, így eltérő atomszámú rendszerek is jól összehasonlíthatók. A numerikus megoldás során használt FFT algoritmus jól párhuzamosítható.

2.6. Az alkalmazott módszerek, programok ismertetése

2.6.1. A VASP program

Az alapállapotú DFT számításokat a VASP kód segítségével végeztem el. A VASP síkhullámbázisú program, így a konvergencia biztosított volt. A síkhullámbázisú számításoknál periodikus határfeltételt kell alkalmaznunk, ez véges rendszerek vizsgálatánál hátrányos. Egy végtelen köbös rácsot vizsgáltam, ahol a rácspontokon a nanokristály volt (ezt szupercella módszernek nevezik). Vizsgálataim során a ráczállandókat úgy választottam meg, hogy a nanokristályok közötti vákuum minden esetben nagyobb legyen, mint $10 \text{ \AA}$, amely érték már biztosítja, hogy a hullámfüggvények ne lapolódjanak át. Sajnos ilyenkor a számítási kapacitás egy jelentős része arra fordítódik, hogy a nanokristályok közötti vákuumban számoljuk és tároljuk a hullámfüggvényt. Egy másik fontos paraméter a síkhullámbázis levágási energiája. Ez a mennyiség egyenlő a legnagyobb hullámszámú síkhullám energiájával. Az általam végzett számítások esetében a levágási energia mindig 420 eV volt, ami jó konvergenciát biztosított az alkalmazott PAW potenciálok esetében. A számítások során a kicserélődési-korrelációs energia közelítése a PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) funkcionállal [16] történt, amely a GGA módszerek egyik leggyakrabban alkalmazott megvalósítása. Olyan esetben,

amikor várhatóan minden pálya teljesen betöltött vagy teljesen üres (azaz az eredő spin 0), lehetőség van a spinpolarizáció nélkül történő számolásra. Félig betöltött molekulapályák esetében a spinpolarizált számolás elkerülhetetlen, a nagyobb számításigény ellenére. Mivel a rendszer kvázi nulla dimenziósnak tekinthető, ezért a számolás során csak a $\mathbf{k} = \Gamma$ pontot vettem figyelembe. Minden rendszer esetén geometriaoptimalást hajtottam végre. Ennek menete a következő: egy kiindulási geometria potenciálját figyelembe véve önkonzisztens módon elvégzi a program a DFT elméletnél ismertetett iterációs sémát, kiszámolva az energia sajátértékeket és az elektronsűrűséget. Ezután meghatározza az atomokra ható erőket, és minden atomot elmozdít a rá ható erőnek megfelelően. Ezt a két lépést addig ismétli, ameddig az atomokra ható erők egy bizonyos küszöbérték alá csökkennek. A VASP képes a szimmetria felismerésére, és megőrzi azt a geometriaoptimalás során. Az általam végzett geometriaoptimalások addig tartottak, amíg az atomokra ható erők $0,02 \text{ eV \AA}^{-1}$ érték alá nem csökkentek.

2.7. A Turbomole program

A TDDFT számításaimat a Turbomole program segítségével végeztem. A Turbomole a lineáris válasz TDDFT problémát a Casida által kidolgozott módszerrel [17] oldja meg, amely a lineáris válaszfüggvény meghatározását egy mátrix sajátértékproblémájára vezeti vissza. A Turbomole atomokra centrált bázissal dolgozik, szemben a DFT számításokhoz használt VASP-pal. Ez a számításokat drasztikusan felgyorsítja, így lehetőség van a PBE0 hibridfunkcionál alkalmazására is. Hátránya, hogy a bázis nem ortonormált, így a konvergencia teljesülése nem triviális. A TDDFT számítások előtt ezért alapállapotú számolásokat végeztem a PBE kicserélődési-korrelációs funkcionállal, és az eredményeket összehasonlítottam a VASP számolások eredményeivel. A kapott elektronszerkezetek egyezésének mértéke jó indikátora lehet a konvergenciának. A számolásokat végül DZP bázisban végeztem, amely a tapasztalatok szerint már igen jó konvergenciát biztosít, de nem túl nagy, így nagyobb rendszerek is vizsgálhatók. A Turbomole másik kényelmes funkciója, hogy teljesen kezelni tudja a rendszer szimmetriáját, és a számítási idő a

szimmetriaműveletek reciprokával arányos. A gerjesztések számításánál lehetőség van arra, hogy eleve csak a dipólus-megengedett átmeneteket vizsgáljuk meg, jelentős gépidőt megspórolva.

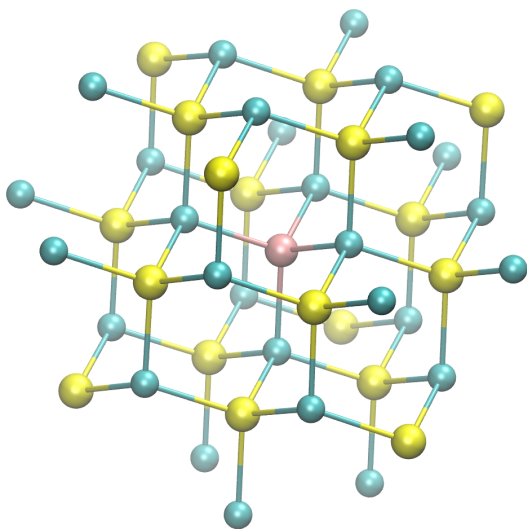
3. Eredmények

3.1. A vizsgált rendszerek

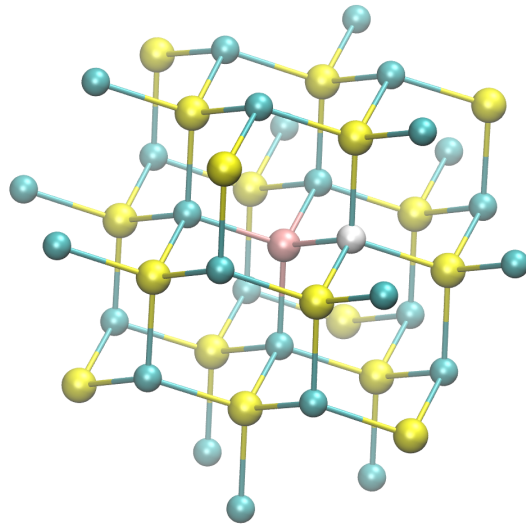
Gömbszimmetrikus SiC nanokristályokat vizsgáltam. A nanokristályok felületén elhelyezkedő lógó kötéseket hidrogén atomokkal semlegesítettem. Négy különböző méretű nanokristályt vizsgáltam, melyek átmérője rendre $0,88nm$, $1,14nm$, $1,40nm$ és $1,93$ volt. Az egyes nanokristályok 71, 131, 247 és 549 atomot tartalmaztak. Az nanokristályok összetétele $Si_{19}C_{16}H_{31}$, $Si_{31}C_{40}H_{60}$, $Si_{79}C_{68}H_{100}$ és $Si_{177}C_{176}H_{196}$ volt. A kristályok vizsgálata során króm (Cr), molibdén (Mo), nióbium (Nb), vanádium (V) és volfrám (W) ponthibákat vizsgáltam, kétféle konfigurációban (lásd: 3.1. ábra): 1) a középső szilícium atom helyén egy szennyező atom van (szubsztitúciós szennyező), 2) a középső szilícium atom helyén egy szennyező atom, az egyik szomszédos szénatom helyén pedig vakancia van (szubsztitúciós szennyező - vakancia komplex). Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban ezt a két féle kristályhibát rövidíteni fogom: az első esetet A , a második esetet pedig B típusú hibának fogom nevezni, a Cr(A) jelölés például a króm szubsztitúciós hibára utal. A B típusú hibát a legkisebb, 71 atomos nanokristályok esetében már nem tudtam vizsgálni, hiszen a hiányzó szénatom már majdnem a nanokristály szélénél lenne. Először a 247 atomos nanokristállyal kapcsolatos eredményeket elemeztem, a megfelelő következtetések levonása után pedig áttértem a többi kristály vizsgálatára. Itt már nem vizsgáltam minden szennyező atomot, csak a W és Mo szennyezőkhöz kapcsolódó A és B típusú kristályhibákat, mivel a korai eredményeink alapján ezek tűntek a legígéretesebbnek. Vizsgáltam továbbá a tökéletes kristályokat, és a csak szén vakanciát tartalmazó kristályokat is.

3.2. Szimmetria

A geometriai optimálása során a kezdeti szimmetriának nagy jelentősége van, mivel a VASP felismeri, és megőrzi a rendszer szimmetriáját az optimálás során (ezzel csökkenthető a számítási idő). Ezért az első számításoknál (a 247 atomos



(a) A típusú hiba



(b) B típusú hiba

3.1. ábra. Az A és B típusú kristályhibák geometriája. A sárga, kék és rózsaszín gömbök a szilícium, szén és szennyező atomokat ábrázolják. A fehér gömb jelöli a szén vakanciát.

kristály vizsgálata során) a rendszer kezdeti szimmetriáját C_{1h} -ra csökkentettem, a középső atom elmozdításával. Ennek előnye, hogy a végeredményül kapott geometriák szimmetriatulajdonságait elemezve ellenőrizhetjük a rendszer szimmetriatulajdonságait. Ezután a további számítások során minden rendszert a saját szimmetriájának megfelelően kezeltem. A tömbi 3C-SiC szimmetriája T_d . Ez érvényes a gömbszimmetrikus nanokristályokra is. A gömb középpontjában elhelyezkedő atom cseréje nem változtatja meg a szimmetriát, azaz az A típusú ponthibák esetében is T_d szimmetriát várunk. A B típusú hibák esetében, a szénatom eltávolítása miatt a rendszer szimmetriája legfeljebb C_{3v} lehet. Figyelembe kell vennünk a Jahn-Teller effektus hatását is [18]. Ez a jelenség akkor lép fel, ha a legmagasabb energiájú, nem teljesen betöltött nívó degenerált. Ezt a degenerációt a rendszer a szimmetria csökkenésével oldja fel. A vizsgált szennyező atomok elektronszerkezetét a 3.1. táblázatban tüntettem fel.

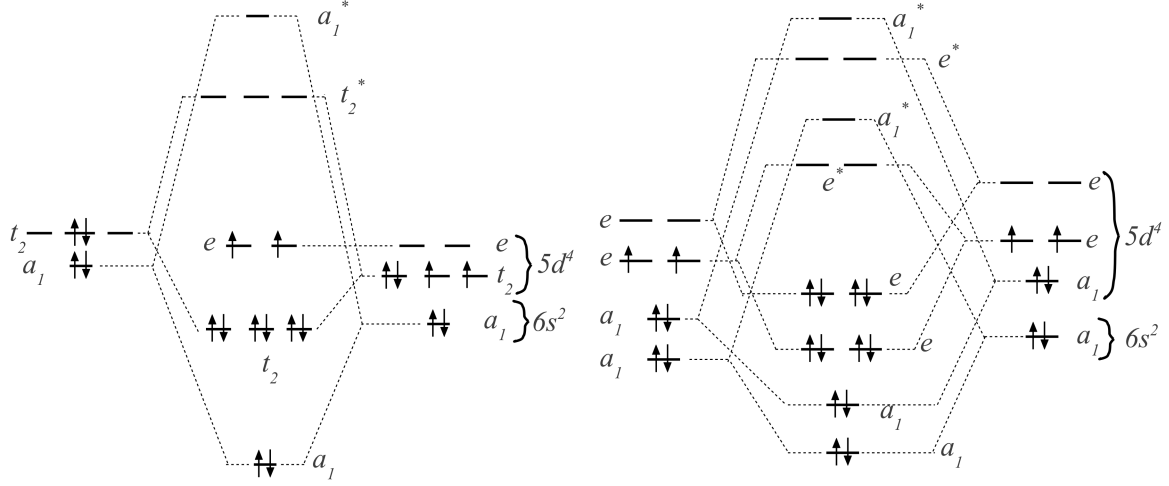
Az atomokat a kristályba helyezve a gömbszimmetrikus potenciál megszűnik, és az eredeti pályák a kristály szimmetriájának irreducibilis reprezentációi szerint

	Z	Elektronszerkezet
V	23	$[Ar]3d^34s^2$
Cr	24	$[Ar]3d^54s^1$
Nb	41	$[Kr]4d^45s^1$
Mo	42	$[Kr]4d^55s^1$
W	74	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$

3.1. táblázat. A vizsgált fémek elektronszerkezete

hasadnak fel. A Függelékben található 4.9. táblázatról leolvasható, hogy az egyes atomi pályákra milyen felhasadást eredményez a T_d és C_{3v} szimmetriájú környezet. Az vizsgált fémek vegyértékelektronjai közül a d alhéjak T_d környezetben egy kétszeresen degenerált E és egy háromszorosan degenerált T_2 , míg C_{3v} környezetben egy A_1 és két E irreducibilis reprezentációra hasadnak fel. Az s pályák mindkét esetben az A_1 irreducibilis reprezentációnak felelnek meg. A beépülő atom vegyértékelektronjai kölcsönhatnak az A-típusú hiba 4, illetve a B-típusú hiba 6 lógó kötéséből származó vegyértékelektronokkal. A lógó kötések minden esetben a szilícium- vagy szénatom sp^3 -hibrid pályáitól származnak, tehát T_d szimmetria esetén (A-típusú hiba) a négy nemkötő elektron $A_1 + T_2$, C_{3v} szimmetria esetén (B-hiba) pedig a 6 nemkötő elektron a $2A_1 + 2E$ irreducibilis reprezentációk szerint fog transzformálódni. A fématom vegyértékelektronjai és a kristályhiba lógó kötése közül csak az azonos szimmetriájúak tudnak kölcsönhatni, azaz amelyek azonos irreducibilis reprezentáció szerint transzformálódnak. Minden így kialakuló kötés egy kötő és egy virtuális lazító pályából épül fel, ahol a lazítópályák energiában jóval magasabban vannak. Az 3.2. ábrán látható, hogy szimmetria megfontolások alapján milyen elektronszerkezetet várunk a két ponthibára. Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy C_{3v} (B-típusú hiba) és T_d szimmetria esetén (A-típusú hiba) a rendszer akkor degenerált, ha a fématom 5 vagy 7 vegyértékelektronnal rendelkezik, nem degenerált pedig, ha 4 vagy 6 vegyértékelektronja van. A degeneráció megállapításánál figyelembe kell vennünk a Hund szabályt, ami szerint az alapállapot magas spinű. Így a pont félig betöltött szintek sem lesz degeneráltak, a teljesen betöltöttekhez hasonlóan. A szimmetria analízis eredménye, hogy A és B típusú

hiba esetén is a Nb és a V szennyező eredményez degenerált rendszert, így ezekben az esetekben várható az eredeti T_d és C_{3v} szimmetria csökkenése.



3.2. ábra. Az atomi d pályák felhasadása a kristálytérben, és a kialakuló elektronszerkezet. A bal oldali ábra a W(A), a jobb oldali ábra a W(B) ponthibára vonatkozik. A Függelék 4.10 és 4.11 táblázataiban megtalálhatók az irreducibilis ábrázolások transzformációs szabályai T_d és C_{3v} szimmetria esetén.

A geometriaoptimalás után a kapott eredmények jó összhangban vannak az előzőleg tett megállapításokkal: az A -típusú hibák esetében a Cr, Mo, W szennyezőket tartalmazó nanokristályok elektronszerkezete T_d maradt, míg a Nb és V szennyezés esetén D_{2d} -re csökkent. A B -típusú hibáknál a Cr, Mo, W atomokkal szennyezett nanokristály szimmetriája C_{3v} maradt, Nb és V esetén viszont C_{1h} -ra csökkent. A szimmetria csökkenését minden esetben a Jahn-Teller effektussal indokolhatjuk.

3.3. Képződési energia különbségek, kötési energia

Az egyes rendszerek teljes energiájának ismeretében további következtetéseket tehetünk. A nanokristályok gyártása során a keletkező A és B típusú hibák arányát az energiaviszonyok határozzák meg. A két rendszer képződési energiájának különbsége sztöchiometrikus esetben a következő képlettel adható meg [19]:

$$\Delta E_{form} = E_{tot}^B - E_{tot}^A + \mu_c^{bulk} + \frac{1}{2} \Delta H_{form}^{SiC} \quad (3.1)$$

ahol μ_c^{bulk} a tömbi szén kémiai potenciálja (-9,0925 eV), ΔH_{form}^{SiC} pedig a tömbi SiC képződési entalpiája (-0,5472 eV). A teljesenergiák ismeretében így meghatározhatjuk, hogy melyik rendszer kedvezőbb termodinamikailag. Az eredmények szerint (3.2. táblázat, 4. oszlop) minden esetben az A típusú hiba a kedvezőbb energetikailag, de a különbség mértéke erősen függ a szennyező atomtól.

Egy másik felmerülő kérdés, hogy ha a rendszerben jelen van egy szén vakancia és egy szubsztitúciós szennyező atom, akkor következő két lehetséges eset közül energetikailag a melyik kedvezőbb: 1) a szén vakancia a szubsztitúciós atom mellett megkötődik (ez a vizsgált B típusú konfiguráció), 2) a szén vakancia a szubsztitúciós atomtól eltávolodik. Ennek például az implantációs szennyezési eljárások szempontjából van jelentősége. Implantálás során sok vakancia keletkezik, és lényeges kérdés, hogy ezek megkötődnek-e a szubsztitúciós szennyező mellett. Ezt rendkívül egyszerűen megállapíthatjuk. Az első esetben kiszámítjuk a tökéletes kristály és a B típusú hibát tartalmazó kristály energiájának összegét, a második esetben pedig az szubsztitúciós atomot tartalmazó kristály (A típusú hiba) és a szén vakanciát tartalmazó kristály energiájának összegét. A két energiaérték különbsége megadja a szén vakancia és a szubsztitúciós szennyező kötési energiáját:

$$\Delta E_{köt} = (E_{tot}^A + E_{tot}^{vakancia(C)}) - (E_{tot}^B + E_{tot}^{tökéletes}) \quad (3.2)$$

A tökéletes kristály teljes energiája $-1419,91\text{eV}$, a szén vakanciát tartalmazó rendszer energiája $-1405,74\text{eV}$ volt. A tapasztalat az, hogy a kötési energia minden esetben negatív, azaz a B típusú hiba energetikailag kedvezőbb, mint az egymástól eltávolodott szubsztitúciós atom és szén vakancia (3.2. táblázat, 5. oszlop).

3.4. Elektronszerkezet

A végső cél a nanokristályok optikai tulajdonságainak megállapítása, amihez a gerjesztési energiákat kell meghatároznunk. Ezt nem tudjuk megtenni a hagyományos DFT elmélet

	$E_{tot}[eV]$		ΔE_{form}	$\Delta E_{köt}$
	A hiba	B hiba		
Cr	-1421.592	-1409.206	3.02	-1.79
Mo	-1421.479	-1410.442	1.67	-3.14
Nb	-1421.156	-1410.329	1.46	-3.35
V	-1421.259	-1409.584	2.31	-2.50
W	-1423.055	-1412.502	1.19	-3.62

3.2. táblázat. A 247 atomos nanokristályok teljesenergiái, az A és B típusú kristályhibák képződéshőinek különbségei (ΔE_{form}), illetve a szén vakancia - szubsztitúciós szennyező pár kötési energiája ($\Delta E_{köt}$)

keretein belül, de így is fontos következtetéseket tehetünk. Ha szennyező atomot helyezünk a nanokristályba, várakozásaink szerint hibaszintek jelennek meg a tiltott sávban. A számunkra érdekes, kis energiájú átmenetek e hibaszintek között jöhetnek létre. Ha összehasonlítjuk egy adott rendszer állapotait a tökéletes kristályéval, akkor a Kohn-Sham pályák energiái és degenerációi alapján megpróbálhatjuk kitalálni, hogy mely állapotok kapcsolhatók a ponthibához. Ez nem mindig dönthető el egyértelműen, hiszen a szennyező atom hatására az eredeti energiaszintek is eltolódnak. Ilyen esetben ábrázolhatjuk a Kohn-Sham pályákat és kitalálhatjuk, hogy mely atomi pályák lineáris kombinációjaként állítható elő, és ebből már megállapíthatjuk, hogy melyik irreducibilis ábrázoláshoz tartozik az adott állapot. Másik fontos vonatkozása a molekulapályák vizsgálatának a lokalizált állapotok azonosítása. Várakozásaink szerint a megjelenő hibaszintek a szennyező atomra lokalizáltak. Ez több szempontból is előnyös lehet: az erősen lokalizált pályák energiaviszonyai gyengén függenek a nanokristály méretétől, hiszen egy bizonyos méret felett már mindig ugyanazt a környezetet „érik”. Így a nanokristályok optikai tulajdonságai viszonylag széles méretskálán hasonlóak. Másrészt az is fontos kérdés, hogy a kisebb kristályok vizsgálatával kapott eredményeink mennyire érvényesek nagyobb rendszerekre.

A tökéletes kristályok elektronszerkezetét a Függelék 4.1. táblázata tartalmazza. Az elektronszerkezet számunkra érdekes része a legmagasabb energiájú betöltött állapot (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbit) és a legalacsonyabb energiájú nem

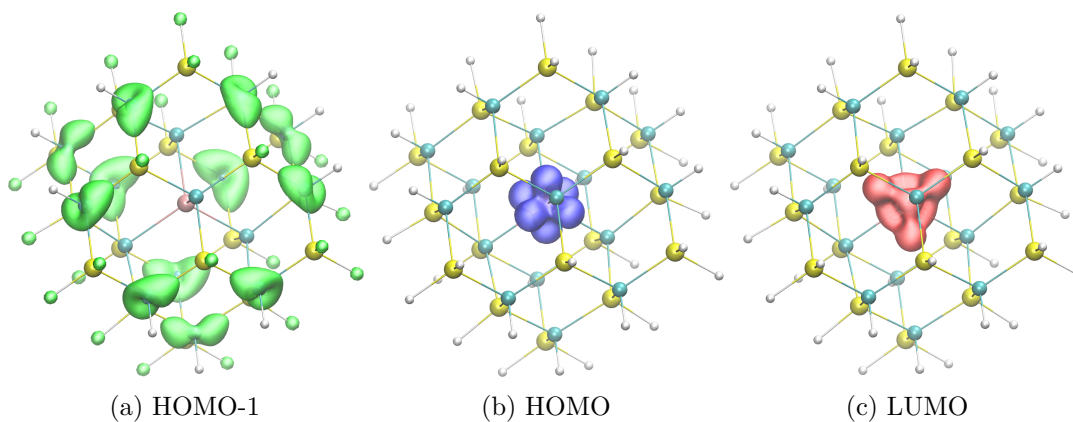
betöltött állapot (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbit) környéke. A HOMO-LUMO szintek energiakülönbségeit 3.3. táblázatban foglalatam össze az összes vizsgált rendszer esetében. A tökéletes kristályok esetében megfigyelhető a HOMO és LUMO szintek nagy energiakülönbsége, amelyeket a SiC széles tiltott sávjával hozhatunk összefüggésbe. Látható a kvantumbezártság hatása, azaz a rendszer energiaszintjei a méret csökkenésével eltávolodnak egymástól, így a HOMO-LUMO energiakülönbség is megnő. Az elektronszerkezet vizsgálatát most az *A* típusú W hibát tartalmazó kristályok példáján keresztül mutatom be. Mivel ebben az esetben a legfelső pálya nem teljesen betöltött, a számolást spinpolarizáltan kellett elvégezni. A Függelék 4.2. táblázatában látható a három különböző méretű, szubsztitúciós W atomot tartalmazó nanokristály elektronszerkezete. Megállapítható, hogy ezen a tartományon az elektronszerkezet kvalitatíve nagyon hasonló a különböző méretű nanokristályok esetén. Összehasonlítva a tökéletes kristályokhoz tartozó elektronszerkezettel, megállapíthatjuk, hogy a HOMO pálya szinte biztosan, a LUMO szint pedig valószínűleg a szennyezőhöz kapcsolható.

	<i>A</i> -típusú hiba				<i>B</i> -típusú hiba		
	71	131	247	549	131	247	549
W	1,17	1,02	0,67	0,51	1,25	1,02	0,93
Mo	1,50	1,38	1,06	0,89	1,17	0,94	0,86
*	4,45	4,08	3,19				

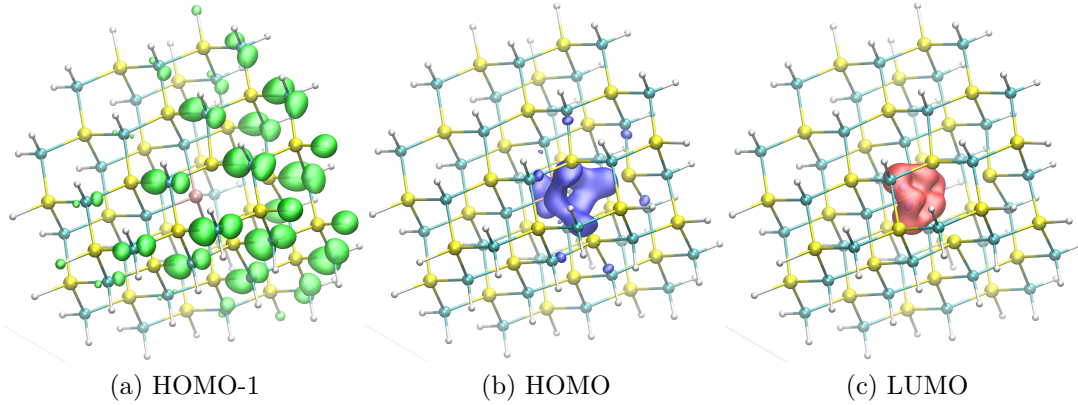
3.3. táblázat. A négy különböző méretű, különböző ponthibákkal rendelkező nanokristályok HOMO-LUMO energiakülönbsége *eV*-ban, PBE sűrűségfukcionállal számolva. „*” jelöli a tökéletes kristályokra vonatkozó értékeket.

A 3.3. ábrán látható, hogy a HOMO-1 pálya erősen delokalizált (a HOMO-1 a második legnagyobb energiájú betöltött állapotot jelöli), tehát ez az eredeti kristályhoz köthető állapot. Ezzel szemben a HOMO pálya a szennyező atomra lokalizált. Ráadásul látszik, hogy egy hasonló jellegű sűrűségeloszlás a d_{z^2} és a $d_{x^2-y^2}$ atomi pályák lineáris kombinációjaként előállítható, ami összhangban van a Függelék 4.10. táblázatában található E szinteket jellemző $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ transzformációs szabállyal. A 3.3. ábra c) részén látható, háromszorosan degenerált LUMO pálya is jól lokalizált. Egy ilyen jellegű

pályát is elő tudunk állítani, ha a d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} atomi pályákat kombináljuk lineárisan. Ez az (xz, yz, xy) transzformációs szabálynak eleget tevő, amely a T_d pontcsoport T_2 irreducibilis reprezentációjának felel meg. A 3.4. ábrán a $B(W)$ ponthibára is ábrázoltam a HOMO-1, HOMO és LUMO pályákat. Itt is megfigyelhető, hogy a HOMO-1 Kohn-Sham állapot delokalizált, és a lokalizált HOMO és LUMO szintek a C_{3v} szimmetria E irreducibilis ábrázolásának megfelelően transzformálódnak (Függelék 4.11. táblázat). Tehát a HOMO és LUMO szintek ábrázolásával megállapíthatjuk, hogy a mind két Kohn-Sham állapot a ponthibára lokalizált, és az irreducibilis ábrázolásaik megfelelnek a 3.2. ábrán látható elektronszerkezetnek. Ennek jelentősége, hogy az emittált fény hullámhosszával szoros kapcsolatban levő legkisebb energiájú gerjesztés két hibánív között jön létre (ha ez megengedett átmenet), így gyenge méretfüggést várunk tőle, valamint a szennyező atom megválasztásával jól hangolható.



3.3. ábra. A 71 atomos A típusú W hibát tartalmazó nanokristály Kohn-Sham pályái. Jól látható, hogy a HOMO-1 pálya erősen delokalizált, míg a HOMO és LUMO pályák a szennyező atomra lokalizáltak.



3.4. ábra. A 131 atomos *B* típusú W hibát tartalmazó nanokristály Kohn-Sham pályái. Jól látható, hogy a HOMO-1 pálya erősen delokalizált, míg a HOMO és LUMO pályák a szennyező atomra lokalizáltak.

3.5. A spin-pálya csatolás hatása

A szén és a szilícium atom esetében a spin-pálya kölcsönhatásból származó felhasadás mértéke a 10 meV-os nagyságrendbe esik, ami tömbi kristályban jellemzően még egy nagyságrenddel lecsökken. A relativisztikus effektusok ugyanakkor jellemzően nőnek az atom rendszámával, így az általam vizsgált átmeneti fémek esetében már nem várt jelenségekhez vezethetnek a nanokristályokban. A spin-pálya csatolás hatására a HOMO-LUMO energiakülönbség megváltozhat, és tiltott elektronátmenetek válhatnak megengedetté.

A kvantummechanika relativisztikus alapegyenlete a Dirac-egyenlet, amelyet most a stacionárius, egy elektronra vonatkozó alakjában vizsgálunk:

$$\left[c\boldsymbol{\alpha} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right) + q\phi + \beta mc^2 \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

ahol $\mathbf{A}$ jelöli a vektorpotenciált, ϕ a elektromos potenciált, ψ a négykomponensű hullámfüggvény, α és β pedig 4×4 -es mátrixok. A gyakorlatban általában a Dirac-egyenlet nem relativisztikus közelítésével, a Pauli-Schrödinger egyenlettel számolunk,

ahol minden $1/c^2, 1/c^3, \dots$ tagot elhanyagolunk:

$$\left[\left(\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi \right) I_2 - \frac{\hbar q}{2mc} \underline{\sigma} \mathbf{B} \right] |\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.4)$$

ahol $\underline{\sigma}$ a Puli-mátrixokból képzett vektor, $|\phi\rangle = (\psi_\uparrow, \psi_\downarrow)^T$ pedig a kétkomponensű spinorfüggvény. Ha figyelembe vesszük az $1/c^2$ -es tagokat is, megkapjuk a három jólismert relativisztikus korrekciót:

$$H_M = -\frac{1}{8m^3c^2} \mathbf{p}^4 \quad (3.5)$$

$$H_D = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 (q\phi) \quad (3.6)$$

$$H_{SO} = \frac{\hbar q}{4m^2c^2} \underline{\sigma} (\nabla\phi \times \mathbf{p}) \quad (3.7)$$

ahol H_M a relativisztikus tömegnövekedésből származó tag, H_D a klasszikus analógiával nem rendelkező Darwin-tag, H_{SO} pedig a spin-pálya csatolásért felelős tag. A gyakorlatban ezek közül általában csak a spin-pálya csatolási tagot vesszük figyelembe, mivel a vizsgált rendszerek tulajdonságai szempontjából ennek van legnagyobb szerepe. A tömegnövekedési tag atomokra $10^{-5}eV$ nagyságrendű, és a főhék mellékkvantumszám szerinti felhasadását okozza, a Darwin-tag pedig szintén $10^{-5}eV$ nagyságrendben növeli meg az s pályák energiaszintjeit.

A VASP lehetőséget nyújt a számítások során figyelembe venni a spin-pálya csatolást, a nem relativisztikus határsest fentebb ismertetett $1/c^2$ rendű korrekciójával. A számolás során PBE kicserélődési-korrelációs funkcionált alkalmaztam. Egy számítást végeztem, a 71 atomos nanokristályban elhelyezkedő A-típusú W ponthibára. Várározásaink szerint a spin-pálya csatolás erőssége a nanokristály méretének növelésével csökkenő tendenciát mutat, hiszen a számunkra érdekes állapotok lokalizáltságának mértéke a nanokristály méretének növelésével csökken (és a spin-pálya kölcsönhatás csak a szennyező fématom közvetlen közelében számottevő). A többi vizsgálandó fématom rendszáma kisebb a volfráménál, így várározásaink szerint a spin-pálya kölcsönhatás is

gyengébb az esetükben. Így a 71 atomos nanokristályra kapott eredmények egy felső korlátot jelentenek a relativisztikus effektusok nagyságára az általam vizsgált rendszerek esetén. A számítás eredménye a 3.4. táblázatban látható. A Kohn-Sham állapotok spinkomponenseit az atommagokra centrált atomi s , p , d , f hullámfüggvényekre történő projekciók segítségével határoztam meg. Látható, hogy spin-pálya kölcsönhatás okozta felhasadás a delokalizált állapotokra elhanyagolható (kb. 3 meV), a lokalizált állapotok esetében viszont jelentősebb.

A spin-pálya kölcsönhatás figyelembevételével tehát kettő, a gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos megállapítást tehetünk: *i)* a HOMO-LUMO szintek energiakülönbsége a vizsgált esetben 64 meV-tal lecsökkent, ami a gerjesztési energiák számításának pontosságához képest már nem feltétlen elhanyagolható érték, *ii)* a spin-pálya kölcsönhatás miatt bizonyos esetekben a szingulett-triplett átmenetek is megengedetté válhatnak. A gerjesztések számításához használt program a relativisztikus korrekciókat nem tudja kezelni, ezért az eredmények kiértékelésénél figyelembe kell majd vennünk az ebből származó esetleges hibákat.

spin-pálya csatolás nélkül			spin-pálya csatolással	
E[eV]	spin	lokalizáció	E[eV]	
-5.983	$ \downarrow\rangle$	d	-5.9834	$ \downarrow\rangle$
-5.983	$ \downarrow\rangle$	d	-5.9814	$ \downarrow\rangle$
-5.983	$ \downarrow\rangle$	d	-5.9799	$ \downarrow\rangle$
-3.3743	$ \uparrow\rangle$	l	-3.4063	$ \uparrow\rangle$
-3.3743	$ \uparrow\rangle$	l	-3.4063	$ \uparrow\rangle$
-2.2029	$ \uparrow\rangle$	l	-2.2987	$0.30 \uparrow\rangle + 0.95 \downarrow\rangle$
-2.2029	$ \uparrow\rangle$	l	-2.2862	$0.49 \uparrow\rangle + 0.87 \downarrow\rangle$
-2.2029	$ \uparrow\rangle$	l	-2.2368	$0.99 \uparrow\rangle + 0.09 \downarrow\rangle$
-2.1452	$ \downarrow\rangle$	l	-2.1233	$0.23 \uparrow\rangle + 0.97 \downarrow\rangle$
-2.1452	$ \downarrow\rangle$	l	-2.0516	$0.31 \uparrow\rangle + 0.95 \downarrow\rangle$

3.4. táblázat. Az spin-pálya csatolás hatása volfrám A-típusú ponthibával rendelkező 71 atomos nanokristály elektronszerkezetére. $|\uparrow\rangle$ és $|\downarrow\rangle$ jelöli a spinállapotot. A spin-pálya csatolással számolt esetben az Kohn-Sham állapot $a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$, alakú, ahol $a^2 + b^2 = 1$. Tiszta spinállapotnak tekintettem azokat az eseteket, ahol a kisebbik spinkomponenes együtthatója kisebb, mint 0.005. A „lokalizáció” oszlopban d jelöli a delokalizált, l pedig a lokalizált állapotokat.

3.6. Gerjesztési energiák, méretfüggés

Kutatásaim célja a vizsgált kristályok optikai tulajdonságainak meghatározása. Az egyetlen jól számolható és mérhető, az optikai tulajdonságokkal közvetlenül kapcsolatba hozható mennyiség az abszorpciós spektrum. Ha feltételezzük, hogy a gerjesztés hatására a rendszer geometriája nem változik meg számottevően (a mi esetünkben élhetünk ezzel a feltételezéssel), akkor a kapott abszorpciós energiák és átmeneti valószínűségek segítségével megjósolhatjuk az emissziós spektrum tulajdonságait. A teljes abszorpciós spektrum meghatározása nagyon időigényes lenne, ezért csak a legkisebb gerjesztési energiát számítottam ki minden esetben. Várakozásaink szerint ez az energia jó közelítéssel megegyezik a fluoreszcens emissziós energiával.

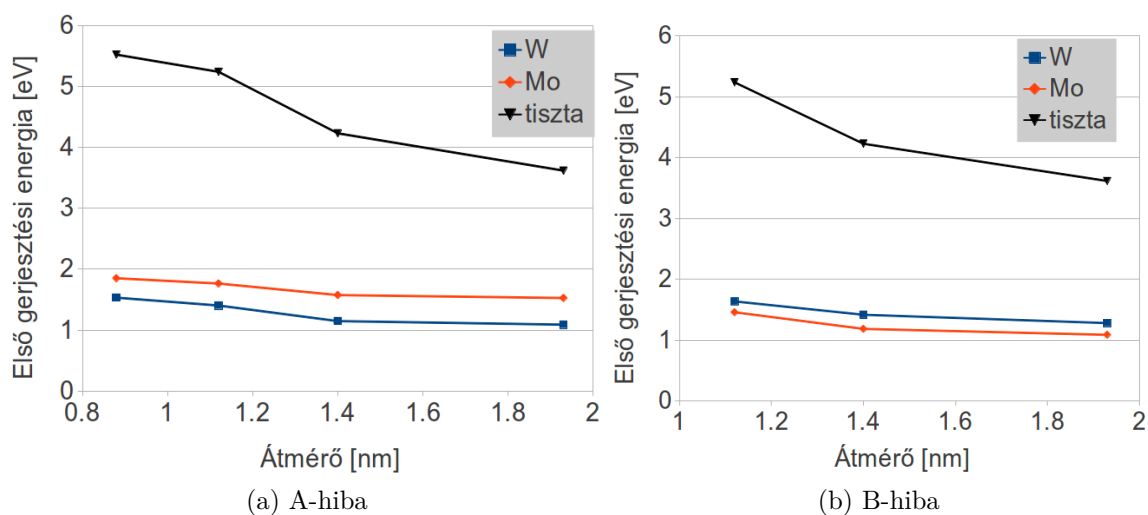
A számításoknál végig csak a dipólus rendben engedélyezett átmeneteket tekintettem. Csak a triplett-triplett (*A*-típusú hiba) és szingulett-szingulett (*B*-típusú hiba) átmeneteket vizsgáltam, mivel a Turbomole nem alkalmas triplett $\rightarrow$ szingulett gerjesztések számítására. A számítások elvégzése előtt összehasonlítottam a VASP és a Turbomole segítségével kapott alapállapotú elektronszerkezetet a HOMO-LUMO szintek közelében, PBE kicserélődési-korrelációs energia mellett (a legnagyobb nanokristályt esetében ezeket a számítást nem végeztem el, az erőforrások felesleges pazarlását elkerülendő). Mivel a számolásoknál pszudopotenciálokat illetve PAW módszert alkalmaztam, ezért csak a relatív energiaszintek összehasonlításának van értelme. Az eredmények Függelék 4.3, 4.4. és 4.5 táblázataiban találhatóak, amelyek szerint a Turbomole-lal kapott elektronszerkezet konzisztens a VASP számítások eredményeivel, így a DZP bázis konvergenciáját kielégítőnek tekinthetjük. Érdekes módon a 71 atomos kristály esetében 0.1-0.2 eV különbség van a VASP és a Turbomole szintek energiái között, míg a 131 atomos és a 274 atomos kristály esetében a különbség a betöltött állapotokra mindössze 0.01 eV nagyságrendű. Az is látszik, hogy a betöltetlen Kohn-Sham pályák energiái között még a 131 és 247 atomos kristályok esetében is elég nagy különbségek vannak a két különböző program esetében. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a tapasztalatok szerint a kisebb nanokristályok molekulapályái

jóval diffúzabbak mint a nagyobb nanokristályoké, és a betöltetlen pályák is jellemzően jóval kiterjedtebbek a betöltött pályákhoz képest, így az alkalmazott bázis kevésbé pontosan írja le őket. Mivel a gerjesztési számolásokat PBE0 hibridfunkcionállal végeztem, ezért összehasonlítottam a Turbomole-lal számolt PBE és PBE0 alapállapotú elektronszerkezetet, az eredmények a Függelék 4.6, 4.7. és 4.8. táblázataiban láthatók. Megállapítható, hogy a hibridfunkcionállal kapott elektronszerkezetnél a Fermi-szint közelében az állapotok közötti energiakülönbségek és így a tiltott sáv is nagyobb, ami megfelel a várakozásainknak. A gerjesztéseket végig PBE0 sűrűségfunkcionállal számoltam, korábbi eredmények [24] alapján az így kapott gerjesztési energiák nagy pontossággal ($\sim 0,1\text{eV}$) adják vissza a kísérleti eredményeket.

A TDDFT számolások eredményei a Függelék 4.12, 4.13. és 4.15. táblázataiban találhatóak. A tökéletes nanokristályok spektrumán jól látható a kvantumbezártság hatása, a méret növekedésével az első gerjesztési energia gyorsan csökken (3.5. ábra).

A 3.5 a) ábrán ábrázoltam a W(A) és Mo(A) ponthiba legkisebb gerjesztési energiájának méretfüggését, a Függelék 4.13. táblázata alapján. Látható, hogy az első gerjesztési energia mind a négy különböző méretű nanokristály esetében a 800nm – 1150nm tartományba esik a volfrám esetében. A spin-pálya csatolás várhatóan még $0.05 - 0.1\text{eV}$ -tal csökkenti a gerjesztési energiákat. Az A-típusú molibdén ponthibáknál a gerjesztési energia a $660\text{nm} - 810\text{nm}$ tartományba esik a vizsgált nanokristályok esetében. Mindkét esetben a méretfüggés a jóval gyengébb a hibamentes nanokristályhoz viszonyítva, különösen az $> 1,5\text{nm}$ tartományban. Ennek oka a gerjesztés excitonikus jellege. Az exciton olyan gerjesztés, ahol a gerjesztés hatására keletkező elektron és lyuk közel marad egymáshoz, és a közöttük fellépő Coulomb potenciál lecsökkenti a gerjesztett állapot energiáját. Az általam vizsgált ponthibák esetében a gerjesztés a HOMO és LUMO szintek között zajlik, amelyek erősen lokalizáltak a szennyező atomra, így nagy lesz az elektron-lyuk pár közötti Coulomb kölcsönhatás. Kisebb nanokristályok esetében az elektron-lyuk pár közelebb marad egymáshoz (erősebb lokalizáció), mint a nagyobb nanokristályok esetében, így az exciton energia abszolútértéke csökken a

méret függvényében. Mivel az exciton energia negatív, így a méretfüggése fordított a kvantumbezártságból származó méretfüggéshez képest, ennek eredménye a ponthibákat tartalmazó nanokristályok első gerjesztési energiáinak viszonylag gyenge méretfüggése. A 3.5 b) ábrán látható a W(B) és Mo(B) ponthiba legkisebb gerjesztési energiáinak méretfüggése. A méretfüggés ebben az esetben is aránylag kicsi, de az A-típusú ponthibákkal adalékolt nanokristályokhoz viszonyítva valamivel jelentősebb.



3.5. ábra. Bal oldalon a hibamentes, a W(A) és a Mo(A) ponthibával rendelkező nanokristályok első gerjesztési energiái. Látható hogy a volfrám és molibdén ponthibák hatására az abszorpció el a közeli infravörös tartományba kerül, és méretfüggése jelentősen lecsökken a tökéletes kristály esetén tapasztalható képest. A jobb oldalon a hibamentes, a W(B) és a Mo(B) ponthibával rendelkező nanokristályok első gerjesztési energiái. A ponthibák hatására a méretfüggése itt is lecsökken, de nem akkora mértékben, mint az A-típusú ponthibák esetében.

Az *invivo* alkalmazásokhoz a 700 – 900 nm-es tartományban emittáló nanokristályok a legmegfelelőbbek. Ez energiában az $1,77\text{eV} - 1,38\text{eV}$ tartományt jelenti. A vizsgált rendszerek közül a Mo(A) ponthibával rendelkező nanokristályok első gerjesztési energiája ebbe a tartományba esik, így várakozásaink szerint a fluoreszcens hullámhossz is a közeli-infravörös tartományba esik. A W(B) ponthibával szennyezett nanokristályok gerjesztési energiái szintén a közeli-infravörös tartományba esnek, a legnagyobb nanokristályt leszámítva (970 nm). A W(A) és Mo(B) ponthibák esetében csak a legkisebb

nanokristályok esetében várhatunk közeli-infravörös emissziót.

3.7. Összefoglalás, továbbhaladási irányok

Kutatásom során biológia jelzőrendszerként alkalmazni kívánt nanoszerkezeteket vizsgáltam. Fém ponthibákat tartalmazó SiC nanokristályok elektronszerkezetét tanulmányoztam, elsősorban a volfrám és molibdén szennyezőkre koncentrálva. Tudomásom szerint az elsők között vagyok, aki ezzel a problémával foglalkozik. Meghatároztam az alapállapotú elektronszerkezetet, kísérletet tettem a relativisztikus effektusok vizsgálatára is. Vizsgáltam a nanokristályok abszorpciós spektrumát TDDFT lineáris válasz elmélet keretein belül. Megállapítottam, hogy a nanokristályban a volfrám és molibdén ponthibák hatására az abszorpciós él már egészen kis méret esetén is az infravörös tartományba kerül, így fluoreszcens emisszió hullámhosszától is azt várjuk, hogy a közeli infravörös tartományba essen. A molibdén szennyezőket tartalmazó nanokristályok esetében az emissziós hullámhossz a $700 - 900\text{nm}$ -es tartományba esik az eredményeink alapján, ahol az emberi test abszorpciója minimális. Az első gerjesztési energiák méretfüggése kicsi, ami szintén kedvező az alkalmazások szempontjából. A kapott eredmények egyelőre megerősítik, hogy a vizsgált rendszerek közül jó eséllyel kerül ki biológiai jelzőrendszerek megvalósítására kiválóan alkalmas nanoszerkezet. Az $1,5 - 2\text{nm}$ -es tartományba eső nanokristályokat már sikerült előállítani, így az eredményeim remélhetőleg kísérletileg is ellenőrizhetők lesznek a jövőben. A továbbiakban a vanádiumhoz kapcsolódó ponthibák abszorpciós spektrumát is kiszámítom. A Turbomole program segítségével a Stokes-shift is meghatározható, ami lényeges lehet a fluoreszcens tulajdonságok szempontjából. Fontos kérdés, hogy a ponthibák a kristályban maradnak-e. E kérdés megválaszolása érdekében a további számításokat fogok végezni. Végül megvizsgálom, hogy a felületen kémiai kötések kialakító szerves molekulák milyen hatással vannak a nanokristályok optikai tulajdonságaira.

4. Függelék

4.1. Alapállapotí eredmények

Energia [eV]		
71	131	247
-5.9208	-4.7072	-4.6824
-5.9208	-4.7072	-4.6824
-5.9208	-4.7071	-4.6824
-5.7625	-4.5564	-4.6411
-5.7625	-4.5563	-4.6411
-5.7625	-4.5563	-4.6411
-1.3073	-0.4807	-1.449
-1.3073	-0.4807	-1.449
-1.3073	-0.4807	-1.449
-0.2856	-0.1067	-0.6858

4.1. táblázat. A tökéletes nanokristályok elektronszerkezete a HOMO-LUMO szintek környezetében. A szürke színezés jelöli a betöltött állapotokat.

$ \uparrow\rangle$ Energia [eV]			$ \downarrow\rangle$ Energia [eV]		
71	131	247	71	131	247
-6.0740	-4.8589	-4.8162	-6.0514	-4.8510	-4.8112
-6.0740	-4.8589	-4.8157	-6.0514	-4.8510	-4.8105
-6.0525	-4.7648	-4.7847	-6.0448	-4.7606	-4.7833
-6.0525	-4.7648	-4.7829	-6.0448	-4.7605	-4.7815
-6.0524	-4.7647	-4.7827	-6.0448	-4.7605	-4.7814
-5.9897	-4.7242	-4.7288	-5.9820	-4.6883	-4.7270
-5.9897	-4.7241	-4.7263	-5.9820	-4.6882	-4.7246
-5.9897	-4.7241	-4.7220	-5.9820	-4.6882	-4.7203
-3.3747	-2.1641	-2.4107	-2.1454	-0.9933	-1.6340
-3.3747	-2.1641	-2.4098	-2.1454	-0.9933	-1.6337
-2.2026	-1.1477	-1.7428	-1.9707	-0.9546	-1.6322
-2.2026	-1.1477	-1.7426	-1.9707	-0.9546	-1.3361
-2.2026	-1.1476	-1.7408	-1.9707	-0.9545	-1.3358
-0.4419	-0.1131	-0.8493	-0.3742	-0.1091	-0.7898
-0.4419	0.1526	-0.8464	-0.3742	0.1877	-0.7872
-0.4419	0.1527	-0.8440	-0.3742	0.1878	-0.7850
-0.2124	0.1527	-0.7375	-0.2070	0.1878	-0.7353

4.2. táblázat. A három különböző méretű, W vakanciát tartalmazó nanokristály elektronszerkezete a HOMO - LUMO szintek környezetében. A bal és jobb oldali táblázatok a két különböző spinorientációra vonatkoznak. A szürke színezés jelöli a betöltött állapotokat, a határoló vízszintes vonalak a degenerált állapotokat különítik el egymástól.

VASP				TURBOMOLE-DZP			
$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$		$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$	
t	-6.964	t	-6.932	31t2	-6.695	16e	-6.583
e	-6.920	e	-6.889	16e	-6.609	31t2	-6.574
t	-6.888	t	-6.879	32t2	-6.579	32t2	-6.556
t	-6.861	t	-6.760	17t1	-6.521	17t1	-6.514
e	-3.895	e	-2.715	17e	-3.895	17e	-2.600
t	-2.821	t	-2.621	33t2	-2.622	33t2	-2.356
t	-1.271	t	-1.203	34t2	-0.745	34t2	-0.672
a	-1.050		-1.040	18e	-0.347	18e	-0.302

4.3. táblázat. A 71 atomos W(A) nanokristály elektronszerkezete PBE kicserlédősi-korrelációs funkcionállal, a VASP és a Turbomole (DZP bázis) segítségével számolva. Az abszolút energiákat a jobb összehasonlíthatóság kedvéért úgy választottam meg, hogy a legmagasabb energiájú betöltött állapot energiája megegyezzen a két esetben.

VASP				TURBOMOLE-DZP			
$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$		$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$	
t	-5.900	t	-5.844	31t2	-5.891	16e	-5.830
e	-5.703	e	-5.695	16e	-5.705	31t2	-5.695
t	-5.609	t	-5.604	32t2	-5.614	32t2	-5.610
t	-5.568	t	-5.532	17t1	-5.563	17t1	-5.519
e	-3.008	e	-1.837	17e	-3.008	17e	-1.766
t	-1.992	t	-1.798	33t2	-1.888	33t2	-1.668
t	-0.957	t	-0.953	34t2	-0.446	34t2	-0.440
a	-0.691		-0.656	18e	-0.418	18e	-0.349

4.4. táblázat. A 131 atomos W(A) nanokristály elektronszerkezete PBE kicserélődési-korrelációs funkcionállal, a VASP és a Turbomole (DZP bázis) segítségével számolva. Az abszolút energiákat a jobb összehasonlíthatóság kedvéért úgy választottam meg, hogy a legmagasabb energiájú betöltött állapot energiája megegyezzen a két esetben.

VASP				TURBOMOLE-DZP			
$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$		$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$	
t	-5.982	t	-5.980	31t2	-5.973	16e	-5.970
e	-5.979	e	-5.975	16e	-5.959	31t2	-5.954
t	-5.946	t	-5.945	32t2	-5.937	32t2	-5.936
t	-5.889	t	-5.887	17t1	-5.867	17t1	-5.866
e	-3.573	e	-2.796	17e	-3.573	17e	-2.706
t	-2.905	t	-2.499	33t2	-2.826	33t2	-2.438
t	-2.010	t	-1.950	34t2	-1.899	34t2	-1.829
a	-1.900		-1.898	18e	-1.795	18e	-1.792

4.5. táblázat. A 247 atomos W(A) nanokristály elektronszerkezete PBE kicserélődési-korrelációs funkcionállal, a VASP és a Turbomole (DZP bázis) segítségével számolva. Az abszolút energiákat a jobb összehasonlíthatóság kedvéért úgy választottam meg, hogy a legmagasabb energiájú betöltött állapot energiája megegyezzen a két esetben.

Turbomole-PBE				Turbomole-PBE0			
$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$		$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$	
31t2	-6.695	16e	-6.583	16e	-7.848	16e	-7.744
16e	-6.609	31t2	-6.574	31t2	-7.788	31t2	-7.730
32t2	-6.579	32t2	-6.556	32t2	-7.736	32t2	-7.695
17t1	-6.521	17t1	-6.514	17t1	-7.672	17t1	-7.664
17e	-3.895	17e	-2.600	33t2	-5.148	17e	-1.669
33t2	-2.622	33t2	-2.356	17e	-1.994	33t2	-1.610
34t2	-0.745	34t2	-0.672	34t2	0.065	34t2	0.150
18e	-0.347	18e	-0.302	18e	0.473	18e	0.536

4.6. táblázat. A 71 atomos W(A) nanokristály Turbomole-lal számolt elektronszerkezete PBE és PBE0 kicserélődési-korrelációs funkcionállal

Turbomole-PBE				Turbomole-PBE0			
$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$		$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$	
56t2	-5.891	56t2	-5.830	56t2	-7.029	30e	-6.822
30e	-5.705	30e	-5.695	30e	-6.838	34t1	-6.726
34t1	-5.614	34t1	-5.610	34t1	-6.731	57t2	-6.613
57t2	-5.563	57t2	-5.519	57t2	-6.666	58t2	-0.967
31e	-3.008	31e	-1.766	31e	-4.210	31e	-0.762
58t2	-1.888	58t2	-1.668	58t2	-1.236	29a1	0.354
29a1	-0.446	29a1	-0.440	29a1	0.351	59t2	0.463
59t2	-0.418	59t2	-0.349	59t2	0.383	32e	0.677

4.7. táblázat. A 131 atomos W(A) nanokristály Turbomole-lal számolt elektronszerkezete PBE és PBE0 kicserélődési-korrelációs funkcionállal

Turbomole-PBE				Turbomole-PBE0			
$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$		$ \uparrow\rangle$		$ \downarrow\rangle$	
19a2	-5.973	66e	-5.970	66e	-7.060	16e	-7.038
117t2	-5.959	117t2	-5.954	117t2	-7.022	31t2	-7.016
83t1	-5.937	83t1	-5.936	83t1	-7.016	32t2	-7.015
84t1	-5.867	84t1	-5.866	84t1	-6.940	17t1	-6.938
67e	-3.573	118t2	-2.706	67e	-4.710	17e	-2.052
118t2	-2.826	67e	-2.438	118t2	-2.204	33t2	-1.460
119t2	-1.899	119t2	-1.829	119t2	-1.168	34t2	-1.082
53a1	-1.795	53a1	-1.792	53a1	-1.059	18e	-1.058

4.8. táblázat. A 247 atomos W(A) nanokristály Turbomole-lal számolt elektronszerkezete PBE és PBE0 kicserélődési-korrelációs funkcionállal

4.2. Pontcsoportok

	C_{3v}	T_d
s	a_1	a_1
p	$a_1 + e$	t_2
d	$a_1 + 2e$	$e + t_2$
f	$a_1 + 2a_2 + e$	$a_2 + t_1 + t_2$
g	$2 a_1 + a_2 + 3e$	$a_1 + e + t_1 + t_2$

4.9. táblázat. Az atomi elektronállapotok felhasadása C_{3v} és T_d szimmetriájú közegben [22]

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	lineáris	kvadratikus
A_1	1	1	1	1	1		$(x^2 + y^2 + z^2)$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	(L_x, L_y, L_z)	
T_2	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)

4.10. táblázat. A T_d pontcsoport karaktertáblájá.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	lineáris	kvadratikus
A_1	1	1	1	z	$(x^2 + y^2, z^2)$
A_2	1	1	-1	L_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (L_x, L_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

4.11. táblázat. A C_{3v} pontcsoport karaktertáblájá.

4.3. Gerjesztési energiák

71		131		247		549	
E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$
5.547	20.751	5.238	3.391	4.229	0.148	3.617	0.247
5.848	0.960	5.489	0.348	4.388	0.567		
5.896	0.731	5.592	0.970	4.477	0.507		

4.12. táblázat. A három különböző méretű tökéletes nanokristály gerjesztési spektruma. A ω -val jelölt oszlopok oszcillátorerősségeket tartalmaznak. A legnagyobb nanokristály esetében csak az első gerjesztési energiát számítottam ki.

71		131		247		549	
E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$
1.537	20.725	1.430	23.537	1.148	13.773	1.090	12.432
4.163	0.475	3.644	0.226	2.656	4.855		
4.433	9.400	4.240	7.674	3.164	9.640		
4.570	0.537	4.396	10.831	3.414	1.351		
4.670	4.195	4.573	32.502	3.844	1.182		

4.13. táblázat. A négy különböző méretű A-típusú W ponthibát nanokristály gerjesztési spektruma. A ω -vel jelölt oszlopok oszcillátorerősségeket tartalmazzák. A legnagyobb nanokristály esetében csak az első gerjesztési energiát számítottam ki.

71		131		247		549	
E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$
1.851	18.931	1.765	21.677	1.575	14.853	1.528	13.853
4.082	14.123	4.093	4.295				
4.152	0.787	4.123	16.525				

4.14. táblázat. A négy különböző méretű A-típusú Mo ponthibát nanokristály gerjesztési spektruma. A ω -vel jelölt oszlopok oszcillátorerősségeket tartalmazzák. A nagyobb nanokristályok esetében csak a legkisebb gerjesztési energiát számítottam ki.

131		247		247	
E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$
1.643	5.254	1.405	16.008	1.329	5.482
1.669	4.350	1.443	10.376		
1.714	17.250	1.439	4.993		

4.15. táblázat. A 131, 247 és 549 atomos B-típusú W ponthibát tartalmazó nanokristály gerjesztési spektruma. A ω -vel jelölt oszlopok oszcillátorerősségeket tartalmazzák.

131		247		247	
E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$	E[eV]	$\omega[10^{-3}]$
1.461	9.038	1.188	14.089	1.090	13.156

4.16. táblázat. A 131, 247 és 549 atomos B-típusú Mo ponthibát tartalmazó nanokristály első gerjesztési energiái. A ω -vel jelölt oszlopok oszcillátorerősségeket tartalmazzák.

Hivatkozások

- [1] S. J. Clarke et al., *Nature Materials*. 5 409-417 (2006).
- [2] A. M. Derfus et al., *Nano Lett.* 4 11-18 (2004).
- [3] X. L. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* 94 026102 (2005).
- [4] J. Y. Fan et al., *Appl. Phys. Lett.* 88 041909 (2006).
- [5] P. Reiss, M. Protiere and L. Li, *small* 5, No. 2, 154–168 (2009).
- [6] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* 307, No. 5709, pp. 538-544 (2005).
- [7] Stefan Weßel, *Solid State Theory*, egyetemi jegyzet 2005
- [8] Gali Ádám, *Atomi szintű számítógépes szimuláció szilárdtestekben: elmélet és gyakorlat*. Jegyzet, (2008).
- [9] John P. Perdew and Stefan Kurth, „Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century”, *Lecture Notes in Physics*, Volume 620/2003, 1-55, 2003.
- [10] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *The Journal of Chemical Physics*, 105, 9982 (1996).
- [11] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, and G. Kresse, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 064201 (9pp) (2008).
- [12] Robert van Leeuwen *Phys. Rev. Lett.* , 80, 1280-1283
- [13] John F. Dobson, M. J. Bunner and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* , 79, 1905 (1997).
- [14] P. E. Blöchl *Phys. Rev. B.*, 50, 17953–17979 (1994).

- [15] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition, Wiley-VCH, 2001.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996). 136, 137
- [17] M.E. Casida, C. Jamorski, F. Bohr, J. Guan, and D.R. Salahub, *Theoretical and Computational Modeling of NLO and Electronic Materials* p. 145, ACS Press: Washington, D.C., (1996)
- [18] H. Jahn and E. Teller, *Proceedings of the Royal Society of London*, (1937) Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990) 161 (905): 220–235
- [19] B. Aradi, A. Gali, P. Deák, J. E. Lowther, N. T. Son, E. Janzén, and W. J. Choyke *Phys. Rev. B*, 63 245202 (2001)
- [20] Mitchel Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, 1978
- [21] John F. Dobson, M. J. Bunker and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1905 (1997).
- [22] F. Albert Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, New York, 1971
- [23] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFtdata/Tables/74W.html>
- [24] Márton Vörös, Adam Gali, *Phys. Rev. B*, 80 161411(R) (2009).