

Tudományos Diákköri Dolgozat

Negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba
és szubsztitúciós nitrogén spin-spin
köölcsönhatásának vizsgálata gyémántban,
kvantummechanikai számításokkal

Udvarhelyi Péter

Fizikus MSc.

IV. évfolyam

2014.



Témavezetők:

Dr. Gali Ádám
Dr. Bodrog Zoltán

Magyar Tudományos Akadémia, Wigner Fizikai Kutatóközpont

Kivonat

Negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba és szubsztitúciós nitrogén hiba elektronspin-elektronspin kölcsönhatását vizsgáltuk gyémántban, sűrűségfüggvény-elméleten alapuló numerikus kvantummechanikai számításokkal. A kölcsönhatást az egész rendszerre nézve a nulltér-felhasadási tenzor jellemzi. Jelen dolgozat célja a nitrogén-vakancia hiba mérőeszközként való használatának szimulációja a gyémántrácsban a hibától különböző távolságokra elhelyezkedő szubsztitúciós nitrogén spinjének detektálására. Ehhez az egységes hibarendszert külön kell választani a mérőeszköztől és a mérendő hibától. Ezt a populációanalízisre épülő particionálási elméletet alkalmazva tesszük meg. Ekkor a szubsztitúciós nitrogén spinje egy effektív külső mágneses térként hat a nitrogén-vakancia hiba detektorunkra. A nulltér-felhasadási tenzorra vonatkozó számítási adatokat a particionálási elmélet alapján feldolgozva, az effektív tér kiszámításával jóslást adhatunk az egyes hibatávolságokkal rendelkező minták nitrogén-vakancián végzett optikailag detektált mágneses rezonancia spektroszkópia jelének kísérletben mérhető paramétereire.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. ODMR spektroszkópia NV^- ponthibákat tartalmazó gyémánton	5
2.1. Optikailag detektált mágneses rezonancia spektroszkópia	5
2.2. Optikailag detektált keresztrelaxáció spektroszkópia kísérleti eredményei	8
3. A kvantummechanikai szimulációknál használt közelítő módszerek	9
3.1. Born-Oppenheimer közelítés	9
3.2. A Hartree-Fock elmélet alapjai	10
3.3. A sűrűségfunkcionál-elmélet alapjai	11
4. Szilárdtest szimulációk megvalósításának elméleti alapjai ponthibák esetén	14
4.1. Szupercella módszer	14
4.2. Kifejtés síkhullám bázison	15
4.3. Projector augmented-wave módszer alapjai	16
4.4. A hiperfinom paraméterek meghatározása	18
4.5. A nulltér-felhasadás elméleti alapjai	19
4.6. A D-tenzor particionálásának elméleti alapjai	20
5. A számítások elvégzése	23
5.1. Általános módszer	23
5.2. A fizikai modell felállítása	23
6. Eredmények	29
6.1. A kvantummechanikai szimulációk eredményei	29
6.2. A D-tenzor számítások eredményei	31
6.3. A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba mint kvantum-mérőeszköz	32
6.4. A pont-pont rendű mágneses dipól kölcsönhatás	33
6.5. Szubsztitúciós nitrogén hatása az NV^- ODMR spektrumára	34
7. Összefoglalás	39
A. A saját diákköri kutatómunka bemutatása	41
B. A D-tenzor számítások eredményei izolált NV^- hibára	42
C. A D-tenzor számítások eredményei NV^--N_S hibapárra	42

1. Bevezetés

A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba (NV^-) különleges tulajdonságainak vizsgálata és változatos felhasználási lehetőségeinek kihasználása egy évtizede kezdődött és a mai napig folyik. Ezek közül emelnék ki néhányat. Az NV^- hibát még szobahőmérsékleten is nagy spin koherencia ideje¹, manipulálható², valamint kiolvasható spin állapota alkalmassá teszi kvantumműveletekben való alkalmazásra. Az egyetlen NV^- hibát tartalmazó gyémántban a ^{13}C magspin és az NV^- elektronspin hiperfinom kölcsönhatás okozta csatolásával kvantum logikai kapukat lehet megvalósítani³. A hiperfinom kölcsönhatás a szilárdtest kvantumbitek irányításában is alapvető fontosságú^{4,5}, ami a szobahőmérsékletű spintronika és kvantum-informatika területén még megoldatlan probléma. Az NV^- hibát tartalmazó gyémánt nanokristályok ezen felül képesek egyetlen foton kibocsátására^{6,7}, ami a kvantum kriptográfia területén teljesen biztonságos jeltitkosítás eléréséhez alkalmazható⁸. A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba továbbá egy erősen fluoreszcens úgynevezett színcentrum⁹. A hiba fluoreszcencia intenzitása ezen felül spinfüggő, ami szobahőmérsékleten végezhető optikailag detektált elektron spin rezonancia spektroszkópia (ODMR, ODESR) eszközévé teszi. Stabil fluoreszcenciáját biológiai nyomjelzésben is használják, továbbá megvalósíthatnak vele nagy hatásfokú fluoreszcencia rezonancia energia transzfer (FRET) mikroszkópiát¹⁰, ami a diffrakció limitált optikai módszereknél jobb felbontást és pontosabb távolságmérést biztosíthat. A felsoroltak mellett a mérés technikában is kulcsfontosságú szerepet játszik. Mágneses terek nanométeres pontosságú mérésénél szintén az NV^- ODMR technikáját használják atomerő-mikroszkóppal kombinálva. Ezzel a technikával 2004-ben Rugar *et al.*¹¹ megvalósították egyetlen elektronspin detektálását. Dolde *et al.*¹² megmutatták, hogy a ponthiba nagy pontosságú háromdimenziós elektromos tér mérésre is használható. Hőmérséklet független spin koherenciája, viszont hőmérsékletfüggő EPR és ODMR kontrasztja nagy mérésstartományú nanoméretű termométerként való felhasználását vetíti előre¹³.

Dolgozatomban arra keressük a választ, hogy a gyémántban leggyakrabban előforduló szennyező, a szubsztitúciós nitrogén hiba (N_S), hogyan befolyásolja a nitrogén-vakancia ODMR spektrumát. Ennek meghatározásához a rendszer nulltér-felhasadási tenzorát határoztuk meg PBE alapú számításokkal. Az ODMR jelben ezáltal detektálható felhasadás mértékének az N_S - NV^- hibatávolságtól való függését megállapíthatjuk. BSc. szakdolgozatomban az NV^- - N_S rendszer hiperfinom kölcsönhatását vizsgáltam gyémántban. Ott a hiperfinom tenzor változásából a rendszer anizotropiáját lehetett feltérképezni, és a szubsztitúciós nitrogén hiba különböző kristálytani irányokban való elhelyezkedésének meghatározására adtunk módszert. Ezzel szemben a nagyobb hatótávolságú elektronspin-elektronspin kölcsönhatás vizsgálatával a hibatávolság függésre tudunk pontosabb jóslatokat adni. A két módszert kombinálva, az ODMR jelből a hiperfinom paramétereket, valamint az effektív tér okozta felhasadást meghatározva becslést adhatunk a szubsztitúciós nitrogén hiba relatív helyzetére. Ez különösen fontos a tömbi anyag felületén elhelyezett NV^- szenzorral történő néhány nanométeres mélységig történő mérések megvalósításához. A dolgozatban meghatározzuk, hogy milyen hibatávolságok esetén használható az ODMR spektrum jellemzésére a pont-pont rendű mágneses dipól kölcsönhatás és ez alapján adunk jóslatot az ODMR spektrum felhasadásának mértékére.

2. ODMR spektroszkópia NV^- ponthibákat tartalmazó gyémánton

Mint azt a bevezetőben említettem az NV^- hiba egy színcentrum, aminek időben állandó és csekély impulzusingadozású fluoreszcenciáját optikai pumpálással lehet biztosítani. Az ODMR kísérletekkel a fluoreszcens energiaszint spinváltozásait lehet detektálni. A 2.1. alfejezetben az NV^- fluoreszcenciáját, optikai pumpálását¹⁴ és az ODMR spektroszkópia kísérleti elrendezését mutatom be vázlatosan. A 2.2. alfejezetben az úgynevezett sötét spinek NV^- -al való keresztrelaxációik útján történő ODMR detektálásának korábbi kísérleti eredményeit összegzem.

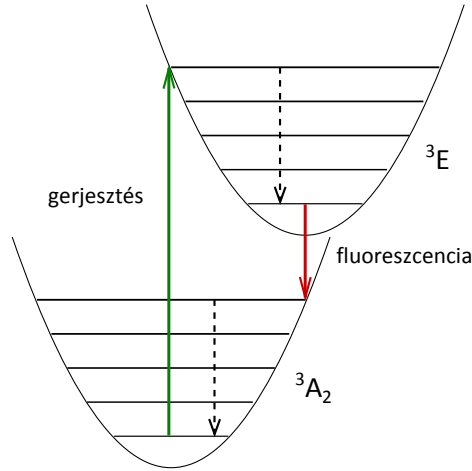
2.1. Optikailag detektált mágneses rezonancia spektroszkópia

Az NV^- fluoreszcenciája:

A ponthiba 3A_2 alapállapota és 3E gerjesztett állapota között 637 nm-es hullámhosszon fonongerjesztés nélküli rezonancia abszorpció hozható létre (ZPL)¹⁵. Ennek valószínűsége szobahőmérsékleten meglehetősen kicsi. Ekkor a vibrációs szintek között is történik átmenet (1. ábra). Ezeket a Franck-Condon-törvény határozza meg. Az átmenetek a rácsrezgésekhez képest pillanatszerűen játszódhatnak le, valószínűségüket az átmenetben résztvevő vibrációs állapotok átfedési integrálja adja meg. Termikus egyensúlyban a legalacsonyabb rezgési nívó populációja jóval nagyobb, innen történik a gerjesztés. A 3A_2 és 3E állapotok magkoordinátájának különbsége jelentős¹⁶, ezért a gerjesztés a 3E állapotba négy rezgési nívóval feljebbre történik. Kasha-törvénye szerint innen belső konverzióval a legalacsonyabb vibrációs állapotba kerülnek a rendszerek. Ekkor bekövetkezik a fluoreszcencia foton kibocsátása, majd a korábbiakhoz hasonlóan belső konverzió az alapállapot energiánívón.

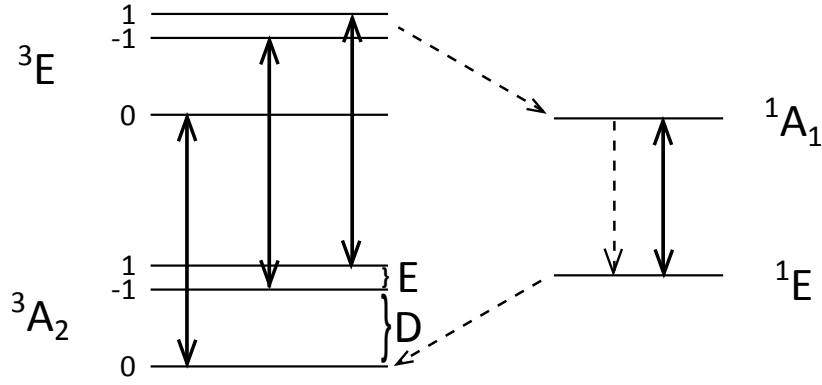
Az NV^- optikai pumpálása:

A két triplet állapot közti optikai átmenetre az elektromos dipól átmenet kiválasztási szabályok értelmében a spin és mágneses kvantumszám nem változik: $\Delta s = 0$,



1. ábra. Az NV^- fluoreszcenciájának ábrája a Franck-Condon közelítéseket alkalmazva (harmonikus potenciál, egyenlő szintkülönbség). Szobahőmérsékleten a gerjesztés 532 nm-es hullámhosszú, zöld lézerrel történik. A fluoreszcencia a 600-800 nm-es hullámhossz tartományba eső vörös fény formájában jelentkezik. A szaggatott nyilak fotonkibocsátás nélküli átmeneteket jelölnek.

$\Delta m_s = 0$, a spin-pálya kölcsönhatás elhanyagolható. Ennek megfelelően az alnívók között három átmenet létezik. A gerjesztett 3E állapot $|m_s = 0\rangle$ szintjéből szinte kizárólag az alapállapot $|m_s = 0\rangle$ szintre jutunk vissza a látható fény tartományában egy fotont kibocsátva. Ezzel szemben a gerjesztett 3E állapot $|m_s = \pm 1\rangle$ alállapotai mintegy 30%-os valószínűséggel nem a megfelelő triplet alapállapotba kerülnek vissza fotont kibocsátva, hanem alacsonyabb energiájú 1A_1 szingulett állapotba szórnak a spin-pálya kölcsönhatás és rezgések segítségével, amely egy nem-sugárzásos átmenet. Innen az 1E alacsonyabb energiájú állapotba kerül, 1042 nm-es hullámhosszú, optikailag nem detektált foton kibocsátásával, vagy sugárzásmentes átmenettel. Innen a rezgések és spin-pálya csatolás miatt nagy valószínűséggel a 3A_2 állapot $|m_s = 0\rangle$ alállapotába jutunk. Ezzel a folyamattal a $|0\rangle$ alszint populációját növeljük, vagyis optikai pumpálás történik. A fent leírt folyamatban a gerjesztés nem okoz a vizsgált hullámhossztartományban fluoreszcenciát. A $|0\rangle$ -t ezért "fényesebb" alszintnek nevezik, mivel ennek gerjesztése nagy valószínűséggel ad optikailag detektálható fotont. Ez a spin szelektív fluoreszcencia jelensége. Az NV^- optikai pumpálása a 2. ábrán követhető nyomon. Az elektronspin-elektronspin kölcsönhatás miatt az alapállapot nulla külső mágneses tér mellett is felhasad m_s szerint, ez a nulltér-felhasadás. A két paraméter értéke: $D = 2,87 \text{ GHz}^{17}$, valamint egzakt C_{3v} szimmetria esetén $E = 0$.



2. ábra. Az NV⁻ hiba elektronszerkezete szobahőmérsékleten. A vastag nyilak az abszorpció-floureszcenciát, szaggatott vonalak a sugárzásmentes átmenetet jelölik. Az E paraméterrel jellemezhető felhasadás vagy szimmetriacsökkentő mechanikai feszültség, vagy külső mágneses tér hatására lép fel.

Az NV⁻ ODMR spektroszkópia alapjai és kísérleti megvalósítása:

A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba ODMR spektroszkópiai vizsgálatának kulcsa a korábban említett spinfüggő floureszcenciája. Külső mágneses tér hatására a degenerált alnívók felhasadnak és köztük átmenetek hozhatók létre mikrohullámú gerjesztéssel; ez az elektronspin rezonancia (ESR) spektroszkópia alapjelensége. A lehetséges átmeneteket (a perturbációszámítás első rendjében) a mágneses dipól kiválasztási szabályok adják meg: $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$, ahol m_I a magspin vetület. Az optikai pumpálás miatt nagy populációjú $|0\rangle$ alszintről a gerjesztés a $|\pm 1\rangle$ alszintekre történik, ahol a floureszcencia valószínűsége kisebb. A rezonancia tehát optikailag detektálható, a floureszcencia intenzitásának változásával pedig akár egyetlen hibacentrum mérhető a beeső fotonok számlálása révén, amely egy nagyon érzékeny módszer, szemben a mikrohullámú abszorpcióval, amely nagyon nagyszámú (10^{13-16}) hibacentrumon mérhető meg.

A kísérleti berendezés két alapvető egységre bontható, az ESR spektroszkópia és a konfokális mikroszkópia berendezéseire. A továbbiakban a Wang *et al.*¹⁸, valamint Epstein *et al.*¹⁹ által végzett kísérletekhez hasonló elrendezést mutatok be. A külső homogén mágneses teret legtöbbször állandó mágnessel hozzák létre, erősségét a távolsággal szabályozzák. A tér kalibrációjára az NV⁻ hibát, mint magnetométert használják fel. A gerjesztést mikrohullámú (keresztrelaxáció esetén rádiófrekvenciás) függvénygenerátorhoz kapcsolt antennahurok biztosítja. Az optikai átmeneteket a floureszcens anyagok vizsgálatában elterjedt konfokális lézer mikroszkópia módsze-

rével keltik és detektálják. A NV^- hiba fluoreszcenciája olyan fényes, hogy egyetlen ponthiba is detektálható konfokális mikroszkóppal. A kísérlet során folytonos, 532 nm-es lézert fényt fókuszálnak a mintára, melyet egy dikromatikus tükör enged át. A minta fotolumineszcencia sugárzását a dikromatikus tükör visszaveri, áthalad egy vörös-áteresztő szűrőn, majd szilícium avalanche fotodiódával detektálják, amit a jobb zajszűrés végett egy referenciajellel együtt lock-in erősítőre kapcsolnak.

2.2. Optikailag detektált keresztrelaxáció spektroszkópia kísérleti eredményei

A nitrogén vakancia hibával végzett keresztrelaxáció ODMR spektroszkópia egyik fontos eredménye az olyan sötét spinek észlelése, mint a szubsztitúciós nitrogének¹⁹. Az Epstein *et al.* által végzett kísérletben a keresztrelaxáció feltétel²⁰ mágneses térrel való végigsöprésekor tapasztalt fotolumineszcencia jelből azonosították az N_S hiba hiperfinom karakterisztikáját. Két spinrendszer közti relaxáció karakterisztikus ideje függ az energiaszintek távolságától. Egyenlő távolságok esetén a spin-spin relaxációs idő jellemzi a folyamatot, míg különböző távolságok esetén a spin-rács relaxációs idő nagyságrendjébe telik az egyensúlyi eloszlás beállása. A keresztrelaxáció feltétel a közel egyenlő energiaszint távolságot jelenti. A folyamat karakterisztikus ideje az előzőleg említettek közé esik. A relaxáció ún. spin flip-flop folyamatok által jön létre. A Wang *et al.* által végzett kísérlet ennél általánosabb módszert ad az N_S hiba hiperfinom spektrumának nagy felbontású mérésére. A gyenge mágneses tér mellett létrejövő keresztrelaxációt használják az N_S hiba mágneses rezonancia spektrumának az NV^- hiba fluoreszcenciájában létrejövő intenzitásváltozásokká konvertálásához. Az egymás közelében lévő N_S és NV^- hiba kölcsönhatásai miatt az EPR spektrumban létrejövő inhomogén kiszélesedés, valamint a homogén kiszélesedés miatt a spektrumot korábban nem lehetett felbontani. Az ODMR technikával viszont jóval kisebb vonalszélességet lehet elérni. Az említett jelenségek megértésében a kvantummechanikai szimulációk fontos szerepet játszanak, jelen dolgozatban erre teszünk kísérletet.

3. A kvantummechanikai szimulációknál használt közelítő módszerek

A továbbiakban tekintsünk egy sokatomos rendszert, melynek alapállapotú tulajdonságait vizsgáljuk. Az N magból és n elektronból álló rendszer stacionárius Schrödinger-egyenletének (1) közelítő megoldását tárgyaljuk jelen fejezetben.

$$\hat{H}\psi(R_1, \dots, R_N, r_1, \dots, r_n) = E\psi(R_1, \dots, R_N, r_1, \dots, r_n) \quad (1)$$

Ebben a fejezetben Hartree atomi egységeket használunk.

3.1. Born-Oppenheimer közelítés

A közelítés²¹ arra a tényre épül, hogy a rendszer atommagjainak tömege sokkal nagyobb az elektronok tömegétől. Ebből adódóan élhetünk azzal a közelítéssel, hogy az atomok helye pillanatnyilag rögzített, és az elektronok a magok időben állandó potenciálterében mozognak, valamint a magokra az elektronok átlagos potenciáltere hat. Ezzel a közelítéssel a magok és elektronok rendszere szétcsatolódik, a sokrészeske hullámfüggvény szorzat alakban írható:

$$\psi(R_1, \dots, R_N, r_1, \dots, r_n) = \psi_{\text{el}}(R_1, \dots, R_N, r_1, \dots, r_n) \psi_{\text{mag}}(R_1, \dots, R_N) \quad (2)$$

ahol a fentiek miatt ψ_{el} -ben a magkoordináták csak paraméterek, és ψ_{mag} -ban nem jelennek meg az elektronok helyvektorai. Tekinthejtük a pillanatnyilag rögzített magok mellett az elektronokra (3), valamint a magokra (4) vonatkozó időfüggetlen Schrödinger-egyenletet.

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}} \quad (3)$$

$$(\hat{T}_{\text{mag}} + E_{\text{el}})\psi_{\text{mag}} = E\psi_{\text{mag}} \quad (4)$$

A közelítést felhasználva a továbbiakban külön kezelhetjük az elektronok rendszerét a magok adott konfigurációja mellett.

3.2. A Hartree-Fock elmélet alapjai

A sokelektron Hamilton-operátor ($\hat{H}_{el}$) az alábbi alakban írható:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{mag} + \hat{V}_{ee} \quad (5)$$

ahol $\hat{V}_{mag}$ a magok lokális potenciálja, $\hat{V}_{ee}$ az elektron-elektron taszítás operátora. Utóbbi kölcsönhatási tagot átlagtérrel közelítve a sokelektron hullámfüggvény (ψ_{el}) egyelektron-hullámfüggvények (φ_i) antiszimmetrizált szorzataként írható, ez a Slater-determináns²².

$$\psi_{el}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1, s_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1, s_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2, s_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2, s_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2, s_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N, s_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N, s_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Ezzel a sokelektron Schrödinger-egyenletből egyelektron egyenletek, a Hartree-Fock-egyenletek vezethetők le:

$$\begin{aligned} \left[\hat{T}_{el} + \hat{V}_{mag}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{x}) + \left[\sum_{k=1}^n \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{x}') \varphi_k(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \varphi_i(\mathbf{x}) \\ - \sum_{k=1}^n \left[\int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{x}') \varphi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \varphi_k(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (7)$$

ahol $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$, az integrálás a spinekre összegzést jelent. A harmadik tagot Hartree-potenciálnak nevezik, ez a korábban említett átlagpotenciál. A negyedik tag a kicserélődési kölcsönhatás nemlokális operátora. A fenti konstrukció a nem-kölcsönható rendszer sajátállapotait adják, melyek teljes ortonormált rendszert alkotnak az elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenlet (3) megoldásainak terén.

3.3. A sűrűségfunkcionál-elmélet alapjai

A továbbiakban az egyelektron hullámfüggvényekből előállított Slater-determináns helyett a elektronsűrűsége koncentrálnunk²³, melynek definícióját N db elektron és tetszőleges ψ esetén az alábbi egyenlet adja.

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_{\{s\}} \int |\psi(\mathbf{r}, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2 d^3r_2 \cdots d^3r_N \quad (8)$$

Nem-kölcsönható esetben az elektronsűrűség a következőképp írható:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

ahol φ_i az egyelektron hullámfüggvények.

Hohenberg-Kohn I. tétel:

Adott sokrészecske rendszer esetén a külső potenciál ($v(\mathbf{r})$) az alapállapotú részecskesűrűség ($n_0(\mathbf{r})$) egyértelmű funkcionálja²⁴.

A tételből következik, hogy a sokelektron alapállapotú hullámfüggvény (Ψ_0) is egyértelmű funkcionálja az alapállapotú sűrűségnek. Definiálható az univerzális funkcionál:

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \quad (10)$$

és bevezethető az energia funkcionál:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (11)$$

amire igaz, hogy $E[n_0(\mathbf{r})] = E_0$, ahol E_0 az alapállapotú energia.

Hohenberg-Kohn II. tétel:

Az energia funkcionál az alapállapotú sűrűségnél felveszi minimumát.

Az alapállapotú energia meghatározása tehát a sűrűség szerinti variációs probléma, a következő feltétellel:

$$N = \int n(\mathbf{r})d^3r \quad (12)$$

A Kohn-Sham módszer:

A variációs probléma megoldásához ismernünk kell az univerzális funkcionált. Ennek hiányában a Kohn-Sham módszerrel²⁵ keressük a megoldást. Tekintsük az elektronok nem-kölcsönható rendszerét egy $\hat{V}_{\text{eff}}$ effektív külső potenciálban

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}} \quad (13)$$

melyre az elektronsűrűség megegyezik a kölcsönható rendszerével.

$$n_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Az effektív potenciál alakja:

$$\hat{V}_{\text{eff}}[n] = \hat{V} + \hat{V}_{\text{H}}[n] + \hat{V}_{\text{XC}}[n] \quad (15)$$

ahol $\hat{V}$ a külső potenciál, $\hat{V}_{\text{H}}$ a Hartree-potenciál. $\hat{V}_{\text{XC}}$ a kicserélődési-korrelációs potenciál operátora, ami funkcionális derivált formában adható meg:

$$\hat{V}_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (16)$$

ahol $E_{\text{XC}}[n]$ a kölcsönható rendszer kicserélődési-korrelációs energiája, ami tetszőleges sűrűségre nem ismert.

Az univerzális funkcionál közelítése a fentiek alapján:

$$F[n] = T[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{XC}}[n] \quad (17)$$

Az így bevezetett effektív Hamilton-operátor sajátértékegyenletét Kohn-Sham egyenletnek nevezzük.

$$\hat{H}_{\text{eff}}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (18)$$

ahol i index az egyes nem-kölcsönható elektronokon fut végig. Az ε_i sajátértékeket Kohn-Sham energia-szinteknek, a ψ_i sajátállapotokat Kohn-Sham pályáknak nevezzük. Utóbbiak meghatározzák az effektív sűrűséget (9) alapján. A (9) és (18) egyenletek önkonzisztens megoldásával tetszőleges kezdeti értékből az alapállapot

sűrűség meghatározható.

A későbbiekben látni fogjuk, hogy rendszerünk vizsgálatához úgynevezett spin-polarizált DFT számolást kell végeznünk. Ez a fentiektől annyiban különbözik, hogy az elektronsűrűség helyett a spinsűrűséget használjuk:

$$n(\mathbf{r}, s) = N \sum_{s_2 \dots s_N} \int |\psi(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \quad (19)$$

Ezzel a számítások a spinváltozó szerint különválasztott α és β csatornában történnek, a megfelelő $n_\uparrow$ és $n_\downarrow$ spinsűrűségek használatával. A rendszer teljes energiájának, vagy ahogy a későbbiekben látjuk, a D-tenzorának kiszámításához definiálnunk kell az egyelektron spinsűrűség mátrixot:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = N \int \psi^*(\mathbf{x}', \mathbf{x}_2 \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d^3 x_2 \dots d^3 x_N \quad (20)$$

valamint a kételektron spinsűrűség mátrixot:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d^3 x_3 \dots d^3 x_N \quad (21)$$

ahol a jobb áttekinthetőség kedvéért $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$ változót vezettük be, melyre integráláskor a spinváltozó összegzését értjük a térbeli integrál mellett.

A Kohn-Sham módszerben a közelítést E_{XC} felírása jelenti. Ezt többféleképp megtehetjük, jelen dolgozatban az általam használt általánosított gradiens közelítést (GGA) említem meg:

$$E_{XC}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) d^3 r \quad (22)$$

A fenti általános alaknak a dolgozathoz végzett szimulációkban használt változata a Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) funkcionál²⁶, amelynél a kicserélődési tag:

$$E_X^{PBE}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n \left\{ \epsilon_X^{\text{unif}}(n) F_X(s) \right\} d^3 r \quad (23)$$

ahol $\epsilon_X^{\text{unif}}(n)$ a homogén elektrongáz kicserélődési energiája²⁷. A korrelációs tag:

$$E_C^{PBE}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n \left\{ \epsilon_C^{\text{unif}} \left(r_s, \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n} \right) + H \left(r_s, \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n}, t \right) \right\} d^3 r \quad (24)$$

ahol r_s a Wigner-Seitz sugár, t a sűrűséggradiens egy dimenziótlan függvénye.

F_X és H függvények számos feltétel és a sűrűségnek, valamint annak gradienseinek határértékével való konzisztencia alapján határozhatók meg. A kicserélődési-korrelációs energiát a fenti két tag összege adja.

4. Szilárdtest szimulációk megvalósításának elméleti alapjai ponthibák esetén

Az előző fejezetben tárgyalt közelítő módszerek sokrészecske-rendszerek szimulációjának elméleti alapjait képezik. A továbbiakban ezeket alkalmazzuk a tömbi anyag tulajdonságainak figyelembevételével, valamint numerikusan megoldható formára alakítjuk őket.

4.1. Szupercella módszer

A kristályban lévő ponthibák megtörik a translációs szimmetriát. A ponthibától elegendően távol már a tökéletes kristály fizikai tulajdonságai érvényesülnek, a hiba hatása elhanyagolható. A ponthibát ilyen távolságig körülhatároló térrészt nevezzük klaszternek. Ha a klaszterek felszínén a hibák hatása elhanyagolhatóan kicsi, akkor izolált ponthibákról beszélünk. A gyakorlatban a korlátozott számítási teljesítmény miatt nem mindig lehet megfelelően nagy klaszterméretet választani. Így a hibák nem tekinthetők teljesen izoláltnak, véges méret hibák lépnek fel a rendszerben. A fenti konstrukciónak többféle megvalósítása ismert. Ezek a Green-függvényeket használó megoldás, a molekuláris klaszter modell valamint a jelen számításokban használt szupercella módszer. A szupercella a hibát tartalmazó úgynevezett szuperkristály új primitív cellája, primitív rácsvektorai a tiszta anyag primitív rácsvektorainak egész számú többszöröseinek lineáris kombinációi. Általánosabb alakban:

$$A_{ij} = T_{ij}a_{ij} \quad (25)$$

ahol a_{ij} a tiszta anyag i -edik rácsvektorának j -edik komponensét adó mátrixelem, A_{ij} a szuperkristály i -edik rácsvektorának j -edik komponensét adó mátrixelem, $T_{ij} \in \mathbb{Z}$ egy 3x3-as, transzformációt leíró mátrix elemei, melyre $\det \mathbf{T} \neq 0$.

A szupercella modell ponthibák esetén is lehetővé teszi számunkra a periodikus határfeltételek használatát. Az elemi cella méretváltozása $\det \mathbf{T}$ -vel, a reciproktérben pedig $\det \mathbf{T}^{-1}$ -el, egyszerű köbös esetben $\frac{1}{\det \mathbf{T}}$ -vel jellemezhető. Nagy szupercella esetén tehát az első Brillouin-zóna térfogata lecsökken, ami többszörös átlapolódást eredményez. A töltéssűrűség, a teljes energia, valamint az erők kiszámításához rácsperiodikus függvényeket kell integrálnunk az első Brillouin-zónára. Ez speciális $\mathbf{k}$ -pontokra való súlyozott összegzéssel közelíthető. Az ilyen $\mathbf{k}$ -pontok meghatározására több módszer ismert, például a Chadi-Cohen²⁸, vagy a Monkhorst-Pack séma²⁹. Nagy szupercella esetén viszont a számításokhoz az átlapolódások miatt többször megjelenő Γ -pontban is elegendő pontossággal lehet mintavételezni. A rács periodikus potenciáljában az egyelektron állapotok rácsmodulált síkhullámok, úgynevezett Bloch-állapotok (26). Az ezekhez tartozó energia sajátértékek ($E_n(\mathbf{k})$) adják a sávszerkezetet a hullámszám függvényében. A Bloch-állapotokhoz természetes választás a síkhullám bázison való kifejtés.

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \hat{H}\psi_{n,\mathbf{k}} = E_n(\mathbf{k})\psi_{n,\mathbf{k}} \quad (26)$$

4.2. Kifejtés síkhullám bázison

Ahhoz, hogy a Kohn-Sham operátoregyenletet numerikusan meg tudjuk oldani, mátrixegyenlet alakra kell hozni. Ehhez a Kohn-Sham pályákat ψ_n ki kell fejteni egy bázison $\{\Phi_i\}$:

$$\psi_n = \sum_i c_i^{(n)} \Phi_i \quad (27)$$

A számítások során síkhullám bázist használtam:

$$\Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad \psi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q}} c_n(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (28)$$

ahol Ω a szupercella térfogata, $\mathbf{q}$ egy vektor a reciprokrács térben. A rendszerünk periódikussága miatt felhasználva a Born-Kármán ciklikus határfeltételt:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl} \quad \psi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}_{hkl}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_{hkl}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})\mathbf{r}} \quad (29)$$

ahol $\mathbf{k}$ egy vektor az első Brillouin-zónában, $\mathbf{G}_{hkl}$ az adott Miller-indexű reciprokrács vektor, $u_{\mathbf{k}}$ rácsperiodikus függvény.

Mivel a számításokhoz csak végessok báziselemet használhatunk, ezért meg kell szabnunk a kifejtésben használt síkhullámok maximális kinetikus energiáját.

$$E_{\text{cut}} > \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}|^2 \quad (30)$$

A síkhullám bázison a bázisfüggvények ortonormáltsága miatt a Kohn-Sham egyenlet egy mátrix sajátértékegyenletére redukálódott. Ennél hatékonyabb a valós térrács módszer, ahol a síkhullám bázist gyors Fourier-transzformációval (FFT) egy valós térrácsra képezzük. Az elektronsűrűséget itt határozzuk meg a leképezett hullámfüggvény abszolútérték négyzetét összegezve minden $\mathbf{k}$ -pontra. A potenciálok sűrűségfüggvényét így a valós térben számíthatjuk, majd inverz FFT-t alkalmazunk. A kinetikus tagot a Fourier-térben határozzuk meg.

4.3. Projector augmented-wave módszer alapjai

A síkhullám bázisnak számos előnye ismert: nem lokalizált, ortonormált, a maximális energia növelésével tetszőleges pontosság elérhető. Ezek mellett a legfőbb hátrány, hogy a magok közelében a vegyértékelektronok gyorsan változó hullámfüggvényeinek kifejtéséhez nagyenergiás síkhullámok kellenek. A projector augmented wave (PAW) módszerben a magok közelében gyorsan változó Kohn-Sham pályákat (ψ_n) simább pszeudopohullámfüggvényekkel ($\tilde{\psi}_n$) helyettesítjük. Általános alakban³⁰:

$$|\psi_n\rangle = \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (31)$$

Mivel a kétfajta hullámfüggvény csak a magok közelében tér el jelentősen, ezért $\hat{\mathcal{T}}$ csak ezeken a kiterjesztett tartományokon tér el az identitástól:

$$\hat{\mathcal{T}} = 1 + \sum_{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}} \quad (32)$$

ahol az egyes tartományokon $\hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}$ definíciója:

$$|\phi_i\rangle = \left[1 + \hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}\right] |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (33)$$

ϕ_i a megfelelő parciális hullámok, melyeket választhatunk az adott tartományban lévő izolált atom radiális Schrödinger-egyenletének a gömbfüggvényekkel szorzott megoldásai közül. Ezekhez keressük a $\tilde{\phi}_i$ pszeudo parciális hullámokat úgy, hogy lineárkombinációik adják ψ_n -et, valamint $\tilde{\psi}_n$ -et a tartományokon belül, és a tartományokon kívül legyenek azonosak.

$$|\psi_n\rangle = \sum_i c_i^{(n,\mathbf{R})} |\phi_i^{(\mathbf{R})}\rangle \quad |\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i c_i^{(n,\mathbf{R})} |\tilde{\phi}_i^{(\mathbf{R})}\rangle \quad (34)$$

A (31) egyenletből következik, hogy a kifejtési együtthatók megegyeznek. Ezek $\hat{\mathcal{T}}$ linearitása miatt skalárszorzat alakban írhatók, valamely $\tilde{p}_i^{(\mathbf{R})}$ lokális projektor függvényekkel.

$$c_i^{(n,\mathbf{R})} = \langle \tilde{p}_i^{(\mathbf{R})} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (35)$$

A fenti formulába visszaírva adódik, hogy:

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^{(\mathbf{R})}\rangle \langle \tilde{p}_i^{(\mathbf{R})}| = 1 \quad \langle \tilde{p}_i^{(\mathbf{R})} | \tilde{\phi}_j^{(\mathbf{R})} \rangle = \delta_{ij} \quad (36)$$

A (36) és (33) egyenletekből $\hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}$ alakja az egész téren:

$$\hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}} = \sum_i \hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}} |\tilde{\phi}_i^{(\mathbf{R})}\rangle \langle \tilde{p}_i^{(\mathbf{R})}| = \sum_i \left(|\phi_i^{(\mathbf{R})}\rangle - |\tilde{\phi}_i^{(\mathbf{R})}\rangle \right) \langle \tilde{p}_i^{(\mathbf{R})}| \quad (37)$$

A (32) egyenletbe helyettesítve megkapjuk a lineáris transzformáció alakját. Ezzel a (31) egyenlet:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_{i,\mathbf{R}} \left(|\phi_i^{(\mathbf{R})}\rangle - |\tilde{\phi}_i^{(\mathbf{R})}\rangle \right) \langle \tilde{p}_i^{(\mathbf{R})} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (38)$$

A fenti alakon látszik, hogy a Kohn-Sham pályák felírhatók kellően sima pszeudo hullámfüggvényekkel és a magok körül lokalizált, gyorsan változó járulékokkal.

A következő eljárással bonthatjuk fel a Kohn-Sham pályákat. Szabadon választhatjuk ϕ_i parciális hullámokat, azzal a feltétellel, hogy a törzselektron állapotokra ortogonálisak legyenek. Ezekhez olyan ($\tilde{\phi}_i$) pszeudo parciális hullámokat választunk, melyek az egyes tartományokon kívül megegyeznek ϕ_i -vel. Ezekhez választunk az egyes tartományokon lokális $\tilde{p}_i$ projektor függvényeket, melyek teljesítik

a (36) egyenletet. Ezzel meghatároztuk $\hat{\mathcal{T}}$ lineáris transzformációt. A transzformált Kohn-Sham egyenlet megoldásai adják a pszeudo hullámfüggvényeket:

$$\hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{H} \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle = \varepsilon_n \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (39)$$

A törzselektronokat a befagyott mag közelítés keretein belül kezeljük. A közelítés arra a tényre épül, hogy a kémiai tulajdonságokat a vegyérték elektronok határozzák meg. Feltehetjük, hogy a törzselektron állapotok a magok közelében lokalizáltak, benne vannak a kiterjesztett tartományokban. Valamint feltesszük, hogy ezek az állapotok az izolált magokra jellemzőek, a szilárdtest fizikai változásai nem befolyásolják őket. Ebből következik, hogy a PAW konstrukcióban csak a vegyérték elektronokat vesszük figyelembe.

A PAW egy teljeselektron módszer, az atomi tartományokban megkövetelt ortogonalitás miatt megkapjuk a teljeselektron hullámfüggvényt. Ezzel szemben a pszeudopotenciál módszer³¹ a mag közelében hamis megoldást, nem valódi hullámfüggvényt ad, ezért ez nem teljeselektron módszer. A fenti tények, valamint nagy pontossága teszi ideálissá a PAW módszert hiperfinom paraméterek meghatározására.

4.4. A hiperfinom paraméterek meghatározása

A hiperfinom kölcsönhatás³² egy elektronspin és egy magspin kölcsönhatását jelenti, melynek operátora:

$$\hat{H}_{\text{hf}} = \hat{S}_i A_{ij}^{(I)} \hat{I}_j \quad (40)$$

ahol $\hat{\mathbf{S}}$ az elektronspin, $\hat{\mathbf{I}}$ a magspin operátora (a továbbiakban a spinoperátorok alatt a dimenziótlan operátorokat értjük), $A_{ij}^{(I)}$ egy másodrendű tenzor, a hiperfinom tenzor mátrixeleme SI egységekben (mértékegysége Hz):

$$A_{ij}^{(I)} = \frac{1}{2S} \frac{\gamma_I \gamma_e}{\alpha^2} \int n(\mathbf{r}) \left[\frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) + \left(\frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_i (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^5} - \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} \right) \right] d^3r \quad (41)$$

ahol S az elektronspin vetület várható értéke, γ_I az $\mathbf{R}_I$ helyen lévő mag, γ_e az elektron giromágneses aránya, n az elektron-spinsűrűség. Az első tagot a Fermi-kontakt

kölcsönhatásnak, a másodikat dipól-dipól tagnak nevezik. A Fermi-kontakt tag egy izotróp kölcsönhatást ír le, aminek erőssége az adott mag helyén lévő spinsűrűségtől függ. Ezzel szemben a dipól-dipól tag a kölcsönhatás anizotróp részét adja. Látható, hogy a mátrixelemek meghatározásához a spinsűrűség előzetes kiszámítása szükséges. A hiperfinom tenzort sajátértékeivel jellemezhetjük, ezek a hiperfinom paraméterek, melyek a Planck-állandóval szorozva a csatolási állandókat adják. A (41) képlet a numerikus számításokban a PAW módszer várhatóérték-transzformációja miatt módosul.

4.5. A nulltér-felhasadás elméleti alapjai

Nulltér-felhasadásnak (ZFS) nevezzük az $S > \frac{1}{2}$ rendszerek degenerált $|m_s\rangle$ alszintjeinek nulla külső mágneses tér esetén tapasztalt felhasadását. A felhasadás oka az elektronspin-elektronspin kölcsönhatás, melynek Hamilton-operátora a következő:

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \hat{S}_i D_{ij} \hat{S}_j \quad (42)$$

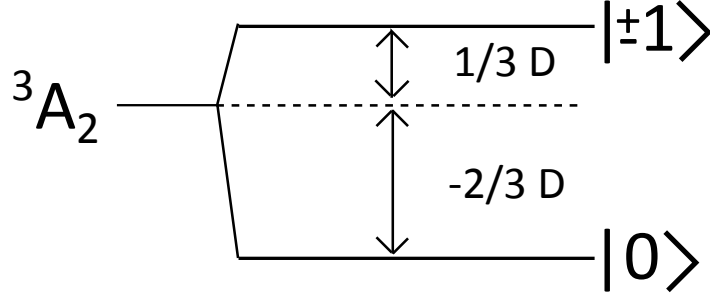
ahol $\hat{\mathbf{S}}$ az elektronspin operátora, D_{ij} egy másodrendű tenzor, a D-tenzor mátrix-eleme. Utóbbi nyommentes és szimmetrikus. A D-tenzor konstukciója a hiperfinom tenzorhoz hasonló, a különbség ebben az esetben a Fermi-kontakt tag hiánya. Ez az elektronok fermion tulajdonságából ered, a Pauli-elvnek megfelelően. Így a nulltér-felhasadásban csak a dipól-dipól kölcsönhatás játszik szerepet. A D-tenzor alakja többrészecske esetén az alábbi formulával adható meg.

$$D_{ab} = \frac{1}{S(2S-1)} \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{r_{ij}^2 \delta_{ab} - 3(r_{ij})_a (r_{ij})_b}{r_{ij}^5} (2\hat{s}_{iz} \hat{s}_{jz} - \hat{s}_{iy} \hat{s}_{jy} - \hat{s}_{ix} \hat{s}_{jx}) | \Psi \rangle \quad (43)$$

ahol $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, Ψ a sokrészecske állapot, S a részecskerendszer teljes effektív spinje. Csak a párosítatlan elektronokat kell figyelembe venni, ha azok Kohn-Sham állapotainak energiája jól elkülönül az egyéb betöltött állapotoktól. Ekkor a vegyérték elektronok spinpolarizációját elhanyagoljuk. A hamilton operátor D-tenzor sajátértékekkel kifejezett alakja:

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) \quad (44)$$

ahol bevezettük a $D = \frac{3}{2}D_{zz}$ és $E = \frac{D_{xx}-D_{yy}}{2}$ paramétereket a D-tenzor D_{xx}, D_{yy}, D_{zz} sajátértékeivel kifejezve. E paraméter tökéletes C_{3v} szimmetria esetén zérus. Egy $S = 1$ spinű, tökéletes C_{3v} szimmetriájú rendszer, mint az izolált NV^- hiba, esetén $\hat{H}_{ZFS}$ $|m_s = \pm 1\rangle$ sajátállapotai degeneráltak $\frac{1}{3}D$ sajátértékkel, míg az $|m_s = 0\rangle$ sajátállapothoz $-\frac{2}{3}D$ sajátérték tartozik. A nulltér-felhasadás mértéke ekkor megegyezik D -vel. A felhasadást a 3. ábrán szemléltetjük.



3. ábra. Az NV^- hiba nulltér-felhasadása. A felhasadást jellemző paraméter a D . Az $|m_s = \pm 1\rangle$ nívók továbbra is degeneráltak.

A periodikus spinpolarizált Kohn-Sham módszerrel végzett DFT számítások esetén a D-tenzor meghatározásához szükséges formalizmust Rayson *et al.*³³ dolgozták ki. A PAW módszer alkalmazása esetén a D-tenzor számítások implementálásához szükséges ismereteket Bodrog *et al.*³⁴ határozták meg.

4.6. A D-tenzor particionálásának elméleti alapjai

A D-tenzor particionálásnak elméletét Dr. Bodrog Zoltán dolgozta ki. Itt magánmegbeszéléseink alapján adok rövid áttekintést. Az elmélet célja egy nagyobb rendszer nulltér-felhasadási tenzorának felbontása a részrendszerek D-tenzorának és a részrendszerek közötti kölcsönhatást leíró A kölcsönhatási tenzorok (továbbiakban A-tenzor nem keverendő a hiperfinom-tenzorral) kombinációjára. Jelen esetben a kétrészecske rendszerek particionálást tekintjük. Ehhez vizsgáljuk a spin-spin kölcsönhatást:

$$E_{ss} = \langle \hat{S}_i D_{ij} \hat{S}_j \rangle = \text{Tr} \left(\hat{P}^{(2)} \hat{S}_i f_{ij} \hat{S}_j \right) \quad (45)$$

ahol $\hat{P}^{(2)}$ a kétrészecske sűrűségoperátor, $f_{ij} = \frac{r_{ij}^2 \delta_{ab} - 3(r_{ij})_a (r_{ij})_b}{r_{ij}^5}$ a dipól kölcsönhatási kernel. Kihasználva, hogy utóbbi térszerű, szimmetrikus és nyomtalan, a Wigner-

Eckart-tételt alkalmazva a D-tenzor:

$$D_{ij} = \frac{\text{Tr} \left(\hat{P}^{(2)} f_{ij} \left[\hat{S} \otimes \hat{S} \right]_0 \right)}{\text{Tr} \left(\hat{P}^{(2)} \left[\hat{S} \otimes \hat{S} \right]_0 \right)} \quad (46)$$

ahol a vessző a Wigner-Eckart-tétel miatt megjelenő, $m_s = S$ maximális vetületűnek választott referencia állapotra, a nulla index a tenzorszorzat kvintuplet ábrázolásának 0 vetületére utal. A nevezőt tovább alakítva:

$$\text{Tr} \left(\hat{P}^{(2)} \left[\hat{S} \otimes \hat{S} \right]_0 \right) = \left\langle \left[\hat{S} \otimes \hat{S} \right]_0 \right\rangle' = \left\langle 3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 \right\rangle' = S(2S - 1) \quad (47)$$

Ezután a particóanalízis eljárása szerint a kétrészecske sűrűséget felbontjuk a részrendszerek redukált kétrészecske sűrűségoperátorainak összegére:

$$\hat{P}^{(2)} = \sum_{a,b} \hat{P}_{ab}^{(2)} \quad (48)$$

ahol a, b indexek a részrendszerek halmazán futnak végig. Ezzel a D-tenzor is particiókra bomlik:

$$D_{ij} = \sum_{a,b} (D_{ab})_{ij} = \sum_{ab} \frac{\text{Tr} \left(\hat{P}_{ab}^{(2)} f_{ij} \left[\hat{S} \otimes \hat{S} \right]_0 \right)}{S(2S - 1)} \quad (49)$$

Továbbá meg kell vizsgálni, hogy az egyes izolált rendszerek D-tenzora (továbbiakban $\tilde{D}$) milyen súllyal szerepelnek az egyes particiókban. (46) képlet alapján

$$(\tilde{D}_{aa})_{ij} = \frac{\text{Tr} \left(\hat{P}_{aa}^{(2)} f_{ij} \left[\hat{S} \otimes \hat{S} \right]_0 \right)}{S_a(2S_a - 1)} \quad (50)$$

amiből (49) felhasználásával

$$(D_{aa})_{ij} = \frac{S_a(2S_a - 1)}{S(2S - 1)} (\tilde{D}_{aa})_{ij} \quad (51)$$

A kölcsönhatási tenzor súlyfaktorának meghatározásánál hasonlóan járunk el. Itt viszont figyelembe kell venni, hogy vegyes tagok tűnnek fel a kifejezésekben:

$$(A_{ab})_{ij} = \frac{\text{Tr} \left(\hat{P}_{aa}^{(2)} f_{ij} \left[\hat{S} \otimes \hat{S} \right]_0 \right)}{\text{Tr} \left(\hat{P}^{(2)} \left[\hat{S}_a \otimes \hat{S}_b \right]_0 \right)} \quad (52)$$

$$\text{Tr} \left(\hat{P}^{(2)} \left[\hat{S}_a \otimes \hat{S}_b \right]_0 \right) = \left\langle \left[\hat{S}_a \otimes \hat{S}_b \right]_0 \right\rangle' = \left\langle 3\hat{S}_{a_z}\hat{S}_{b_z} - \hat{S}_a\hat{S}_b \right\rangle' = 2S_aS_b \quad (53)$$

Így szintén (49) felhasználásával

$$(D_{ab})_{ij} = \frac{2S_aS_b}{S(2S-1)}(A_{ab})_{ij} \quad (54)$$

Ezzel a teljes rendszer D-tenzorát particionáltuk, és felírhatjuk az izolált részrendszerek D-tenzorával, valamint az A kölcsönhatási tenzorokkal:

$$D_{ij} = \sum_a \frac{S_a(2S_a-1)}{S(2S-1)}(\tilde{D}_{aa})_{ij} + \sum_{a \neq b} \frac{2S_aS_b}{S(2S-1)}(A_{ab})_{ij} \quad (55)$$

5. A számítások elvégzése

A szimulációkat Dr. Gali Ádám témavezetőm kutatócsoportjának egyik tagja, Jyh-Pin Chou végezte. Én a tőle kapott adatokat értékeltem ki. Bár kisebb cellákra én is végeztem szimulációkat, a nagyobb cellaméretek esetén szuperszámítógépeket kell használni, melyek korlátozott futási idővel és hozzáférhetőséggel rendelkeznek. Ezek miatt szükséges volt Jyh-Pin Chou segítsége. A számításokhoz a Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) nevű programot használtuk. Ez a szupercella módszert használó sűrűségfunkcionál elmélet numerikus számításokra való implementációja. A program síkhullám bázist és PAW módszert használ.

5.1. Általános módszer

Ebben a részben azokat a beállításokat említem meg, melyek a legtöbb számításban közösek. A síkhullám levágási érték $E_{\text{cut}} = 370$ eV volt. Az önkonzisztens iterációk megállási kritériuma: a két egymást követő iterációban kapott teljes energia különbsége legyen kisebb, mint 10^{-4} eV. A behelyezett hibák következtében az atomok nincsenek egyensúlyban, a rájuk ható erők miatt relaxálnak. A relaxáció megállási kritériuma a következő: az összes erő legyen kisebb, mint $0,02$ eV/Å. Az atomok tehát nem maradnak eredeti pozícióikban, a geometriát optimalni kell. Ehhez mindegyik számításban konjugált gradiens módszert használtunk, a rácsállandó értékét nem optimalizálva. A számításokban használt Fermi-Dirac statisztika levágási szélessége $5 \cdot 10^{-4}$ eV, ami a Born-Oppenheimer közelítéshez megfelelő, közel 0 K hőmérsékletet jelent. A program szimmetrizációs opcióját bekapcsolva minden számításnál a teljes töltéssűrűség, az ionokra ható erők és a feszültség tenzor az adott rendszer térszimmetriáját veszi fel. Az összes számítás PBE funkcionállal történt.

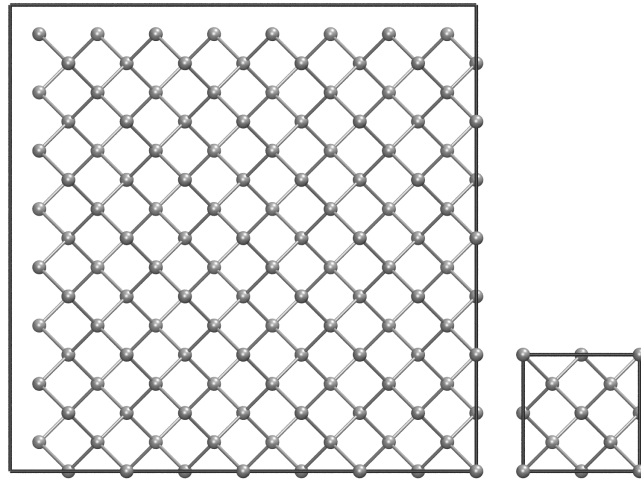
5.2. A fizikai modell felállítása

A dolgozat céljai alapján, az [111] kristálytani irányban, különböző távolságokra elhelyezett szubsztitúciós nitrogén hiba NV^- -al való kölcsönhatásának vizsgálatához megfelelő fizikai modellt kell felállítani. Ehhez ismerni kell a perfekt gyémántrács, valamint az izolált rendszerek paramétereit. Végül fel kell állítanunk egy modellt a

mindkét hibát tartalmazó rendszerre.

A perfekt gyémántrács

A gyémántrács szénatomokból felépülő, O_h tércsoportú, kétatomos bázisú, lapcentrált köbös (fcc) Bravais-rácsú kristálystruktúra. A rácsparaméter PBE számítással optimált értéke $a \approx 3,55 \text{ \AA}$. A számításokban használt egyszerű köbös szupercellák ráczállandója a Bravais-cella oldalhosszúságának egész számú többszörösei voltak, nevezetesen 3, 4, 5, 6, 7, valamint 8-szorosai. A gyémánt Bravais-cellájának méretbeli összehasonlítását a $4 \times 4 \times 4$ -es oldalhosszúságú szupercellával a 4. ábra mutatja. A k-pont mintavételezés jelen számításokban a nagyobb szupercellák esetén Γ pontban történt, kisebbek esetében a pontosság növelése végett további pontokat kellett hozzáadni a szupercella Brillouin-zónájában.

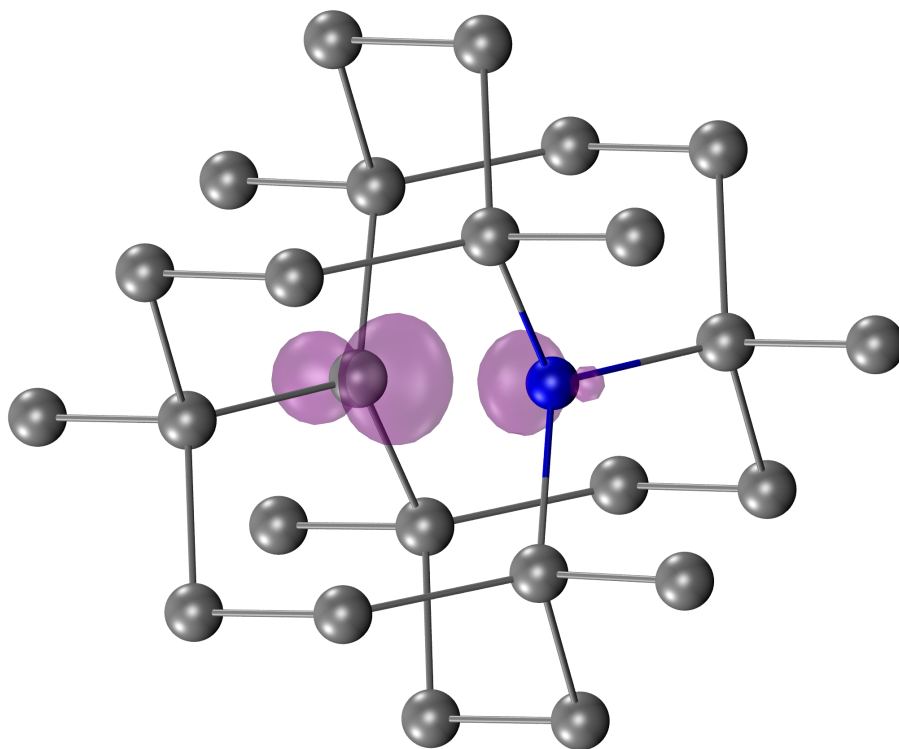


4. ábra. A gyémánt lapcentrált köbös Bravais-cellája és a $4 \times 4 \times 4$ -es, köbös gyémánt szupercella ortografikus ábrázolásban. A szénatomokat ezüst színű golyók, a köztük lévő kovalens-típusú kötéseket ezüst színű pálcák illusztrálják.

A szubsztitúciós nitrogén hibát tartalmazó gyémántrács

A nitrogén szubsztitúciós hiba (N_S) egy szénatom helyét foglalja el a rácsban, a gyémánt leggyakoribb szennyezője³⁵. A Jahn-Teller-effektus³⁶ miatt az egyik kötés mentén elmozdul központi helyéről a tetraéderes szerkezetben, így a tetraéderes pontszimmetria megtörik és C_{3v} lesz a rendszer pontszimmetriája³⁷. A szimmetriaműveletek az identitás, a szimmetriatengely körüli 120° -os, valamint 240° -os forgatás

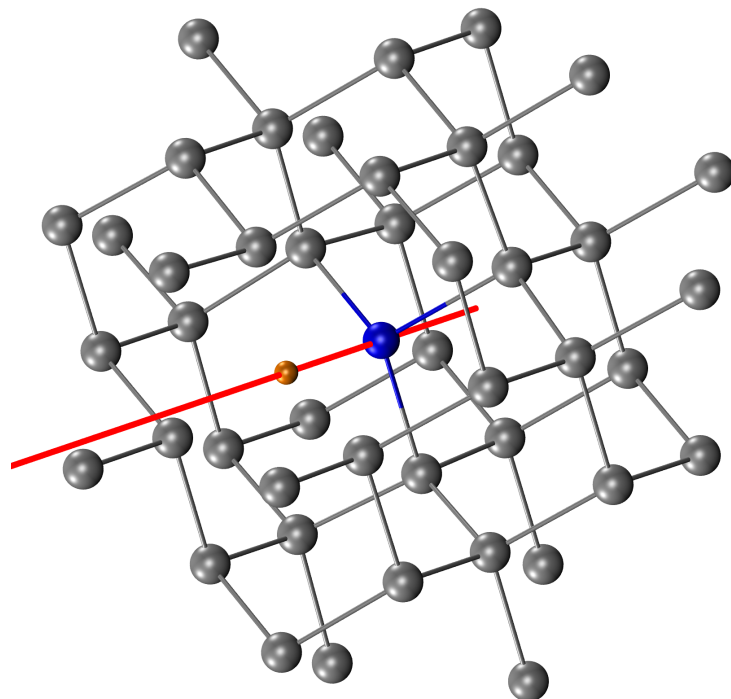
és a szimmetriatengelyt valamint az egyik pontot tartalmazó síkra vett tükrözések. A szimmetriatengely a kristálytani $[111]$ irányba mutat. Esetünkben az említett effektus nem működik, így kézzel kell a nitrogént kimozdítani off-center pozícióba. A perfekt gyémánthoz képest a változás ezen felül a spin tulajdonságokban jelentkezik. A nitrogén öt vegyérték elektronnal rendelkezik, alapállapotban $S = \frac{1}{2}$ spinű, így úgynevezett spin-polarizált számolást kell végrehajtani. A párosítatlan elektronjával mély donort alkot, egy új elektronszintet hoz létre a tiltott sávban. Ez az elektron nemkötő pályát alkot a nitrogén és a legközelebbi szén szomszédja között³⁸. A szimmetriát kihasználva a továbbiakban a Kohn-Sham állapotokat a megfelelő irreducibilis karakterekkel jelöljük. A 5. ábra a szubsztitúciós nitrogént és donorállapotát (a_1) mutatja gyémántrácsban. Mivel $S = \frac{1}{2}$, nulltér-felhasadásról nem beszélhetünk, a D-tenzor nulla.



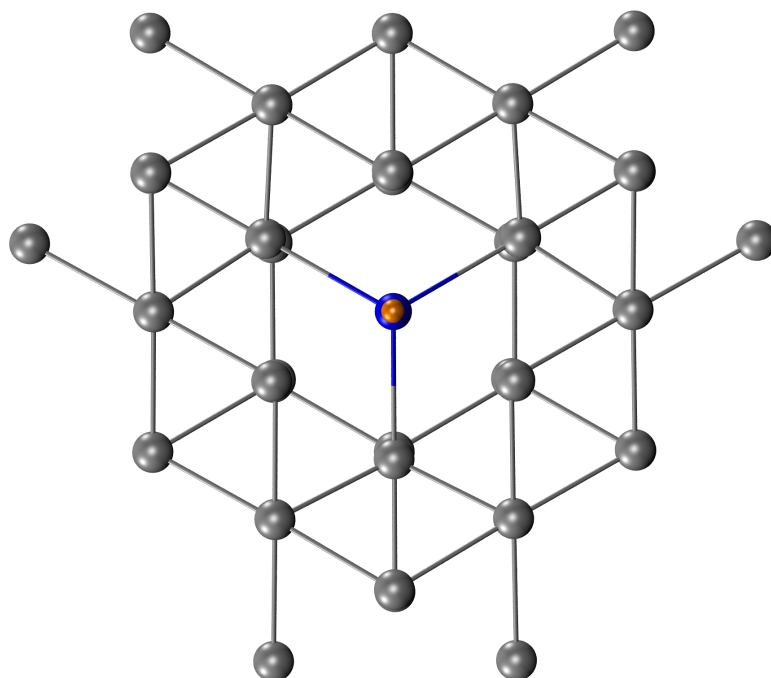
5. ábra. Szubsztitúciós nitrogén hiba gyémántrácsban. A lila felületek az a_1 állapot spinsűrűségének lokalizációját szemléltetik.

A nitrogén-vakancia hibát tartalmazó gyémántrács

A nitrogén-vakancia hibapár egymás mellett lévő szubsztitúciós nitrogénből és vakanciából épül fel. A rendszer pontszimmetriája C_{3v} , a nitrogént és a vakanciát összekötő tengelyű¹⁵. A nitrogén és a környező szénatomok a vakanciától kifelé relaxálnak³⁹. A szimmetria tengelye a kristálytani $[111]$ irányba mutat. A rendszer geometriáját az 6. ábra, szimmetriáját a 7. ábra mutatja. A semleges NV^0 egy közeli N_S donortól nyerhet negatív töltést⁴⁰. A kétféle töltésű hiba koncentrációjának arányát a kristályban a szubsztitúciós nitrogének és vakancia párok (V_2) koncentrációjának aránya szabja meg⁴¹. Számos elvégzett mérésekből kiderült^{42,43,44}, hogy az NV^- hiba $S = 1$ spin triplet alapállapotú. A hiba elektronszerkezetét csoportelméleti megfontolások alapján lehet modellezni^{45,46}. A hibák megtörik a kristály transláció-szimmetriáját, így leírásukhoz lokalizált állapotokat kell használnunk, melyeket a hiba pontszimmetriája határoz meg. Szoros kötés közelítésben a gyémántrácsban a szénatomok sp^3 hibrid pályákkal alakítanak ki tetraédes szerkezetet. A vakancia szomszédjai esetében ezek a σ kötések felszakadtak, úgynevezett lógó kötések mutatnak a vakancia irányába. A vakancia három szén szomszédja, valamint a nitrogén egy-egy lógó kötést ad. Ennek a négy lógó kötésnek a rendszer pontszimmetriájának megfelelő lineáris kombinációja adja a hiba körüli egyelektron állapotokat. Ezek közül kettő teljesen szimmetrikus állapot: $a_1(1)$ és $a_1(2)$, kettő pedig degenerált állapot: e_x és e_y . Mivel a nitrogénnek egyel több elektronja van és ezen felül a hiba egyszeresen negatív töltésű, összesen hat elektron lokalizálódik a ponthiba körül. Ezek úgy töltik be az előbbi egyelektron szinteket, hogy a rendszer 3A_2 triplet alapállapotban legyen. Alapállapotban az alacsonyabb energiájú⁴⁷ a_1 szintek teljesen betöltöttek, az e szinteken egy-egy elektron található. Az $a_1(1)$ szint a vegyérték sávban, míg az $a_1(2)$ mélyen, az e_x , e_y állapotok valamivel magasabban a tiltott sávban helyezkednek el³⁹. Ezek alapján spinpolarizált számítást kell végezni, egyszeresen negatívan töltött rendszerrel. A nulltér-felhasadás a tökéletes C_{3v} szimmetria miatt tisztán axiális ($E = 0$). Az $m_S = 0$ és az $m_S = \pm 1$ állapotok elkülönülnek. A külső mágneses tér az utóbbit is felhasítja.



6. ábra. Nitrogén-vakancia hiba gyémántrácsban. A vakancia helyét narancs színű golyó, a szimmetriatengelyt piros vonal jelöli.



7. ábra. Nitrogén-vakancia hiba gyémántrácsban, a szimmetriatengely $[111]$ irányából nézve. Az ábrán megfigyelhető a háromfogású forgásszimmetria, valamint a nitrogén-szén kötések és a tengely síkjában a tükörszimmetria.

A nitrogén-vakancia hibát és szubsztitúciós nitrogént tartalmazó gyémántrács

Mivel jelen dolgozatban csak a kölcsönhatások hibatávolság függését vizsgáljuk, ezért a hibákat az $[111]$ tengely mentén helyezzük el. Ezzel a lehető legjobban elkerüljük a hibák közti direkt kölcsönhatást, amit a hullámfüggvények átlapolódásakor tapasztalunk. Az NV^- hibát a szupercella sarkába, az N_S -t az $[111]$ irányban különböző távolságokra helyezzük egészen a cella középpontjáig. Ezekben a rendszerekben a hibatávolságok a következők: 4, 27 Å, 6, 26 Å, 10, 41 Å, 12, 40 Å, 16, 56 Å, valamint 18, 39 Å. A szupercella oldalhosszúsága ezekben a számításokban 21, 33 Å. A hibák relaxációja az $[111]$ irány mentén történt. Emiatt a cella közepén lévő N_S kis mértékben kimozdul a középpontból. Az elektronszerkezet vizsgálatához 28, 44 Å oldalhosszúságú szupercellát használtunk, melyben a szubsztitúciós nitrogén a cella közepén helyezkedett el, így a hibatávolság ebben az esetben 24, 63 Å volt. Az NV^- - N_S együttes rendszerben a tiltott sáv tartalmazza a NV^- hibaállapotai és az N_S donorszintjét. A rendszer összspinje $S = \frac{3}{2}$.

6. Eredmények

6.1. A kvantummechanikai szimulációk eredményei

Az elektronszerkezet-számítások eredményei

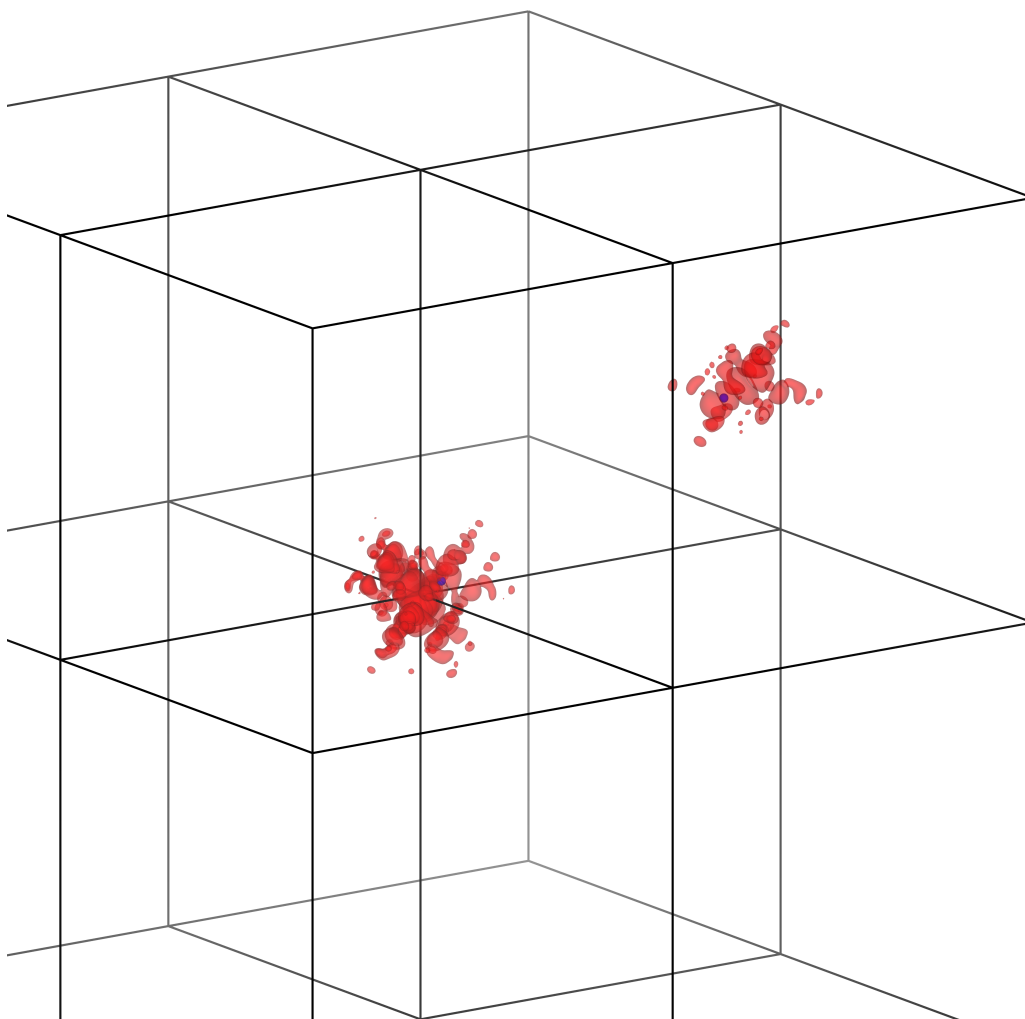
A spinpolarizált PBE számítások elektronszerkezetre vonatkozó eredményeit az izolált NV^- hibát, valamint az izolált N_S hibát tartalmazó, 28,44 Å oldalhosszúságú gyémánt szupercellában az 1. táblázat mutatja. Látható, hogy az egyes spincsatornákban az energiák és betöltési számok különbözőek. Az izolált rendszerekre kapott eredmények megegyeznek az előző fejezetben taglalt várakozásainknak, attól eltekintve, hogy az NV^- e_x , e_y állapotai nem teljesen degeneráltak. Ez a jelenség csupán technikai természetű, ugyanis a cella túl nagy mérete miatt a program nem tudja a szimmetrizácót elvégezni, ezért ezek az állapotok felhasadnak. A felhasadás mértéke ezred elektronvolt nagyságrendű, ami a numerikus hiba nagyságrendjébe esik. Az NV^- - N_S együttes rendszerre vonatkozó számításokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az együttes elektronszerkezet az izolált rendszerek energiaszintjeinek összetevődését mutatja a szintek egymás közti energiakülönbségének megtartása mellett. Az egyetlen változás az elektronszintek egységes, néhány század elektronvoltos tolódása. A degenerált szintek felhasadása itt is csak technikai probléma eredménye, a felhasadás mértéke szintén a numerikus hibával összemérhető.

	Izolált rendszerek			
	α spin		β spin	
állapot	E-VBM (eV)	betöltöttség	E-VBM (eV)	betöltöttség
NV ⁻ hiba				
$a_1(2)$	0,95(8)	1	1,53(2)	1
e_x	2,16(9)	1	3,43(9)	0
e_y	2,17(6)	1	3,44(6)	0
N _S hiba				
a_1	2,49(7)	1	3,60(3)	0

1. táblázat. A nitrogén-vakancia hiba, valamint a szubsztitúciós nitrogén hiba körül lokalizált, a tiltott sávban található állapotok energiái 28,44 Å oldalhosszúságú szupercellában a vegyérték sáv maximumhoz (VBM) viszonyítva.

NV ⁻ + N _S				
állapot	α spin		β spin	
	E-VBM (eV)	betöltöttség	E-VBM (eV)	betöltöttség
NV ⁻ hiba körül lokalizált állapotok				
$a_1(2)$	0,93(4)	1	1,49(6)	1
e_x	2,14(8)	1	3,40(3)	0
e_y	2,15(0)	1	3,40(4)	0
N _S hiba körül lokalizált állapot				
a_1	2,46(4)	1	3,56(2)	0

2. táblázat. A nitrogén-vakancia hiba és az [111] irányban mellé helyezett szubsztitúciós nitrogén körül lokalizált állapotok energiái 28,44 Å oldalhosszúságú supercellában, 24,63 Å hibatávolság mellett.

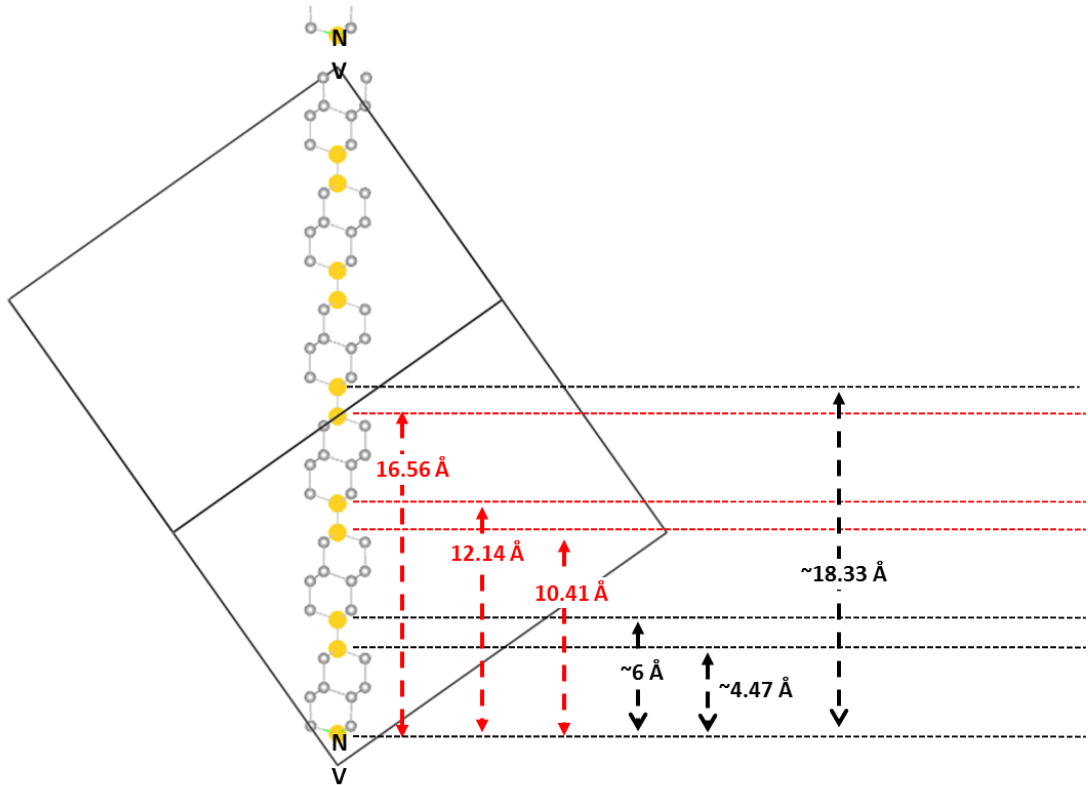


8. ábra. A hibaállapotok spinsűrűségének ábrázolása 0,001-es izoértékű felületekkel. A supercellák sarkainak metszeténél a nitrogén-vakancia hiba nitrogénje, a supercella közepén a szubsztitúciós nitrogén látható.

A 8. ábrán szemléltetjük a hibaállapotok lokalizációját. Láthatóan az N_S -hez tartozó állapot az $[111]$ irányban, míg az NV^- -hoz tartozó állapotok arra merőlegesen terjednek ki. A jelenlegi elrendezésnél a hullámfüggvények átfedése, és így a hibaállapotok direkt kölcsönhatása a lehető legkisebb. Ezért lehet joggal beszélni a hibák particionálásáról.

6.2. A D-tenzor számítások eredményei

A D-tenzor szimulációk eredményeit az B és C függelékek tartalmazzák. A D paraméter értéke a kísérleti adatokkal jó egyezést mutat a $21,33 \text{ \AA}$ oldalhosszúságú szupercella esetén. Ezen cellaméret esetén vizsgálhatjuk az együttes rendszert az $(5 - 18) \text{ \AA}$ hibatávolságok tartományán. Ez az a cellaméret, ahol a D-tenzor számítások már kellő pontosságúak és a számítási igény is viszonylag kedvező. A számításoknál használt hibatávolságokat a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra. $21,33 \text{ \AA}$ oldalhosszúságú szupercellában a szubsztitúciós nitrogének pozíciói az $[111]$ irány mentén.

6.3. A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba mint kvantum-mérőeszköz

A 4.6 fejezetben foglaltak alapján, az NV^- hiba mérőeszközként való használatához meg kell határoznunk az A kölcsönhatási tenzort. Esetünkben két particióra bontjuk a rendszert, így a (55) képlet a következőképp írható:

$$D_{ij} = \frac{S_{NV}(2S_{NV} - 1)}{S(2S - 1)}(\tilde{D}_{NV,NV})_{ij} + \frac{2S_{NV}S_{NS}}{S(2S - 1)}[(A_{NV,NS})_{ij} + (A_{NS,NV})_{ij}] \quad (56)$$

ahol tudjuk, hogy $S_{NV} = 1$, $S_{NS} = \frac{1}{2}$, $S = \frac{3}{2}$. Felhasználtuk, hogy kölcsönhatási tenzorok particióra szimmetrikusak, és $(\tilde{D}_{NS,NS})_{ij} = 0$. Így a fenti egyenletet átrendezve és a partició-indexeket a továbbiakban elhagyva

$$A_{ij} = \frac{3D_{ij} - \tilde{D}_{ij}}{2} \quad (57)$$

A rendszerek nulltér-felhasadását vizsgálva mind izolált, mind együttes esetben azt tapasztaljuk, hogy a D-tenzor legnagyobb sajátértékéhez tartozó sajátvektor [111] irányú. Ez határozza meg a kvantálási tengelyt, amit jelöljünk z-tengellyel. A fentiek a rendszer C_{3v} szimmetriája esetén igazak, és a relaxációk hatására a főtengely irányok csak elhanyagolható mértékben változnak. Így a szubsztitúciós nitrogén hatását az NV^- Hamilton-operátorában megjelenő kölcsönhatási taggal írhatjuk le:

$$\hat{H}_{kh} \approx \left(\hat{\mathbf{S}}_{NV} \right)_z A_{zz} \left(\hat{\mathbf{S}}_{NS} \right)_z \quad (58)$$

ami N_S adott spinvetülete mellett a spektrumban egy effektív külső mágneses térnek megfelelő felhasadást eredményez, megszüntetve az NV^- $m_{s_{NV}} = \pm 1$ állapotainak degenerációját:

$$E_{kh}(m_{s_{NV}}) = \left\langle \hat{H}_{kh} \right\rangle = m_{s_{NV}} B_{\text{eff}} \quad (59)$$

$$\Delta E = E_{kh}(m_{s_{NV}} = 1) - E_{kh}(m_{s_{NV}} = -1) = 2B_{\text{eff}} = A_{zz} \quad (60)$$

ahol a felhasadást jellemző effektív teret Hz egységekben értjük.

6.4. A pont-pont rendű mágneses dipól kölcsönhatás

A mágneses pont-pont rendű dipól kölcsönhatás (a továbbiakban pontdipól kölcsönhatás) két spin között az alábbi alakú:

$$\hat{H}_{ss} = \frac{g^2}{4\alpha^2 r^5} (\hat{\mathbf{s}}^{(1)} \hat{\mathbf{s}}^{(2)} r^2 - 3(\hat{\mathbf{s}}^{(1)} \mathbf{r})(\hat{\mathbf{s}}^{(2)} \mathbf{r})) \quad (61)$$

ahol $\mathbf{r}$ a helyvektorok különbsége, $\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hat{\mathbf{S}}}{\hbar}$, g az elektron g -faktora, α a finomszerkezeti állandó. Most a párosítatlan elektronok kölcsönhatása a betöltött pályákkal elhanyagolható, így $g = 2,023$.

$$\hat{H}_{ss} = \frac{g^2}{4\alpha^2 r^3} (\hat{\mathbf{s}}^{(1)} \hat{\mathbf{s}}^{(2)} - 3\hat{s}_z^{(1)} \hat{s}_z^{(2)} \cos^2 \theta) \quad (62)$$

ahol θ az $\mathbf{r}$ z -tengellyel bezárt szöge. Ez alapján meghatározhatjuk a pontdipól energiát a maximális vetületű referencia állapotban:

$$E_{ss} = \frac{g^2}{4\alpha^2 r^3} \langle \hat{\mathbf{s}}^{(1)} \hat{\mathbf{s}}^{(2)} - 3\hat{s}_z^{(1)} \hat{s}_z^{(2)} \cos^2 \theta \rangle' = \frac{g^2}{4\alpha^2} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} S^{(1)} S^{(2)} \quad (63)$$

ahol $\langle \hat{s}_z^{(1)} \hat{s}_z^{(2)} \rangle' = S^{(1)} S^{(2)}$, valamint $\langle \hat{\mathbf{s}}^{(1)} \hat{\mathbf{s}}^{(2)} \rangle' = \frac{1}{2} \langle (\hat{\mathbf{s}}^{(1)} + \hat{\mathbf{s}}^{(2)})^2 - (\hat{\mathbf{s}}^{(1)})^2 - (\hat{\mathbf{s}}^{(2)})^2 \rangle' = S^{(1)} S^{(2)}$. Utóbbinál kihasználtuk, hogy a különböző indexű spinoperátorok kommutálnak. A D -tenzor sajátértékeivel való összehasonlításához egy összefüggést kell meghatároznunk a fent megadott E_{ss} , valamint a D_{zz} mennyiségek között. A rendszer összspin-operátorát használva az energia kifejezése:

$$E = \left\langle D \left(\hat{s}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) \right\rangle' = \frac{3}{2} D_{zz} \frac{1}{3} \langle 3\hat{s}_z^2 - \hat{S}^2 \rangle' = \frac{S(2S-1)}{2} D_{zz} \quad (64)$$

A keresett összefüggés a fentiek alapján az egyes alrendszerek pont-pont rendű dipól kölcsönhatásának megfelelő $A_{zz}^{(\text{dipól})}$ értékre

$$A_{zz}^{(\text{dipól})} = \frac{2}{S(2S-1)} E_{ss} \quad (65)$$

vagyis esetünkben $S = \frac{3}{2}$ -re

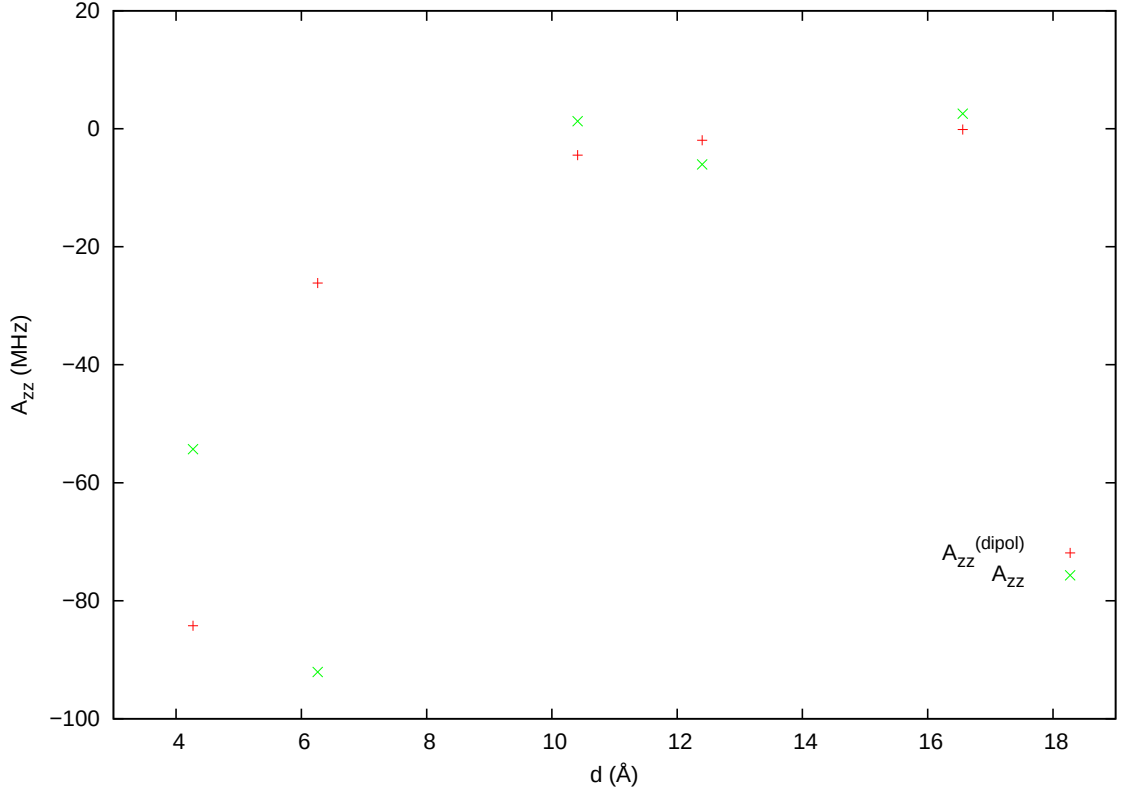
$$A_{zz}^{(\text{dipól})} = \frac{2}{3} E_{ss} \quad (66)$$

6.5. Szubsztitúciós nitrogén hatása az NV^- ODMR spektrumára

Ebben a fejezetben azt szeretnénk vizsgálni, hogy a periodikus rendszerben az egyes partíciók közötti spin-spin kölcsönhatás hogy viszonyul a pontdipól kölcsönhatáshoz. A particionálás tárgyalásakor láttuk, hogy a periodikus spinrendszer D-tenzora felbontható az egyes partíciók belső D-tenzorának és a partíciók közötti kölcsönhatási járulékok összegére. Utóbbiak egyik eleme a pont-pont rendű dipól kölcsönhatás. Ahhoz, hogy a partíciók közötti kölcsönhatást meghatározzuk, eliminálnunk kell a belső D-tenzor járulékokat, amelyek minden vizsgált rendszerben azonosak. Felhasználjuk azt az esetet, amikor az N_S a cella közepén, az NV^- hibától $18,39 \text{ \AA}$ távolságban helyezkedik el. A lokális relaxációt elhanyagolva a rendszer köbös szimmetriája miatt a pontdipól kölcsönhatás zérus. Az ehhez a rendszerhez tartozó $D_{zz}^{(\text{komp})} = 413,787 \text{ MHz}$ értéket levonva a többi N_S pozíciónál számolt rendszer D_{zz} értékéből a belső tagokat kiejtettük. Valóban csak ezeket, ugyanis belátható, hogy a magasabb multipólus rendek is zérus járulékot adnak a kölcsönhatásba, és ebben az esetben a hullámfüggvények átlapolódásából eredő direkt kölcsönhatás is elhanyagolható. A fenti algoritmus alapján előállt $A_{zz} = D_{zz} - D_{zz}^{(\text{komp})}$ értékek már csak a partíciók kölcsönhatásából erednek. Ezeket hasonlítjuk össze az NV^- és a környező szubsztitúciós nitrogének másodsomszédokig számolt összesített pontdipól kölcsönhatásából meghatározott $A_{zz}^{(\text{dipól})}$ értékekkel. A számított adatokat a 3. táblázat tartalmazza, és a 10. ábra szemlélteti. A többi számítási adatot a B, valamint C függelékben közlöm.

$d \text{ (\AA)}$	$E_{ss} \text{ (MHz)}$	$A_{zz}^{(\text{dipól})} \text{ (MHz)}$	$D_{zz} \text{ (MHz)}$	$A_{zz} \text{ (MHz)}$
4,27	-126,353	-84,235	359,468	-54,319
6,26	-39,227	-26,151	321,719	-92,068
10,41	-6,722	-4,481	415,065	1,278
12,40	-2,921	-1,947	407,741	-6,046
16,56	-0,198	-0,132	416,353	2,566

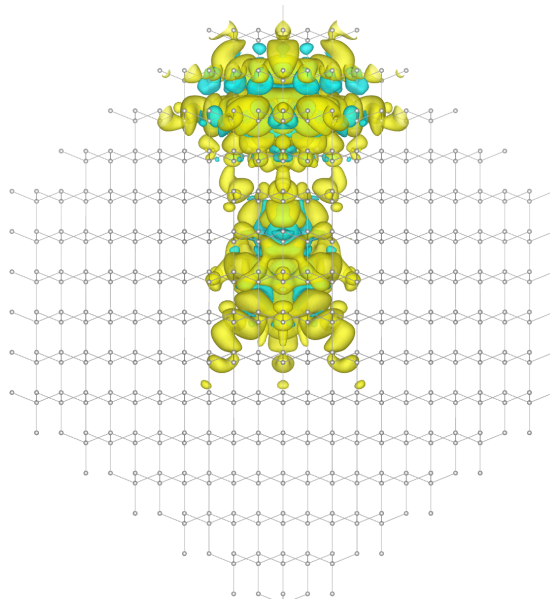
3. táblázat. A d hibatávolság mellett számolt E_{ss} összesített pontdipól kölcsönhatási energia, az abból számolt $A_{zz}^{(\text{dipól})}$ D-tenzor járulék, a D_{zz} , valamint abból számolt A_{zz} kölcsönhatási járulék értékeinek összefoglalása.



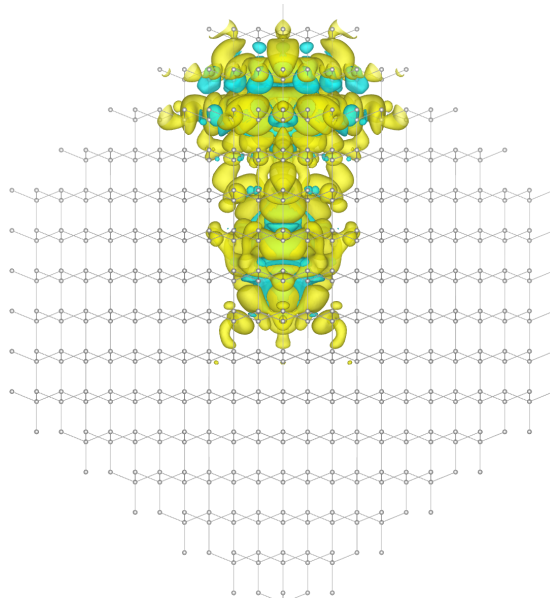
10. ábra. A spin-spin kölcsönhatásból származó kölcsönhatási tenzor komponens (A_{zz}) és a pont-pont rendű dipól kölcsönhatásból számított ($A_{zz}^{(dipol)}$) komponens összehasonlítása a hibatávolság függvényében.

Az adatokból megállapítható, hogy 10 Å fölött a spin-spin kölcsönhatás erőssége megközelíti a pontdipólét és a konvergencia a hibatávolság növekedésével egyértelműen megállapítható. 20 Å fölött az eltérések valószínűleg MHz nagyságrendet nem haladják meg, így ebben a tartományban a pontdipól közelítés alkalmazható az NV^- ODMR spektrumban tapasztalható, a környező szubsztitúciós nitrogének által okozott felhasadás leírására. A (10 – 20) Å tartományon viszonylag közeli értékeket kaptunk, de a számítási eredmények arra utalnak, hogy a pontszerű dipól-dipól kölcsönhatás közelítés MHz-nél nagyobb eltérésű hibát okoz. Ennek pontos mértékének meghatározása további számításokat igényel. Itt fontos hangsúlyoznunk, hogy a világon először a témavezetőm kutatócsoportja fejlesztett ki síkhullám bázison alapuló nulltér-felhasadást számító programot, és még további tesztekre van szükség a numerikus pontosság meghatározására. Ezen a tartományon az eltéréseket a magasabb multipól rendek okozhatják. A 10 Å alatti tartományban nagy eltéréseket tapasztalhatunk. Itt nem használhatjuk az A_{zz} értékekből kapott nívófelhasadást az ODMR

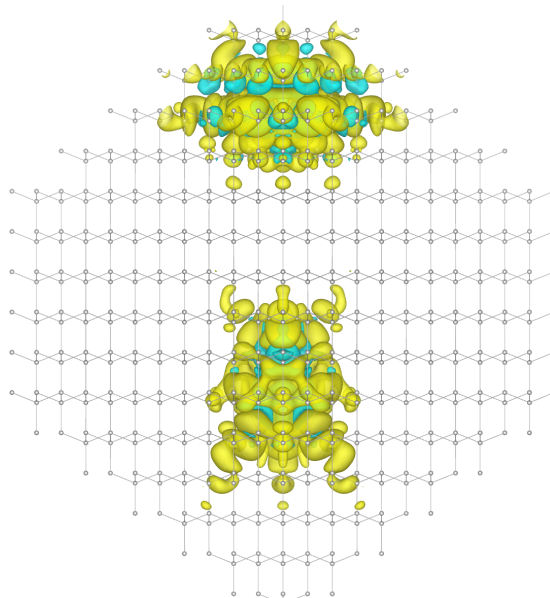
spektrum jellemzésére. Ebben az esetben a ponthibák hibaállapotainak hullámfüggvény átlapolódása általi effektusok dominálnak. A fenti állítások igazolása végett az egyes hibatávolságú rendszerekben kirajzoltuk a spinsűrűség 0,0001 izoértékéhez tartozó felületeket. Ezek a 11.-15. ábrákon láthatók. A 11. és 12. ábrák megerősítik, hogy a 10 Å alatti tartományban a hibaállapotok spinsűrűségei között nagy átfedés tapasztalható, míg a többi ábrán ilyen nem látható. A spinsűrűségek alakján pedig az látszik, hogy a dipóltól magasabb rendű járulékok is szerepet játszanak a spin-spin kölcsönhatásban. Ezek mellett arra is magyarázatot kaphatunk, hogy az adatokban jelentkező alternáló előjelű eltérés a pontdipól közelítéstől milyen jelenségnek köszönhető. A szubsztitúciós nitrogén a gyémántrács [111] tengelye mentén elhelyezkedő rácspontok helyzete miatt egy-egy rácspontot távolodva az NV^- -től felváltva relaxál annak irányába és ellentétesen. Mivel a szubsztitúciós nitrogén hibaállapota a relaxáció irányával ellentétesen terjed ki jobban, ezért a sűrűség átfedések is a relaxációval változnak. Az adatok fenti váltakozását tehát a gyémántrács és a szubsztitúciós nitrogén sajátosságai okozzák és nem numerikus zaj. Azt a fontos megállapítást tehetjük, hogy - szemben az egyszerű dipól-közelítésből adódó képpel - az NV^- és N_S spinek kölcsönhatása nem szigorúan monoton csökkenő függvénnyel írható le a két hiba távolságának növekedésével az 1 – 2 nm tartományban, hanem az mutat bizonyos fluktuációt az N_S hiba lokális konfigurációjának függvényében.



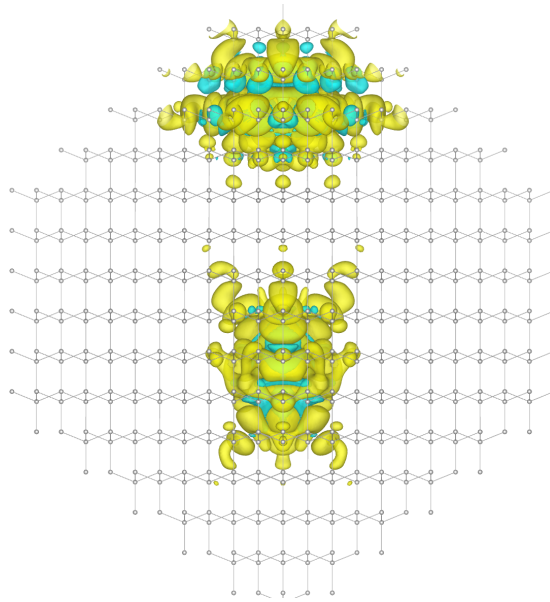
11. ábra. A 4,27 Å hibatávolságú rendszer 0,0001 izoértékéhez tartozó spinsűrűség felületei. Az ábra felső részén az NV^- , míg alsó részén az N_S hibaállapotait láthatjuk.



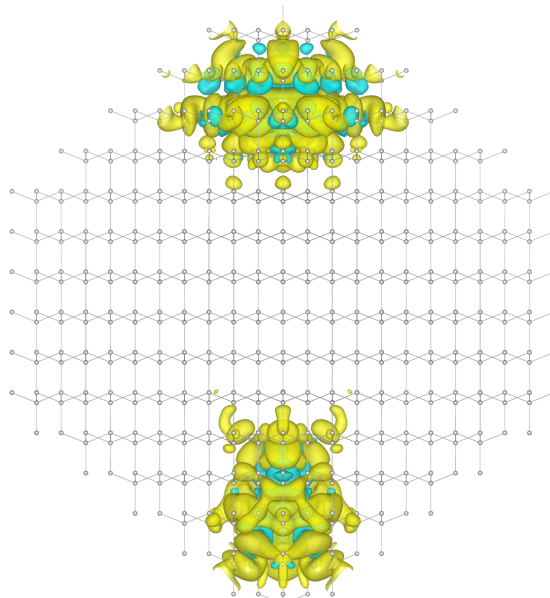
12. ábra. A 6,26 Å hibatávolságú rendszer 0,0001 izoértékéhez tartozó spinsűrűség felületei. Az ábra felső részén az NV^- , míg alsó részén az N_S hibaállapotait láthatjuk.



13. ábra. A 10,41 Å hibatávolságú rendszer 0,0001 izoértékéhez tartozó spinsűrűség felületei. Az ábra felső részén az NV^- , míg alsó részén az N_S hibaállapotait láthatjuk.



14. ábra. A 12,40 Å hibatávolságú rendszer 0,0001 izoértékéhez tartozó spinsűrűség felületei. Az ábra felső részén az NV^- , míg alsó részén az N_S hibaállapotait láthatjuk.



15. ábra. A 16,56 Å hibatávolságú rendszer 0,0001 izoértékéhez tartozó spinsűrűség felületei. Az ábra felső részén az NV^- , míg alsó részén az N_S hibaállapotait láthatjuk.

7. Összefoglalás

Negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba és szubsztitúciós nitrogén spin-spin kölcsönhatását vizsgáltuk gyémántban. Meghatároztuk az izolált NV^- hibát tartalmazó, különböző méretű szupercellák esetén a nulltér-felhasadás D paraméterét és a kísérleti eredményekkel jó egyezést kaptunk. A mindkét hibát tartalmazó szupercella esetén a világon elsőként vizsgáltuk a hibák spin-spin kölcsönhatásának és pont-pont rendű dipól kölcsönhatásának viszonyát a hibatávolságok függvényében. Az eredményekből megállapítottuk, hogy 2 nm-nél nagyobb hibatávolságok esetén a kölcsönhatás jellemzésére használható a pontdipól közelítés, így az NV^- ODMR jelében a felhasadás a kölcsönhatási tenzor komponenseiből számítható. Az 1-2 nm tartományon még további vizsgálatok szükségesek a magasabb multipól kölcsönhatások figyelembevételével. 1 nm alatt a pontdipól közelítés nem használható. Ezen tartományon a hullámfüggvények átlapolódásából származó eltérések nem elhanyagolhatóak. Ezek különösen fontos új tudományos eredmények abban a tekintetben, hogy az NV^- magnetométer alkalmazásaiban az NV^- hiba a gyémánt felületétől 0,5 – 2 nm távolságra helyezkedik el, ahol a fenti jelenségek a célzott molekula vagy más objektum érzékelésében direkt kvantummechanikai szimulációjú leírást igényel, és nem használhatóak egyszerű félklasszikus modellek. Dolgozatom során a számítógépes szimulációk kiértékelésével új tudományos eredményekhez járultam hozzá. A kapott eredmények alapján a jövőben a ponthibák spinállapotainak spin-spin kölcsönhatáson keresztül történő manipulálását és az NV^- ODMR jelének vizsgálatán alapuló felületi spin szenzor alkalmazását érdemes tanulmányozni.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőimnek, Dr. Gali Ádámnak és Dr. Bodrog Zoltánnak a TDK dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségüket, útmutatásaikat és hasznos tanácsait. Köszönöm Dr. Jyh-Pin Chou-nak a szimulációk elvégzésében nyújtott munkáját.

A. A saját diákköri kutatómunka bemutatása

A témavezetőimtől kapott kutatási feladatom a negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba és szubsztitúciós nitrogén spin-spin kölcsönhatásának vizsgálata volt a gyémántban elvégzett kvantummechanikai szimulációk kiértékelésével. A feladatom arra irányult, hogy a nitrogén-vakancia hiba mérőeszközként való alkalmazásában a hibatávolságok függvényében a nitrogén vakancia ODMR spektrumának felhasználásának jóslására alkalmazott pon-pont rendű dipól közelítés mennyiben tér el az *ab initio* számításokkal kapott eredményektől. Ezzel becslést lehet adni a kvantummechanikai számítások szükségességének hibatávolság tartományára. Az izolált nitrogén-vakancia hibával végzett szimulációk D-tenzor eredményei alapján meghatároztam azt a szupercella méretet, ahol a hiba izoláltnak tekinthető és D paramétere a kísérleti adatokkal jó egyezést mutat. Az ezen cellában elhelyezett szubsztitúciós nitrogén és a nitrogén-vakancia hiba távolságának függvényében a rendszer D-tenzorának elemzését végeztem. Ehhez Dr. Bodrog Zoltán témavezetőm D-tenzor particionálási elméletét használtam. Ennek segítségével az egész rendszert leíró szimulációs eredményekből kinyertem a hibák kölcsönhatására vonatkozó járulékokat. Ezeket a pontdipól kölcsönhatással való közelítésre alkalmazott particionálás elvégzése után a kapott eredményekkel összehasonlítottam. Az eredmények értelmezését a hibákra lokalizált állapotok spinsűrűségének ábrázolásával végeztem. A kapott eredmények főként a nitrogén-vakancia hibával történő pásztázó magnetometriában jelentősek, mivel azok a gyakorlatban elérni kívánt hibatávolságok esetén az angstrom felbontás eléréséhez az *ab initio* számítások szükségességét jósolják.

B. A D-tenzor számítások eredményei izolált NV⁻ hibára

L (Å)	$\tilde{D}_{zz}$ (MHz)	$\tilde{D}$ (MHz)
10,66	1911	2867
14,22	2000	2999
17,77	2058	3087
21,33	2090	3135
24,88	2040	3060

4. táblázat. A D-tenzor számítások eredményei izolált NV⁻ esetében. L a szupercella oldalhossza, $\tilde{D}_{zz}$ a D-tenzor [111] irányú sajátvektorához tartozó sajátértéke, $\tilde{D} = \frac{3}{2}\tilde{D}_{zz}$ az axiális nulltér-felhasadás paramétere.

C. A D-tenzor számítások eredményei NV⁻-N_S hibapárra

d (Å)	D_{zz} (MHz)
4,27	359,468
6,26	321,719
10,41	415,065
12,40	407,741
16,56	416,353
18,39	413,787

5. táblázat. A D-tenzor számítások eredményei izolált NV⁻-N_S hibapár esetében. d a hibatávolság az [111] irány mentén, D_{zz} a D-tenzor [111] irányú sajátvektorához tartozó sajátértéke. A számítások 21,33 Å oldalhosszúságú szupercellában történtek.

Hivatkozások

- [1] N. Bar-Gill, L.M. Pham, A. Jarmola, D. Budker, and R.L. Walsworth. Solid-state electronic spin coherence time approaching one second. *Nature Communications*, April 2013.
- [2] L. Childress, M. V. Gurudev Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin. Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond. *Science*, 314(5797):281–285, 2006.
- [3] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup. Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate. *Phys. Rev. Lett.*, 93:130501, Sep 2004.
- [4] L. Childress, M. V. Gurudev Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin. Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond. *Science*, 314(5797):281–285, 2006.
- [5] M. V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond. *Science*, 316(5829):1312–1316, 2007.
- [6] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Phys. Rev. A*, 64:061802, Nov 2001.
- [7] Thomas M. Babinec, HausmannBirgit J. M., Mughees Khan, Yinan Zhang, Jeronimo R. Maze, Philip R. Hemmer, and Marko Loncar. A diamond nanowire single-photon source. *Nature Nanotechnology*, pages 195–199, February 2010.
- [8] Norbert Lütkenhaus. Estimates for practical quantum cryptography. *Phys. Rev. A*, 59:3301–3319, May 1999.
- [9] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, 1997.

- [10] Julia Tisler, Rolf Reuter, Anke Lämmle, Fedor Jelezko, Gopalakrishnan Balasubramanian, Philip R. Hemmer, Friedemann Reinhard, and Jörg Wrachtrup. Highly efficient fret from a single nitrogen-vacancy center in nanodiamonds to a single organic molecule. *ACS Nano*, 5(10):7893–7898, 2011.
- [11] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, and B. W. Chui. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy. *Nature*, pages 329–332, May 2004.
- [12] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nobauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nature Physics*, pages 459–463, 2011.
- [13] D. M. Toyli, D. J. Christle, A. Alkauskas, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom. Measurement and control of single nitrogen-vacancy center spins above 600 k. *Phys. Rev. X*, 2:031001, Jul 2012.
- [14] V. M. Acosta, A. Jarmola, E. Bauch, and D. Budker. Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond. *Phys. Rev. B*, 82:201202, Nov 2010.
- [15] G. Davies and M. F. Hamer. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 348(1653):285–298, 1976.
- [16] A. Gali, T. Simon, and J. E. Lowther. An ab initio study of local vibration modes of the nitrogen-vacancy center in diamond. *New Journal of Physics*, 13(2):025016, 2011.
- [17] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker. Temperature Dependence of the Nitrogen-Vacancy Magnetic Resonance in Diamond. *Physical Review Letters*, 104(7):070801, February 2010.
- [18] H.-J. Wang, C. S. Shin, S. J. Seltzer, C. E. Avalos, A. Pines, and V. S. Bajaj. Optically Detected Cross-Relaxation Spectroscopy of Electron Spins in Diamond. *ArXiv e-prints*, December 2013.

- [19] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, and D. D. Awschalom. Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond. *Nature Physics*, pages 94–98, 2005.
- [20] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, and J. O. Artman. Cross-relaxation in spin systems. *Phys. Rev.*, 114:445–459, Apr 1959.
- [21] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [22] J. C. Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Phys. Rev.*, 81:385–390, Feb 1951.
- [23] Fernando Nogueira, Miguel A L Marques, and Carlos Fiolhais. *A primer in density functional theory*. Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin, 2003.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [25] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [26] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1396–1396, Feb 1997.
- [27] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992.
- [28] D. J. Chadi and Marvin L. Cohen. Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 8:5747–5753, Dec 1973.
- [29] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [30] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.

- [31] H. Hellmann. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 3(1), 1935.
- [32] E Fermi. Magnetic moments of atomic nuclei. *Nature*, 125:16, 1930.
- [33] M. J. Rayson and P. R. Briddon. First principles method for the calculation of zero-field splitting tensors in periodic systems. *Phys. Rev. B*, 77:035119, Jan 2008.
- [34] Zoltán Bodrog and Adam Gali. The spin–spin zero-field splitting tensor in the projector-augmented-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(1):015305, 2014.
- [35] W. Kaiser and W. L. Bond. Nitrogen, a major impurity in common type i diamond. *Phys. Rev.*, 115:857–863, Aug 1959.
- [36] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 161:220–235, July 1937.
- [37] J H N Loubser and J A van Wyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Reports on Progress in Physics*, 41(8):1201, 1978.
- [38] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher. Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond. *Phys. Rev.*, 115:1546–1552, Sep 1959.
- [39] Adam Gali, Maria Fyta, and Efthimios Kaxiras. *ab initio* supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors. *Phys. Rev. B*, 77:155206, Apr 2008.
- [40] JHN Loubser and JA Van Wyk. Diamond research. *London: Industrial Diamond Information Bureau*, pages 4–11, 1977.
- [41] Peter Deák, Bálint Aradi, Moloud Kaviani, Thomas Frauenheim, and Adam Gali. Formation of nv centers in diamond: A theoretical study based on calculated transitions and migration of nitrogen and vacancy related defects. *Phys. Rev. B*, 89:075203, Feb 2014.

- [42] D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, and S. C. Rand. Spin dynamics and electronic states of n-<i>v</i> centers in diamond by epr and four-wave-mixing spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3420–3423, Dec 1991.
- [43] N.B. Manson and C. Wei. Transient hole burning in n-v centre in diamond. *Journal of Luminescence*, 58(1–6):158 – 160, 1994.
- [44] E van Oort, N B Manson, and M Glasbeek. Optically detected spin coherence of the diamond n-v centre in its triplet ground state. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(23):4385, 1988.
- [45] A. Lenef and S. C. Rand. Electronic structure of the n-<i>v</i> center in diamond: Theory. *Phys. Rev. B*, 53:13441–13455, May 1996.
- [46] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, and M. D. Lukin. Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach. *New Journal of Physics*, 13(2):025025, February 2011.
- [47] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, and S. Öberg. The twelve-line 1.682 ev luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3041–3044, Sep 1996.