

A XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencián bemutatásra szánt

PÁLYAMUNKA

Téma:

**As_nS_m KRISTÁLYOK ENERGETIKAI TULAJDONSÁGAINAK
ÉS PARAMÉTEREINEK MEGHATÁROZÁSA
A SŰRŰSÉG-FUNKCIONÁL MÓDSZER SEGÍTSÉGÉVEL**

Készítette:

Demes Sándor

5. évfolyamos MSc hallgató,

Ungvári Nemzeti Egyetem,

Mérnöki-műszaki kar

Témavezető:

Ivanickij Valentin

Professzor,

Ungvári Nemzeti Egyetem

Ungvár, 2012.

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés.....	3
1. Általános elméleti tudnivalók a felhasznált módszerekről.....	4
1.1. Az anyagvizsgálati számítógépes-modellező módszerek általános jellemzése	4
1.2. A sűrűség-funkcionál elmélet (DFT). A Hohenberg-Kohn elv és a Kohn-Sham egyenletek	5
2. Az elvégzett számítások eredményeinek ismertetése.....	8
2.1. A vizsgált As_nS_m kristályok általános jellemzése	8
2.2. A teljes energia, sávszerkezet, tiltott sávok valamint a Fermi energiaszint meghatározása az As_nS_m kristályokon	9
2.3. Az As_nS_m kristályok vetített állapotsűrűsége (PDOS)	13
3. További kutatási célok és törekvések	14
4. Konklúzió.....	16
A felhasznált irodalom jegyzéke	17

BEVEZETÉS

A modern anyagtudomány és a nanotechnológia korszakának egyik kiemelkedően fontos tudományos irányzata a modellező anyagvizsgálati módszerek magas szintű alkalmazása korszerű algoritmusok és numerikus számítási módszerek kidolgozásával, tökéletesítésével illetve felhasználásával. A számítógépes modellezés, az egyre tökéletesebb módszerek olyan lehetőségeket nyújtanak számunkra, amelyeket semmilyen más, kísérleti módszerrel nem érhetünk el. A modern approximációs elméletek egyre pontosabban tudják illusztrálni a legkülönbözőbb rendszerekben – kristályokban, molekulákban, klaszterekben, polimerekben – végbemenő kvantum-szintű fizikai folyamatokat. Az elméletek és módszerek tökéletesítése teret ad specifikus rendszerek nagyon pontos jellemzésére és teljeskörű leírására.

Kutatói munkám során As_nS_m kristályok, klaszterek, komplex rendszerek elemzésére használok a numerikus módszerek nyújtotta anyagvizsgálati lehetőségeket. Ezek a módszerek mindamellett, hogy alátámasztják a kísérleti eredmények pontosságát, olyan távlatokba és olyan mélységekbe is bepillantást engedhetnek, ahová kísérleti síkon nem mindig juthatunk el a jelenlegi technológiával. Ezeknek a specifikus $As-S$ rendszereknek olyan érdekes tulajdonságaira derült fény az utóbbi években, amelyek széleskörű alkalmazására adhatnak lehetőséget a nanotechnológiában. Példaként említhetnék olyan fotoindukált jelenségeket az As_2S_3 vékonyrétegekben, amelyek során bizonyos diszkrét hullámhosszú fényimpulzusok hatására mechanikai deformáció következik be ezen anyagokban. Azonban ezeknek a tulajdonságoknak a leírására, eredetére csak a kvantum-szintű folyamatok megértésén keresztül vezethet az út. Az efféle folyamatok megértésére és elemzésére pedig kiváló lehetőségeket biztosítanak a kvantummechanikai modellező módszerek.

1. ÁLTALÁNOS ELMÉLETI TUDNIVALÓK A FELHASZNÁLT MÓDSZEREKRŐL

1.1. Az anyagvizsgálati számítógépes-modellező módszerek általános jellemzése

A számítógépes-modellező anyagvizsgálati módszereket a számítási algoritmusok alkalmazása során használt elméletek szerint 4 nagyobb csoportba sorolhatjuk [1]:

- ab initio (vagy elsődleges módszer)
- sűrűség-funkcionál módszer
- félempirikus módszer
- molekuláris mechanika módszer

Az ab initio módszer lényege a teljes energia-operátor (más néven Hamiltonian) használatában rejlik az anyagok, mint sokatomos rendszerek kvantummechanikai leírására és vizsgálatára. Az ab initio módszer alkalmazása során nem használnak empirikus, kísérleti adatokat a fundamentális fizikai paramétereken kívül. A legismertebb ab initio módszer az úgy nevezett Hartree-Fock módszer.

A sűrűség-funkcionál vagy ismertebb nevén a DFT módszer (*ang.*: Density Functional Theory) jelenleg az egyik leggyakrabban alkalmazott kvantummechanikai számítógépes-modellező módszer az anyagvizsgálatban. A módszer az úgynevezett Hohenberg-Kohn elvre és a Kohn-Sham egyenletekre épül. A lényege abban rejlik, hogy a számítási algoritmus során nem a teljes molekuláris hullámfüggvényt határozzák meg, hanem a molekuláris elektronsűrűséget. A további számítások során pedig az így kapott részecskesűrűségből határozható meg a teljes molekuláris energia valamint az ebből megállapítható tulajdonságok és paraméterek.

A félempirikus módszer alkalmazása során egyszerűsített Hamiltonian-t használnak a valós energia-operátor helyett, olyan paraméterekkel párhuzamosan, amelyek értékeit kísérleti adatokhoz vagy ab initio számításokhoz való illesztéssel határozzák meg.

A molekuláris mechanika módszer az egyetlen, amely nem kvantummechanikai számítási algoritmusra épül. Nem használnak az alkalmazása során sem Hamiltonian-t, sem hullámfüggvényeket. A molekuláris mechanika módszer azon az egyszerűsített elméleten alapszik, amely úgy tekinti a molekulákat, mint atomok kollekciónak, amelyet a kötések tartanak össze. A molekuláris energia a módszer tükrében úgy értelmezhető, mint úgynevezett erő

állandók összessége, amelyek a kötések nyújtásának, csavarásának, torziójának következtében változnak.

1.2. A sűrűség-funkcionál elmélet (DFT). A Hohenberg-Kohn elv és a Kohn-Sham egyenletek

A sűrűség-funkcionál elmélet az egyik leggyakrabban használt és legsikeresebb kvantummechanikai megközelítés az anyagok tanulmányozására. A szupravezetés, az atomok viselkedése erős lézer-impulzusok hatására, a relativisztikus folyamatok a szilárdtestekben valamint a különböző mágneses tulajdonságok az ötvözetekben mind tanulmányozhatóak ennek a kiváló módszernek a segítségével [1].

A DFT megközelítés az úgynevezett Hohenberg-Kohn elvre épül. Ez az elv kimondja, hogy a nem degenerált alapállapotú molekulák hullámfüggvénye, alapállapotú molekuláris energiája és az összes molekuláris-elektronos tulajdonsága határozottan determinálható az alapállapotú részecske-sűrűségfüggvénnyel $\rho_0(x, y, z)$. Fizikailag ez úgy definiálható, hogy az alapállapotú elektron-energia E_0 a ρ_0 funkcionálja, vagyis írásban:

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (1.2.1)$$

Mi is az a funkcionál? A legegyszerűbb matematikai megfogalmazásban a funkcionált úgy értelmezhetjük, mint egy szabályt, amely átmenetet határoz meg egy függvényről egy számértékre. Például az $F[f] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) f(x) dx$ egy olyan funkcionál, amely arra a számértékre utal, amit az $|f|^2$ függvény teljes térre alkalmazott integrálásával kapunk.

Összegezve 4 pontba foglalhatjuk össze a Hohenberg-Kohn elv tételeit [2]:

1. Az alapállapotú hullámfüggvény egyedi funkcionálja az alapállapotú részecskesűrűségnek:

$$O_0 = O[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{O} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (1.2.2)$$

2. Az alapállapotú energia értékét a Hamiltonian-ból határozhatjuk meg:

$$E_{v,0} = E_v[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{H} | \psi[\rho_0] \rangle, \quad (1.2.3)$$

ahol a $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$. Emellett az alapállapotú energiának hasznos variációs tulajdonsága van:

$$E_v[\rho_0] \leq E_v[\rho'], \quad (1.2.4)$$

ahol ρ' – bármilyen nem alapállapotú részecskesűrűség.

3. Az energia, mint a részecskesűrűség funkcionálja, univerzális funkcionálok összege:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho], \quad (1.2.5)$$

ahol $T[\rho]$ és $U[\rho]$ univerzális funkcionálok, amelyek a kinetikus energiát és a Coulomb kölcsönhatást leíró operátorok várható értékei, a $V[\rho]$ pedig nem univerzális funkcionál, amely az úgy nevezett potenciális energia függvény, $v(\mathbf{r})$ értékétől függ:

$$V[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (1.2.6)$$

4. Az alapállapotú részecskesűrűség ρ_0 nem csak az alapállapotú hullámfüggvényt ψ_0 determinálja, hanem a potenciális energia függvényt $v(\mathbf{r})$ is:

$$v(\mathbf{r}) = v[\rho_0](\mathbf{r}) \quad (1.2.7)$$

Ennek következményeként bebizonyítható, hogy a ρ_0 részecskesűrűség a teljes Hamiltonian-t és ezzel együtt a gerjesztett állapotokat is determinálja, mivel a $T[\rho]$ és $U[\rho]$ funkcionálok rögzítettek:

$$\psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi_k[\rho_0] \quad (1.2.8)$$

A legoptimálisabb módszer a határozott energia-funkcionálok meghatározására az úgy nevezett Kohn-Sham módszer. Hogy megértsük a módszer lényegét, az (1.2.5) egyenletet meg kell fogalmaznunk egy bővebb egyenlet formájában [3]:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] = T_s[\{\varphi_i[\rho]\}] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \quad (1.2.9)$$

ahol a $T_s[\{\varphi_i[\rho]\}]$ összeadandó a nem kölcsönhatásban lévő részecskék kinetikus energiájának funkcionálja az egyrészecskés orbitálok függvényében, az $U_H[\rho]$ az úgy nevezett Hartree-energia funkcionálja, az $E_{xc}[\rho]$ összeadandó pedig magába foglalja a $T - T_s$ és az $U - U_H$ közötti különbségeket. Az $E_{xc}[\rho]$ funkcionált cserélődési-korrelációs energia-funkciónak nevezzük. A (1.2.9) egyenlet minimalizálására Kohn és Sham a következő módszert dolgozta ki:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.2.10)$$

ahol a $\delta V/\delta \rho = v(\mathbf{r})$ összetevő a „külső” potenciál, amiben az elektronok mozognak, a $(\delta U_H)/\delta \rho$ egyszerűen a Hartree-potenciálra utal, a $(\delta E_{xc})/\delta \rho$ vagy v_{xc} cserélődési-korrelációs potenciált pedig approximációs módszerek segítségével írhatjuk le.

Képzeljünk el most egy nem kölcsönhatásban lévő részecske-rendszert, amely egy $v_s(\mathbf{r})$ külső potenciálban mozog. A minimalizálási feltétel erre a rendszerre egyszerű:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho_s} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho_s} + v_s(\mathbf{r}) \quad (1.2.11)$$

Mindkét minimalizálási egyenletnek ugyanaz a megoldása egy feltétel esetén, amikor is:

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.2.12)$$

A fentebb leírt számítások alapján bebizonyosodott, hogy kölcsönhatásban lévő (soktestes) rendszer részecske-sűrűsége meghatározható a nem kölcsönhatásban lévő (egytetes) rendszerre felírható egyenletből. A Schrödinger egyenlet ez alapján a nem kölcsönhatásban lévő rendszerre a következő formában írható le:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.2.13)$$

és olyan orbitálokra utal, amelyek reprodukálják az eredeti rendszer részecske-sűrűségét:

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.2.14)$$

Az (1.2.12), (1.2.13) és (1.2.14) egyenletek az úgy nevezett Kohn-Sham egyenletek. Mivel a v_H és a v_{xc} a sűrűség ρ függvénye, ami a ϕ_i hullámfüggvénytől függ, ami viszont a v_s függvénye, azért a Kohn-Sham egyenletek nem lineárisak. A legjobb módja a KS (Kohn-Sham) egyenletek megoldásának egy iniciális $\rho(\mathbf{r})$ értékkel kezdeni a számításokat, meghatározni a hozzá tartozó $v_s(\mathbf{r})$ értéket, azután megoldani az (1.2.13) differenciálegyenletet. Ebből egy új sűrűséget határozunk meg, amivel újra kezdhetjük a leírt procedúrát. A folyamatot addig ismétljük, amíg a konvergenciát el nem érjük. A technikai megnevezése az említett folyamatnak: ön-konzisztens ciklus.

Amikor a konvergens ρ_0 értéket megkaptuk, az (1.2.9) egyenletből meg tudjuk határozni a teljes energiát:

$$E_i = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_0] \quad (1.2.15)$$

A teljes energia, a sávszerkezet, az összes DFT módszerrel vizsgálható paraméter pontos meghatározása céljából 2 nagyon fontos szempontot kell figyelembe venni a KS egyenletek alkalmazása során [1]:

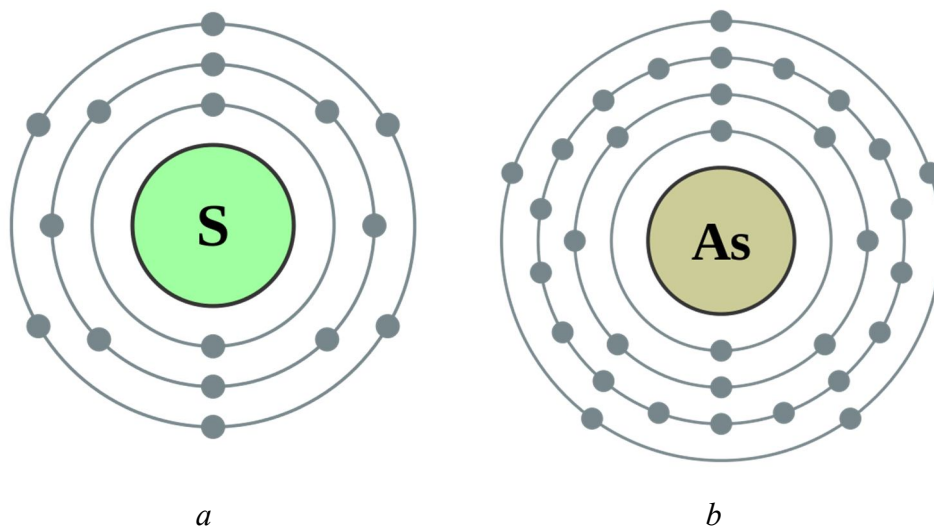
- a Kohn-Sham orbitálok bázisfüggvényekre való tagolásának módját, vagyis a bázisfüggvények megválasztását,
- az ismeretlen cserélődési-korrelációs funkcionált leíró kifejezéseket és függvényeket, amelyek a számítások összes soktestes aspektusát magukba foglalják.

2. AZ ELVÉGZETT SZÁMÍTÁSOK EREDMÉNYEINEK ISMERTETÉSE

2.1. A vizsgált As_nS_m kristályok általános jellemzése

A vizsgált As_nS_m kristályok a kovalens kémiai kötéssel jellemezhető kristálycsoportba sorolhatóak a legjobb megközelítéssel. A legtöbb ilyen kristály rácsszerkezete a monoklin szimmetriacsoporttal jellemezhető. Egy elemi cellát 16-40 atom alkot. Majdnem mindegyik, de legfőképp az As_2S_3 kristály szerkezetében megfigyelhető a rétegekbe tagolódás, ami a kénatomok rendezetlen elektronpárjainak Coulomb-féle taszításának hatására következik be. A vizsgált kristályokban a legerőteljesebben az $As-S$ kötés figyelhető meg, amelynek átlagos kötéshossza 2,2-2,3 nm környékére tehető. Nagyon erőteljesen kibontakozik ezen rendszerekben az anizotrópia [4-10].

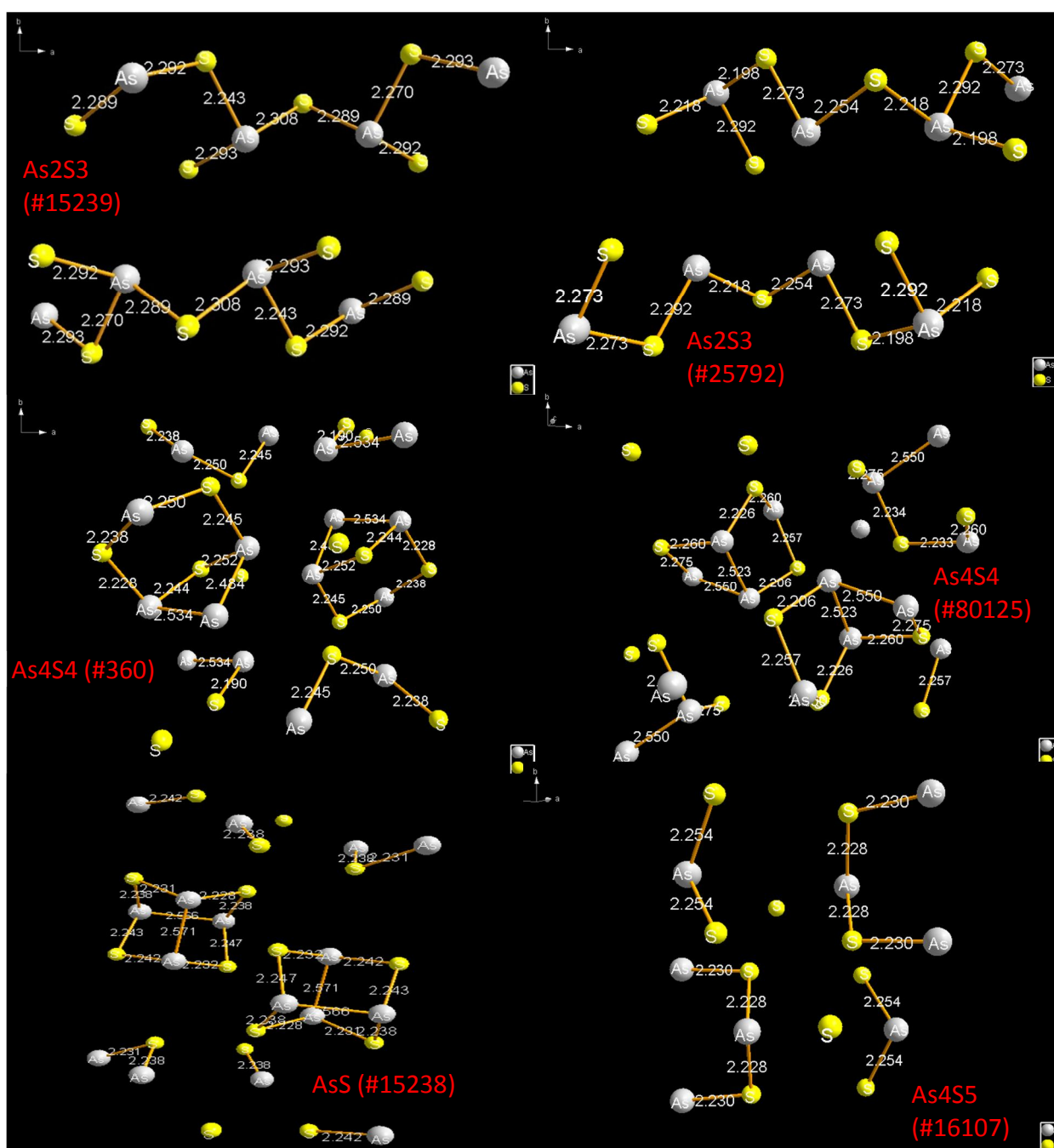
Az arzén és a kén elektronszerkezete a 2.1.1. *a*, *b* ábrán látható



2.1.1. ábra A kén (*a*) valamint az arzén (*b*) elektronszerkezete

A felsorolt tulajdonságokat figyelembe véve eddigi munkám során az As_nS_m kristályok elemzésére a sűrűség-funkcionál módszerre épülő számítógépes programcsomagot, az úgynevezett Quantum Espresso PWSCF szoftvert használtam, nagy teljesítményű Linux cluster-on futtatva. Az ismert kristályok szerkezetét az International Crystal Structure Database adatbázisában szereplő adatok alapján határoztam meg. A további munkám során az ebben az adatbázisban szereplő nyilvántartási szám segítségével jelöltem meg a vizsgált kristályokat. A számításoknál a legnagyobb figyelmet elsősorban a teljes energia kiszámítására, a sáv szerkezet maximális leírására és a vetített állapotsűrűség meghatározására fordítottam [11-13].

Némelyik megvizsgált As_nS_m kristály geometriai szerkezete a 2.1.2. ábrán látható.



2.1.2 ábra. Némelyik megvizsgált As_nS_m kristály geometriai szerkezete

2.2. A teljes energia, sávszerkezet, tiltott sávok valamint a Fermi energiaszint meghatározása az As_nS_m kristályokon

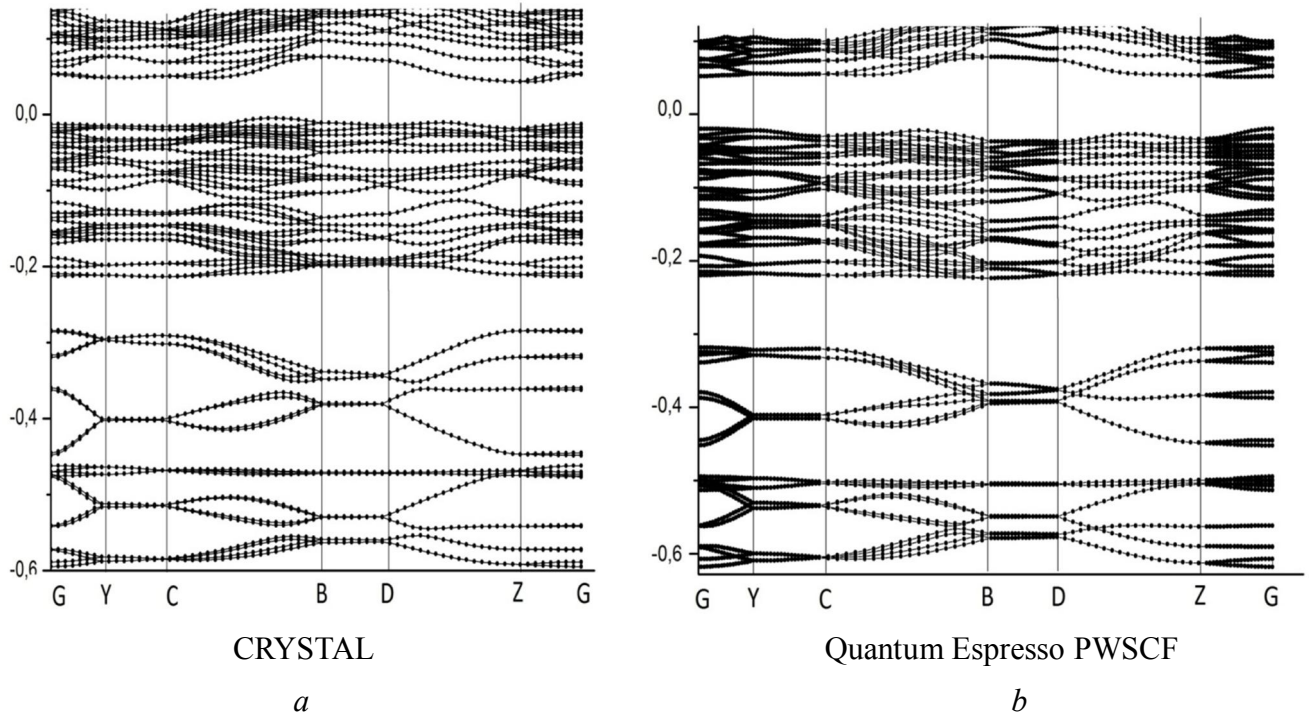
A fentebb felsorolt kristálytípusok vizsgálatának kezdetén a Kohn-Sham egyenletek számítási algoritmusára alapján ön-konzisztens számításokat végeztem az elektronpályák, hullámfüggvények valamint a teljes energiák meghatározásának érdekében. A számítások

végeztével, amennyiben a számítás a konvergencia elérésével ért véget, tovább folytattam kutatást a sáv szerkezetek vizsgálatával, meghatározott kristallográfiai úton haladva. A kristallográfiai utat az inverz térben a Brillouin zónák segítségével határoztam meg, érintve az összes magasan szimmetrikus rácspontot [14-17].

Az így kapott eredményeket összevettem a CRYSTAL megnevezésű kvantummechanikai modellező program számításainak eredményeivel (lásd 2.2.1. ábra), amely az úgy nevezett Hartree-Fock módszerre épül. A CRYSTAL használata során ugyanolyan cserélődési és korrelációs funkcionálokat használtam, mint a Quantum Espresso használata során, a Perdew-Burke-Ernzerhoff funkcionált. Az említett cserélődési-korrelációs funkcionál egy félig lokális, úgynevezett GGA (generalized-gradient approximation) funkcionál, amely egyszerűsítve a következőképpen írható le:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r e(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \quad (2.2.1)$$

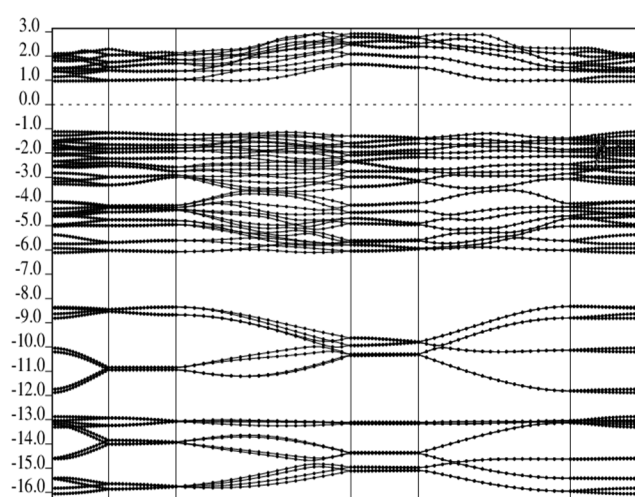
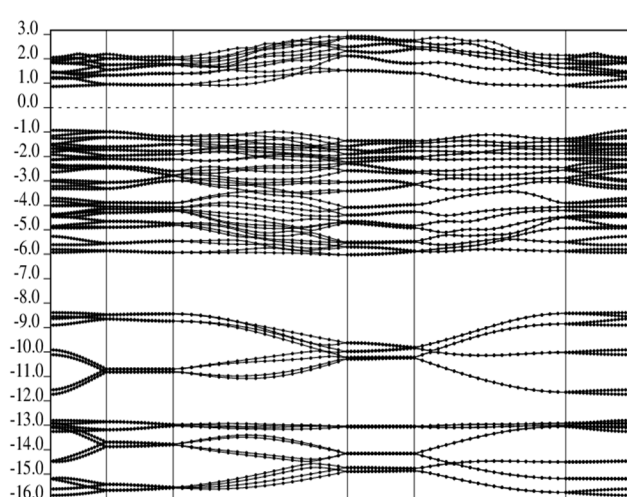
A tisztán ab initio számítások eredményei szinte teljesen megfelelnek az általam használt DFT módszer eredményeinek. Ezért a továbbiakban tisztán a sűrűség-funkcionál módszerre építettem a munkámat. A sáv szerkezet meghatározásával kiszámoltam a tiltott sávok nagyságát a kristályokban, és egyben megkaptam a Fermi energiaszintek értékeit. A felsorolt számítások eredményeit a 2.2.1. táblázat tartalmazza, a sáv szerkezetek a 2.2.2. ábrán láthatóak.



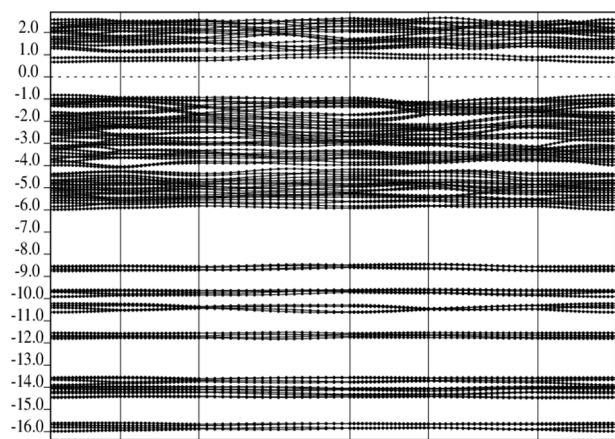
2.2.1. Az As_2S_3 kristály sáv szerkezetének összehasonlítása a CRYSTAL (a) és a Quantum Espresso PWSCF (b) programok eredményein

A teljes energia E_{tot} , a tiltott sáv E_g és a Fermi energiaszint E_F értékei a vizsgált As_nS_m kristályokban

	E_{tot} , eV	E_g , eV	E_F , eV
As_2S_3 (#15239)	-7261,320747	2,1	5,3572
As_2S_3 (#25792)	-7260,602717	1,8	5,4309
As_4S_4 (#360)	-12291,710405	1,5	4,8783
As_4S_4 (#80125)	-12284,14671	0,3	4,5466
As_4S_4 (#95290)	-6129,478598	0,2	-0,5831
As_4S_5 (#16107)	-6703,903002	2,0	4,6881
AsS (#15238)	-12293,37782	1,9	5,0492
AsS (#86228)	-6131,557018	0,2	-0,5676

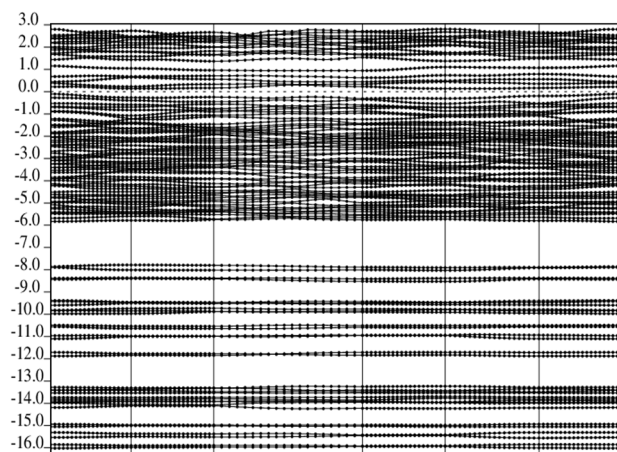
 As_2S_3 (#15239)*a* As_2S_3 (#25792)*b*

2.2.2. ábra Az As_nS_m kristályok sávszerkezete. *a* – As_2S_3 (#15239), *b* – As_2S_3 (#25792)



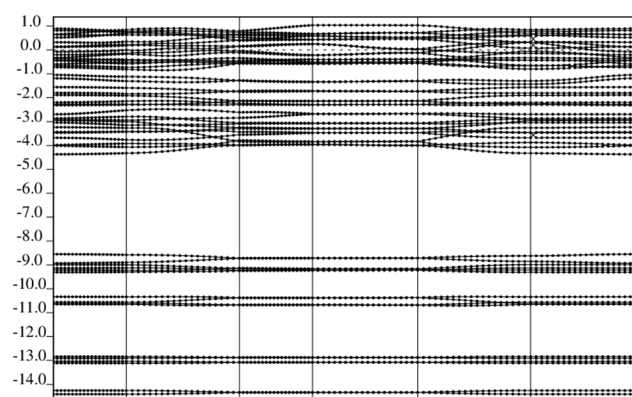
As₄S₄ (#360)

c



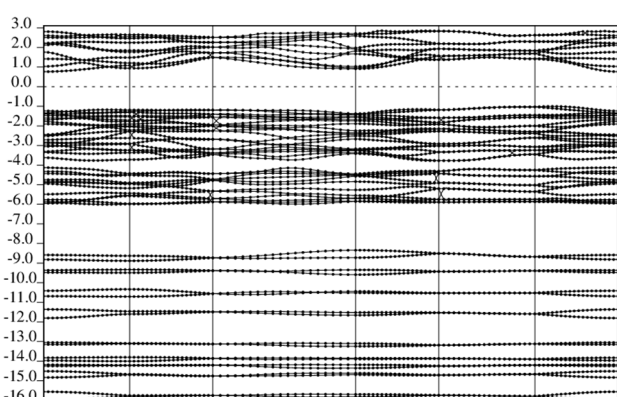
As₄S₄ (#80125)

d



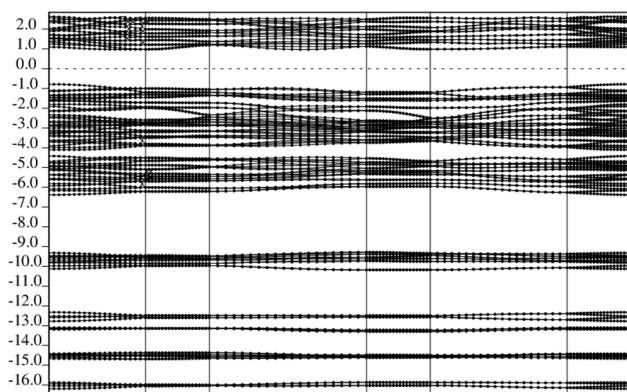
As₄S₄ (#95290)

e



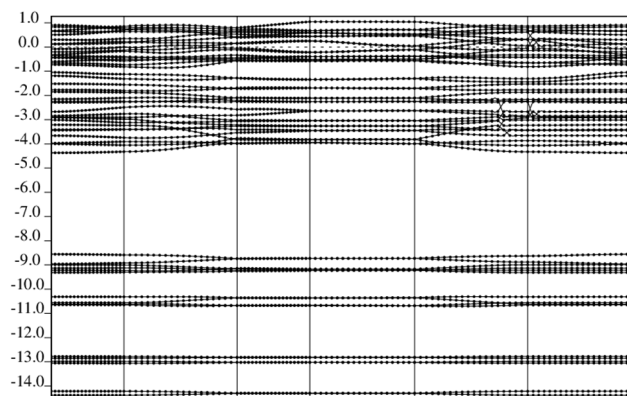
As₄S₅ (#16107)

f



AsS (#15238)

g



AsS (#86228)

h

2.2.2. ábra Az As_nS_m kristályok sáv szerkezete

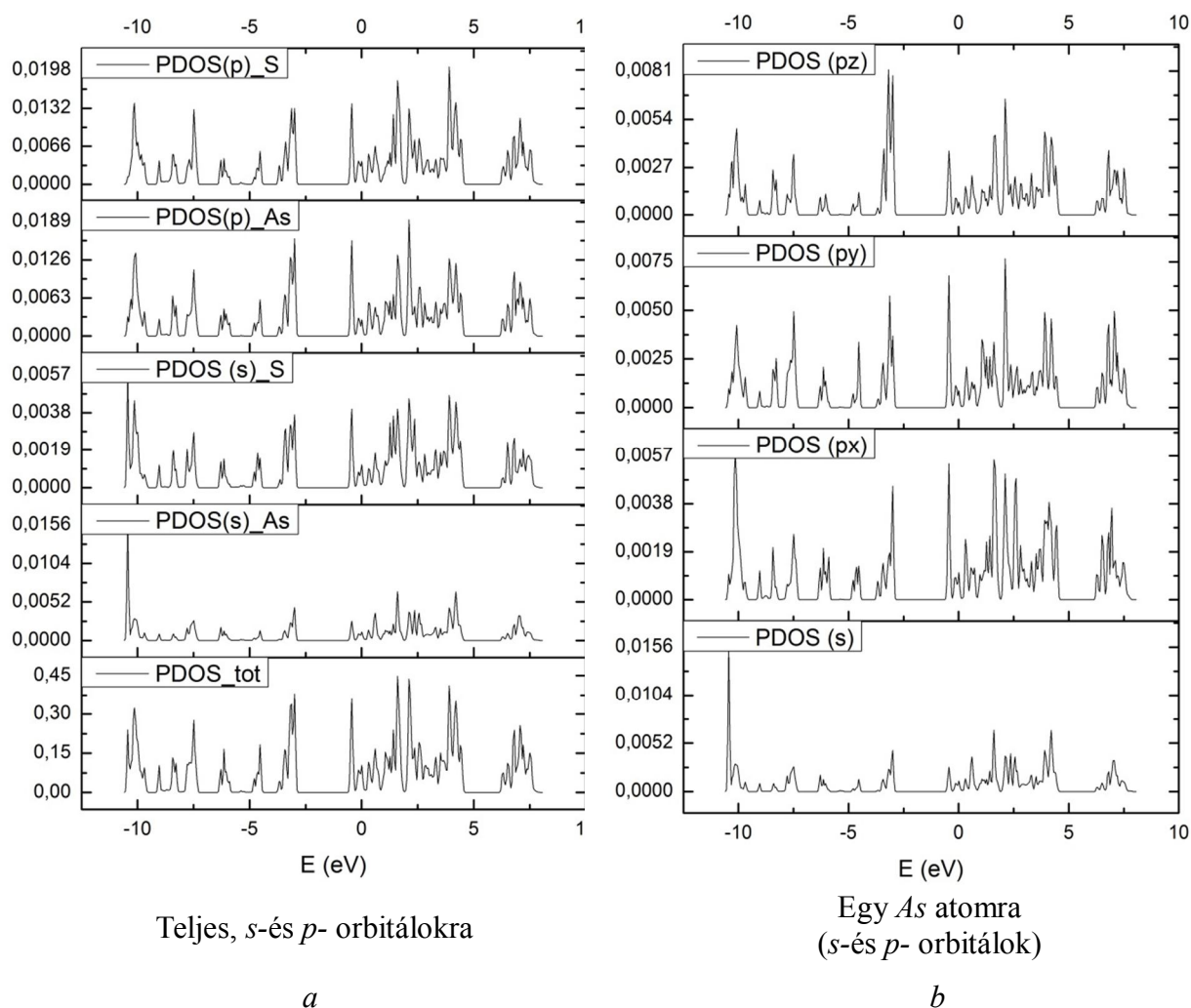
c – As_4S_4 (#360), *d* – As_4S_4 (#80125), *e* – As_4S_4 (#95290), *f* – As_4S_5 (#16107), *g* – AsS (#15238)

és *h* – AsS (#86228)

2.3. Az As_nS_m kristályok vetített állapotossűrűsége (PDOS)

A vetített állapotossűrűség (*ang.*: Projected Density Of States, PDOS) azt mutatja, milyen sűrűségben található a bizonyos energia intervallumokban megengedett diszkrét energiaszint a vizsgált anyagokra nézve. A PDOS meghatározható a teljes vizsgált anyagra viszonyítva, így például az én esetemben a kristály egészére nézve; külön-külön csak az s - és p -orbitálokra viszonyítva; egy konkrét atomtípus egészére valamint s - és p -orbitáljaira viszonyítva. A PDOS a p -orbitálokra viszonyítva meghatározható külön az x , y és z koordináták irányában.

A kutatásaim során a sávszerkezet tanulmányozása után az As_nS_m kristályok PDOS-elemzésére tértem át, a sűrűség-funkcionál módszernél maradva. A kapott eredményeket az As_2S_3 kristály példáján a 2.3.1. ábra illusztrálja.

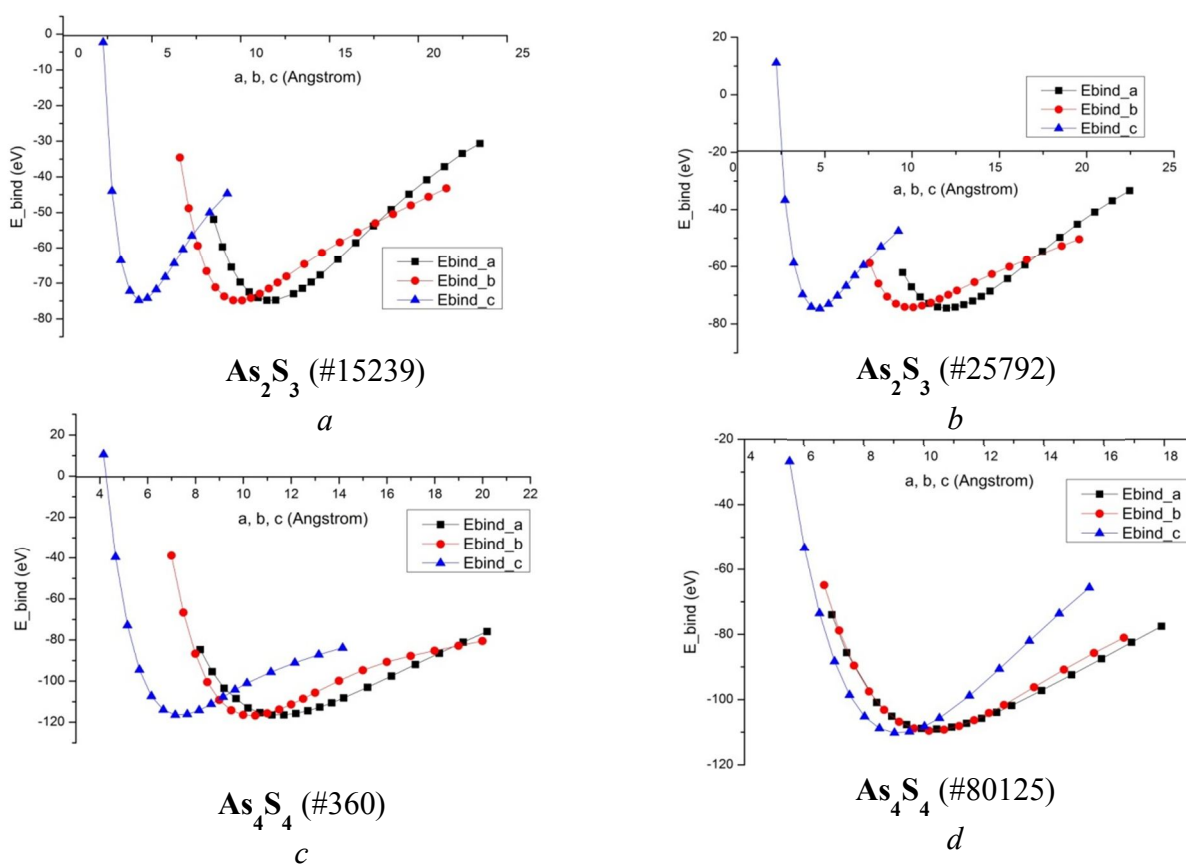


2.3.1. ábra A teljes As_2S_3 kristályra (a) valamint azon belül egy arzén atomra (b) vetített állapotossűrűség

3. TOVÁBBI KUTATÁSI CÉLOK ÉS TÖREKVÉSEK

A további számítások során az As_nS_m kristályok kötési energiájának meghatározására törekedtem, az elemi cella geometriai paramétereinek változásának a függvényében. Ezáltal az összes kristályra megkaptam az úgy nevezett kötési energia hiperfelületet (*ang.*: binding energy hypersurface). Az így kapott eredmények a további munkám során az átmeneti lehetőséget adják meg az 1. fejezetben bemutatott nem kvantummechanikai molekuláris mechanika módszerére, nagy pontossággal. A DFT számítások eredményeként kapott nagy pontosságú energiákhoz lehetőség nyílik ezáltal illeszteni az erő-állandókkal leírható atomközi potenciálokat. Ha a sikeres illesztés eredményeképpen nagy pontossággal leírhatom az As_nS_m rendszereket viszonylag egyszerű energia-függvényekkel, teljeskörűen vizsgálhatóvá válnak komplexebb, összetettebb rendszerek, amelyek akár az 1000 atomnyi nagyságrendet is elérhetik [18].

Néhány vizsgált kristály kötési energia hiperfelülete a 3.1. ábrán látható.

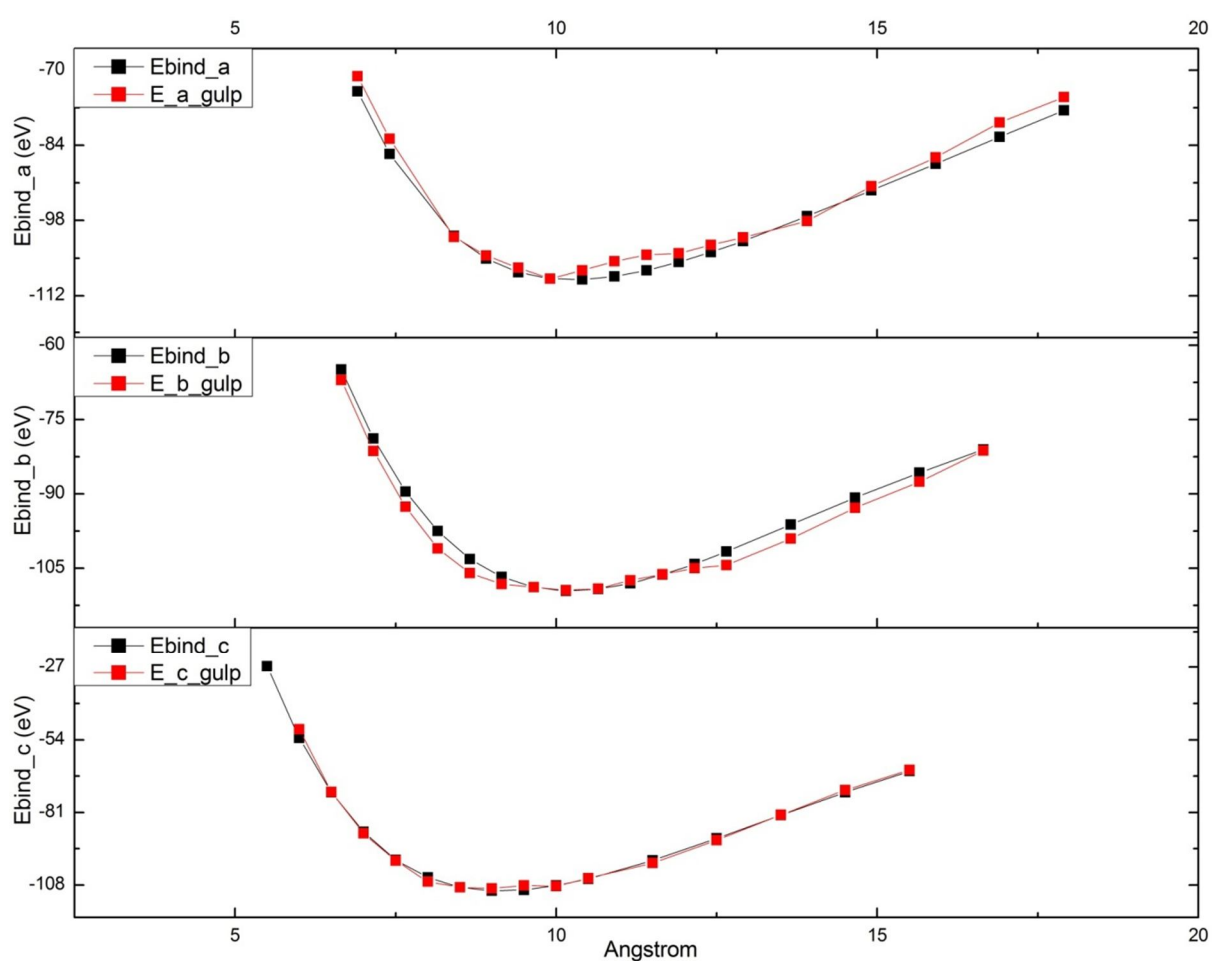


3.1. ábra Némelyik As_nS_m kristály kötési energia változásának görbéi a rácsparaméterek változásának függvényében (kötési energia hiperfelület)

$a - As_2S_3$ (#15239), $b - As_2S_3$ (#25792), $c - As_4S_4$ (#360), $d - As_4S_4$ (#80125).

A kutatási folyamatoknak jelenleg abban a szakaszában tartok, amikor is a fentebb bemutatott energia hiperfelülethez törekszem illeszteni az erő-állandókkal leírható potenciálokat, amelyek teljeskörűen jellemeznék az összes ismert $As-S$ rendszert. Eddig azonban csak néhány kristályra külön sikerült kiszámítanom ezen potenciálok paramétereinek értékét, egységes potenciál-készletet, amely az összes As_nS_m kristályt leírná egyidejűleg, eddig nem sikerült találnom.

A 3.2. ábrán Az As_4S_4 kristály energia hiperfelületéhez igazított potenciál illesztése figyelhető meg. A fekete görbe a DFT módszerrel meghatározott energia értékeket mutatja, a piros görbe pedig a hozzá illesztett potenciál segítségével meghatározott energia felület.



3.2.ábra Az As_4S_4 kristály kötési energia hiperfelületéhez illesztett potenciál segítségével kapott energiagörbe illeszkedése az iniciális energiagörbéhez.

KONKLÚZIÓ

Az olyan specifikus rendszerek tanulmányozására, mint az As_nS_m kovalens rendszerek nagyon nehéz a megfelelő numerikus módszer kiválasztása. Az eddigi kutatási munkám során én a sűrűség-funkcionál módszert használtam. Az eredményeim a várt sikert hozták. A DFT módszere ugyanolyan pontos eredményeket produkált, mint az ab initio módszerek, miközben a számítási kapacitása sokkal nagyobb, a számítási folyamatainak viszonylagos ideje pedig szintén sokkal effektívebb a Hartree-Fock módszerénél.

Az említett módszer és a nagyon sokrétűre és stabilra tervezett programok használata viszonylag sok hasznos eredményhez juttatott az eddigi kutatásaim során. Meghatároztam szinte az összes energetikai tulajdonságát és paraméterét az ismert As_nS_m kristályoknak. Ide sorolnám a tanulmányban említett összes eredményt: a teljes energiákat, a sávszerkezeteket és az ebből meghatározható tulajdonságokat és paramétereket, a vetített állapotssűrűséget valamint a kötési energia hiperfelületeket.

A megvizsgált rendszerekről kapott eredmények tanulmányozása során a következő következtetéseket tudtam levonni:

- az As_nS_m kristályokban nagyon kicsik az atomokra eső töltésegységek, ezért inkább a kovalens csoportba sorolhatóak, a Coulomb-féle kölcsönhatások az anyagokban nem játszanak nagy szerepet a nukleontól nagyobb távolságban.
- a sávszerkezetük nagyon változatos, némelyek félvezetőre jellemző széles tiltott sávval rendelkeznek (2 eV nagyságrend), némelyekben pedig nem is észrevehető a tiltott sáv.
- magas anizotrópia jellemző rájuk.
- a Fermi energiaszint szinte mindegyik kristályban ugyanazon a szinten van, 5 eV környékén, kivéve némelyik unikális rendszert.
- A belső szimmetria és elrendeződés a kristályokban nagyon változatos. Némelyek rétegelt struktúrával rendelkeznek, némelyek pedig molekulákat képeznek az elemi cellán belül.
- A kötési energia hiperfelületek nagyon pontosan leírják a mechanikai deformáció során végbemenő energiaváltozást. Ez is bizonyítja, hogy a DFT módszer ideális az As_nS_m rendszerek elemzésére.

A FELHASZNÁLT IRODALOM JEGYZÉKE

- [1] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, New Jersey, 2000).
- [2] Klaus Capelle, *A bird's-eye view of density-functional theory* (Universidade de São Paulo, Brazil, 2004).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [4] Mullen, D.J.E.;Nowacki, W. *Refinement of the crystal structures of realgar As₄S₄ and orpiment As₂S₃* (Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, 1977).
- [5] Morimoto N., *The crystal structure of orpiment (As₂S₃) refined* (Mineralogical Journal, Japan, 1954).
- [6] Whitfield, H.J., *Crystal structure of the beta-form of tetraarsenic* (Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry, 1972).
- [7] Kutoglu, A., *Darstellung und Kristallstruktur einer neuen isomeren Form von As₄S₄* (Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1976).
- [8] Bonazzi, P.;Menchetti, S.;Pratesi, G., *The crystal structure of pararealgar* (American Mineralogist, 1995), 80, 400-403.
- [9] Whitfield, H.J., *Crystal and molecular structure of tetraarsenic pentasulphide* (Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry, 1972).
- [10] Ito, T.;Morimoto, N.;Sadanaga, R., *The crystal structure of realgar* (Acta Crystallographica, 1948-23, 1967, 1952), 5, 775-782
- [11] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [12] P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter **21** 395502 (2009);
- [13] <http://www.quantum-espresso.org>
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [15] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1989).

[16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996). *ibid* **78**, 1396(E) (1997).

[17] J. P. Perdew, S. Kurth, *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century* (Springer Berlin, Heidelberg, 2003).

[18] Julian D. Gale, *General Utility Lattice Program Version 3.4. User's manual* (Nanochemistry Research Institute, Department of Chemistry, Curtin University of Technology, Australia, 2010).

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

A tanulmány a Collegium Talentum támogatásával készült