



TDK dolgozat

Nikkel hibák gyémánt nanokristályokban

Thiering Gergő

Témavezető: Gali Ádám
docens
BME Atomfizika Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem 2012

Tartalomjegyzék

1. Motiváció	2
1.1. A gyémánt nanokristályok	2
1.2. Nanokristály színcentrumok, mint biológiai jelzőrendszerek	2
1.3. Kísérletileg kimutatott nikkelt tartalmazó hibák	3
1.4. A dolgozat célkitűzése	4
2. A számolások elméleti alapjai	5
2.1. Bohr Oppenheimer közelítés	5
2.2. A Hartree-Fock módszer	6
2.3. Sűrűség-funkcionál elmélet, LDA módszerek	7
2.4. Általánosított gradiens módszerek, PBE funkcionál	8
2.5. A PBE0 hibrid funkcionál	9
2.6. Gerjesztések számolása, TDDFT módszerrel	10
2.7. Abszorpció, lumineszcencia leírása, és az oszcillátor erősség	11
3. A számításokban használt modellek és paraméterek	14
3.1. A nanogyémántok modellezése	14
3.2. Síkhullám bázis	15
3.3. Lokalizált bázisok	16
3.4. Számítások menete	17
4. Számolások eredményei	18
4.1. VN _i V nikkelt-vakancia hiba	18
4.2. Az egyszeresen negatívan töltött állapot, a (VN _i V) ⁻ centrum	21
4.3. Nikkel szubsztitúciós hiba (Ni _s) ⁻	25
4.4. Az eredmények diszkussziója	31
5. Összefoglalás	33
6. Függelék	34

1. Motiváció

TDK dolgozatom motivációja biológiai jelzőrendszerként használható színcentrumok keresése nanogyémántban. Ezen jelzőrendszerek útja optikai úton (pl. fotolumineszcencia) nyomon követhetőek lennének a szerkezeten belül, amennyiben biológiailag inertek ezek a színcentrumok. A szén alapú gyémánt nanokristályok biológiailag kompatibilisnek tűnnek. Ha a belsejükbe egy olyan ponthibát tudnánk létrehozni, amely a látható fény vagy közeli infravörös energiatartományában gerjeszthető, akkor azzal *in vivo* fluoreszcens biológiai jelzőrendszert alkottunk [1]. Nitrogén-vakancia színcentrum a nanogyémántban már használható erre a célra, amely szobahőmérsékleten nagyon széles spektrumban ad 650-750 nm hullámhossz tartományban jelet. Dolgozatomban más energiákkal gerjeszthető, illetve más színnel fluoreszkáló nanokristályt keresek. Így a nitrogén-vakancia centrumok mellett alternatív megoldást jelentenének, amikor többszínű jelölésre van szükség a biológiai kísérletekben. Amennyiben ezek a centrumok alapállapotban paramágnesesek lennének, mint az előbb megemlített nitrogén-vakancia centrum, akkor mágneses térrel is mérhetővé illetve manipulálhatóvá válnának, vagy kvantumbitként is felhasználhatóak lennének [2].

1.1. A gyémánt nanokristályok

Nanogyémántok előállítására az egyik lehetőség a robbantásos módszer. Ekkor TNT-t $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ és hexogén $C_3H_6N_6O_6$ megfelelő elegyét berobbantva egy fém üregben, melléktermékként nanogyémántok is keletkeznek [3, 4]. De egyéb robbanószerekkel is működik ez a módszer. Más módszerek is ismertek nanogyémántok létrehozására: HPHT (*high pressure high temperature*) őrlés során $\sim 10nm$ átmérőjű nanogyémántokat állítottak elő sokkal nagyobb méretű mikrokristályokból[5]. Egyéb módszerek is ismertek, például lézerrel történő levágás [6] (*laser ablation*). Nanogyémántok a természetben is előfordulnak: kőolajban hidrogénnel lezárt felületű $\sim 1.5nm$ -nél kisebb átmérőjű nanogyémántokat mutattak ki [7]. A kész nanokristály por manapság már meg is vásárolható. Ezeknek a tipikus mérete $\sim 4 - 5nm$ átmérőjű [8]. A színcentrumot nélküli nanogyémánt nem fluoreszcens, nitrogén [9], vagy egyéb hibák hozzáadásával lehet optikailag aktívvá tenni.

A nanogyémántok felületét többféleképp is le lehet zárni. Hidrogénnel lezárt nanogyémántok ugyan előfordulnak, de tipikusan grafit rétegekkel, vagy egyéb csoportokkal (pl. karboxil szerű csoportok $-COOH$) záródnak le a nanogyémántok lógó kötéseit. Hőkezeléssel, Cl_2 , H_2 gázok jelenléte mellett klórozott, illetve biológiailag inert hidrogénnel lezárt nanogyémántot lehet előállítani eredetileg különféle karboxil csoportokkal lezárt nanogyémántokból. $700^\circ C$ felett az oxigének leválnak a nanogyémántok felületéről, és CVD (*chemical vapour deposition*) eljárással hidrogénnel lezárt nanogyémántok hozhatóak létre[10].

1.2. Nanokristály színcentrumok, mint biológiai jelzőrendszerek

A fluoreszcens biomarkerek (jelzőrendszerek), fénnel gerjeszthetőek, majd foton kibocsájtásával alakulnak vissza alapállapotukba. Vörös, illetve infravörös tartományban ($\sim 700 - 1400nm$) aktív színcentrumot szeretnénk létrehozni, ebben a tartományban minimális az emberi test abszorpciója[11].

In vivo alkalmazásra gyémánt nanokristályra már van példa. $\sim 120nm$ -es nanogyémántok vittek

be *Caenorhabditis elegans* féreg szervezetébe[12], de életfunkcióit nem gátolta, sem utódait, vagy nemzőképességüket. Mivel átlátszó élőlények, ezért optikai úton könnyen nyomon követhetőek voltak a nanogyémántok az átlátszó férgekben. Itt egyszerűen negatívan töltött nitrogén-vakancia fluoreszcens nanogyémántokat használtak fel (NV^-), amelyek $650 - 800nm$ -es tartományban bocsájtanak ki fényt.

A dolgozat célja más optikailag aktív nanogyémánt színcentrum keresése, amelynek más fotolumineszcencia spektruma a látható fény tartományába esik, vagy közel esik az *in vivo* alkalmazás szempontjából fontos vörös-infravörös tartományhoz. Így alternatív, más színű biomarkerek is alkalmazhatóak lennének *in vitro*, illetve *in vivo* kísérletekben, az eddigi nitrogén-vakancia nanogyémánt színcentrumok mellett.

Ebből a célból vizsgáltam meg különböző nikkelt hibacentrumokat többféle méretű nanogyémántban. Olyan nanokristályokat vizsgáltam meg, amelyek előfordulnak a tömbi gyémántban. Ilyen a dolgozatban is vizsgált nikkelt vakancia centrum, semleges $VNiV^0$, és egyszerűen negatívan töltött állapotban $VNiV^-$, továbbá a nikkelt szubsztitúciós hiba Ni_5^- .

1.3. Kísérletileg kimutatott nikkelt tartalmazó hibák

Többféle nikkelt köthető hibát sikerült kimutatni a tömbi gyémántban. Ezeket a hibákat foglalja össze az 1.1. táblázat. Hőmérséklet emelésére az addig egymástól elkülönült nikkelt, és nitrogén hibák egymás közelébe érnek, különféle nikkelt-nitrogén komplexeket létrehozva [13], nevük alapján ezek a NE1-NE8 hibák, kivéve az NE4 és a NE4*-t. A felsorolás nem teljes, például kimutattak nikkelt-bór komplexeket is gyémántban [14]. A tömbi anyagban számolások alapján a legkisebb képződési energiával a nikkelt-vakancia centrum rendelkezik, ezt követi képződési energiában a szubsztitúciós hiba. A TDK dolgozatban ezt követve az NE4, NE4*, és W8-al jelölt $(VNiV)^-$ $(VNiV)^0$ nikkelt vakancia centrumokkal, illetőleg a negatívan töltött szubsztitúciós hibával foglalkoztam Ni_5^- , mint esetleges nanogyémántba helyezhető színcentrum. A nanogyémántba bezárt hibát így a tömbi esetben megfigyelt, már meghatározott szerkezetekkel modelleztem. Nyitott kérdés azonban hogy ezek közül mely hibák lennének megfigyelhetőek, mely hibák stabilisak nanogyémántokban. Nanogyémántokba már sikerült nikkelt hibákat beültetni, amelyek a közel infravörös spektrumban optikailag aktívak ($806nm$, $822-23nm$, $860nm$) [15], bár ezek még átmérője még elég nagy, $\sim 100 - 700nm$. Ezen nikkelt hibák szerkezetét viszont még nem határozták meg.

1.1. táblázat. *Kísérletileg kimutatott, nikkellez köthető hibák. A „Szimmetria”, „Spin” és a „Gerjesztés” oszlopok kísérleti eredmények. A „?” ismeretlen tulajdonságra utal. A kapcsolódó referenciákat szögletes zárójelben adom meg, ahogy a fő szövegben.*

Név	Szimmetria	Spin	Modell	Gerjesztés
W8	T_d	3/2	Ni_s^- [16] ^a	484,2 nm (2,56eV) ZPL[13]
NIRIM-1	háromforgású	1/2	Ni_s^+ [17] ^b	?
NIRIM-2	háromforgású	1/2	Ni_i^+ [17] ^c	882 nm (1,4eV) dublett[18][19][20]
NE1	C_{2h}	1/2	$(NVNiVN)^-$ [13] ^d	496,7 nm (2,50eV) ZPL[13]
NE2	C_1	?	$(NNVNiVN)^-$ [13] ^e	488,9 nm (2,54eV) ZPL[13]
NE3	C_1	?	$(NVNiVNN)^0$ [13]	523,2 nm (2,37eV) ZPL[13]
NE4	D_{3d}	1/2	$(VNiV)^-$ [13][21]	721 nm (1,72eV) dublett[20]
NE4*	D_{3d}	1	$(VNiV)^0$ [22] ^f	678 nm (1,83eV) ZPL [22]
NE8	C_{2h}	1/2	$(N_2VNiVN_2)^+$ [13] ^g	793,6 nm (1,56eV) ZPL[13]
?	?	?		693,7; 700,2; 703,4 nm [13] ^h

^a: elsőszomszéd 4 szénatom beazonosítása alapján [16]

^b: elméleti számolások alapján Ni_s^+ , számolt hiperfinom tenzorok alapján [23]

^c: többféle modell is létezik, de elméleti számolások[23] alapján nikkellez-bór is komplexum lehet $(Ni;CB_s)^0$

^d: mérések alapján a nikkellez a nitrogénatomok inverziós centruma

^e: eggyel több nitrogén került az NE1 hibára

^f: elméleti számolások alapján [23]

^g: a nikkellez-atom a maradék 2 szénatom inverziós centruma [13]

^h: további nikkellez köthető gerjesztések [13]

1.4. A dolgozat célkitűzése

A nikkellez színcentrumok kis nanogyémántokban ab-initio módszerekkel fontos feladat, mivel ezzel a módszerrel lehet a kísérletekben szereplő spektrumokat értelmezni, megmagyarázni, illetve a kvantumbezárttság, és a nanokristály felületének a hatását felderíteni. A számítások eredménye hozzájárulhat a kis nanogyémántba bejuttatott nikkellez tulajdonságainak felderítéséhez, amelyet spektroszkópiai módszerekkel nehéz meghatározni. Sűrűségfunktional elmélet DFT (*density functional theory*) segítségével számítottam ki a nikkellez színcentrummal rendelkező nanogyémántok alapállapotát. Az alapállapoti eredményeket felhasználva, időfüggő sűrűségfunktional elmélet alapján TD-DFT(*time dependent density functional theory*) határoztam meg a gerjesztési spektrumot. A következő fejezet egy rövid, de tömör leírást ad az általam használt számítási módszerekről (2-3. fejezet), majd az eredményeket ismertetem (4. fejezet), illetve értelmezem. Az 5. fejezetben röviden összefoglalom a dolgozat eredményeit.

2. A számolások elméleti alapjai

Az általam vizsgálandó mikroszkópikus rendszert a kvantummechanika írja le, melynek központi egyenlete a Schrödinger-egyenlet. Ehhez szükséges felírunk a vizsgált rendszerhez tartozó Hamilton-operátort. Egy N atomot és n elektront tartalmazó rendszert ír le az alábbi (2.1) Hamilton-operátor. Az első tag a magok kinetikus energiájának operátora, második tag pedig az elektronoké. A harmadik az elektron-mag kölcsönhatás. A negyedik az elektron-elektron taszítás, végül pedig az ötödik tagban az atommagok egymás közötti kölcsönhatása szerepel.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{\alpha}^N \sum_{i=1}^n \frac{(-e) Z_{\alpha} e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{i < j}^n \frac{(-e)(-e)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (2.1)$$

$$\text{ahol} \quad \mathbf{R}_{\alpha} = \begin{pmatrix} X_{\alpha} \\ Y_{\alpha} \\ Z_{\alpha} \end{pmatrix} \quad \mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Attól függően, hogy a rendszer időfüggésére vagyunk kíváncsiak, vagy az időfüggetlen eset érdekel bennünket, be kell helyettesíteni ezt a \hat{H} operátort a $\hat{H}\Psi = E\Psi$ Schrödinger egyenletbe, vagy $i\hbar\partial_t\Psi = \hat{H}\Psi$ időfüggő változatába, ahol E a rendszer teljesenergiája. Az alapállapot számításához az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet használom fel, amely rendkívül bonyolult differenciál-egyenlet. Különböző közelítésekkel kell élnünk, hogy a rendszer teljesenergiáját meghatározzuk. A közelítéseket alább ismertetem.

2.1. Bohr Oppenheimer közelítés

Jó közelítéssel az atomok mozgása leválasztható az elektronok mozgásáról, mivel az atommag tömege nagyságrendekben nagyobb az elektronokhoz képest. Az elektronok így jóval mozgékonyabbak a magoknál, az elektronok számára a magok nyugvó objektumoknak tekinthetőek. Ezt úgy értelmezhetjük, hogy az elektronok minden egyes pillanatban követik a magok helyzetét, vagyis a magok koordinátái mint egy külső paraméter szerepelnek a elektronok hullámfüggvényében, mint pl. a külső elektromágneses tér. A közelítés eredménye, hogy a következő egyenlet (2.8) szerint szorzat alakban kereshető a teljes $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})$ hullámfüggvény.

$$H\Psi = E\Psi \rightarrow \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) = \sum_n \Theta_n(\mathbf{R}_{\alpha}) \Psi_{\mathbf{R}_{\alpha}n}(\mathbf{r}_i) \quad (2.3)$$

A $\Theta_n(\mathbf{R}_{\alpha})$ az n -ik elektronállapothoz tartozó mag sajátfüggvény, a $\Psi_{\mathbf{R}_{\alpha}n}(\mathbf{r}_i)$ pedig ehhez tartozó elektron sajátfüggvény. Tehát a $\Theta_n(\mathbf{R}_{\alpha})$ sajátfüggvények leírják a magok időfejlődését, az n -ik elektronállapotban. Továbbá a közelítésben a magok kinetikus energiáját is elhagyjuk. A mag-mag kölcsönhatást pedig klasszikus Coulomb kölcsönhatásként értelmezhetjük. Így az elektronokra ható Hamilton operátor az alábbi (2.4) egyenlet lesz.

$$\hat{H}_e = T + V + W = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2}}_T + \underbrace{\sum_{\alpha}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}}_V + \underbrace{\sum_{i < j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_W \quad (2.4)$$

Az elektronok Hamilton operátora pedig a következő lesz. Az \mathbf{R}_α a α -ik mag koordinátája, k az ehhez a maggeometriához tartozó k -ik elektron sajátállapot. Az \mathbf{R}_α itt is paraméterként szerepel. Az \mathbf{R}_α -ok variálásával történő minimumkeresést nevezzük geometriaoptimalásnak.

$$H_e \Psi_{\mathbf{R}_\alpha, k}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}_\alpha, k} \Psi_{\mathbf{R}_\alpha, k}(\mathbf{r}_i) \quad i = 1, 2 \dots n \quad (2.5)$$

Az így meghatározandó $\Psi_{\mathbf{R}_\alpha, k}(\mathbf{r}_i)$ hullámfüggvény még így is nagyon számításigényes, mivel a magok hullámfüggvényéinek leválasztása után is $3n$ db változós marad a keresett hullámfüggvény.

2.2. A Hartree-Fock módszer

A megoldandó egyenlet Hamilton operátorát a (2.4) egyenlet definiálja. Innentől az elektron hullámfüggvényből elhagyom a mag-koordináta függést. A következő levezetések így egy konkrét \mathbf{R}_α mag elrendezésre vonatkoznak. Közelítésként kereshetjük az elektronok hullámfüggvényét szorzat alakban (2.6), továbbá a keresendő hullámfüggvény bázist ortogonálisnak választjuk.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n) \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.6)$$

Ez a konstrukció viszont nem veszi figyelembe az elektronok fermion tulajdonságát, ezért a hullámfüggvényre alkalmazni kell egy antiszimmetrizáló \mathcal{A} operátort.

$$\mathcal{A}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Ekkor a hullámfüggvényt ún. Slater-determináns alakban keressük, ezt tartalmazza egyenlet (2.7). Igaz, ez is közelítés, mivel a valódi hullámfüggvényt az ilyen Slater-determinánsok végtelenig tartó összegzéséből keverhetnénk ki. Az energia kifejezésének φ_i szerinti variálása után juthatunk el a Hartree-Fock-egyenletekig.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_k(\mathbf{r}) - \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Ezt az operátort kell alkalmazni a $\varphi_k(\mathbf{r})$ függvényre. Ekkor kapjuk a Hartree-Fock-egyenleteket. Megoldása önkonzisztens iterációs eljárásokkal végezhető el, mivel ez egy nemlineáris integro-differenciál-egyenlet. A Hartree-tag lokális operátor, egy φ_i való hatása egy szorzással elvégezhető. A Fock-operátor (*fock*), ami a kicserélődési kölcsönhatást írja le, már nem ilyen egyszerű. A Fock-operátor nemlokális operátor, vagyis a (*fock*) $\varphi_j(\mathbf{r})$ függvény értéke az \mathbf{r} helyen nem csak a $\varphi_j(\mathbf{r})$ \mathbf{r} helyen felvett értékétől függ, hanem tetszőleges \mathbf{r}' helyen vett érték is meghatározhatja a (*fock*) $\varphi_j(\mathbf{r})$ \mathbf{r} helyen felvett értékét.

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \overbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int d^3r \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|}}^{\text{Hartree}} - \overbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int d^3r \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') [(\dots)(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r})}^{\text{Fock}} \quad (2.9)$$

$$\hat{h}\varphi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

A teljesenergia kifejezésben nem csak a betöltött egyrészecske energiák szerepelnek, hanem korrigálni kell azt a J_{ij} Coloumb integrálokkal, illetve K_{ij} kicserélődési integrálokkal.

$$E_{HF} = \sum_k \varepsilon_k + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.11)$$

$$J_{ij} := \int d^3r \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|} \quad K_{ij} := \int d^3r \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|} \quad (2.12)$$

2.3. Sűrűség-funkcionál elmélet, LDA módszerek

A megoldandó Hamilton-operátor itt is az előző (2.4) egyenlet. Ebben az egyenletben a magok által létrehozott V külső potenciál egyértelműen meghatározza a rendszer alapállapot hullámfüggvényét, ezáltal az alapállapot sűrűségét. A Hohenberg-Kohn tétel ennek megfordítása, az alapállapot sűrűség is meghatározza az alapállapot potenciált. Tehát egy adott alapállapot sűrűség egyetlen V külső potenciál tartozhat, egy konstans eltolástól eltekintve.

Másik felhasználandó tétel a Hohenberg-Kohn variációs tétel. Eszerint egy kölcsönható elektronrendszer ((2.13) egyenlet) adott külső $V(\mathbf{r})$ esetén, az alapállapot energiáját akkor és csak akkor veszi fel, ha az elektronsűrűség az alapállapot sűrűséggel egyezik meg, különben ennél nagyobb energiát kapunk. Bevezetjük az $F[\varrho(\mathbf{r})]$ *Levy-Lieb* funkcionált, más néven az *univerzális funkcionált*, amelyet a (2.14) egyenlet definiál. Ennek ismeretében, a rendszer alapállapota úgy határozható meg, hogy a $F[\varrho(\mathbf{r})]$ ismeretében a kell az energiafunkcionált minimalizálni az elektronsűrűség $\varrho(\mathbf{r})$ függvényében.

$$E[\varrho(\mathbf{r})] = F[\varrho(\mathbf{r})] + \int \varrho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3r = E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

$$F[\varrho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

Kohn és Sham javaslata alapján keressük az elektronsűrűséget egyrészecske nemkölcsönható hullámfüggvények alakjában, ezt definiálja a (2.15) egyenlet. Ezek a hullámfüggvények az ún. Kohn-Sham hullámfüggvények.

$$\varrho = \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Eszerint a kölcsönható rendszer leírható egy nemkölcsönható rendszerrel ((2.16) egyenlet Hamilton operátora), amit egy effektív V_{eff} potenciál határoz meg. Méghozzá úgy, hogy ennek a rendszernek a alapállapot elektronsűrűsége megegyezik a kölcsönható rendszerével.

$$\hat{H}_{eff} = \hat{T} + \hat{V}_{eff} \quad (2.16)$$

A valódi kinetikus energia helyett T , ennek az effektív rendszer T_{eff} nemkölcönható rendszeréből származó kinetikus energiáját írjuk be. Ezzel a rendszer energiafucionálját (2.17) alakban kereshetjük. A külső potenciál jelen esetben a $V(\mathbf{r})$, a magok potenciáltere. Ennek a külső potenciál energiája (V), az elektron-elektron kölcsönhatás Hartree -agja ($E_{Hartree}$) nem változik a $\varphi_i(\mathbf{r})$ effektív hullámfüggvények bevezetésekor, mivel ezek a tagokat egyértelműen meghatározza az elektronsűrűség, nincs szükség a kiszámolásukhoz a hullámfüggvényekre. Az effektív rendszer kicserélődési-korrelációs energiája a ρ elektronsűrűségtől függ.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) d^3r}_{T_{eff}} + \underbrace{\int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3r}_V + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho'(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_{Hartree}} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

A (2.17) egyenlet φ_i^* variálásával kaphatjuk az ún. Kohn-Sham egyenleteket, ahol mellékfeltétel hogy a φ_i -k ortonormált rendszert képeznek.

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) + \left(v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

A (2.18) egyenlet ideig még nem közelítés, ha ismernénk a helyes $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ kicserélődési-korrelációs energiát megadó egzakt formulát, az abból kiszámolt alapállapot energiánk, illetve a geometriaoptimálással kapott geometriánk is tökéletes lenne. Mivel ezt a $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ funkcionált nem ismerjük, ezért mindenképpen közelítenünk kell ezt az energiát tagok valamiféleképpen. Többféle funkcionált dolgoztak ki, amelyek bizonyos rendszerekre a tapasztalatok szerint jól működnek, más típusú rendszerekre viszont más funkcionálok működnek helyesebben.

Az LDA közelítésben a homogén elektrongáz megoldásának kicserélődési-korrelációs energiáját használják a $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ becsléséhez. Ezt úgy teszik meg, hogy a Kohn-Sham pályákból kiszámolható elektronsűrűségnek annyi kicserélődési-korrelációs energiasűrűséget feltételeznek, mint a homogén elektrongáz megoldás kicserélődési-korrelációs energiája. Ez a $\varepsilon_{xc}(\rho_0)$ összefüggésből a kicserélődési tag analitikusan kiszámolható Hartree-Fock módszerrel, míg a korrelációs energiát numerikus Monte Carlo-módszerrel határozták meg a homogén elektrongázra, amelyet az elektronsűrűség függvényében parametrizáltak.

2.4. Általánosított gradiens módszerek, PBE funkcionál

LDA módszerek egy lehetséges általánosítása, hogy az energiafucionál az elektronsűrűség gradiensétől ($\nabla \rho$) is függjön. Viszont a sorfejtés kibővítése nem triviális módon történik, emiatt a kezdeti próbálkozások a gradiens kiterjesztésre nem jártak sikerrel. Az általánosított gradiens módszerek, röviden GGA (*Generalized Gradient Approximation*) módszerek adnak az LDA módszerekhez képest jobb eredményt. Ehhez először vezessük be a redukált sűrűséggradienst (s), ezt definiálja a (2.19) egyenlet. Az s redukált sűrűség azt fejezi ki, hogy a ρ sűrűség mennyire gyorsan változik a lokálisan értelmezett Fermi-hullámhossz nagyságrendjében $k_F = 2\pi/\lambda_F$. A lokalitás a k_F -ben azt jelenti, hogy oda, egy ρ -val megegyező sűrűségű homogén elektrongáz, Fermi-hullámhosszat kell belehelyettesíteni.

$$s := \frac{|\nabla \varrho|}{2k_F \varrho} = \frac{|\nabla \varrho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \varrho^{\frac{4}{3}}} \quad t := \frac{|\nabla \varrho|}{2k_s \varrho} = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{6}} \frac{s}{r^{\frac{1}{2}}} \quad (2.19)$$

$$k_F = (3\pi^2 \varrho)^{1/3} \quad k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

A korrelációs energiakifejezéshez egy másik redukált gradienst is érdemes bevezetni(2.19): t . Ez a második redukált gradiens egy újabb hosszskála bevezetését írja elő, ez a Thomas-Fermi árnyékolási („screening”) hossz ($1/k_s$). A kétféle redukált sűrűség segítségével a kinetikus $T^{GGA}(\varrho, s)$, a kicserélődési $E_x^{GGA}(\varrho, s)$, és a korrelációs $E_c^{GGA}(\varrho, s)$ energiafukcionál közelíthető. [24]. Ezeket definiálják a (2.20), (2.21), (2.22) egyenletek.

$$T^{GGA}(\varrho, s) = A_x \int d^3r \varrho^{\frac{5}{3}} (1 + \alpha s^2 + \mathcal{O}(s^4)) \quad (2.20)$$

$$E_x^{GGA}(\varrho, s) = A_x \int d^3r \varrho^{\frac{4}{3}} (1 + \mu s^2 + \mathcal{O}(s^4)) \quad (2.21)$$

$$E_c^{GGA}(\varrho, s) = \int d^3r \varrho (e_c(\varrho) + \beta(\varrho) t^2 + \mathcal{O}(t^4)) \quad (2.22)$$

Az alapállapot energiát, geometriát, képződési, illetve kötési energiát már jó közelítéssel helyesen adják meg ezek a módszerek. A félvezetők tiltott sávját és lehetséges gerjesztéseket már nem, alulbecslik a félvezetők tiltott sávjait. Ez az utóbbi pontatlanság abból következik, hogy a sűrűségfukcionál elmélet alapvetően az alapállapotokat leíró elmélet, így az optikai tulajdonságokat nem jól becsli.

Ugyan a GGA energiafukcionál sorfejtését általános alakban felírhatjuk, a α, μ konstansok és $e_c(\varrho), \beta(\varrho)$ összefüggések még meghatározásra várnak. Attól függően hogy milyen GGA módszert alkalmazunk más, és más összefüggéseket adtak meg. A Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [25] GGA alapú funkcionállal végeztem a számítások a geometriaoptimalásait. Ez a módszer hibamentes [26], és nitrogénvakancia [27] színcentrumot tartalmazó nanogyémántokra már jó eredményeket adott.

2.5. A PBE0 hibrid funkcionál

A hibridfukcionálok többféle funkcionált kevernek össze a jobb eredmény érdekében. A legegyszerűbb hibridfukcionálok a következő alakban írhatóak fel (2.23). Itt egy GGA funkcionál kicserélődési energiáját, keverik össze a Hartree-Fock kicserélődési energiájával. A korrelációs energiát a GGA funkcionál adja. A PBE0 funkcionálnál a Kohn-Sham pályákat kell behelyettesíteni az E_x^{HF} energiakifejezésbe.

$$E_{xc}^{hyb} = E_x^{HF} + (1 - a) (E_x^{GGA} - E_x^{HF}) + E_c^{GGA} \quad (2.23)$$

A PBE0 [28] hibrid funkcionál egy negyed rész Hartree-Fock kicserélődést, illetőleg háromnegyed rész PBE kicserélődés tagot tartalmaz ($a = 0,25$). A Hartree-Fock közelítés a valóságosnál nagyobb tiltott sávot jósol a félvezetőknek, a PBE funkcionál viszont alulbecsli azt. Ezért várható, hogy a két módszer összekeveréséből adódó PBE0 funkcionál a jobb becslést ad a félvezetők tiltott sávjára. A tapasztalatok szerint ez igaz is, így a vezetési sáv és a vegyértéksáv közötti átmenetek gerjesztéseit pontosabban adják vissza a PBE0 funkcionállal számolt rendszerek.

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{4}E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{4}E_x^{HF}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

Ez a funkcionál az egyik legpontosabb nem empirikus számítási módszer, nem tartalmaz empirikusan illesztéssel meghatározandó paramétereket. Statisztikusan az egyik legjobb [29], és viszonylag gyors számítási eljárás. Nikkel komplexekre a tapasztalatok szerint jól alkalmazható ez a funkcionál [30].

2.6. Gerjesztések számolása, TDDFT módszerrel

Az eddigi sűrűségfunkcionálon alapuló módszerek segítségével az alapállapot energiáját, illetve elektron-sűrűségét tudjuk meghatározni. Mind a Hohenberg-Kohn tétel, és a variációs tétel is az alapállapotra vonatkozik, így az ebből következő sűrűségfunkcionál módszerek is alapvetően az alapállapotot írják le. Ha a rendszer időfüggését szeretnénk meghatározni, a DFT módszereket kell valamely módon általánosítani, hogy figyelembe tudják venni az időfüggést is. Ezek a módszerek a TDDFT módszerek. (*Time Dependent Density Functional Theory*)

Runge és Gross [31] általánosította a időfüggő esetre a Kohn és Hohenberg által felépített sűrűségfunkcionál elméletet. Ehhez belátták, hogy az időfüggő $\rho(\mathbf{r}, t)$ sűrűség hozzárendelhető egy helytől és időtől függő $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ potenciálfüggvényhez, egy csak időtől függő külső potenciálfüggvénytől $V(t)$ eltekintve határozatlan. Ez a $V(\mathbf{r}, t)$ függvény a kezdeti t_0 állapot közelében sorba fejthető. TDDFT elméletben egy kezdeti $\rho(\mathbf{r}, t_0)$ sűrűségből indulunk ki. A hatás elvet kihasználva, és azt variálva határozható meg a rendszer időfüggése egy külső, időfüggő potenciál hatására $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$

$$\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = 0 \quad A := \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(\mathbf{r}, t) | i \frac{d}{dt} - \hat{H}(t) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2.25)$$

Az (2.25) egyenletben szereplő $\Psi(\mathbf{r}, t)$ függvény helyére a nemkölcönható elektronrendszer hullám-függvényét is beírhatjuk, így kaphatjuk meg az időfüggő Kohn-Sham egyenleteket. Míg a Kohn-Sham pályák önmagukban itt is csak matematikai absztrakciók, de a belőlük alkotott $\rho(\mathbf{r}, t)$ sűrűségválasz azonban már nem, hasonlóan az időfüggetlen esetben, ahol az effektív rendszer sűrűsége is a valódi rendszer elektronsűrűsége.

$$i\hbar \frac{d\varphi_i(\mathbf{r}, t)}{dt} = \hat{H}_{eff}(t) \varphi_i(t) \quad (2.26)$$

Ahol az effektív \hat{H}_{eff} Hamilton operátor a következő:

$$H_{eff}(t) = -\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + V_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t) \quad (2.27)$$

Ez hasonló az időfüggetlen esethez, de itt a $V_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t)$ kicserélődési-korrelációs energia kifejezése bonyolultabb. Itt már nem csak a $\rho(\mathbf{r}, t)$ sűrűség funkcionálja, hanem az időtől (t), és a helytől (\mathbf{r}) is függ. Innentől következik a TDDFT közelítése, a kicserélődési-korrelációs energia időfüggését itt is közelíteni kell. A legegyszerűbb módszer az, ha az időfüggetlen sűrűségfunkcionál elmélet esetét vesszük, amikor a kicserélődési-korrelációs energia csak a sűrűség funkcionálja, vagyis az időfüggő sűrűség ismeretében kiszámolható a V_{xc} potenciálfüggvény. Ez az adiabatikus közelítés, ahol az előző fejezetekben felsorolt módszerekkel (LDA, PBE, PBE0) lehet közelíteni az időfüggő kicserélődési-korrelációs potenciált.

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t) = V_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)] \quad (2.28)$$

Megemlíthető még, hogy az itt felírt egyenletek idő szerint vannak felírva, ez áttranszformálhatóak frekvencia térbe is. Ez azért előnyös, mivel a t időtől függő megoldás esetében a rendszer teljes időfüggését meghatározzuk, frekvencia térben csak az egyes ω frekvenciákhoz tartozó gerjesztéseket. Ekkor lehetőség a legalacsonyabb energiájú gerjesztésekre megszorítani a számolásokat, és lehetőséget teremt ezeknek az elektronikus gerjesztéseknek a természetének a vizsgálatára. Így meghatározhatjuk a rendszer lehetséges gerjesztéseit, és az ehhez szükséges energiákat. A mi konkrét vizsgálatainkban a legalacsonyabb energiájú gerjesztések a legfontosabbak, mert azon az energián várható fénykibocsátás.

A TDDFT módszerrel belátható, hogy mely Kohn-Sham pályák lineáris kombinációi vesznek részt az egyes gerjesztésekben. Ezzel a megoldás menete egy sajátérték egyenletre vezet, aminek a bázisa a φ_i betöltött, illetve üres állapotok. Ennek okán mivel egy $N_{betöltött} + N_{üres}$ dimenziós mátrixot kell diagonalizálni, így ez a módszer csak kis rendszerekre alkalmazható. Sajátértékei megadják a gerjesztési energiákat, adiabatikus közelítésben. Az adiabatikus közelítés következménye, hogy a spektrum kiszélesedést nem tudja megadni ez a módszer, csupán diszkrét nívókat határoz meg. A TDDFT a lineáris válaszmélet segítségével a következő csatolási integrálokhoz jutunk, amelyek összekötik a megadott $\varphi_{i\sigma}$ Kohn-Sham pályákat.

$$K_{lm\sigma, mn\tau} = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \varphi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{l\sigma}(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)]}{\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r}') \delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}'')} \right) \varphi_{m\tau}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n\tau}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

Ez a $K_{lm\sigma, mn\tau}$, összesen 4 Kohn-Sham pályát köt össze, egy időben lokális $1/r$ -es Hartree tagon, és egy időben, és térben nem lokális $E_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)]$ tagon keresztül. Ha a $E_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)]$ kicserélődési-korrelációs energiafukcionált elhanyagoljuk, juthatunk a RPA (*random phase approximation*) közelítéshez. Ha a minkét tagot elhanyagoljuk, ezzel az egész $K_{lm\sigma, mn\tau}$ kernelt elhagyjuk, juthatunk a tiszta Kohn-Sham állapotok közti átmenetek esetére. Az $L_{ia\sigma, jb\tau}$ és $M_{ia\sigma, jb\tau}$ kifejezések definiálásával juthatunk a Casida[32] nem hermetikus sajátérték egyenletre, amely megadja az ω körfrekvenciás gerjesztéseket.

$$L_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + K_{ia\sigma, jb\tau} \quad M_{ia\sigma, jb\tau} = K_{ia\sigma, bj\tau} \quad (2.30)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M}^* & \mathbf{L}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

2.7. Abszorpció, lumineszcencia leírása, és az oszcillátor erősség

Valós anyagokban a rezgési állapotok jelenlétét sem lehet elhanyagolni. A rezgési spektrumot egy parabolikus potenciállal lehet jellemezni, q_i általánosított koordináták függvényében. Az általam vizsgált gerjesztések nem vibrációs gerjesztések, hanem elektronikusak, az elektronállapotok megváltozásával vannak kapcsolatban. Ekkor egy elektront helyezünk az egyik betöltött pályáról, egy másik, eddig nem betöltött állapotra. Az alapállapothoz és a gerjesztett állapothoz viszont nem biztos, hogy ugyanaz a vibrációs spektrum tartozik, lehet hogy azokat más Ω_1 , Ω_2 körfrekvencia jellemzi. A Franck-Condon[33]

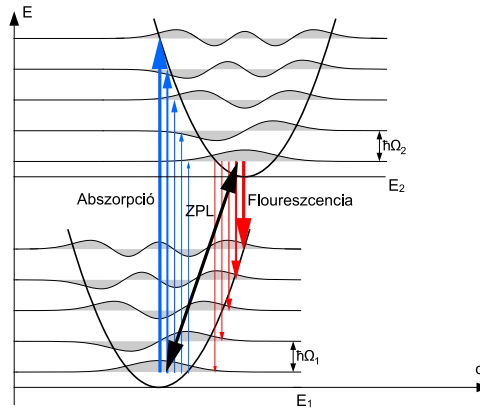
elv írja le a lehetséges gerjesztéseket részletesen. Ekkor nem csak a spin, illetve elektron hullámfüggvény csatolásokat veszik figyelembe, hanem az atommagok hullámfüggvényeinek (rezgések) átfedését is.

Az optikai gerjesztés hatására a rendszer geometriája megváltozhat. Ekkor a fel- (abszorpció) és legerjesztődéshez (lumineszcencia) különböző energia szükséges, részletesen lásd 2.1. ábra. A két parabola más elektronikus állapothoz tartozik, modellezve az alap, illetve gerjesztett állapot energiáját az q_i általánosított koordináták függvényében. Ezekre a parabolikus potenciálok következményeképp a magok hullámfüggvényei, és sajátenergiái a kvantummechanikai oszcillátor megoldásai:

$$E_{vib} = \hbar\Omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.32)$$

A két vibronikus alapállapotot összekötő, de elektronikusan különböző állapotok energiakülönbsége a *zero phonon energy* (zérus fonon energia), röviden ZPL, ezt mérték le a 1.1. táblázatban szereplő gerjesztésekre. Az általam kiszámolt TD-DFT spektrum a lehetséges vibrációkat nem veszik figyelembe, ezért az általam kiszámolt értékeket az alapállapotból kiinduló abszorpcióhoz van a legközelebb, mivel a TD-DFT módszer a geometriát nem változtatta, vagyis a q_i általánosított koordináták változatlanok az alapállapotban rögzítettek.

Az abszorpció, és a fotolumineszcencia maximum eltolódásait egyesítve fonon alsávoknak nevezik. Az abszorpció, és az emissziós spektrum közötti eltérést hívják röviden Stokes-eltolódásnak (*Stokes-shift*). Szemléletesen mondvá akkor lehet két állapot között átmenet, ha a mag hullámfüggvények is átfednek. A két rezgési alapállapot közt, $(E_1 + \frac{\hbar}{2}\Omega_1, E_2 + \frac{\hbar}{2}\Omega_2)$ kicsi az átfedés, ahogy az ábráról leolvasható, viszont a vertikális gerjesztés esetén ez jóval nagyobb. Az általam vizsgált színcentrumokra a Stokes-eltolódás meV nagyságrendű, *így a számított abszorpció energiája jól közelíti a lumineszcencia energiáját.*



2.1. ábra. Optikai elektrongerjesztések sematikus ábrája. A parabola jelképezi az elektronikus alap és gerjesztett állapotok potenciális energiatérképét a q általánosított koordináta függvényében. A parabolában berajzolt energiaszintek illetve ráilleszkedő függvények jelképezik a rezgési szinteket illetve állapotokat. ZPL jelentése: „zero-phonon line”, amely a rezgési alapállapotok közötti optikai gerjesztésnek felel meg. A vertikális abszorpció felel meg annak a gerjesztésnek, ahol a geometria alapállapotban marad a gerjesztés után is. Adott hőmérsékleten a rezgési állapotok közötti átmenet valószínűsége változhat, amely széles spektrumot eredményezhet mind az abszorpcióban mind a lumineszcenciában. Az abszorpció és lumineszcencia intenzitásának maximumai közötti energiakülönbséget nevezik Stokes-eltolódásnak. Amennyiben a Stokes-eltolódás kicsi, akkor vertikális gerjesztési energia, ZPL energia és vertikális emissziós energia majdnem pontosan megegyezik.

A lehetséges gerjesztések gerjeszthetőségének mértékét méri az oszcillátor erősség, ami a következő formulával írható le:[34]

$$f_{12} = \frac{2}{3} \frac{m}{\hbar^2} (E_2 - E_1) \sum_k \sum_{\alpha=x,y,z} \langle n, n_l | R_\alpha | m, m_k \rangle \quad R_\alpha := \sum_{i=1}^n x_{i\alpha} \quad (2.33)$$

Minél nagyobb ez a szám, annál erősebb lumineszcencia várható az adott fénykibocsátó rendszertől.

3. A számításokban használt modellek és paraméterek

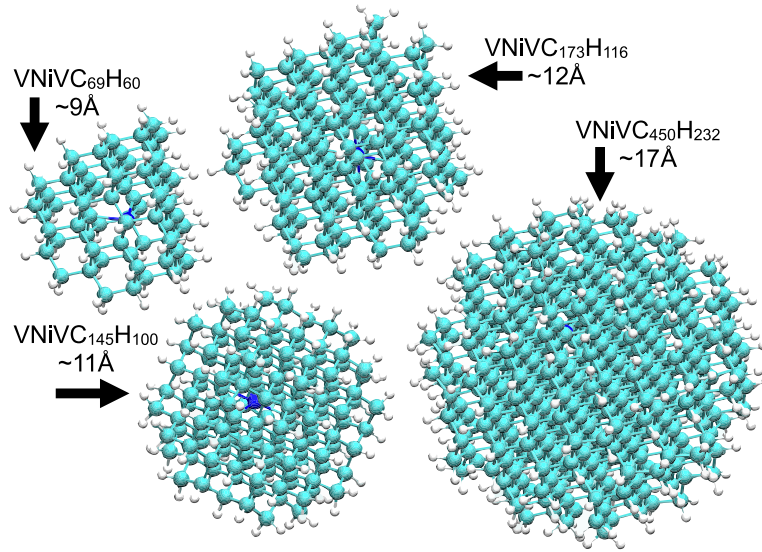
A Schrödinger-egyenletben az alapparaméterek az ionok száma, az elektronok száma, az ionpotenciálok. Az én konkrét vizsgálatomban ezek a szén, hidrogén és nikkelt atomoktól fog függeni a nikkelt tartalmazó, hidrogénnel lezárt nanogyémántokban.

Az előző fejezetben bemutatott sűrűségfunkcionál elméleten alapuló módszerek megoldásakor integro-differenciálegyenleteket kell megoldani, amelyek csak numerikusan közelíthetőek. A hullámfüggvényeket egy adott bázis szerint fejtik ki, majd ebben a bázisban oldják meg a Kohn-Sham egyenleteket numerikusan. Alább az általam használt nanogyémánt modelleket, majd a bázisokat mutatom be.

3.1. A nanogyémántok modellezése

A hibákat különböző méretű nanogyémántokban vizsgáltam meg, az előző fejezetben ismertetett DFT, és TD-DFT módszerekkel. A legkisebb nanokristály 71 szénatomot tartalmazott, a legnagyobb pedig 450 szénatommal rendelkezett. A két köztes méretű nanogyémánt méretben hasonlóak, alakban különböznek leginkább. 450 atomot meghaladó nanogyémántok modellezése már az általam használt sűrűségfunkcionál elméleten alapuló módszerek is nagy erőforrásokat igényelnek. A gerjesztéseket is csak a semleges nikkelt-vakancia hiba esetére tudtam meghatározni belátható időn belül erre a ~ 450 szénatomos rendszerre.

A fenti nanogyémánt modellek mérete 0.9-1.7 nm közé esik. Bár ez a méret kisebb, mint a mostani technológiával elérhető színcentrumot tartalmazó nanogyémántok méretei (3-5 nm), de látható az a trend, hogy egyre kisebb méretű nanokristályokat tudnak előállítani. Emiatt a számításokban kapott eredmények direkt összevethetővé válnak kísérleti eredményekkel a közeljövőben. Emellett kis nanogyémántokban történő számolásnak megvan az az előnye, hogy a felület és a kvantumbezártság hatását jól lehet modellezni. A számításokat hidrogénnel lezárt nanogyémánt modelleken végeztem el, amelyeket valóban elő lehet állítani a kísérletekben.



3.1. ábra. Az általam vizsgált nanogyémántok, a nikkel-vakancia hiba esetében. Az ábrán feltüntetett 9 – 17 Å értékek a nanogyémántok átmérőit jelentik. Az átmérőt a leghosszabb szén-szén távolsággal közelítettem.

3.2. Síkhullám bázis

Síkhullámú bázisban $U = N \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ alakban fejtjük ki az adott modellezni kívánt probléma operátorait. Így a Fourier térben a deriválás operátora egy \mathbf{k} hullámszám vektorral történő szorzás, ami leegyszerűsíti számításokat. Ez a módszer translációs szimmetriával rendelkező szilárdtestekre alkalmazható jól. Ezt a módszert mégis véges méretű nanokristályokra alkalmaztam, amit úgy tehettem meg, hogy akkora elemi cellát választottam, hogy megfelelően nagy vákuum legyen két szomszédos cellában levő nanokristály között, elkerülve azt, hogy ezek a szomszédos nanogyémántok kölcsönhathassanak. Emiatt úgy választottam meg a cellaméretet, hogy legalább 10Å vákuum maradjon a két nanokristály között, ekkor már a szomszédos cellák hullámfüggvényei nem befolyásolják az eredményt számottevően.

A bázis megválasztásából adódó hiba ebben az esetben tetszőleges mértékben kicsívé tehető, elegendően nagy bázis esetén. A felhasznált használt bázisfüggvények hullámszáma egy bizonyos maximális energiájú ($E_{cutoff} \sim k^2$) síkhullámokig terjed. Amíg a potenciális energia kiszámítását érdemes a valós térben elvégezni, addig a kinetikus energiát a hullámszám-térben elvégezni. A valós és hullámszám tér közti transzformáció szerencsére FFT (gyors Fourier-transzformáció) segítségével viszonylag gyorsan, és jól párhuzamosítottan elvégezhető, ami $N \log N$ -el skálázódik.

A bázis méretét egyértelműen megadja az E_{cutoff} érték, ami meghatározza a maximális hullámszámú (egyben energiájú) síkhullámokat. Így a teljesenergia értékek összehasonlíthatóak lesznek. Viszont a erősen kötött belső elektronhéjak esetében különösen nagy E_{cutoff} -ot kellene választani, hogy a nagyon gyorsan oszcilláló állapotok hullámfüggvényét is le tudjuk írni. Evégett leválaszthatjuk a törzselektronokat a számolásokból, és egy ún. pszeudopotenciálba gyúrjuk a belső elektronok hatását. Ekkor az eredmény a Coulomb-potenciálnál simább függvény lesz, aminek a leírásához nincs szükség nagyon gyorsan oszcilláló, ezáltal nagyenergiás síkhullámokra. Ekkor viszont nem beszélhetünk teljeselektron számolásról. Másik

módszer a számolandó hullámfüggvények simábbá tételére, a PAW (*projector augmented wave*) módszer, azaz projektorral kiegészített hullám módszer [35]. Ez utóbbi viszont egy teljeselektron módszer, mivel a PAW módszerben a törzselektronok hullámfüggvényeire alkalmazni kell egy lineáris transzformációt, amely a hullámfüggvényeket kisimítja.

A síkhullámbázisú PAW-módszert használó VASP (*The Vienna Ab initio simulation package*) programcsomagot a geometriák optimalásához használtam fel.

3.3. Lokalizált bázisok

Lokalizált bázisok esetében atomokra centrált hullámfüggvényekből vett bázist használunk. Ezek általában a az adott atomhoz tartozó 1s, 2s, 2p, 3s stb. hullámfüggvényei, más és más hossz nagyságrendekkel. Viszont a tapasztalatok szerint ezek a hullámfüggvényeknek nem kell annyira kiterjednek lennie mint az atomi esetben, lecsengésük nem $\sim \exp(r/r_0)$, hanem annál gyorsabb. Elsősorban kvantumkémiában használatos módszer.

Attól függően hogy hány radiális függvénnyel közelítünk egy-egy n, l, m kvantumszámokhoz tartozó hullámfüggvényt, beszélhetünk single-, double-, triple-, ζ bázisról. Így egy adott n, l, m állapothoz több bázisfüggvény is tartozhat. Másképpen is növelik a bázisfüggvények számát, polarizációs függvények hozzáadásával. A minimális bázis az, csak olyan l rendű hullámfüggvények találhatók meg, amelyek feltétlen szükségesek az atom vagy molekula leírásához. Például C atom esetében ez $[\text{Ne}] 2s^2 2p^2$ esetében az $l = 1$ -es impulzummomentumig találhatók meg hullámfüggvények, míg polarizált hullámfüggvényekkel kiegészített bázison azt értjük, hogy szerepelnek magasabb rendű $l = 2$ -höz tartozó függvények is. Megjegyzendő, hogy a polarizációs hullámfüggvények általában nem atomi hullámfüggvények, hanem az adott l kvantumszámú hullámfüggvények deformált alakjai egy külső elektromos tér hatására. Ezáltal valóban polarizációs függvényekről beszélhetünk, amelyek megmondják hogyan változna a rendszer első rendben, ha a környezet eltér a gömbi szimmetriától.

Ezeket a hullámfüggvényeket Gauss-függvények összegeiből közelítik ($P(x, y, z) \exp(-x^2/2x_0^2)$), mivel a Gauss-függvények könnyen deriválhatóak, illetve integrálhatóak [36]. Szorzatuk is Gauss-függvény, így többcentrumú integrálok megoldása numerikus integrálás mellőzésével, analitikusan is előáll. A $P(x, y, z)$ egy $l - 1$ -ed rendű polinom, így s pályákra csak egy konstans, p pályákra x, y, z -vel kell szorozni őket. Magasabb mellékkvantumszámú hullámfüggvényekre is folytatható a sor.

Többnyire DZP (*double - ζ - polarized*) bázissal dolgoztam számításaim során a TURBOMOLE programcsomagot használva. Erősen kiterjedt állapotokat viszont ezek a gaussi lokalizált bázisok nem tudják jól leírni, mivel itt már nincs jelen a környezet bezáró hatása, mint például a szubsztitúciós nikkell hiba alacsony energiájú üres állapotaiban, ahol diffúz bázisfüggvényeket kellett használnunk. A szubsztitúciós nikkell hiba esetében a nanogyémánt szabad gyökeket lezáró szolgáló hidrogénekre használtam még az *aug - cc - pVDZ* kiterjedt függvényekkel kiegészített bázist, a nanokristályt alkotó szén és nikkell atomokra meghagytam a *DZP* bázist. Ezekhez a bázisokhoz tartozó együtthatók a függelékben található 6.1. táblázatban szerepelnek.

3.4. Számítások menete

VASP programcsomag síkhullámú bázisú kód, a TURBOMOLE viszont lokalizált bázisú kód. A síkhullámú bázissal dolgozva, PBE funkcionállal végeztem el a geometriák optimalizálását. Itt megjegyzendő hogy az egy elemi cellába egy nanokristályt helyeztem, úgy hogy a szomszéd cellában levő nanokristálytól legalább 10\AA távolságra legyen. A síkhullám bázis méretét jellemző maximális energiájú síkhullám értékét $E_{cutoff} = 420\text{eV}$ -nak választottam. PBE funkcionállal számoltam, PAW projektorokkal. Az önkonzisztens ciklust (*self consistent*) addig végeztem, amíg két iteráció közötti energiaérték 10^{-4}eV alá csökkent. Ezzel a módszerrel határoztam meg a különféle hibát tartalmazó nanogyémántok geometriaoptimalizálását. A geometriaoptimalizálást a VASP kód ún. *CG, konjugált gradiens módszer (conjugated gradient algorithm)* alapján végezte el. Az iterációt addig végezte, amíg az adott geometriához minden atommagra kiszámolt erő $10^{-2}\text{eV}/\text{\AA}$ alá csökkent.

A megkapott geometriákat TURBOMOLE csomaggal, PBE0 hibrid funkcionállal számoltam ki, *DZP*, illetőleg szubsztitúciós hiba esetében *aug-cc-pVDZ*-el bázissal is. Teljes-elektron számítást végeztem el, mivel a szénatomok $1s$ pályáinak leválasztása pseudopotenciálokkal nem tűnt számottevő időmegtakarításnak. Az alapállapotú rendszer meghatározása után TDDFT módszerrel határoztam meg a lehetséges gerjesztéseket, és azoknak a természetét, attól függően milyen Kohn-Sham állapotok vesznek részt a gerjesztésekben. A TURBOMOLE számolások esetében a önkonzisztens ciklus megállási feltétele, hogy a sűrűségmátrix négyzetes eltérése kevesebb legyen mint 10^{-7} .

A rendszer szimmetriájának ismeretében a számolási időt jelentősen tudtam csökkenteni. Továbbá a hullámfüggvényeket is osztályozni lehet az adott csoport irreducibilis ábrázolásai szerint. Viszont sok esetben a nanokristály szimmetriája alacsonyabb volt, mint a hibáé. Ekkor olyan gerjesztések is megengedettek voltak, amelyek tömbi esetben nem lettek volna lehetségesek, a magas szimmetria okán. Ezeknek a gerjesztéseknek az oszcillátorerőssége 2-3 nagyságrendben kisebbnek bizonyultak. Jahn-Teller effektus miatt is lecsökkent a szimmetria, az ekkor megjelenő eddig tiltott gerjesztések oszcillátorerősségének nagyságrendje hasonlóan legalább 2-3 nagyságrendben kisebbek. Sok esetben a hiba szimmetriája alacsonyabb, mint a tömbi gyémántban levő színcentrumoké, mivel a tömbi gyémántot jellemző inverziószimmetria megszűnik a nanokristályok esetében.

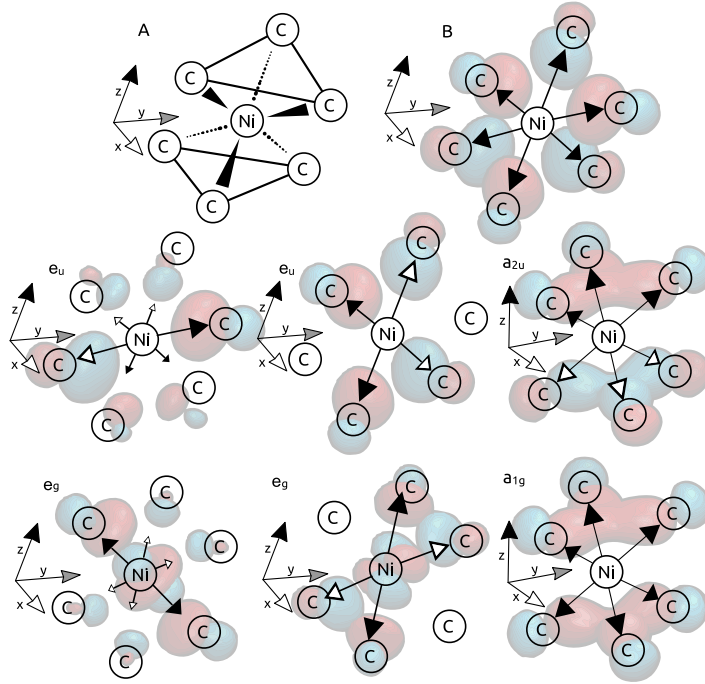
4. Számolások eredményei

Két konkrét formációt vizsgáltam meg, a nikkelt szubsztitúciós és a nikkelt-vakancia centrumot. Korábbi számolások alapján [23] a nikkelt-vakancia (VNiV) hibának a legalacsonyabb a képződési energiája, ezt követi a szubsztitúciós hiba Ni_s . Az előbbit semleges $((VNiV)^0)$ és egyszeresen negatívan töltött esetben $((VNiV)^-)$ is megvizsgáltam, mivel mindkét töltésállapotra vannak kísérleti adatok (NE4[13] és NE4*[22] színcentrumok, 1.1. táblázat). Szubsztitúciós hibára viszont csak az egyszeresen negatívan töltött állapotra találtam kísérleti bizonyítékot, így csak az egyszeresen negatívan töltött Ni_s^- állapotot vizsgáltam.

Először az eredmények ismertetését a VNiV hibával kezdem, semleges és egyszeresen negatív töltésállapotában. Ezek után a Ni_s^- hibával folytatom az eredmények ismertetését.

4.1. VNiV nikkelt-vakancia hiba

Ebben a hibában egy nikkelt atomot helyezünk el két, egymás melletti, vakancia középpontjába, ez látható a 4.1. ábrán. Ezt úgy is felfoghatjuk, hogy két egymás melletti szénatom helyére teszünk egy nikkelt atomot, emiatt jelöljük VNiV-vel. Ekkor a hibának D_{3d} szimmetriacsoportja lesz. Számítások alapján a hiba $S = 1$ spinű tripllett alapállapotú. Ennek az oka az, hogy a legfelső betöltött állapot egy félig betöltött pálya szerint kétszeresen degenerált e_u állapot. Hund szabályoknak megfelelően a betöltendő elektronok törekednek a maximális spinre, ezt úgy érhetjük el, ha azonos spinállapotban tesszük mindkét részecskét az e_u pályára.



4.1. ábra. A nikkell vakancia hiba modellje, ez látható az „A”-val jelölt ábrán. A hat szénatom alkotta 6 irányvektort mutatja a „B” ábra, ami a 6 db szénatomról lelógó sp^3 reprezentál, 6 dimenziós vektorteret alkotva. Ezen hat dimenziós reprezentáció 2 db kétdimenziós e_g és e_u -ra redukálható, és két egydimenziósra, a_{2u} ill a_{1g} -re. Az itt feltüntetett hat ábra közül csak a két e_g nem betöltött, az e_u pedig félig, a lehetséges 4 betöltés helyett, csak az egyik spinkomponens van betöltve. A két e_g állapot d karakterén kívül a többi d pálya is be van töltve. Ezek az állapotok felett, számolásaim szerint már csak a Rydberg állapotok találhatóak.

Érdekes szimmetriaanalízist végezni a 4.1. ábrán látható modellre, hogy megérthessük az *ab initio* (első elvű) számításom során kapott eredményeket. A hat szénatom lógó sp^3 kötése 6 dimenziós reprezentációt alkot, amit a D_{3d} szimmetriában a következő (4.1) egyenlet irreducibilis reprezentációkra bontható fel. Ennek az eredményét mutatja a 4.1. ábra 6 db hullámfüggvényre azt illusztrálva, hogy a különféle irreducibilis ábrázolásokhoz milyen Kohn-Sham állapotok tartoznak.

$$”6C” \text{ szénatom által kifeszített 6 dimenziós tér} = a_{2u} \oplus a_{1g} \oplus e_u \oplus e_g \quad (4.1)$$

A nikkelle lokalizált d pályák is felhasadnak a D_{3d} szimmetriájú kristálytérben. A kristálytér felhasadás elmélete szerint a nikkell $3d$ pályái felhasadnak két e_g -hez tartozó irreducibilis ábrázolásra, illetőleg egy darab egy dimenziós a_1 -hez tartozóra ((4.2) egyenlet).

$$”d” - \text{pályák reprezentációjának 5 dimenziós tere} = a_{1g} \oplus e_g \oplus e_g \quad (4.2)$$

Látható, hogy a d pályák, és az és a 6 szénatom által alkotta hullámfüggvények közt is található e_g -hez tartozó. Ez lehetőséget teremt, hogy a 6 szénatomra lokalizált hullámfüggvény, és a Ni-re lokalizált d hullámfüggvény együtt hibridizálódva alkosson egy hullámfüggvényt. Számolásaim alapján ez megtörténik, de ezek nem betöltöttek, a HOMO a e_u -val jelölt pályára esik, a két e_g betöltetlen maradt.

Az e_g pályákban a d hullámfüggvény, és a szénatomra lokalizált sp^3 hibrid ellentétes előjellel közelíti meg egymást, „antibonding” pályát létrehozva. Nagy valószínűséggel léteznie kell egy szintén e_g -hez tartozó pályának is, ahol már azonos előjellel találkozik a d , és a sp^3 kötés. Ez a kötő „bonding” pálya mélyen a HOMO (HOMO: legfelső betöltött pálya) szintje alatt lehet.

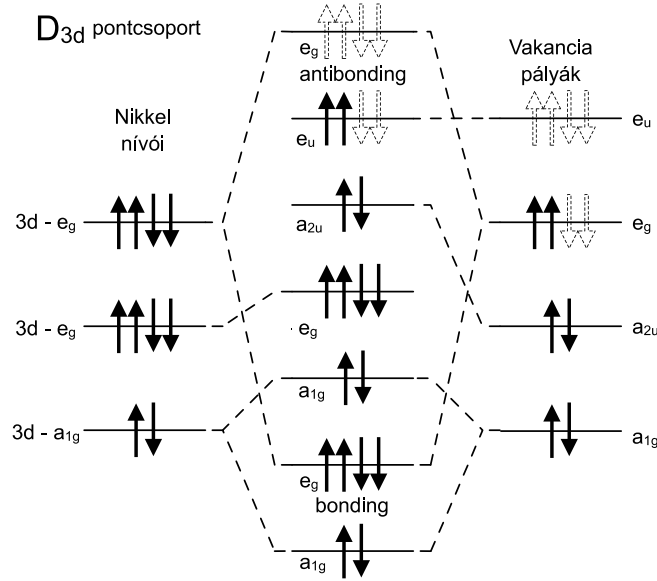
4.1. táblázat. A nikkell-vakancia hiba számított függetlenrészecke energiái PBE0 funkcionállal, DZP bázissal, különféle méreteken, semleges töltésű esetben. Az összes adat eV-ban értendő. A betöltött állapotokat vastagon szedett betűtípus különbözteti meg a nem betöltöttektől. A geometriát síkhullámbázisú futás útján határoztam meg, PBE funkcionállal. Az $e_g, e_g, e_u, e_u, a_{1u}$ Kohn-Sham pályák a 4.1. ábrán találhatóak meg ábrázolva. A Rydberg állapotok a hidrogénburokra vannak lokalizálva. A táblázatban szereplő 3 db $e_g - d, e_g - d, d$ pályák csak a nikkelle lokalizáltak, a d betű utal hogy ez a lokalizáltság is d jelleggel bír.

DZP bázis bázis	C ₆₉ H ₆₀ VNiV ~ 0,9nm átmérő		C ₁₄₅ H ₁₀₀ VNiV ~ 1,1nm átmérő		C ₁₇₃ H ₁₁₆ VNiV ~ 1,2nm átmérő		C ₄₅₀ H ₂₃₂ VNiV ~ 1,7nm átmérő	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓

Rydberg	1,70	1,72	1,59	1,60	1,54	1,54	1,43	1,43
Rydberg	1,25	1,27	1,23	1,24	1,27	1,27	1,28	1,28
e_g	0,59	0,60	0,84	0,92	0,90	0,97	0,86	0,89
e_g	0,59	0,60	0,84	0,91	0,90	0,97	0,86	0,89
e_u	-4,63	-2,22	-4,41	-2,11	-4,28	-1,98	-4,22	-1,99
e_u	-4,63	-2,22	-4,41	-2,11	-4,28	-1,98	-4,22	-1,99
a_{1u}	-6,19	-5,24	-5,95	-5,10	-5,55	-5,00	-4,94	-4,79
$e_g - d$	-6,24	-6,49	-5,70	-5,84	-5,45	-5,58	-4,93	-4,95
$e_g - d$	-6,24	-6,49	-5,70	-5,84	-5,45	-5,58	-4,93	-4,95
$a_{1g} - d$	-6,48	-6,24	-5,83	-5,75	-5,81	-5,48	-5,47	-5,47

4.2. táblázat. A semleges nikkell-vakancia hiba gerjesztései. A táblázat harmadik, és negyedik sorában szerepelnek a TDDFT-vel számolt gerjesztési energiák. A legnagyobb C₄₅₀H₂₃₂VNiV centrumra csak az első gerjesztést sikerült kiszámolni, a programfutás ideje, és memóriahasználata miatt. Így elmondható az hogy ~ 1,7nm, és nagyobb átmérőjű nanogyémántokra, már a $e_g - hibrid \rightarrow e_g, |\downarrow\rangle$ karakterű gerjesztés lesz a legalacsonyabb energiájú gerjesztés. A legkisebb három nanokristályra $e_g - hibrid \rightarrow e_g, |\downarrow\rangle$ gerjesztés adódott a legkisebbnek. Így ez a gerjesztés $|\downarrow\rangle$ spinkomponensben következik be.

DZP bázis állapotok	C ₆₉ H ₆₀ VNiV ~ 0,9nm átmérő	C ₁₄₅ H ₁₀₀ VNiV ~ 1,1nm átmérő	C ₁₇₃ H ₁₁₆ VNiV ~ 1,2nm átmérő	C ₄₅₀ H ₂₃₂ VNiV ~ 1,7nm átmérő
$e_g - hibrid \rightarrow e_g, \downarrow\rangle$ oszillátor erősség	414nm (2,99 eV) 9,70 · 10 ⁻³	464nm (2,67 eV) 1,99 · 10 ⁻²	477nm (2,60 eV) 1,96 · 10 ⁻²	561nm (2,21 eV) 1,76 · 10 ⁻²
$a_{1g} - d_{z^2} \rightarrow e_g, \downarrow\rangle$ oszillátor erősség	472nm (2,62eV) 7,63 · 10 ⁻²	486nm (2,55 eV) 4,40 · 10 ⁻²	494nm (2,51 eV) 7,80 · 10 ⁻²	- -



4.2. ábra. A $(VNiV)^0$ nikkkel-vakancia hiba betöltéseinek sematikus ábrája. A spinbéli polarizációt ez az ábra nem veszi figyelembe, a félig betöltött e_u pálya alatti állapotok sorrendje nem egyértelmű a két spinkomponens közt: a pontos sorrend a nanogyémánt méretétől és a funkcionál típusától is függ. A nikkkel 4s pályája betöltetlen marad.

A valódi nanokristályba belehelyezett hibának azonban nem lesz meg a teljes D_{3d} szimmetriája, ugyanis a nanogyémántnak nem lehet inverziós szimmetriája a translációs szimmetria elvesztése miatt. Így az általam vizsgált nanogyémántok nikkkel-vakancia hibával legfeljebb C_{3v} szimmetriával rendelkeztek. Valóságos esetben, ha nem csak hidrogénnel zárjuk le a nanogyémánt szabad gyökeit, hanem mindenféle funkcionális csoporttal [8], semmilyen szimmetriát nem feltételezhetünk. Viszont ha a hiba nem lép kölcsönhatásba a felülettel, a D_{3d} jelleg megmarad a gerjesztésekben résztvevő lokalizált állapotokra. Valóban ezt tapasztaltuk a számolások során, mert a hibaállapotok szorosan lokalizáltak a hibacentrumokra. Így a D_{3d} szimmetriaanalízisét fel tudtam használni.

A TDDFT számolások alapján az első gerjesztések a nikkkel e_g szimmetriájú kétszeresen degenerált $3d$ pályájáról, és az a_{1g} szimmetriájú $3d_{z^2}$ pályáról a még nem betöltött e_u állapotra történnek, gerjesztések adatait a 4.2. táblázat tartalmazza. Ezekben a gerjesztésekben az a közös, hogy mind a $|\downarrow\rangle$ spinben, a e_u állapotra történik a gerjesztés, ami a számolások alapján mélyebb nívók gerjesztésénél is ez a helyzet.

4.2. Az egyszeresen negatíván töltött állapot, a $(VNiV)^-$ centrum

Egyszeresen negatíván töltött állapotban annyi a lesz a különbség az eddigiekhez képest, hogy egy elektront kell ráhelyezni a rendszerre. Így amíg a semleges esetben az e_u pálya teljesen betöltött, addig a negatíván töltött eset már csak félig betöltött lesz. Ekkor figyelembe kell venni a Jahn-Teller effektust is, ami szétválasztja az eddig degenerált állapotokat, miközben a rendszer szimmetriája lecsökken a C_{3v} -ről, C_{1h} szimmetriára. A geometriai torzulás olyan kis mértékű, hogy a Kohn-Sham pályák nem változnak számottevően. Így a hiba állapotai, és gerjesztései első közelítésként kezelhetők a tömbi gyémántra jellemző, magasabb szimmetriájú D_{3d} csoport szerint is. A szimmetria lecsökkenése folytán megjelenő

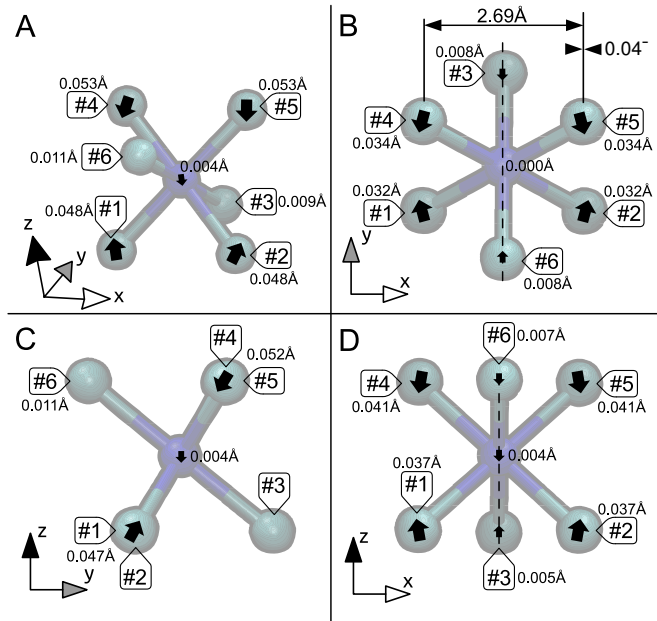
gerjesztések, változások perturbációként értelmezhetőek. Az így létrejövő gerjesztések oszcillátorerőssége sokkal kisebb. A tömbi esetben a torzult rendszer szimmetriája C_{2h} lenne elméleti számolások alapján [23]. Hidrogénnel lezárt nanogyémántra esetére a C_{2h} szimmetriához szükséges inverziós szimmetria nincsen meg a felület miatt, de az 4.4. ábra megjelenített hullámfüggvényein akár C_{2h} ábrázolásai szerint is csoportosíthatjuk a Kohn-Sham pályákat. Mivel a gerjesztések és a bennünket érdeklő állapotok a hibára lokalizáltak, ez jó közelítés. A 4.3. ábrán, és a 4.3. táblázatban szerepelnek a koordináták megváltozása a semleges hiba nikkell-vakancia esetéhez képest.

Tömbi gyémántban ezt a negatívan töltött nikkell-vakancia hibát viszont D_{3d} szimmetriájúnak találták a kísérletekben [13]. Így az általam használt modell nem tudja megmagyarázni a szimmetriát, a valóságban nem csökken le a szimmetria egyszeresen negatívan töltött állapotban sem. Ennek oka lehet például a dinamikus Jahn-Teller effektus, ahol a rezgési módusok (tömbi esetben fononok), és az elektron hullámfüggvények csatolódásának következtében a rendszer megtartja a D_{3d} szimmetriáját. Az általam használt TURBOMOLE kód, se a VASP-pal számolt geometriaoptimalás nem tudja figyelembe venni az elektronok és a rezgések hullámfüggvényeinek csatolását, emiatt statikus Jahn-Teller torzult geometriái mellett számoltam ki a gerjesztési energiákat.

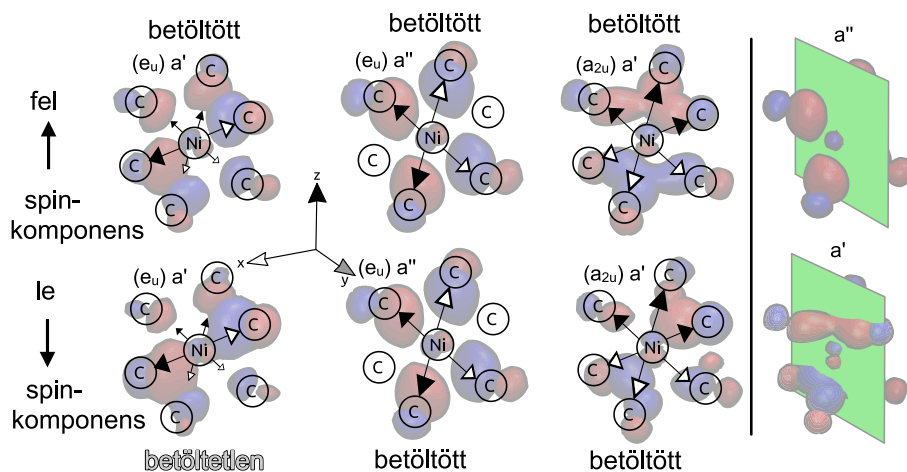
A számításokban azt állapítottam meg, hogy a negatívan töltött állapot lehetséges gerjesztései alacsonyabb energiájúak lettek a semleges nikkell-vakancia esetéhez képest.

4.3. táblázat. *A nikkell, és a elsőszomszéd elmozdulása amint egy elektront ráhelyezünk a $(C_{145}H_{100}VNiV)^0$ hibára. A 4.3. ábrán meg is jelenítettem ezeket az elmozdulásokat. A Δr az elmozdulása az atomoknak, $a\Delta x$, Δy , Δz pedig az egyes tengelyekre vett vetülete.*

	Δx	Δy	Δz	Δr
Ni	-0.004Å	0.000Å	0.000Å	0.004Å
C - #1	0.036Å	-0.011Å	0.030Å	0.048Å
C - #2	0.036Å	0.011Å	0.030Å	0.048Å
C - #3	0.005Å	0.000Å	-0.008Å	0.009Å
C - #4	-0.040Å	-0.009Å	-0.033Å	0.053Å
C - #5	-0.040Å	0.009Å	-0.033Å	0.053Å
C - #6	-0.007Å	0.000Å	0.008Å	0.011Å



4.3. ábra. A $(\text{VNiV})^-$ hiba torzulása. A kezdeti geometria a semleges $(\text{C}_{145}\text{H}_{100}\text{VNiV})^0$ centrumról készült, a végállapot pedig az egyszerűen negatívról $(\text{C}_{145}\text{H}_{100}\text{VNiV})^-$. Mindkét állapot koordinátáit a tömegközépponti rendszerben vettem fel, a tömegközépponti rendszerben mérhető elmozdulást ábrázoltam. A B jelű al-ábrán jelöltem a két szénatom közti közti távolságot ($2,69\text{Å}$), és a torulás nagyságrendjét ($0,04\text{Å}$). A $C_2^{(x)}$ forgatás az x tengelyen, vagy az i inverziós művelet nem szimmetriája az általam vizsgált rendszernek, csupán a σ_{yz} tükörsíkja van meg, a tömbi esethez képest[23], így a pontcsoportja C_{1h} lesz. A szénatomok címkei megegyeznek a 4.3. táblázatban levőkkel. Az A-val jelölt ábrán az egyes atomok elmozdulását jelöltem $\Delta r = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2}$, addig az B, C, D alábrákon ennek az adott ábrához tartozó síkra való vetületét $\Delta r_{xy}^B = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$. Ha a rendszer C_{2h} szimmetriája is megközelítőleg teljesül, mivel a (#1 – #5) (#2 – #4) (#3 – #6) szénatom párok hasonló elmozdulást szenvednek.



4.4. ábra. A $(\text{VNiV})^-$ nikkél-vakancia hiba Kohn-Sham állapotai. A rendszer szimmetriája egy tükörsíkot tartalmazó C_{1h} -ra csökkent. Az két jobboldali képen az a' és a'' -höz tartozó pályák szimmetriatulajdonságai láthatóak. Az a' nem vált előjelet, a a'' előjelet vált az σ_{yz} tükrözés elvégzése után. Az a'' pályák mindkét spinben változatlanok, a $(\text{VNiV})_s^0$ -hoz képest. A két a' -höz tartozó pálya azonban keveredik, az egykori a_{2u} és e_u pályák összekeverednek, lineáris kombinációjuk adja a Kohn-Sham pályákat a deformált, töltött esetben. Ezek az ábrán az első, illetve harmadik oszlopban találhatóak. Mivel a $|\downarrow\rangle$ spinben található meg a félig betöltés, itt keverednek jobban össze ezek a pályák. A rendszer hullámfüggvényei szemmel láthatólag követik a C_{2h} szimmetriát, így a különböző hullámfüggvényeket csoportosítani lehet a C_{2h} csoport (A_g, A_u, B_g, B_u) irreducibilis ábrázolásai szerint is.

4.4. táblázat. A negatívan töltött nikkelt-vakancia hiba betöltései, és gerjesztései. Az első oszlopban szereplő zárójelben levő $a_{1g}, e_g, e_u, \text{stb.}$ pályák a D_{3d} pontcsoport ábrázolásai. A szimmetria lecsökkenésekor C_{1h} -ra az addigi kétszeresen degenerált e_g és e_u állapotok felhasadnak, egy a' és a'' ábrázolásra. A gerjesztések hasonlóak a semleges esethez, csak itt az e_g állapot felhasad, az a'' -hoz tartozó rész betöltött, ide nem történhet gerjesztés. Így csak a a' -hoz tartozó pályára történnek a gerjesztések, ugyanakkor kisebb energia szükséges a gerjesztéshez.

	$(C_{69}H_{60}VNiV)^-$ $\sim 0,9nm$ átmérő		$(C_{145}H_{100}VNiV)^-$ $\sim 1,1nm$ átmérő		$(C_{173}H_{116}VNiV)^-$ $\sim 1,2nm$ átmérő	
	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$
...
Rydberg	4.15	4.12	3.70	3.67	3.53	3.53
Rydberg	3.85	3.75	3.67	3.65	3.51	3.50
(e_g)	3,73	3,74	3.56	3.60	3.45	3.47
(e_g)	3,68	3,68	3.32	3.33	3.23	3.24
$a' (e_u)$	-1,19	0,80	-1.42	0.49	-1.37	0.52
$a'' (e_u)$	-1,31	-0,90	-1.54	-1.14	-1.52	-1.09
$a' (a_{1u})$	-2,93	-2,33	-3.16	-2.64	-3.05	-2.64
$a' (e_g) - d$	-3,20	-3,34	-3.18	-3.30	-3.13	-3.15
$a'' (e_g) - d$	-3,31	-3,40	-3.27	-3.36	-3.14	-3.18
$a' (a_{1g}) - d$	-3,33	-3,45	-3.34	-3.34	-3.20	-3.22
...

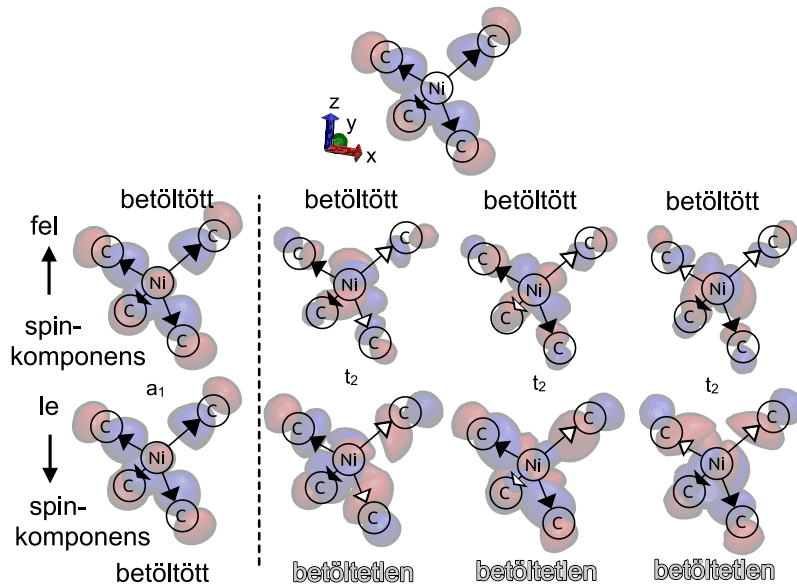
4.5. táblázat. A negatívan töltött nikkelt-vakancia hiba betöltései, és gerjesztései. Az első oszlopban szereplő zárójelben levő $a_{1g}, e_g, e_u, \text{stb.}$ pályák a D_{3d} pontcsoport ábrázolásai. A szimmetria lecsökkenésekor C_{1h} -ra az addigi kétszeresen degenerált e_g és e_u állapotok felhasadnak, egy a' és a'' ábrázolásra. A gerjesztések hasonlóak a semleges esethez, csak itt az e_g állapot felhasad, az a'' -hoz tartozó rész betöltött, ide nem történhet gerjesztés. Így csak az a' -hoz tartozó pályára történnek a gerjesztések, ugyanakkor kisebb energia szükséges a gerjesztéshez, a semleges $(VNiV)^0$ -hoz képest, (ld.4.2. táblázat)

DZP bázis	$(C_{69}H_{60}VNiV)^-$ $\sim 0,9nm$ átmérő	$(C_{145}H_{100}VNiV)^-$ $\sim 1,1nm$ átmérő	$(C_{173}H_{116}VNiV)^-$ $\sim 1,2nm$ átmérő
$e_g - d \rightarrow e_g, \downarrow\rangle$ spin oszcillátor erősség	(498nm) 2,49eV $2,07 \cdot 10^{-2}$	(504nm) 2,46eV $1,89 \cdot 10^{-2}$	(504nm) 2,46eV $1,13 \cdot 10^{-2}$
$a'' (e_u) \rightarrow a' (e_u) \downarrow\rangle$ oszcillátor erősség	(2818nm) 0,44eV $1,61 \cdot 10^{-5}$	(3444nm) 0,36eV $5,27 \cdot 10^{-7}$	(3444nm) 0,35eV $6,35 \cdot 10^{-7}$

4.3. Nikkel szubsztitúciós hiba (Ni_s^-)

A tömbi gyémánt szubsztitúciós hibája T_d szimmetriával rendelkezik. A Ludwig-Woodbury[37] (LW) modell szerint a nikkelt négy d elektronja kötést hoz létre a négy elsőszomszéd atommal. Két elektron továbbá áthelyeződik a legkülső s pályáról, a d -re. Az eredményezett $3d$ elektron betöltés $3d^{8-2}$ lesz,

mivel a nikkell 8 darab d elektronnal rendelkezett a hibába behelyezés előtt. Esetünkben a nikkell, $3d$ elektronjainak száma $3d^6$ lesz, így a spinje Hund szabályok alapján $S = 2$. A vakancia modellben [38] a $3d$ és a vakancia sp^3 állapotok hibridizálódnak, a két állapot lineáris kombinációi lesznek a rendszer igazi sajátállapotai. Tömbi gyémántra a szimulációk eredményei az utóbbi modellt találták megvalósulni [23].



4.5. ábra. A Ni_5^- hiba sp^3 és nikkell d hibridizálódott állapotai. Az ábra tetején található hullámfüggvény az sp^3 lógó kötések sematikus ábrája. Hasonlóan a nikkell-vakancia esetéhez, itt is meghatározhatóak a négy szénatom által meghatározott 4 dimenziós tér irreducibilis reprezentációi. A nikkellre lokalizált $4s$ atomi pálya, és a 4 szénatom alkotta a_1 reprezentáció lineáris kombinációja ad egy Kohn-Sham hullámfüggvényt. Eszerint, hogy az s és a négy szénatom sp^3 lógó kötései azonos, illetve ellentétes előjellel találkoznak, beszélhetünk itt antibonding, illetve bonding pályáról. A rendszert vizsgálva, csak a bonding pálya van betöltve, ami az ábrán fel van tüntetve az első oszlopban. Ez összhangban van az LW modell állításával[23], miszerint a kristálytér következtében az $4s$ pálya energiája magasabb lesz. Itt is csak a kicserélődés következtében valósult meg az $4s$ jelleggel is bíró a_1 -hez tartozó állapot betöltése, az sp^3 vakancia jellegű kötések, és a $4s$ azonos előjellel fedik át egymást. A 2,3,4 oszlopokban pedig a t_2 állapotok hullámfüggvényei spinben különbözőek, addig az a_1 -hez tartozó azonos mindkét spinre.

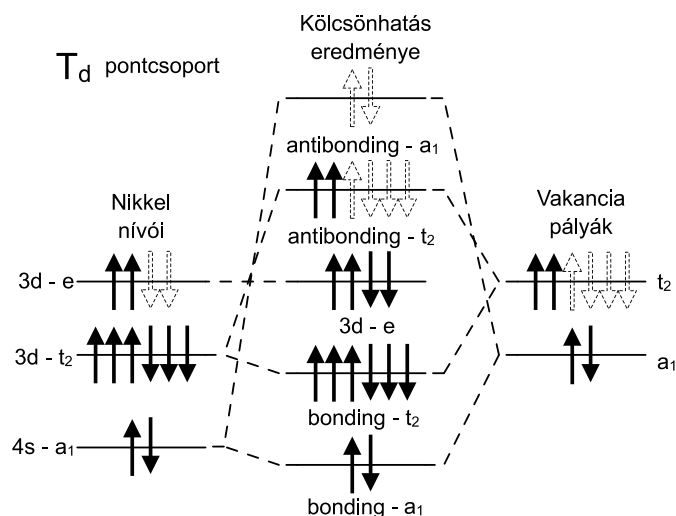
A vakancia modell szerint az elektronok nemcsak a Ni-atomra, hanem a szomszédos C atomokra is lokalizáltak lesznek. Ezek az állapotok nikkellre irányított, arra néző sp^3 hibrid állapotok. Csoportelmélet segítségével, a nikkell vakancia esetéhez hasonlóan meghatározhatóak az irreducibilis ábrázolások erre a 4 szénatomot tartalmazó rendszerre. A d állapotok fel is hasadnak a tetragonális kristálytérben egy e és egy t_2 állapotra.

$$"d" - \text{pályák reprezentációjának } 5 \text{ dimenziós tere} = e \oplus t_2 \quad (4.3)$$

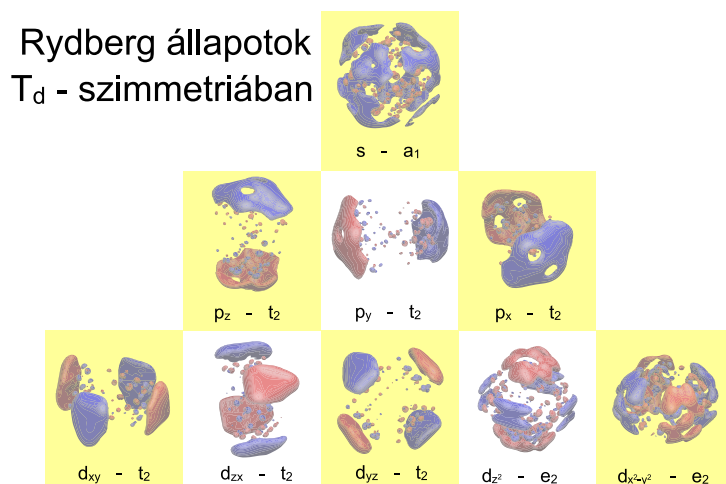
$$4 \text{ szénatom } 4 \text{ dimenziós tere} = a_1 \oplus t_2 \quad (4.4)$$

Mivel a nikkell d állapotai és a 4 szénatom szerinti felbontásban is van t_2 ábrázoláshoz tartozó hullámfüggvény, ezáltal lehetséges hogy ezek lineáris kombinációi adják a valódi sajátállapotot. Számolásaim

Kohn-Sham hullámfüggvényeinek ábrázolása után ez valószínűleg meg is történik, ilyen állapotok láthatóak a 4.5. ábrán.



4.6. ábra. A Ni_s szubsztitúciós hiba betöltéseinek sematikus ábrája. Az energiaszintek spinfüggését nem jellemzi ez az ábra, az energiaszintek különbözőek a fel és le spinkomponensekre.



4.7. ábra. A Ni_s⁻ szubsztitúciós nikkell hibával rendelkező nanogyémánt nem betöltött Rydberg-állapotai. Jól megfigyelhető ezeken a gerjesztett állapotokon, hogy a hidrogénburokra, és annak külső felületén kívülre vannak lokalizálva. Számításaim szerint ezekre a Rydberg-állapotokra történnek a legalacsonyabb energiájú gerjesztések, a negatívan töltött szubsztitúciós hiba esetében. Nem T_d szimmetriájú nanogyémántokra is megmaradnak ezek a Rydberg-állapotok.

A negatívan töltött szubsztitúciós hiba gerjesztéseit számolva jutottam arra, hogy az eddig alkalmazott DZP bázis nem elég. Ugyanis a legalacsonyabb energiás gerjesztés nem a $S = 3/2$ -es spint adó félig betöltött t_2 -höz tartozó hibridizálódott még nem betöltött $|\downarrow\rangle$ spinű állapotaira történik, mint a nikkell-vakancia esetében. DZP bázissal ez a fajta gerjesztés 3.10eV-nak adódott a legkisebb $\sim 0,9nm$ átmérőjű, 71 szénatomot tartalmazó nanogyémántra. E gerjesztés alá került az s Rydberg-állapotra

történő gerjesztés (2.81eV) már DZP bázissal is, részletesen tartalmazza ezeket az adatokat a 4.7. táblázat. A DZP bázis a Rydberg-állapotok leírására nem elég, mivel ezek az állapotok erősen kiterjedtek. A Rydberg-állapotok „szuperatom” állapotnak tekinthetők, ahol az egész nanokristály mint egy vonzó potenciálként értelmezhető. A „szuperatom” köré lokalizált s , p , d stb. jellegű állapotait ábrázoltam a 4.7. ábrán. Ezek az állapotok már nem lesznek leírhatóak gyorsan lecsengő atomi hullámfüggvények segítségével, emiatt választottam olyan bázist, amely tartalmaz ún. diffúz függvényeket is. Ezek már jobban le tudták írni a Rydberg-állapotokat, lecsökkentették a különbséget a síkhullámbázisú VASP eredmények és a lokalizált bázist használó TURBOMOLE eredmények között körülbelül $\sim 1/3$ -ára. A VASP és TURBOMOLE azonos PBE funkcionállal végzett alapállapotú Kohn-Sham energiái közt $0.2 - 0.3\text{eV}$ különbség maradt. Ez arra utal, hogy még inkább kiterjedt bázisokat kellene használni. Ez olyan nagy számítási kapacitást igényelt, amelyek már nem tudtam elvégezni. Emiatt a valódi gerjesztési energiákat $\sim 0.2 - 0.3\text{eV}$ -al kevesebbnek becsülöm, mint amit az $aug - cc - pVDZ$ diffúz pályás bázissal kaptam (ld. 4.6. táblázat).

4.6. táblázat. A szubsztitúciós nikkell hiba energiaszintjei. Erre a számolásra a hidrogénburok atomjainak bázisát $aug - cc - pVDZ$ bázist használtam, ami jobban leírja a Rydberg állapotokat. A táblázat fejlécében (3. és 4. sor) szerepelnek a Rydberg állapotokra történő gerjesztések, illetőleg csak a hibára lokalizált t_2 állapotra vivő gerjesztés. A Rydberg gerjesztéseket lecsökkentette a hidrogénekre ráadott $aug - cc - pVDZ$ bázis használata. A hibára lokalizált nem Rydberg gerjesztéseket ezzel a bázissal nem tudtam meghatározni, mivel ahhoz numerikusan túl sok gerjesztést kellene kiszámolni, több mint az első 10 gerjesztést kellene kiszámolni, hogy már ne Rydberg gerjesztéseket számoljak ki. A nem diffúz DZP bázis számolásainak eredménye a függelékben található meg. A köztes $(C_{145}H_{100}Ni_s)^-$ esetében esetében a nanokristály nem volt T_d szimmetriájú, emiatt tüntettem fel különböző értékeket a T_d szimmetriában degenerált állapotaira. Ez a nanokristály nem volt T_d szimmetriájú, mégis a betöltött, és a Rydberg állapotokat sem nem hasította fel nagy mértékben a szimmetria lecsökkenése. A HOMO alatti betöltött állapotok sorrendje, osztályozása a $(C_{145}H_{100}Ni_s)^-$ nanogyémánt esetére viszont nem mondható el kétséget kizáróan, mivel ennek a nanokristálynak nem szimmetriája. A osztályozáshoz szükséges lenne a Kohn Sham pályák ábrázolása, vagy a pályák nikkell 3d, és szén sp^3 hibrid súlyának meghatározása.

$aug - cc - pVDZ$ bázis	$(C_{69}H_{60}Ni_s)^-$ $\sim 0,9nm$ átmérő		$(C_{145}H_{100}Ni_s)^-$ $\sim 1,1nm$ átmérő		$(C_{173}H_{116}Ni_s)^-$ $\sim 1,2nm$ átmérő	
	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$
...
p_z Rydberg t_2	2.17	2.47	1.79	2.00	1.68	1.86
p_y Rydberg t_2	2.17	2.47	1.78	1.99	1.68	1.86
p_x Rydberg t_2	2.17	2.47	1.77	1.98	1.68	1.86
sRydberg a_1	1.95	1.97	1.62	1.79	1.53	1.55
hibrid t_2	0.08	2.17	-0.18	1.77	-0.18	1.67
hibrid t_2	0.08	2.17	-0.21	1.77	-0.18	1.67
hibrid t_2	0.08	2.17	-0.22	1.64	-0.18	1.67
nikkell 3d e	-3.53	-2.89	-3.30	-2.81	-3.37	-3.13
nikkell 3d e	-3.53	-2.89	-3.35	-2.93	-3.37	-3.13
hibrid a_1	-3.48	-2.61	-3.42	-2.99	-3.60	-2.82
hibrid t_2	-3.98	-2.77	-3.54	-3.02	-3.54	-2.94
hibrid t_2	-3.98	-2.77	-3.59	-3.13	-3.54	-2.94
hibrid t_2	-3.98	-2.77	-3.66	-3.15	-3.54	-2.94
...

4.7. táblázat. A szubsztitúciós nikkell hiba Rydberg gerjesztései. A 4.6. táblázatban szereplő $aug - cc - pVDZ$ bázissal, PBE0 funkcióállal számított gerjesztési energiák eV-ban, és oszcillátorerősségek. A gerjesztések kiinduló állapota az összes Rydberg gerjesztés esetére a spinben félig betöltött t_2 állapot.

$aug - cc - pVDZ$ bázis állapotok	spin	$(C_{69}H_{60}Ni_s)^-$ $\sim 0,9nm$ átmérő	$(C_{173}H_{116}Ni_s)^-$ $\sim 1,2nm$ átmérő
$t_2 \rightarrow a_1 (s)$ Rydberg gerjesztés	$ \uparrow\rangle$	(968nm)1,28eV $1,08 \cdot 10^{-2}$	(1000nm)1,24eV $2,27 \cdot 10^{-2}$
$t_2 \rightarrow t_2 (p_x, p_y, p_z)$ Rydberg gerjesztés	$ \uparrow\rangle$	(821nm)1,51eV $8,10 \cdot 10^{-6}$	(892nm)1,39eV $1,08 \cdot 10^{-2}$
$t_2 \rightarrow t_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ Rydberg gerjesztés	$ \uparrow\rangle$	(693nm)1,79eV $4,54 \cdot 10^{-2}$	(799nm)1,55eV $3,05 \cdot 10^{-2}$
$t_2 \rightarrow e (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ Rydberg gerjesztés	$ \uparrow\rangle$	(663nm)1,87eV $4,69 \cdot 10^{-4}$	(765nm)1,62eV $1,03 \cdot 10^{-2}$

4.8. táblázat. A szubsztitúciós nikkell hiba energiaszintjei, DZP bázissal. A diffúz $aug - cc - pVDZ$ bázis számolásainak eredménye a 4.6. táblázatban található meg.

DZP bázis bázis	$(C_{69}H_{60}Ni_s)^-$ $\sim 0,9nm$ átmérő		$(C_{145}H_{100}Ni_s)^-$ $\sim 1,1nm$ átmérő		$(C_{173}H_{116}Ni_s)^-$ $\sim 1,2nm$ átmérő	
	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$
...
p_z Rydberg t_2	4.16	4.19	3.73	3.77	3.52	3.62
p_y Rydberg t_2	4.16	4.19	3.72	3.76	3.52	3.62
p_x Rydberg t_2	4.16	4.19	3.71	3.75	3.52	3.62
s Rydberg a_1	3.75	3.76	3.41	3.42	3.24	3.24
hibrid t_2	0.19	3.52	-0.06	3.17	-0.09	3.11
hibrid t_2	0.19	3.52	-0.09	3.13	-0.09	3.11
hibrid t_2	0.19	3.52	-0.09	3.11	-0.09	3.11
hibrid a_1	-3.38	-2.51	-3.20	-2.68	-3.52	-2.73
hibrid t_2	-3.89	-2.65	-3.45	-2.78	-3.44	-2.85
hibrid t_2	-3.89	-2.65	-3.49	-2.84	-3.44	-2.85
hibrid t_2	-3.89	-2.65	-3.55	-2.88	-3.44	-2.85
nikkel 3d e	-3.43	-2.77	-3.25	-2.99	-3.30	-3.03
nikkel 3d e	-3.43	-2.77	-3.33	-3.01	-3.30	-3.03
...

4.9. táblázat. A szubsztitúciós nikkel hiba energiaszintjei, DZP bázissal, PBE0 funkcionállal. A lokalizált gerjesztés $|\downarrow\rangle$ spinben történik, a még nem betöltött t_2 állapotra.

DZP bázis állapotok		spin	$(\text{C}_{69}\text{H}_{60}\text{Ni}_s)^-$ $\sim 0,9\text{nm}$ átmérő
$t_2 \rightarrow a_1(s)$			2,81eV
Rydberg gerjesztés	$ \uparrow\rangle$		$4,98 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ni } 3d e \rightarrow t_2$			3,10eV
lokalizált gerjesztés	$ \downarrow\rangle$		$4,80 \cdot 10^{-2}$

4.4. Az eredmények diszkussziója

A tömbi anyagban kimért kísérleti spektrumokkal való direkt összehasonlítás nem lehetséges, mivel a tömbi gyémántban nincsen jelen a felület, sem a kvantumbezártság hatása. Ugyanakkor a $(\text{VNiV})^0$ esetén az látható, hogy egyre nagyobb nanokristályok felé haladva az általam számolt gerjesztési energia közelíti tömbi eset 1.83eV-os értékét. A 4.2. táblázat alapján a $a_{1g} - d_{z^2} \rightarrow e_g$ gerjesztéssel egyeztettem össze a kísérletek ZPL értékét, mivel a legnagyobb $\sim 1,7\text{nm}$ átmérőjű nanogyémánttól kezdődően ez a legalacsonyabb energiájú gerjesztés. Amíg a $e_g - \text{hibrid} \rightarrow e_g$ gerjesztés nem változott a méret függvényében számottevően, addig a $a_{1g} - d_{z^2} \rightarrow e_g$ gerjesztést sokkal erősebb a méretfüggés. A kétféle gerjesztést mintha más mértékben befolyásolta a kvantum bezártság az eredményeim alapján.

A nikkel-vakancia VNiV centrum gerjesztési spektruma a látható fény tartományában helyezkedik el. A semleges $(\text{VNiV})^0$ esetében az előzőek alapján erős kvantum bezártsági hatást találtam: $1,7\text{nm}$ átmérőjű nanogyémánt a fotolumineszcenciája a sárga-piros (2,2eV) tartományba esik, a legkisebb $0,9\text{nm}$ esetében pedig (2,62 – 2,99eV) már kék színű. A negatívan töltött esetben csak kisebb méretű nanokristályban tudtam meghatározni ezidáig a gerjesztési spektrumot. Az eddigi eredmények arra utalnak, hogy a $(\text{VNiV})^-$ alacsonyabb energián bocsájt ki fényt, mint a semleges $(\text{VNiV})^0$.

A szubsztitúciós hiba viszont Rydberg gerjesztésekkel rendelkezik a többségi spincsatornában. A lokalizált gerjesztésekhez a kisebbségi spincsatornában nagyobb energia szükséges. A lokalizált gerjesztéseket csak a legkisebb ~ 71 szénatomot tartalmazó $\sim 0,9\text{nm}$ átmérőjű rendszerre tudtam összehasonlítani, erre voltak eredményeim. Ennek a rendszernek a lokalizált gerjesztése (4.9. táblázat) 3.10eV-nak adódott, szemben a Rydberg gerjesztésekkel, amik 1,28 – 1,87eV értékűnek adódtak (4.7. táblázat), az első $s - p - d$ Rydberg állapotokra történő gerjesztésekkor. A két kiszámolt $\sim 0,9\text{nm}$ és $\sim 1,2\text{nm}$ átmérőjű nanogyémántra a legalacsonyabb energiás s Rydberg gerjesztés nem változtak számottevően ($\sim 0.04\text{eV}$ különbség), mint ahogy azt a (4.7). táblázat mutatja. A p és d Rydberg gerjesztések is csak 0,1 – 0,2eV-al különböznek a kétféle méret esetében, szemben a nikkel-vakancia lokalizált gerjesztésével, ahol ez a különbség a 0,4eV-ot is elérte. Utóbbi konfigurációnak kisebb a szimmetriája, ami a szinteket erősebben felhasíthatja.

A szubsztitúciós hiba esetében a számított gerjesztések a nanokristály felületére kiterjedt állapotokra történnek. A kapott gerjesztések energiái megfelelnek az *in vivo* alkalmazás feltételeinek, mert a 700 – 1000nm tartományba esnek. Ugyanakkor a gerjesztett elektron Rydberg-állapota alig köt a nanogyémánthoz, így a környezet bármilyen kis perturbációja könnyen le tudja róla választani akár

időlegesen, akár véglegesen is. Utóbbi annak felel meg, hogy a gerjesztéssel ionizáljuk a hibát. Hasonló jelenséget megfigyeltek hidrogénnel lezárt nanogyéméntokban az NV^- centrumra, ahol a negatívan töltöt hiba a tömbi gyémántban megszokott gerjesztés hatására elveszti az elektronját, és a semleges NV -hiba lumineszcenciáját tudták csak kimérni [39]. Ezek alapján arra következtettem, hogy a Ni_s hiba nem fog erős lumineszcencia jelet adni, vagy legalábbis erősen függeni fog a környezettől, hogy stabilan fennmaradhasson a Rydberg-állapotokra történő gerjesztés.

5. Összefoglalás

A fluoreszcens nanogyémántok *in vivo* biológiai jelzőrendszerként használhatóak. Sűrűségfukcionál (DFT) és időfüggő sűrűségfukcionál (TD-DFT) módszerek alapján megvizsgáltam nikkkel hibák alapállapotát valamint optikai gerjesztéseit nanogyémántokban. Azt találtam, hogy a nikkkel-vakancia (VN_iV) a nanogyémánt méretétől függően (0.9-1.7 nm) a kék-zöld-sárga-piros (450 – 650nm) tartományban világít gerjesztés hatására, az eddigi nitrogén-vakancia NV színcentrum mellett, amely egy széles spektrumot mutat 650 – 800nm között. A nikkkel-vakancia komplexum egy fontos fluoreszcens centrum lehet, amellyel a többszínű gyémántalapú jelölés megvalósítható lenne. A negatívan töltött szubsztitúciós hiba esetében azt találtam, hogy bár infravörös fényel gerjeszthetőek lennének, de várhatóan ekkor ionizáljuk a hibát, ennek következtében időlegesen, vagy véglegesen elveszíthetjük a lumineszcenciát. Emellett azt is beláttam, hogy ezek a nikkkel hibával rendelkező szubsztitúciós, illetve nikkkel-vakancia hibával rendelkező nanogyémántok paramágneses állapotúak, ezáltal mágneses térrel manipulálhatóak.

6. Függelék

6.1. táblázat. Az általam használt lokalizált bázisok. Ezek a bázisok a TURBOMOLE-ban az alapértelmezett bázisok. Az első oszlop a nikkel teljeselektron DZP bázisát adja, a második a szén, és hidrogén DZP bázisát, végül a harmadik pedig a hidrogén diffúz állapotokkal kiegészített bázisát.

ni DZP	c DZP	h aug-cc-pVDZ
# ni (14s10p5d) / [8s6p3d]	# c (8s4p1d) / [4s2p1d] {5111/31/1}	# h (5s2p) / [3s2p] {311/11}
{621111111/331111/311}	5 s	*
*	3623.8613000 0.16339191000E-02	3 s
6 s	544.04621000 0.12521701000E-01	13.010000000 0.19685000000E-01
409347.86899 0.21251775671E-03	123.74338000 0.62113914000E-01	1.9620000000 0.13797700000
61355.839255 0.16484929893E-02	34.763209000 0.21817729000	0.44460000000 0.47814800000
13964.858128 0.85853287121E-02	10.933333000 0.49800431000	1 s
3956.8598699 0.35015333983E-01	1 s	0.12200000000 1.00000000000
1296.0290474 0.11427672717	3.5744765000 1.00000000000	1 p
475.27876516 0.28015249519	1 s	0.72700000000 1.00000000000
2 s	0.57483245000 1.00000000000	1 s
188.98838775 0.39246284244	1 s	0.29740000000E-01 1.00000000000
76.928736976 0.30331302178	0.17303640000 1.00000000000	1 p
1 s	3 p	0.14100000000 1.00000000000
19.331828730 1.00000000000	9.4432819000 0.37895451000E-01	*
1 s	2.0017986000 0.20818177000	
8.3876399732 1.00000000000	0.54629718000 0.50474166000	
1 s	1 p	
2.5894342897 1.00000000000	0.15202684000 1.00000000000	
1 s	1 d	
1.0071374699 1.00000000000	0.80000000000 1.00000000000	
1 s	*	
0.12732573122 1.00000000000	h DZP	
1 s	# h (4s1p) / [2s1p] {31/1}	
0.46189806319E-01 1.00000000000	*	
3 p	3 s	
2329.8384386 -0.18414189988E-02	13.010701000 0.19682158000E-01	
552.60693015 -0.15173689070E-01	1.9622572000 0.13796524000	
178.71193584 -0.73004669649E-01	0.44453796000 0.47831935000	
3 p	1 s	
67.841750813 -0.23224844852	0.12194962000 1.00000000000	
28.028033533 -0.43596047040	1 p	
12.076469199 -0.38213785733	0.80000000000 1.00000000000	
1 p		
5.0694186684 1.00000000000		
1 p		
1.9911895236 1.00000000000		
1 p		
0.73006887823 1.00000000000		
3 d		
47.088303645 0.31522580302E-01		
13.144067226 0.16855325691		
4.4158589541 0.40930004652		
1 d		
1.4769996640 0.51501527779		
1 d		
0.43728964755 0.33962671234		
1 p		
0.14658800000 1.00000000000		

Hivatkozások

- [1] E. B. Voura, J. K. Jaiswal, H. Mattoussi, S. M. Simon, Tracking metastatic tumor cell extravasation with quantum dot nanocrystals and fluorescence emission-scanning microscopy., *Nature medicine* 10 (9) (2004) 993–998, research Support, Non-U.S. Gov't, Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., Comparative Study,.
URL <http://ukpmc.ac.uk/abstract/MED/15334072>
- [2] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, J. Wrachtrup, Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 130501. doi:10.1103/PhysRevLett.93.130501.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.130501>
- [3] V. Y. Dolmatov, Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications, *Russian Chemical Reviews* 70 (7) (2001) 607.
URL <http://stacks.iop.org/0036-021X/70/i=7/a=R04>
- [4] F. Bundy, Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 156 (1) (1989) 169 – 178. doi:10.1016/0378-4371(89)90115-5.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378437189901155>
- [5] J.-P. Boudou, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds, *Nanotechnology* 20 (23) (2009) 235602.
URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=23/a=235602>
- [6] G.-W. Yang, J.-B. Wang, Q.-X. Liu, Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (35) (1998) 7923.
URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/10/i=35/a=024>
- [7] J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules, *Science* 299 (5603) (2003) 96–99. arXiv:<http://www.sciencemag.org/content/299/5603/96.full.pdf>, doi:10.1126/science.1078239.
URL <http://www.sciencemag.org/content/299/5603/96.abstract>
- [8] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, *Nat Nano* 7 (1) (2012) 11–23. doi:10.1038/nnano.2011.209.
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.209>
- [9] Bradac C., Gaebel T., Naidoo N., S. J., Twamley J., B. J., B. S., Plakhotnik T., Z. V., R. R., Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds, *Nat Nano* 5 (5) (2010) 345–349. doi:10.1038/nnano.2010.56.
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.56>
- [10] J.-C. Arnault, T. Petit, H. Girard, A. Chavanne, C. Gesset, M. Sennour, M. Chaigneau, Surface chemical modifications and surface reactivity of nanodiamonds hydrogenated by cvd plasma, *Phys.*

- Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 11481–11487. doi:10.1039/C1CP20109C.
URL <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP20109C>
- [11] A. M. Smith, M. C. Mancini, S. Nie, Bioimaging: Second window for in vivo imaging, *Nat Nano* 4 (11) (2009) 710–711. doi:10.1038/nnano.2009.326.
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.326>
- [12] N. Mohan, C.-S. Chen, H.-H. Hsieh, Y.-C. Wu, H.-C. Chang, In vivo imaging and toxicity assessments of fluorescent nanodiamonds in *caenorhabditis elegans*, *Nano Letters* 10 (9) (2010) 3692–3699. arXiv:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl1021909>, doi:10.1021/nl1021909.
URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl1021909>
- [13] V. A. Nadolinny, A. P. Yelisseyev, J. M. Baker, M. E. Newton, D. J. Twitchen, S. C. Lawson, O. P. Yuryeva, B. N. Feigelson, A study of 13 c hyperfine structure in the epr of nickel-nitrogen-containing centres in diamond and correlation with their optical properties, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (38) (1999) 7357.
URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/11/i=38/a=314>
- [14] V. Nadolinny, J. Baker, M. Newton, H. Kanda, Epr studies of a nickel-boron centre in synthetic diamond, *Diamond and Related Materials* 11 (36) (2002) 627 – 630, 12th European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide. doi: 10.1016/S0925-9635(01)00620-3.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963501006203>
- [15] I. Aharonovich, C. Zhou, A. Stacey, F. Treussart, J.-F. Roch, S. Praver, Formation of color centers in nanodiamonds by plasma assisted diffusion of impurities from the growth substrate, *Applied Physics Letters* 93 (24) (2008) 243112. doi:10.1063/1.3049606.
URL <http://link.aip.org/link/?APL/93/243112/1>
- [16] J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang, M. K. Bowman, Fourier-transform and continuous-wave epr studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3905–3913. doi:10.1103/PhysRevB.41.3905.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.3905>
- [17] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, Epr studies of interstitial ni centers in synthetic diamond crystals, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9843–9852. doi:10.1103/PhysRevB.42.9843.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.9843>
- [18] M. H. Nazaré, A. J. Neves, G. Davies, Optical studies of the 1.40-ev ni center in diamond, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 14196–14205. doi:10.1103/PhysRevB.43.14196.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.14196>
- [19] V. Nadolinny, A. Yelisseyev, Structure and creation conditions of complex nitrogen-nickel defects in synthetic diamonds, *Diamond and Related Materials* 3 (9) (1994) 1196 – 1200. doi:10.1016/S0925-9635(94)90168-6.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963594901686>

- [20] T. Pawlik, C. Noble, J.-M. Spaeth, Optically detected electron paramagnetic resonance of ni-related defects in synthetic diamond crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (43) (1998) 9833. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/10/i=43/a=027>
- [21] W. Gehlhoff, R. N. Pereira, The identity of the ab1 and ne4 electron paramagnetic resonance spectra in high-pressure-high-temperature diamond, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (50) (2002) 13751. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=50/a=304>
- [22] K. Iakoubovskii, A. Stesmans, B. Nouwen, G. J. Adriaenssens, ESR and optical evidence for a ni vacancy center in cvd diamond, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 16587–16594. doi:10.1103/PhysRevB.62.16587. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.16587>
- [23] R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado, L. V. C. Assali, Electronic properties and hyperfine fields of nickel-related complexes in diamond, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115202. doi:10.1103/PhysRevB.79.115202. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.115202>
- [24] J. Perdew, S. Kurth, Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century, in: C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), *A Primer in Density Functional Theory*, Vol. 620 of *Lecture Notes in Physics*, Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 1–55. doi:10.1007/3-540-37072-2_1. URL http://dx.doi.org/10.1007/3-540-37072-2_1
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [26] M. Vörös, A. Gali, Optical absorption of diamond nanocrystals from ab initio density-functional calculations, *Physical Review B* 80 (16) (2009) 161411.
- [27] A. Gali, Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit, *Physical Review B* 79 (23) (2009) 235210.
- [28] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *The Journal of Chemical Physics* 105 (22) (1996) 9982–9985. doi:10.1063/1.472933. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/105/9982/1>
- [29] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model, *The Journal of Chemical Physics* 110 (13) (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/110/6158/1>
- [30] C. Adamo, V. Barone, Inexpensive and accurate predictions of optical excitations in transition-metal complexes: the tddft/pbe0 route, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation*,

- and Modeling (Theoretica Chimica Acta) 105 (2000) 169–172, 10.1007/s002140000202.
URL <http://dx.doi.org/10.1007/s002140000202>
- [31] E. Runge, E. K. U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997–1000. doi:10.1103/PhysRevLett.52.997.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.997>
- [32] M. E. CASIDA, Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules, Ch. 5, pp. 155–192. arXiv:http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789812830586_0005, doi:10.1142/9789812830586_0005.
URL http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812830586_0005
- [33] M. Lax, The franck-condon principle and its application to crystals, The Journal of Chemical Physics 20 (11) (1952) 1752–1760.
- [34] R. C. Hilborn, Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that, American Journal of Physics 50 (11) (1982) 982–986. doi:10.1119/1.12937.
URL <http://link.aip.org/link/?AJP/50/982/1>
- [35] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [36] S. F. Boys, Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 200 (1063) (1950) 542–554. arXiv:<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/200/1063/542.full.pdf+html>, doi:10.1098/rspa.1950.0036.
URL <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/200/1063/542.abstract>
- [37] G. Ludwig, H. Woodbury, Electron spin resonance in semiconductors, Vol. 13 of Solid State Physics, Academic Press, 1962, pp. 223 – 304. doi:10.1016/S0081-1947(08)60458-0.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708604580>
- [38] G. D. Watkins, Deep levels in semiconductors, Physica B+C 117-118, Part 1 (0) (1983) 9 – 15. doi:10.1016/0378-4363(83)90432-1.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436383904321>
- [39] V. Petráková, A. Taylor, I. Kratochvílová, F. Fendrych, J. Vacík, J. Kučka, J. Štursa, P. Cígler, M. Ledvina, A. Fišerová, P. Kneppo, M. Nesládek, Luminescence of nanodiamond driven by atomic functionalization: Towards novel detection principles, Advanced Functional Materials 22 (4) (2012) 812–819. doi:10.1002/adfm.201101936.
URL <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201101936>