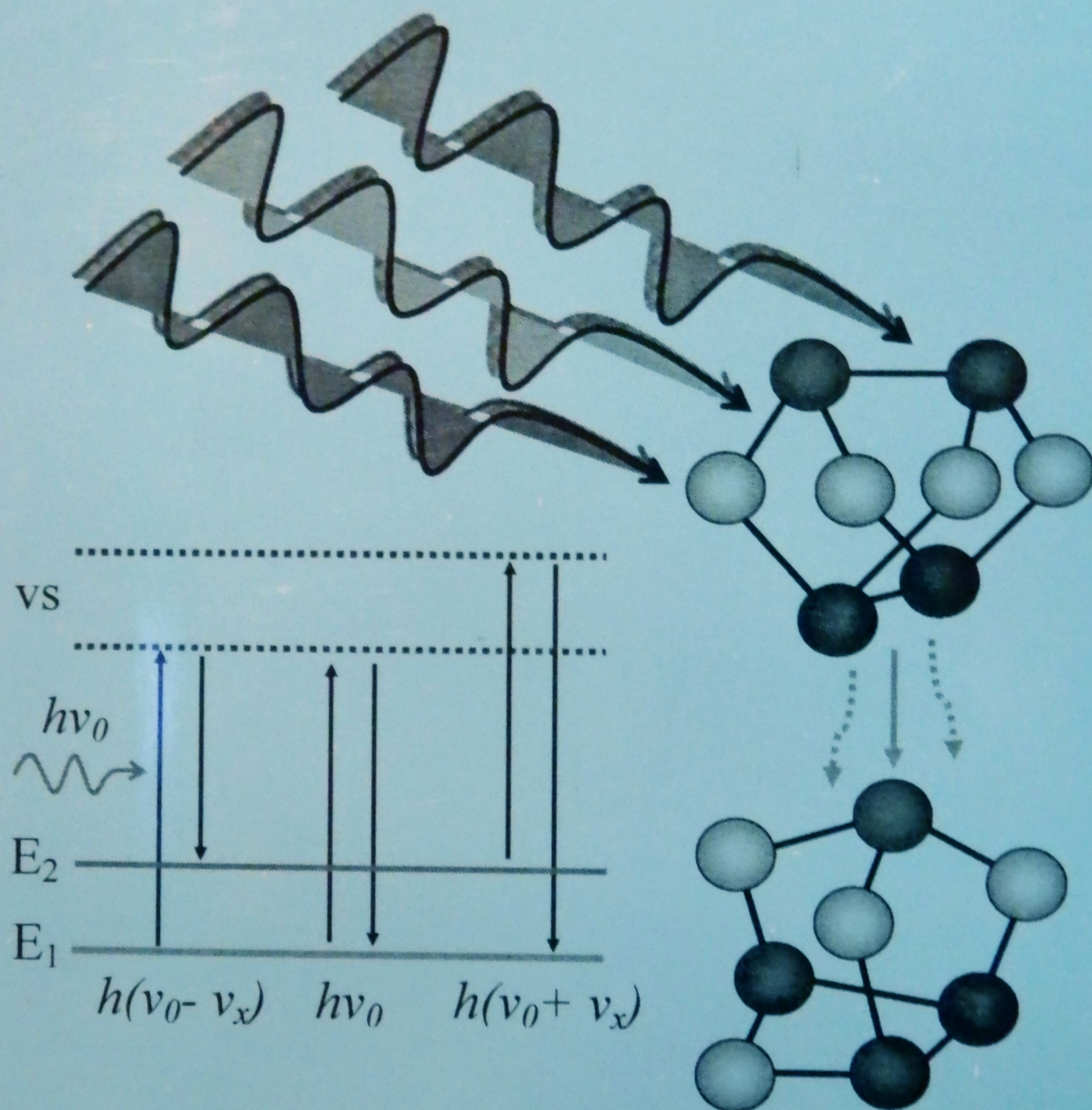


MITSA V., HOLOMB R., VERES M., KOÓS M.

RAMAN SZÓRÁS NANOSZERKEZETŰ KALKOGENID ÜVEGEKBEN



Ungvár – Budapest
2009

MITSA V., HOLOMB R., VERES M., KOÓS M.

**RAMAN SZÓRÁS NANOSZERKEZETŰ KALKOGENID
ÜVEGEKBEN**

Ungvár –Budapest

2009

Lektorok:

Dr. Fékesházy István professzor, osztályvezető, Ukrán Nemzeti Tudományos Akadémia Félvezetők Fizikája Kutatóintézete, Kijev

Technikai szerkesztők: Fedák Anita, Marton Aniko

Szerzők:

Prof. Dr.Mitsa V., Dr. Holomb R., (Ungvári Nemzeti Egyetem)

DR. VERES M., PROF. DR. KOÓS M. (Magyar Tudományos Akadémia)

A kiadvány az ukrán-magyar államközi tudományos kutatási együttműködés keretében készült

A kötetet az Ungvári Nemzeti Egyetem magyar tannyelvű humán természettudományi kar részére, illetve az ukrainai és magyarországi diákok, aspiránsok, tudományos kutatóknak ajánljuk.

TARTALOM

ÖSSZEFOGLALÓ	5
1. BEVEZETÉS	6
2. AZ ÜVEGEK KÖTÉSSZERKEZETI TULAJDONSÁGAINAK ÉS KÖZÉPTÁVÚ RENDEZŐDÉSÉNEK VIZSGÁLATÁRA ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI ÉS ELMÉLETI MÓDSZEREK	8
2.1. A kalkogenid üvegek előállítása és a spektroszkópiai vizsgálatok során használt mintákkal szembeni követelmények	8
2.2. Az abszorpció és Urbach nyúlványának vizsgálata	9
2.3. A Raman szórás spektrumok mérése	11
2.3.1. Raman szórás meghatározása Raman mikroszkóppal	13
2.4. Elektron- és rezgési spektrum számítási módszerek	14
2.4.1. A molekuláris rendszerek rezgési spektrumainak kvantumelméleti alapjai	15
2.4.2. A függetlenrészecske közelítés	18
2.4.3. Az átlagtér módszer	20
2.4.4. Slater-determináns és Hartree-Fock módszer a többielektronos atomoknál	23
2.4.5. A Hartree-Fock módszer alkalmazása molekuláris szerkezeti egységekre	26
2.4.6. LCAO közelítés. Roothaan egyenlet	28
2.4.7. RHF és UHF módszer. A HF módszer hiányosságai és az elektronkorreláció	32
2.4.8. A kvantumkémiai módszerek gyakorlati alkalmazása. A nem empirikus számítások bázisfüggvényei	34
2.4.9. Sűrűségfunkcionál elmélet (DFT)	38
2.4.10. Az As_nS_m klaszterek rezgési- és elektronspektrumainak számítási módszere	42
3. As_xS_{100-x} ÜVEGEK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA RAMAN SZÓRÁSSAL KÜLÖNBÖZŐ GERJESZTŐ ENERGIÁK ESETÉN	43
3.1. Fotoindukált változások a kalkogenid üvegekben és rétegekben	
3.1.1. Irreverzibilis fotoszerkezeti változások	
3.1.2. Reverzibilis fotoszerkezeti változások	
3.1.3. Fotoindukált megfolyás	
3.1.4. Fotoindukált anizotrópia	
3.1.5. Anizotróp optomechanikai effektus	
3.2. Az abszorpció és Urbach nyúlványának változása a hőmérséklet és az összetétel függvényében $As-S$ üvegekben	49
3.3. A technológiailag módosított $g-As_2S_3$ rezgési spektrumainak szerkezeti interpretációja molekuláris közelítésben	53
3.4. Az As_xS_{100-x} üvegek Raman spektrumának gerjesztő energia-függése: fotoindukált szerkezeti átalakulások	59
3.4.1. Arzénnel dúsított $As-S$ üvegek Raman szórás spektrumai	62
3.5. Az As_xS_{100-x} szerkezeti egységek (As_nS_m klaszterek) geometriai és energetikai tulajdonságai	73
3.6. Az arzén-kén- és a kéntartalmú szerkezeti építőkövek elektronszerkezetének jellegzetességei	79

4. A GE-S ÜVEGKÉPZŐ RENDSZER **85**

4.1. A GeS_2 üveg optikai abszorpciója az Urbach tartományban és ennek függése a szintézis körülményeitől **85**

4.2. A GeS_2 üveg lokális szerkezete: a Ge_nS_m klaszter optimális geometriai konfigurációja, energiája és stabilitása **89**

4.3. A Ge_nS_m klaszterek elektronszerkezetének számítása és a tilossávszélesség analízise **94**

5. ÖSSZEFOGLALÁS **99**

6. IRODALOMJEGYZÉK

ÖSSZEFOGLALÓ

A könyv különböző összetételű bináris As(Ge)-S kalkogenid üvegek kötősszerkezetének és középtávú rendeződésének Raman szórással történő vizsgálata során elért eredményeket mutatja be. Leírja a szerkezetvizsgálatokhoz használt arzénnel dúsított As(Ge)-S rendszerű bináris üvegek előállításának technológiai feltételeit. Ismerteti a Raman spektroszkópia, mint vizsgálati módszer alkalmazásával kapott eredményeket ezeken az üvegeken. Bemutatja az $\text{As(Ge)}_n\text{S}_m$ nanoklaszterek rezgési- és elektronspektrumainak számítási módját ab initio módszerrel. Tárgyalja a sávok alakjának és pozíciójának változását a Raman spektrumokban a Raman szórás gerjesztési energiájának változásával. Összekapcsolja az As-S üveg különböző gerjesztési energiákkal kísérletileg meghatározott spektrumait és az As_nS_m nanofázisok ab initio számításokkal meghatározott rezgési spektrumait a bináris kalkogenid tömbi üvegek és vékonyrétegek esetében. Az üvegek és rétegek Raman spektrumában a gerjesztő energia módosításakor megfigyelhető változások polimorf átalakulásokhoz kapcsolhatók, amelyek a lézersugárzás hatására mennek végbe a nemkristályos fázisokban.

Kulcsszavak: Kalkogenid üveg, Raman spektroszkópia, polimorf átalakulás, ab initio számítások, üveg szerkezete, nanoklaszter

1. BEVEZETÉS

A kalkogén elemeket (a periódusos rendszer 6. csoportjának elemei, S, Se, Te) tartalmazó, félvezető viselkedést mutató nemkristályos anyagokat kalkogenid üvegeknek nevezzük [1-3]. Osztályozásuk alapja az anyag kémiai összetétele [2]. Az utóbbi évtizedben unikális tulajdonságaiknak köszönhetően a kalkogenid üvegszerű félvezetők az ipar figyelmének középpontjába kerültek. Elektrografikus bevonatokként, foto-, elektron- és röntgenrezisztékként, elektrooptikai kapcsolókban és memóriaegységekben, nagy adatsűrűségű újraírható optikai adathordozókban, az integrált optika passzív és aktív elemeinek gyártásában alkalmazzák ezeket, mely termékeket több ország ipara is gyártja [4-11]. A robbanásszerűen fejlődő nano-optika és lézertechnika azonban új nanoszerkezetű anyagok bevezetését igényli olyan alkotóelemek előállításához, amelyek átlátszóak a spektrum látható és infravörös tartományában is [6].

Az alkalmazások számára fontos nemkristályos félvezetők azon összetételeinek kiválasztása, melyek lézersugárzás hatására megváltoztatják tulajdonságaikat csak úgy lehetséges, ha tudjuk, milyen szerkezeti változások mennek végbe az ilyen anyagokban. Az optikai és termofizikai jelenségek mellett a különböző energiájú lézersugárzás okozta szerkezeti változások jelentős hatást gyakorolnak a nemkristályos anyagok szerkezeti mátrixának kötéseire is [4].

A kalkogenid üveg félvezetők vékonyréteg formájában való alkalmazásakor törvényszerűen felmerül a kérdés: mennyire tekinthetők egyenértékűnek a tömbi üveg és a réteg optikai tulajdonságai és szerkezete? Külső tényezők hatására (foto-, termo- és elektroindukált hatások [10-12]) az alacsony átlagkoordinációjú kalkogenid üvegszerű félvezetőkben anizotróp szerkezeti egységek jelennek meg [12], amelyek lényegesen befolyásolhatják a réteg tulajdonságait. Már a vékonyrétegek tanulmányozásának korai fázisában kimutatták, hogy az elemi és bináris üvegekben a rövidtávú rend a vákuumpárologtatott vékonyréteg szerkezet esetében lényegesen különbözik a kiinduló tömbi üvegektől [13,14].

Jelen könyv célja az As(Ge)-S bináris kalkogenid rendszer üvegeiben végbemenő szerkezeti változások elméleti és kísérleti vizsgálata különböző

fotonenergiákkal gerjesztett Raman szórás segítségével. A kísérletileg mért spektrumokban található sávok szerkezeti hozzárendelése a különböző klaszterek rezgési- és elektronspektrumainak ab initio kvantum-mechanikai számításokkal, a “Gaussian 2003” és a “Gamess” programcsomagok felhasználásával történt.

2. AZ ÜVEGEK KÖTÉSSZERKEZETI TULAJDONSÁGAINAK ÉS KÖZÉPTÁVÚ RENDEZŐDÉSÉNEK VIZSGÁLATÁRA ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI ÉS ELMÉLETI MÓDSZEREK

2.1. A kalkogenid üvegek előállítása és a spektroszkópiai vizsgálatok során használt mintákkal szembeni követelmények

Az As-S és GeS_2 összetételű anyagok szintézise különlegesen tiszta kiinduló anyagokból történt kvarc ampullákban. A komponensek tömegének 10^{-7} kg pontossággal való meghatározás után az összetevők előzőleg tömény salétromsavval kezelt és desztillált vízzel átmosott égetett kvarc ampullákba kerültek. A kiinduló keverékkel teli ampullákat oxigéngáz-égővel vízpáramentesítették 400-450 K hőmérsékleten, majd 10^{-4} torr vákuum alatt lezárták.

Az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ üvegek szintézise egyenletes hevítés mellett történt cső alakú elektromos kályhában 900 °C-on, amit a minták levegőn történő szobahőmérsékletre hűtése követett. A hűtés során a mintákban kialakult belső feszültségek kiküszöbölése érdekében a minták hőkezelésen estek át.

A technológiai feltételeknek a GeS_2 szerkezetére és tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálatához előállított üvegek szintézise bizonyos esetekben ennél összetettebb volt. Először a keveréket tartalmazó ampulla 800 K hőmérsékletre való hevítése történt meg 250 K/h sebességgel, majd a minta ezen a hőfokon maradt 5 órán keresztül. Ez elősegítette a kénpára nyomásának lecsökkentését az ampullákban, és így meggátolta azok szétrepedését a szintézis során. Ezután a hőmérsékletet 1200 K-re emelték 100 K/h sebességgel. Az olvadék ilyen hőmérsékleten maradt 10 órán keresztül, majd $1,5 \cdot 10^2$ K/s sebességgel megtörtént annak lehűtése (vízben). A kapott minták homogénnek bizonyultak és nem tartalmaztak kristályos fáziskiválásokat. Ezt követően a GeS_2 minta három egyenlő részre lett osztva, és a kvarc ampullákba helyezett részeket 10^{-4} torr

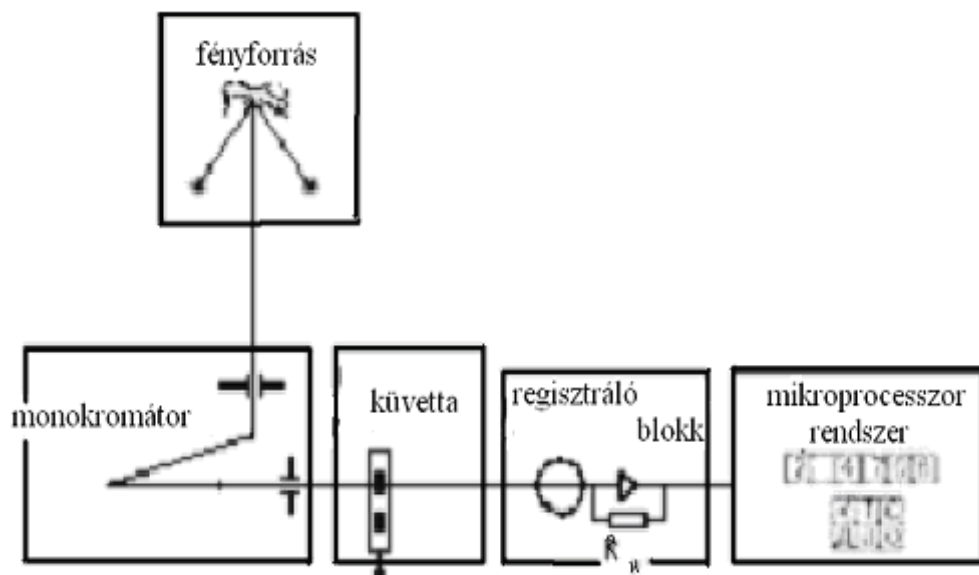
vákuumra való leszívás után kiégették. Később mind a három ampullát 100 K/h sebességgel hevítették három különböző T_c szintézis-hőmérsékletre (1173, 1273 és 1373 K). Az említett hőmérsékletek elérése után az olvadékot 10 h-n át maradt ilyen körülmények között, majd $1,5 \cdot 10^2$ K/s sebességgel megtörtént annak lehűtése.

Az üveg Raman spektrumának vizsgálatára olyan mintákra van szükség, amelyek mentesek a repedésektől és megfelelő geometriával rendelkeznek. A tömbi üvegből a minták lapok formájában lettek kivágva, majd víz és M10/M5 csiszolópor keverékével előkészítve. A felszín gyémántkrém vagy M0.5 gyémántpor segítségével lett fényesre polírozva, ezt követően pedig CCl_4 -gyel megtisztítva.

Az abszorpciós él kísérleti meghatározásához különböző vastagságú lapok lettek készítve a tömbi üvegekből. Az α abszorpciós él kisfrekvenciás nyúlványainak kísérleti vizsgálatához 1 cm lapvastagság is szükséges. Az $\alpha(h\nu)$ abszorpciós spektrum meghatározása céljából a lapvastagságokat lépésszerűen csökkentettük. A kalkogenid üveg félvezetők optikai állandójának meghatározása lehetséges a különböző vastagságú lapok transzmissziójának mérésével, aminél nagyon fontos, hogy a minták homogének és plán-parallelek legyenek, továbbá hogy a felületi reflexiójuk és a diffúz szórás is nagyon hasonló legyen.

2.2. Az abszorpciós él Urbach nyúlványának vizsgálata

Az abszorpciós spektrum meghatározására az abszorpciós él tartományában transzmissziós méréseket végeztünk SZF-46 típusú egysugaras spektrofotométerrel a 130-1110 nm tartományban [6]. A vizsgálat alapjául a két fénynyaláb intenzitásarányának mérése szolgál, nevezetesen a vizsgált mintán illetve a referencián áthaladt nyaláb intenzitásának a viszonya. Az SZF-46 blokkdiagramja a 2.1. ábrán látható.



2.1. ábra: Az SZF-46 spektrofotométer blokkdiagramja

Az abszorpciós koefficiens T transzmisszió és R reflexió alapján lehet kiszámítani a következő képlettel:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T}, \quad (2.1)$$

ahol d – a minta vastagsága. Megfelelően választott rétegvastagságú mintasorozatokon végzett transzmisszió mérésekből a reflexió mérése nélkül is meghatározható az abszorpciós koefficiens a [15] irodalomban megadott, itt nem részletezendő módon. Ekkor azonban hallgatólagosan feltételezzük, hogy az adott frekvenciánál a reflexiója és a szórása az adott vastagságú mintáknak megegyezik.

A legtöbb kalkogenid üvegszerű félvezető esetében az abszorpciós koefficiens kifejezhető a következő módon:

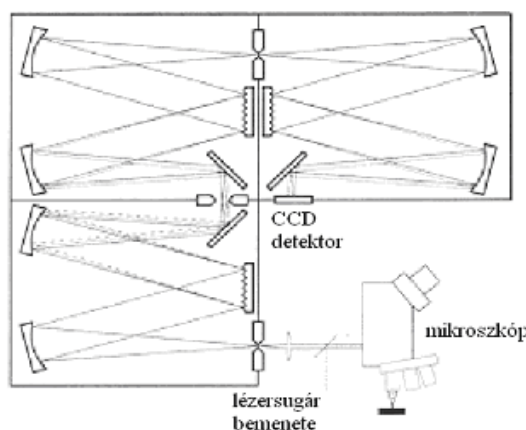
$$\ln \alpha = \Gamma(T) [h\nu - E_g(T)], \quad (2.2)$$

ahol E_g – a pszeudogap szélessége.

Az üveg pszeudogapjének értéke (E_g) $\alpha = 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ abszorpciónál lett meghatározva az $\alpha = f(h\nu)$ görbékből.

2.3. A Raman szórási spektrumok mérése

Technikai szempontból bármilyen kísérleti berendezésnek, mely a Raman spektrum vizsgálatára szolgál, legalább három alapvető összetevőt kell tartalmaznia: fényforrást (a szórás gerjesztése), spektrométert (jelfeldolgozás), és detektort (jelregisztrálás).



2.2. ábra: DILOR-XY800 háromrácsos spektrométer. Az első két rácsfokozat sáváteresztő szűrőként funkcionál, a harmadik pedig rávetíti a spektrumot a CCD-re.

A minta azon tartományának geometriai méreteitől függően, ahol a szórás gerjesztése történik, mikro- és makro-Raman spektroszkópia különböztethető meg. Mindkét módszernek megvannak a maga előnyei, és hátrányai. Az első esetben a gerjesztő lézersugár a mintán mikrométernyi átmérőjű tartományban fókuszálódik és a Raman jel erről a területről lesz rögzítve. A mikroszkóppal felszerelt mikro-Raman rendszer alkalmazása lehetőséget ad a felszín feltérképezésére, a minta hibás területeinek kimutatására stb. Ebben az esetben lényeges hátrányt jelentenek

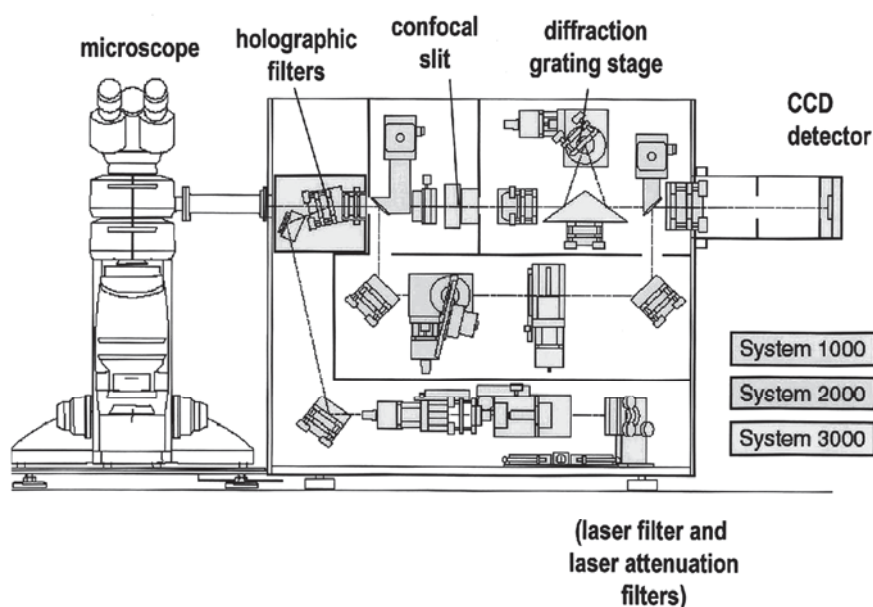
a Raman spektrumok alacsonyfrekvenciás részének rögzítésekor felmerülő nehézségek. A makro-Raman konfigurációban a gerjesztő nyaláb áthalad a minta teljes térfogatán. Ez megfelelő intenzitást biztosít, azonban a spektrum „integrált” jellegzetességekkel rendelkezik. A módszer előnye viszont, hogy a kisfrekvenciás tartományban könnyen lehet méréseket végezni.

Jelen munka során a Raman spektrum mérésének mindkét módszere alkalmazásra került, különböző spektrométerek használatával. A spektrométer típusától függően a Raman szórás detektoraként fotoelektron-sokszorozó vagy CCD (CCD – charge couple device, töltéscsatolt eszköz) szolgált. A rezonanciás jelenségek vizsgálatához különböző lézerek, például gázlézerek szolgáltak gerjesztő forrásként, amelyek számos intenzív vonallal rendelkeznek a látható tartományban. A nagyfelbontású Raman spektrumok mérése Fourier-transzformációs (FT) spektrométerrel történt [6]. A kalkogenid üvegek Raman szórásának rögzítésekor alkalmazott módszerek részletesebb leírása a következőkben található.

A kisfrekvenciás Raman spektrumok mérése a korszerű DILOR-XY800 spektrométerrel történt, amely használható egyrácsos üzemmódban holografikus szűrővel kombinálva széles energiatartomány méréséhez, vagy két és háromrácsos üzemmódban is a gerjesztő lézervonalhoz közeli spektrumok rögzítésére (2.2. ábra). A készülék makro (a nagyméretű minták tanulmányozásához) és mikro (2 mikron alatti gerjesztőnyaláb-átmérő) összeállításban is használható. A Raman spektrométerben egy Ar^+/Kr^+ lézer szolgál gerjesztő forrásként. A gázkeverék lézer számos vonallal rendelkezik az 1,8-2,7 eV tartományban, amely jól használható a rezonancia-jelenségek tanulmányozásához a kalkogének Raman spektroszkópiájában. A szórt jelet a CCD kamera detektálja, amely folyékony nitrogén hőmérsékletre van lehűtve.

2.3.1. Raman szórás meghatározása Raman mikroszkóppal

A kalkogenidek mikro-Raman spektrumainak mérése két rendszeren történt: egy Renishaw System 1000 (2.3. ábra) és egy Dilor-LabRam spektrométer segítségével. Mindkét eszköz különböző nagyításokra képes mikroszkóphoz volt kapcsolva.



2.3. ábra: A Renishaw System 1000 spektrométer sematikus ábrája: 1) holografikus szűrő, 2) konfokális rés, 3) diffrakciós rács, 4) szűrők, 5) CCD detektor, 6) Leica DM/LP mikroszkóp.

A Raman szórás gerjesztése ebben az esetben különböző lézerekkel történt: 1) $\lambda_{g,1}=785$ nm hullámhosszon működő diódalézer ($E_{f,1}=1,58$ eV fotonenergia); 2) He-Ne lézer ($\lambda_{g,2}=632,8$ nm, $E_{f,2}=1,96$ eV); 3) Ar-ion lézer ($\lambda_{g,3}=514,5$ nm, $E_{f,3}=2,41$ eV). Ez lehetővé tette egyrészt a rezonanciajelenségek megfigyelését a kalkogenid üvegek Raman spektrumában, másrészt pedig a szerkezeti átalakulások kimutatását.

2.4. Elektron- és rezgési spektrum számítási módszerek

A környező világ felépítésének és dinamikájának tanulmányozása során egész sor fontos felismerés született a természettudományok területén. Ebben a folyamatban fontos helyet foglal el az anyag kvantumelmélete, amely az egyetemes kvantummechanikai törvényeket használja az atomi-molekuláris szinten végbemenő jelenségek és folyamatok leírásához [16-28].

A rezgési spektroszkópia jelentős helyet foglal el az amorf rendszerek szerkezetének vizsgálati módszerei között, minthogy közvetlenül összekapcsolható az anyag belső felépítésével. A mért spektrum – egy bonyolult függvény, amely függ a geometriai szerkezettől, tömegeloszlástól és az atomok közötti erőktől, és ezek nehézségeket jelentenek a spektrum kiértékelése során. Mivel maga a spektrum egy sajátos módon kódolt fénykép a rendszer belső összetételéről, ezért felbontásához és értelmezéséhez, és így információ gyűjtéséhez a szerkezetről és a rendszer tulajdonságairól, a kísérleti és elméleti módszerek szoros összekapcsolása szükséges [7, 8].

Azért, hogy növeljük a kísérleti adatok értelmezésének megbízhatóságát, valamint megértsük a kalkogén üvegekben megvilágítás hatására végbemenő folyamatokat, e munka során a szerkezeti egységek leírására szolgáló olyan számításokat használtunk, mint az optimális geometria, sajátfrekvencia, stabilitás, képződési energia, az energiagap értékének meghatározása. A számításokhoz alapvetően olyan kvantummechanikai programokkal történtek, mint a GAMESS (US) [23] és a Gaussian-03 [24].

A számítások egy sor elméleti módszeren alapulnak: a Hartree-Fock módszer és a sűrűségfunkcionál elmélet (DFT – density functional theory). Az elméleti számításokhoz ismert adatbázisokat is igénybe vettünk, valamint általunk módosított báziskészleteket is létrehoztunk.

A szerkezet előzetes optimalizálása a Hartree-Fock közelítést felhasználva történt. Az elektronkorreláció számítása, a további optimalizálás, a rezgési spektrumok számítása és a klaszterek szórási járuléka intenzitásának

meghatározására DFT módszerrel történt, BLYP funkcionállal, amely a "B" (Becke [29]), és "LYP" (Lee, Yang és Parr [30]) funkcionálokból tevődik össze. Az As és S atomok báziskészletéhez a Stuttgart RLC ECP [13] bázist használtuk (6-31G*(d)).

2.4.1. A molekuláris rendszerek rezgési spektrumainak kvantumelméleti alapjai

A kvantumelmélet szerint a szilárd testeket alkotó molekulák vagy más szerkezeti építőkövek nem tekinthetők az atomok egyszerű összességéként, hanem egyetlen egységként, amely magokból és elektronokból áll [26-28].

A többatomos molekula spektrumának elmélete a molekula teljes energiájának összetevőkre való felbontásán alapszik: az elektronok mozgását a maghoz viszonyítva tekintik, a mag relatív pozíciójának periodikus változását (rezgő mozgás) és a molekula forgó mozgását együttesen vizsgálják. A molekula teljes energiája e mozgások energiájának összege [28, 31-33]. A molekuláris kvantumkémia alapegyenlete – a stacionárius nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet [26]:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{p}, \mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{p}, \mathbf{R}\}), \quad (2.3)$$

ahol \hat{H} – a molekuláris Hamilton-operátor, E – a molekulák teljes energiája, $\Psi(\{\mathbf{p}, \mathbf{R}\})$ – a molekulák hullámfüggvénye, melynek segítségével kiszámíthatók a molekula fizika-kémiai tulajdonságai. A $(\{\mathbf{p}, \mathbf{R}\})$ szimbólum az elektronok és a magok koordinátáinak összességét jelöli.

A nem-relativisztikus Hamilton-operátor olyan tagokat tartalmaz, amelyek leírják az energia összetevőit, és összekapcsolják az összes elektron és mag kinetikus energiáját, valamint azok Coulomb-kölcsönhatásának energiáját:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= T_{\mathcal{A}}(\vec{K}) + T_E(\vec{K}) + V_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(\vec{K}) + V_{E\mathcal{A}}(\vec{K}, \vec{P}) + V_{EE}(\vec{P}) = \\
&= -\frac{\eta^2}{2} \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{\eta^2}{2m} \sum_i^N \frac{1}{M_A} \nabla_i^2 + \sum_A^M \sum_B^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},
\end{aligned} \tag{2.4}$$

ahol i, j – az elektronoknak, A, B – a magoknak megfelelő indexek, M_A és m – mag és elektrontömegek, \vec{K} és \vec{P} – mag- és elektronkoordináták. A spin-orbitális kölcsönhatást nem vesszük figyelembe (a rendszer energiája csak a teljes hullámfüggvény spin részével van meghatározva). A továbbiakban atomi mértékegységeket használunk, ahol $e=1$, $m=1$, $\eta=1$, és az $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ konstans szorzó elhagyható.

A $V_{E\mathcal{A}}$ elektron-mag kölcsönhatás megléte miatt a (2.4) Hamilton-operátor nem bontható mag- és elektron összetevőkre. Ez a felbontás csak a Born-Oppenheimer közelítést alkalmazva végezhető el, amely szerint a mag elektronokhoz képest “lassú” mozgása következtében az elektronok és magok mozgását szét lehet bontani, és az elektronok mozgását a rögzített magok helyzetéhez viszonyítva lehet tárgyalni. A közelítést az indokolja, hogy az elektron és mag tömegének aránya $\sim 1/1836$. Így a magok sokkal lassabban mozognak és az elektronok átlagolt mozgását “érzékelik”, az elektronok számára pedig a mag helyzete szinte rögzített. Így a hullámfüggvény leírható az elektron- és mag tagok szorzataként: $\Psi(\{\vec{P}, \vec{K}\}) = \Psi_{E\mathcal{I}}(\{\vec{P}, \vec{K}\}) \Psi_{\mathcal{A}\mathcal{I}}(\{\vec{K}\})$. Az elektron hullámfüggvénye kielégíti az elektron Schrödinger-egyenletét:

$$\hat{H}_E \Psi_{E\mathcal{I}} = E_{E\mathcal{I}} \Psi_{E\mathcal{I}}, \text{ ahol } \hat{H}_E = T_E(\vec{P}) + V_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(\vec{K}) + V_{E\mathcal{A}}(\vec{K}, \vec{P}) + V_{EE}(\vec{P}) \tag{2.5}$$

Megvizsgáljuk azokat a tagokat, amelyek az elektronok és a mag kinetikus energiáját írják le:

$$\nabla_i^2 \Psi_{E\mathcal{I}}(\{f, k\}) \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}}(\{k\}) = \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}}(\{k\}) \nabla_i^2 \Psi_{E\mathcal{I}}(\{f, k\}) \quad (2.6a)$$

$$\begin{aligned} \nabla_A^2 \Psi_{E\mathcal{I}}(\{f, k\}) \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}}(\{k\}) &= \Psi_{E\mathcal{I}}(\{f, k\}) \nabla_A^2 \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}}(\{k\}) + 2 \nabla_A \Psi_{E\mathcal{I}}(\{f, k\}) \nabla_A \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}}(\{k\}) + \\ &+ \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}}(\{k\}) \nabla_A^2 \Psi_{E\mathcal{I}}(\{f, k\}) \end{aligned} \quad (2.6b)$$

A molekulákban a magok csak kis amplitúdójú rezgéseket végeznek, miközben az elektronok delokalizáltak. Így a $\Psi_{E\mathcal{I}}$ a mag k koordinátájának folyamatosan változó függvénye, és e koordináta szerinti első és második deriváltját figyelmen kívül lehet hagyni. A (2.5) egyenletet figyelembe véve a teljes Schrödinger-egyenlet a következőképpen írható le:

$$-\frac{\eta^2}{2} \Psi_{E\mathcal{I}} \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}} + \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}} E_{E\mathcal{I}} \Psi_{E\mathcal{I}} = E \Psi_{E\mathcal{I}} \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}} \quad (2.7)$$

Ezt az egyenletet $\Psi_{E\mathcal{I}}$ -nal elosztva meghatározható a $\Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}}$:

$$(T_{\mathcal{I}} + E_{E\mathcal{I}}) \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}} = E \Psi_{\mathcal{I}\mathcal{I}} \quad (2.8)$$

Ezáltal az elektron energiája, amely az elektron mozgási energiájának összege a rögzített mag terében, valamint a mag kölcsönhatási energiáját is tartalmazza, mint potenciális energia van jelen a mag mozgását leíró Schrödinger-egyenletben. Az $E_{E\mathcal{I}}$ -t különböző értékek mellett kiszámítva megkapjuk a potenciális felületi energiát, amely mentén a mag mozog az energetikai térben. A molekula teljes energiája a Born-Oppenheimer közelítésben az $E = E_{E\mathcal{I}} + T_{\mathcal{I}}$ összegként szerepel, ahol a $T_{\mathcal{I}}$ a mag rezgési-forgási energiája.

2.4.2. A függetlenrészecske közelítés

A kémiai rendszerek elektronállapotainak és tulajdonságainak tanulmányozásához az elektron Schrödinger-egyenletét szükséges megoldani [25,26];

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

A megoldás a variációs elv szerint kereshető, amely minimalizálja a rendszer energiáját és meghatározza azt a függvényt, amely maximálisan közelíti a \hat{H} operátor sajátfüggvényét. A variációs elv azon alapul, hogy bármely lehetséges i állapotú rendszer energiájának E_i átlagértéke nem lehet kisebb a \hat{H} operátor sajátfüggvényének E_0 alsó értékétől [34]. A Schrödinger-egyenlet megoldásához minimalizálni kell az energiát:

$$E = \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.10)$$

vagyis megkeresni azt a hullámfüggvényt, amelynél az energia minimális lesz.

Az elv szerint ezzel a módszerrel meg lehet találni úgy az alapállapot hullámfüggvényét, mint a gerjesztett állapotok hullámfüggvényeit is. De ez az algoritmus csak a hidrogénszerű atomok (ionok) esetében ad pontos eredményeket, míg az összes többi elem atomja többelektronos. A Schrödinger-egyenlet többelektronos atomok esetében pontosan nem oldható meg; az elektronok kölcsönös taszítási energiáját tartalmazó operátor változóinak felbontása nem lehetséges, mivel ez az energia egyidejűleg két elektron energiájától függ. Ezért újabb közelítésre van szükség, amelyek közül az egyik a függetlenrészecske közelítés.

Ha a mozdulatlan N -elektronos atomnál az origót a $Z|e|$ töltésű magra helyezzük, akkor meg lehet találni azt a függvényt, amely maximálisan közelít a pontos hullámfüggvényhez, valamint az energiaszinteket is. Ebben az esetben a Hamilton-operátor a következőképpen írható le:

$$\hat{H} = T_e(r) + V_{en}(r, R) + V_{ee}(r) = -\frac{\eta^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.10)$$

Ha a (2.10) egyenletből kizárjuk az elektronok közötti kölcsönhatás energiájának V_{ee} operátorát, akkor a többielektronos Schrödinger-egyenlet N darab egyelektronos egyenletre bontható

$$\hat{h}_i \chi_j(r_i) = \epsilon_j \chi_j(r_i) \quad (2.11)$$

amelyben egyelektronos Hamilton-operátor szerepel:

$$\hat{h}_i = -\frac{\eta^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}. \quad (2.12)$$

A (2.11) szerint az elektron $\chi_j(r_i)$ hullámfüggvénnyel írható le, és ϵ_j energiája van. Ez azt jelenti, hogy az egyes elektronok viselkedése független a többi elektron viselkedésétől, és valamilyen hullámfüggvénnyel írható le, amely hasonló a hidrogénatomban található egyetlen elektron hullámfüggvényéhez. Ez a függetlenrészecske közelítés lényege. A (2.11) egyelektronos egyenlet $\chi_j(r_i)$ megoldásait egyelektronos hullámfüggvényeknek vagy pályáknak nevezzük (az

atomokban – atompályáknak (AO), a molekulákban – molekulapályáknak (MO), a kristályokban – kristálpályáknak). Ebben a megközelítésben az atom teljes Hamilton-operátora egyelektronos Hamilton-operátorok összege:

$$\hat{H} = \sum_1^N \hat{h}_i ; \quad (2.13)$$

a szabad függvény az elektronokkal telített AO-k szorzata:

$$\psi = \chi_i(r_1) \cdot \chi_j(r_2) \cdot \chi_k(r_3) \cdots \chi_\eta(r_N), \quad (2.14)$$

az atom energiája pedig a egyes orbitálokhoz tartozó energiák összege:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_\eta = E \quad (2.15)$$

A (2.14) alakú közelített hullámfüggvényt Hartree hullámfüggvénynek nevezzük. A (2.13) Hamilton-operátor túlságosan egyszerűsített: az elektron-elektron taszítás nem kicsi, ezért elhanyagolni nem lehet.

2.4.3. Az átlagtér módszer

A valódi megoldásokhoz leginkább közelítő eredményt az átlagtér módszer szolgáltat, melyet Hartree alkotott meg [34-36]. Az átlagtér-közelítésnél az elektronok közötti taszítást nem hanyagolják el. Minden más elektron hatását az

adott elektron esetében egy átlagtérre cserélik, amely hatása megközelítőleg egyenlő a többi elektron hatásának összegével, és csak egy elektron koordinátájától függ. Ez lehetőséget ad a változók felbontására a Schrödinger-egyenletben [34]. Formálisan ez a következő módon érhető el. Az egyelektronos Hamilton-operátort a következőképpen írják le:

$$\hat{h}_i^{cyn} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{cep. j}. \quad (2.16)$$

Az utolsó tag az i és j elektronok közötti taszítást írja le, a j elektron minden helyzete szerint átlagolva, és ezért csak az i elektron koordinátájától függ. A teljes Hamilton-operátor meghatározható a következő összeggel:

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}_i^{cyn}, \quad (2.17)$$

a sajátfüggvények (Hartree-függvények) szorzat alakjában írhatók fel:

$$\psi = \chi_i(r_1) \cdot \chi_j(r_2) \cdot \chi_k(r_3) \cdots \chi_n(r_N). \quad (2.18)$$

A \hat{H} sajátértéke leírható a \hat{h}_i^{cyn} sajátértékek összegével:

$$E' = \sum_i \epsilon_i = \sum_i \langle \psi | \hat{h}_i^{cyn} | \psi \rangle. \quad (2.19)$$

Az ϵ_i energia az elektron kinetikus energiájának, az elektron-mag vonzás potenciális energiájának és más elektronok taszítása átlagolt potenciális energiájának összege. Vagyis az E' az összes elektron kinetikus energiájának, a

maghoz való vonzásuk potenciális energiájának és más elektronok átlagolt taszítása kétszeres potenciális energiájának összege. A kétszerezés azért keletkezik, mert az i és j elektronok közötti taszítás kétszer van számítva: a \hat{h}_i^{cy} -ban az átlag j szerint és a \hat{h}_j^{cy} -ban az átlag i szerint. Ezt figyelembe véve az atom teljes energiája:

$$E = E' - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right), \quad i \neq j \quad (2.20)$$

Megfelelően az atom Hamilton-operátora:

$$\hat{H} = \hat{H}' - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right), \quad i \neq j. \quad (2.21)$$

Vagyis az egyelektronos Hartree egyenletrendszer kell megoldani a (2.21) Hamilton-operátorral, amely átlagolt elektronok közötti kölcsönhatást tartalmaz.

Ebből a célból ki kell számítani az $\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)$ értékét a következő módon. Annak

valószínűsége, hogy a $\chi_j(\mathbf{r})$ hullámfüggvénnyel rendelkező j elektron egy végtelenül kicsi dv_j térfogatban helyezkedik el, $\chi_j^2 dv_j$ -vel egyenlő. Vagyis az elektron taszítása, minden j helyzet szerint átlagolva:

$$\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{ce..j} = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\chi_j^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dv_j. \quad (2.22)$$

Azonban az integrál megoldásához ismerni kell a $\chi_j(\mathbf{r})$ hullámfüggvényeket. Ez az ellentét a következőképpen küszöbölhető ki. Először is valamilyen N egyelektronos funkciócsoportot adnak meg, amely maximálisan közelíti a $\chi_j^0(r_j)$ értékét. Segítségükkel oldják meg a (2.22) egyenletet, és megalkotják a $(\hat{h}_i^0)^{cyn}$ operátort. Ezután megoldják az egyelektronos egyenletek csoportját, melyek a (2.16) Hamilton-operátor átlagértéke minimumának feltételéből keletkeznek, és Hartree hullámfüggvényekkel (2.18) oldhatók meg:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + e^2 \sum_{j \neq i}^N \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{[\chi_j^0(r_j)]^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dv_j \right\} \chi_i^1(r_i) = \epsilon_i \chi_i^1(r_i). \quad (2.23)$$

Az így kapott $\chi_i^1(r_i)$ megoldások felhasználhatók a „javított” \hat{h}_i^1 operátor megalkotásához, majd újból megoldható ugyanaz az egyenletrendszer, de most \hat{h}_i^1 -val, és így tovább mindaddig, amíg a kapott Hartree-egyenlet sajátértékei csak nagyon kicsivel ($\sim 10^{-6}$) különböznek az előző iteráció során kapott értékektől. Ezt a folyamatot átlagolásnak nevezik, az így kapott teret pedig, amely átlagolt potenciált alkot a (2.16)-ban, átlagtérnek.

Az egyelektronos közelítés és az átlagtér közelítés első ránézésre durvának tűnik, azonban ez nem így van: a gyorsan mozgó elektron hamarabb megérzi a többi elektronok átlagolt effektív erőterét, minthogy reagálna a pozíciójuk pillanatnyi változására. Az átlagolt megoldások kielégítik a variációs alapelvet.

2.4.4. Slater-determináns és Hartree-Fock módszer a többielektronos atomoknál

A többielektronos hullámfüggvény leírása determináns alakban biztosítja a szimmetriatulajdonságok figyelembe vételét. A közelített többielektronos

hullámfüggvényt, amely az elektronok ortonormált spin-pályáiból épül fel, Slater determinánsnak nevezik:

$$\Psi = (N!)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \xi_1(x_1) & \xi_2(x_1) & K & \xi_N(x_1) \\ \xi_1(x_2) & \xi_2(x_2) & K & \xi_N(x_2) \\ K & K & K & K \\ \xi_1(x_N) & \xi_2(x_N) & K & \xi_N(x_N) \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

A Slater-determináns – egy függvény, amely biztosítja a hullámfüggvény antiszimmetriáját orbitális közelítésben. Vagyis csak egy megoldást ad a megfelelő elektronegyenlet esetében.

A többelektronos hullámfüggvény közelítés egyedüli Slater-determinánssal (1.28) és az átlagtér-elmélet használata a HF módszerhez vezetnek. Ezért a kiinduló Schrödinger-egyenlet (2.8) matematikai átalakításokkal [34,37] olyan egyenletté alakul át, ahol \hat{H} (2.21) a pontos Hamilton-operátor, atomi mértékegységekben felírva, Fock-operátorral helyettesítve:

$$F = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z}{r_i} + \sum_a^N \left[\int |\chi_i(r_2)|^2 r_{12}^{-1} dr_2 - \int \chi_i^*(r_2) r_{12}^{-1} \chi_i(r_2) dr_2 \right]. \quad (2.25)$$

Az \hat{F} és \hat{H} közötti különbség abban rejlik, hogy az elektronok közötti Coulomb kölcsönhatás $\sum \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$ operátorát a szögletes zárójelben levő operátor helyettesíti, amely az elektronok kölcsönhatását írja le a többi elektron átlagterével, számításba véve a Pauli-elvet. A $\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$ energia minimumának feltételéből következik a független egyenletek csoportja minden egyelektronos pályára - a Hartree-Fock egyenlet:

$$\varepsilon_i \chi_i(x_1) = \hat{h}_i(x_1) \chi_i(x_1) + \sum_{j=1}^N \left[2 \chi_i(x_1) \int |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} dx_2 - \chi_j(x_1) \int \chi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_i(x_2) dx_2 \right]. \quad (2.26)$$

A χ_i pályán levő elektron energiája meghatározható a (2.26) kifejezést χ_i - vel megszorozva és integrálva a teljes térben:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^N \left[J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right], \quad (2.27)$$

$$\text{ahol } h_{ii} = \int \chi_i^*(x_i) h_i \chi_i(x_i) dx_i, \quad (2.28)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(x_1) \chi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(x_2) \chi_j(x_2) dx_1 dx_2, \quad (2.29)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2) \chi_j(x_2) dx_1 dx_2. \quad (2.30)$$

A h_{ii} egyelektronos integrál leírja az elektron energiáját a χ_i pályán a mag terében, más elektronok nélkül. A kételektronos J_{ij} Coulomb integrál leírja az elektronok közötti taszítás energiáját az elektronok független mozgása esetén. A kételektronos K_{ij} kicserélődési integrál a párhuzamos spinű elektronok energiájának csökkenését tartalmazza χ_i és χ_j pályákon.

A zárt héjú atom teljes energiája a HF módszer szerint a következőképpen számítható ki:

$$E = 2 \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N \left[2J_{ij} - K_{ij} \right] \quad (2.31)$$

A kicserélődési tag jelenléte a HF módszerben a különböző spinű elektronok mozgása közötti korreláció kiszámítására alkalmas (kicserélődési korreláció). A

Coulomb korrelációt, amely az elektronok spinfüggetlen kölcsönös taszítását okozza, a HF módszer nem veszi figyelembe: ez az önálló részecske közelítés hiányossága. Ezen kívül, a pontos hullámfüggvénnyel ellentétben, az egydeterminánsos HF-függvénynek az átlagolás következtében nincsen szingularitása az $|r_i - r_j| \rightarrow 0$ mellett.

A HF egyenletek az integrált-differenciált egyenletek bármilyen standard módszerével (Monte-Carlo, háló-módszer, stb.) megoldhatók.

2.4.5. A Hartree-Fock módszer alkalmazása molekuláris szerkezeti egységekre

A Born-Oppenheimer közelítés keretében a molekula elektronjai viselkedésének analizálására elég megnézni az elektron Schrödinger-egyenletét (2.5) a választott magkonfigurációra. A pontos megoldás kiszámítása többelektronos molekulák, és még inkább kristályok esetében nem lehetséges, emiatt közelítéseket kell alkalmazni, eső körben a Hartree-Fock módszert [36].

A molekula HF módszernél használható Slater-determinánsa, amely a molekulák N-elektronos hullámfüggvényeinek elektronokkal telített $\varphi_i(x)$ MO-kból való felépítését veszi alapul:

$$\psi = (N)^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Minden MO egy elektron mozgását írja le az összes többi elektron terében, és az összes mag alkotta rendszerben. Az MO koncepció szorosan összefügg a

többelelektronos atom elméletével. Az AO-hoz hasonlóan a MO csak egy elektron koordinátájától függ (vagyis egyelektronos) és a $\varphi_i(x)$ térbeli- és $\eta(s)$ spin komponensek szorzatával írható le: $\varphi(x) = \varphi_i(x)\eta(s)$. Minden MO jellemezhető az ε_i sajátenergia értékkel, amely a molekulák Fock-operátorának sajátértéke: az elektronok az MO-t a növekvő molekula-energia értékek felé haladva foglalják el. A zárt pályájú molekula HF-energiája a következő összefüggéssel határozható meg:

$$E = 2 \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N [2J_{ij} - K_{ij}] + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.33)$$

ahol, mint a többelelektronos atom esetében, a kételelektronos J_{ij} Coloumb integrál az elektronok közötti taszítás energiáját írja le az elektronok független mozgása mellett, és a kételelektronos K_{ij} kicserélődési integrál a párhuzamos spinű elektronok energiájának csökkenését tartalmazza a χ_i és χ_j pályákon. Az utolsó tag itt a mag taszításának elektrosztatikus energiáját írja le.

Az energia csökkentésének folyamatában csak az elektronok által elfoglalt MO-k vesznek részt, vagyis csak ezek létezése indokolt fizikailag. De a HF módszer a nem telített MO-kat is leírja, amelyek a molekula gerjesztett energetikai állapotának felelnek meg valamekkora (néha nagy) hibával. A HF energia mellett a molekula geometriájának optimalizálása és a mag harmonikus rezgései frekvenciájának meghatározása céljából a teljes energia mag koordináta szerinti első és második deriváltjai is meg lettek határozva, a (2.33) kifejezés közvetlen analitikai differenciálásával. A teljes energia minimuma megfelel a molekula legjobb geometriájának, és a második derivált mátrixának diagonalizációja, amelyek gyakorlatilag az erőállandóknak felel meg, megadja a

normálrezgések frekvenciáit. Ezen kívül az energetikai felület stacionárius pontjai (ahol az energia magkoordináta szerinti első deriváltja nullával egyenlő) lehetnek minimumok vagy maximumok. A pontok elhelyezkedését és típusait elemezve jellemezni lehet a molekula átalakulását a kémiai reakciók során.

2.4.6. LCAO közelítés. Roothaan egyenlet

A HF-egyenlet a molekulára számszerűsítve megoldható, az eredmény táblázatos MO lesz. Ugyanakkor az így prezentált adatokból kémiai információt nyerni nagyon nehéz. Létezik egy egyszerű és rugalmas megközelítés, amely lehetővé teszi a HF-egyenlet megoldásának, valamint az eredmények értelmezésének jelentős egyszerűsítését.

A molekulában mozogva az egyes elektronok azon mag terének uralkodó hatása alá kerülnek, amelyhez az adott pillanatban közel vannak. Ez azt jelenti, hogy az elektron MO közel van ehhez a maghoz, így közelít a megfelelő AO-hoz is. Ezért minden MO-t le lehet írni az AO rendszerek lineáris kombinációjaként (MO LCAO):

$$\varphi_{i\mu} = \sum C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.34)$$

A $C_{i\mu}$ együtthatók határozzák meg az egyes AO-k és MO-k „súlyát”, és bár ugyanaz az AO szerepel a különböző MO-kban, de különböző együtthatókkal. A (2.34) alak nagyon kényelmes a variációs módszerrel való alkalmazáshoz. Ezt és az MO ortonormáltságát felhasználva, és kombinálva az energia minimumának feltételével, megkapják HF egyenletet a Roothaan egyenlet alakjában [18,36-38]:

$$\sum_{\nu=1}^N C_{i\mu} (F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \quad (2.35)$$

A Fock mátrix elemeit MO LCAO közelítésben a következő alakban lehet felírni:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} C_{j\lambda} C_{j\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right], \quad (2.36)$$

ahol

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) h \chi_{\nu}(1) dV_1; \quad (2.37)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2; \quad (2.38)$$

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2; \quad (2.39)$$

S_{ij} – integrálok mátrixa, az

$$E_{\mu} - \text{a } |F_{\mu\nu} - E_{\mu} S_{\mu\nu}| = 0 \quad (2.40)$$

egyenlet megoldása.

Bevezetjük a P mátrixot, melynek elemei a következők:

$$P_{\mu\nu} = \sum_j C_{j\mu} C_{j\nu}, \quad (2.41)$$

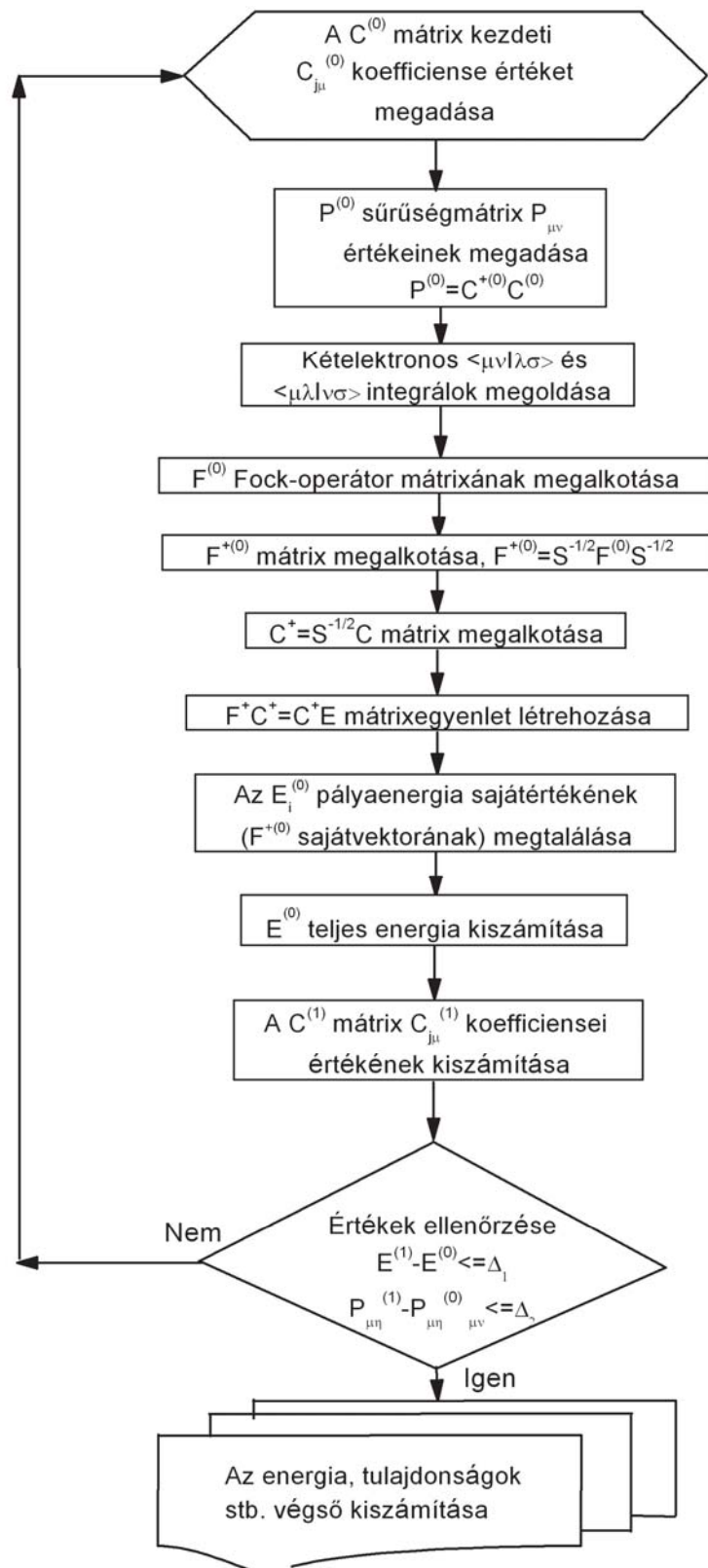
amelyet töltés-kötés rend- vagy sűrűségmátrixnak neveznek. Ez a mátrix fontos szerepet játszik a kémiai kötések elméletében, mivel leírja az elektronsűrűség eloszlását a molekulában.

A kötött pályájú molekulák energiája a bevezetett jelölés figyelembe vételével a következő módon írható le:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (2.42)$$

A Roothaan egyenlet megoldása az átlagtér iterációs módszerrel számítható ki [38,39]. A számítási módszer sémáját mutatja a 2.4. ábra.

Az AO (vagy bázisfüggvények) szerinti $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ kételektronos Coloumb és $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ kicserélődési integrálok okozzák a legtöbb gyakorlati problémát abban az esetben, amikor a számítások ab initio módszerrel történnek. Számuk a szimmetria figyelembe vétele nélkül nagyon nagy, $\sim N^4/8$ értékkel egyenlő, ahol N – az AO-k száma. Vagyis ezeknek az integráloknak a kiszámítása és rögzítése külön probléma, főleg ha tekintetbe vesszük, hogy mind a négy χ_{μ} , χ_{ν} , χ_{λ} és χ_{σ} pálya általános esetben központosított a különböző magokon. Ebből is látszik mennyire fontos az effektív számítási folyamathoz a függvény analitikai alakjának kiválasztása.



2.4. ábra: A Roothaan számítási folyamat sémája.

A Roothaan módszerrel kapott hullámfüggvények és energiák (úgy, mint HF módszerével általában kapottak) invariánsak az elektronokkal telített spin-pályák ortogonális transzformációinál. Ez azt jelenti, hogy például, ha az AO helyett az MO (2.34) felépítéséhez azok lineáris kombinációi lesznek felhasználva, amelyek ortogonális transzformációval lettek meghatározva, akkor minden egy- és kételektronos integrál egyidejűleg és azonos módon változik, a P mátrixszal együtt. Ezért a (2.32) hullámfüggvény és a (2.42) rendszer energiája változatlan marad. Ez nagyon fontos jellegzetessége a módszernek: ennek figyelembe vétel mindig megkönnyíti az eredmények kémiai kiértékelését, például át lehet térni a lokalizált MO-kra, amelyek az elektronok kötését és a nem közös elektronpárokat írják le, vagy áttérni a hibrid AO-kra, stb.

Az MO LCAO közelítésének alkalmazása a számítások során figyelembe vehető AO-k számának véges volta miatt korlátozza a HF módszer pontosságát. A HF pontos megoldásának meghatározásához a (2.34) képletben végtelen számú funkciót kellene használni – ez az eset a Hartree-Fock határ.

2.4.7. RHF és UHF módszer. A HF módszer hiányosságai és az elektronkorreláció

Bármely rendszer többelektronos hullámfüggvényének antiszimmetrikusnak kell lennie, és meg kell felelnie az N -elektron pályaszög és spin momentum bizonyos vetületének. Ez a rendszer teljes spin-négyzet operátorának S_2 sajátfüggvénye lesz, ha olyan térbeli spin-pályákból épül fel, amelyeket különböző spinű elektronpárok foglalnak el. Ha a hullámfüggvény közelítése egyedi Slater-determinánssal történik, amely ilyen spin-pályákból tevődik össze, az eljárást RHF (restricted HF) módszernek nevezik. Ha nincs feltétel az S_2 hullámfüggvény sajátfüggvénye viselkedését illetően, akkor a módszert UHF (unrestricted HF) eljárásnak. Az utóbbi a hullámfüggvény nagyobb rugalmasságát biztosítja, és nyitott héjú rendszerekhez alkalmazzák.

A HF módszernek egy sor hiányossága van. Először is, a nemlineáris HF egyenlet megoldásai között mindig vannak olyanok, amelyek szimmetriája különbözik a molekula magkonfigurációjának szimmetriájától. Ezen kívül, a Coulomb elektronkorreláció figyelmen kívül hagyása a (2.30) kicserélődési integrál felesleges delokalizáltságát okozza, ami 1,5-2-szer magasabb értéket eredményez a szilárd test tiltott sávjának kiszámításakor. A HF módszer elvi hiányosságát jól illusztrálja a H_2 molekula disszociációs energiájának kiszámítása (az úgynevezett disszociációs katasztrófa). Ezen hiányossága oka az, hogy a HF módszer az önálló részecske közelítést alkalmazza, és az elektronok kölcsönhatását úgy veszi figyelembe, mint az elektron és az összes többi elektron átlagolt elektronsűrűsége közötti kölcsönhatás. Valójában viszont az elektron között mindig van pillanatnyi taszítás. Az energiaváltozást, melyet ezek a pillanatnyi kölcsönhatások idéznek elő, korrelációs energiának nevezzük:

$$E_{korr} = E_{pont} - E_{HF} < 0 \quad (2.43)$$

Különbséget kell tenni a dinamikus korreláció, amely az elektron mozgásával kapcsolatos, és a statikus korreláció között, amelyet a HF módszerben a kémiai reakció során változó geometria okozta kis különbségek egy determinánsos hullámfüggvényekben való figyelembe vételének mellőzése okoz. Létezik néhány módszer, amelyek lehetővé teszik az elektronkorreláció figyelembe vételét, és a molekulák energiájának sokkal pontosabb kiszámítását: ilyen a konfigurációs kölcsönhatás módszere, a sokkonfigurációs átlagtér módszer, a Moeller-Plesset elmélet, stb. A számítási módszerek szempontjából legérdekesebb a DFT módszer, amelyet széleskörűen alkalmaztunk jelen munka során. A módszer lényegének leírását az 1.4.9. fejezet tartalmazza.

2.4.8. A kvantumkémiai módszerek gyakorlati alkalmazása. A nem empirikus számítások bázisfüggvényei

A Schrödinger-egyenlet közelítéssel kapott megoldását a molekulák esetében a HF módszerrel lehet meghatározni, vagy azon módszerek valamelyikével, amelyek figyelembe veszik az elektronkorrelációt. Ehhez csak a fundamentális fizikai állandókat és az atommag számát és típusát kell ismerni. Azonban ez elfogadhatatlanul bonyolult út a gyakorlati számításokhoz, ezért a tényleges eljárás máshogy történik. Először is, adiabatikus közelítést használva megadják a molekulák szerkezetét magkoordináta alakban. Ezután az MO LCAO közelítést alkalmazva olyan analitikai függvényeket választanak ki, amelyekkel az AO-t közelíteni lehet. Ezeket a függvényeket bázisfüggvényeknek (bázisnak) nevezik. A „külső” információ ilyentén való korlátozása után átlagolási számításokat végeznek minden szükséges integrál megoldásával. Az így elvégzett MO számítást *ab initio* (első elvekből kiinduló) módszernek nevezik [39-50].

Az átlagtér számításának bonyolultsági foka különböző lehet: az eljárás során különböző mértékben lehet figyelembe venni a gerjesztett elektronkonfigurációt, amit a HF módszerrel korlátozni is lehet. A bázisfüggvények száma a nem empirikus számításoknál szintén megválasztható. Ezeket a paramétereket a számítások célja és a számítógépek teljesítménye határozza meg [47]. Léteznek olyan nagyteljesítményű kvantumkémiai programok, amelyekben az *ab initio* számítások során különböző módszerek alkalmazhatók. A nem empirikus HF módszer és közelítés az elektronkorreláció számításának különböző eljárásaival lett megvalósítva több programcsomagban is, például a GAMESS [23] és GAUSSIAN-03 [24] programokban.

Az MO LCAO közelítés az MO-knak az AO-k összegével való közelítésén alapszik. Az AO a HF egyenlet megoldása az atomokra, vagyis atomi egyelektronos hullámfüggvények, melyek a többi elektron és a mag átlagpotenciáljára vannak kiszámítva. Az analitikai AO-k felhasználása jelentősen

leegyszerűsíti a számításokat. Az AO szögkomponensei jól ismertek, míg az AO radiális részének analitikai közelítését bázisnak szokták nevezni. Függvények báziscsoportjaként bármilyen olyan funkció felhasználható, amely tartalmazza az elektronsűrűség eloszlását [40]. Erre a legnyilvánvalóbb választás a hidrogénszerű AO radiális összetevőjével való közelítés, amely Slater pályaként (STO vagy OCT) ismert, és amely megfelel a centrális tér potenciáljának:

$$V(r) = -\frac{\zeta}{r} + \frac{[n(n-1) - l(l+1)]}{2r^2} \quad (2.44)$$

(n és l – fő és orbitális kvantumszám, $l=0, 1, 2, \dots, n-1$) és kielégíti az aszimptotikus viselkedést úgy a maghoz közel, mint attól nagy távolságokra (2.5a. ábra). Az OCT nem megfelelő a kétcentrumos Coulomb- és kicserélődési integrálok gyors számításához. Ezek számítása jelentősen leegyszerűsödik, ha bázisfüggvényként gauss-típusú pályákat (GTO vagy OGT) használnak, amelyek megfelelnek a centrális tér következő potenciáljának:

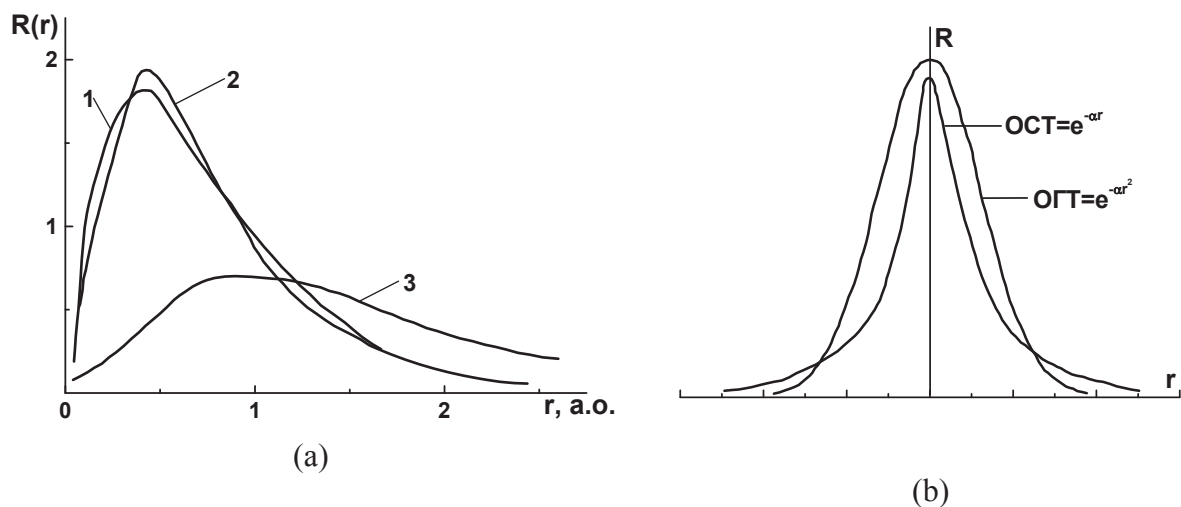
$$V(r) = 2\alpha^2 / r^2 + [n(n-1) - l(l+1)] / 2r^2. \quad (2.45)$$

Az OGT az adott középpontban megegyezik az l -lel, de különbözik az n -től, mint ahogy az OCT sem ortogonális. A különálló OGT hiányossága, hogy a radiális viselkedés a maghoz közel és távol eltér a pontos hullámfüggvény által megadottól. Az AO HF alakja könnyen közelíthető az OGT-összeggel, különböző exponenciálisokat és súlykoefficienseket alkalmazva ($\lambda = \sum c_i G_i$) (2.5b. ábra). Az OGT alkalmazása gyorsítja az integrálok számítását, ezért a korszerű számításokban báziscsoportokat használnak OGT-vel.

Az első OGT báziscsoportok úgy voltak felépítve, hogy jobban leírható legyen az OCT. Jelenleg az OGT-k lineáris kombinációjából vagy csoportosított OGT (3OGT)-ből építik fel ezeket [40]:

$$g_i = a_{ij} G_j. \quad (2.46)$$

Ez azt jelenti, hogy bázisfüggvényként nem egy G_j OGT-t, hanem azok g_i lineáris kombinációját használják rögzített a_{ij} koefficiensekkel és α_{ij} exponenciális szorzatokkal, vagyis $\lambda = \sum c_i g_i$.



2.5. ábra: (a) A Fe atom 3d AO-ja radiális részének függése a magtávolságtól; 1) Hartree-Fock AO; 2) kétexponenciális OGT; 3) egyexponenciális OGT; (b) Az OGT és OGT $R(r)$ radiális változása [41].

Ez csökkenti az integrálok megoldásához szükséges gépidőt, ami a HF módszernél a bázisfüggvények számának negyedik hatványával arányos.

A minimális báziscsoport az alapállapotban csak egy függvényt számít az elektronpárra és egy függvényt minden vegyérték atompályára. Valójában mindig figyelembe veszi a pályák részlegesen foglalt alhéjait és a periódusos rendszer első két csoportjába tartozó elemek p-típusú vegyérték függvényeit is: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz. A minimális báziscsoportot exponenciális vagy egyedüli zeta csoportnak is nevezik (SZ, ahol Z egy exponenciális szorzat). A pontosabb leírás érdekében

nagyobb számú függvényt használnak egy pályán: kettőt, hármat, stb. Ennek megfelelően Fudzinazi [38] és Danning [42,43] megkülönböztetett két- (dupla zeta, DZ), háromexponenciális (TZ), stb. bázisokat. A kémiai kötések keletkezésekor az atomok vegyértékpályái jobban ki vannak téve más atomok hatásának, mint a belső pályák, ezért ezek leírásához több bázisfüggvény szükséges. Ezeket a báziscsoportokat hasadási – vegyérték csoportoknak nevezik (SV).

Az OGT a Hartree-Fock szerinti atomszámításokkal kapott kémiai kötések leírásakor gyakran kiegészül más függvényekkel, amelyeket figyelembe kell venni a korrelációs számítások során. A legismertebbek – a polarizációs és diffúziós függvények [44]. Ezek exponenseit HF atomszámítással nem lehet meghatározni, mivel ezek a függvények nincsenek elektronok által elfoglalva. Ezért a polarizációs funkció paramétereit a molekula számításai során határozzák meg. A báziscsoportokat gyakran kiegészítik úgynevezett diffúziós funkciókkal is, amelyek az anionok és a gyenge (például hidrogén) kötések helyes leírásához, a dipólusmomentum és polarizálhatóság, stb. kiszámításához szükségesek. Ezek nagyon kis értékű exponensekkel rendelkező gauss-görbék, amelyek egyenletesen csökkennek a magtól való távolság növekedésével.

A másik fontos eredményt Pople és munkatársai érték el [39], akik jelentősen hozzájárultak a nem empirikus számítások fejlődéséhez [45]. A báziscsoportok szerkezete az egész molekulára vonatkozik, és nem a külön atomokra. Az $n-ijG$ vagy $n-ijkG$ jelölés úgy kódolható, mint: n – az OGT száma a belső héjra; ij vagy ijk – az OGT száma a vegyértékhéj ZOGT esetében; ij és ijk – megfelelően a DZ és TZ vegyérték-csoportokat jelzik. Az utóbbit vegyérték – bontó báziscsoportoknak nevezik. Pople báziscsoportjában az s- és p-típusú gauss-függvény szám ugyanarra az sp-elektron alhéjra azonos, és ugyanolyan exponensekkel is rendelkezik. Azonban a az s- és p-típusú ZOGT bontó koefficiensei különbözőek. Pople báziscsoportjai kiegészíthetők a nem hidrogén-típusú atomok ($n-ijG^*$ és $n-ijkG^*$) polarizációs d-típusú függvényeivel és a hidrogénatom ($n-ijG^{**}$ és $n-ijkG^{**}$) p-függvényének hozzáadásával. A diffúziós függvény bevezetésénél a következő jelölést alkalmazzák: $n-ij+G$ és $n-ijk+G$. Ez

azt jelenti, hogy a nem hidrogén-típusú standard báziscsoportokhoz s-típusú diffúziós gauss-függvény és 3-k p-típusú gauss-függvény van hozzáadva: mindegyiküknek azonos az exponense. Az $n-ij++G$ és $n-ijk++G$ csoportok az előző módon nyerhetők, ha a hidrogénatomhoz 3-k p-típusú diffúziós gauss-függvényt adunk.

2.4.9. Sűrűségfukcionál elmélet (DFT)

Egyike azoknak a módszereknek, amelyek lehetővé teszik az elektronkorreláció számítását és javítják a HF számítások pontosságát. A módszer az (elektron) sűrűségfukcionál elméleten (DFT - density functional theory) alapszik, és Kohn és társai fejlesztették ki [46]. A ψ többelektronos hullámfüggvény összefügg az elektronsűrűséggel $\rho(r)$:

$$\rho(r) = \int \Psi(r) \Psi(r) dV' . \quad (2.47)$$

A rendszer elektronjainak energiája függ az elektronsűrűségtől és az alapállapottól, a következő módon:

$$E(\rho) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})dV + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G(\rho) , \quad (2.48)$$

ahol $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ - a magpotenciál. A Hohenberg-Kohn-elmélet leszögezi, hogy minden sokelektronos rendszerre létezik egy univerzális $G(\rho)$ elektron sűrűségfukcionál, amely a kinetikus energia és az elektron-elektron kölcsönhatás nem klasszikus energiájának összege, beleértve az elektronok kicserélődését és a korrelációt is [46]. Ezért az alapállapot pontos elektronsűrűsége megadja a $G(\rho)$ fukcionál minimumát.

A Hoenberg-Kohn-elmélet szerint [46] $V_{ext}(\mathbf{r})$ külső potenciál mellett bármely elektronrendszer esetében alapállapot sűrűségéből teljes egészében meghatározható a Hamilton-operátor. Vagyis, ha az alapállapot sűrűsége adott, akkor a rendszer alapállapotának olyan paraméterei, mint a teljes energia, egyensúlyi geometria vagy mágneses momentum – ismertek. Az alapállapot $n_0(\mathbf{r})$ elektronsűrűsége az energiaoperátor minimalizálásával határozható meg:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.49)$$

ahol $F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi(\hat{T} + \hat{V}_{ee}) \Psi \rangle$ – univerzális operátor, mely nem függ a külső potenciáltól; $V_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2N} \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}$ – külső potenciál, mely elektron-ion és ion-ion kölcsönhatást tartalmaz; Ψ – ismeretlen többelektronos függvény; \mathbf{R}_{α} – az α ion helyzete. Mivel a Hoenberg-Kohn-elméletnek a megoldása nem létezik, úgy az $F[n(\mathbf{r})]$ operátor a (2.49)-ban ismeretlen. Az $F[n(\mathbf{r})]$ a következő módon bontható fel:

$$F[n] = T[n] + U_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.50)$$

ahol $T[n]$ a nem kölcsönható elektronok alakjában van felírva. Az $U_H[n]$ Hartree-tag leírható mint:

$$U_H[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \quad (2.51)$$

de az U_H -val ellentétben a kifejezésekben a T kinetikus energia és az E_{xc} kicserélődési-korrelációs energia nem nyilvánvalóan lesz az n operátora. A

kinetikus energia kifejezésének legegyszerűbb közelítése a Fermi-elméletből következik [47,48]:

$$T[n] = \gamma \int n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r}. \quad (2.52)$$

Azonban a kinetikus energia ilyen közelítése nem pontos és nem teszi lehetővé még atomok héjainak pontos meghatározását sem.

Kohn és Sham vizsgálták a kinetikus energia kifejezését, és a töltések sűrűségét ortogonális pályák csoportjának formájában adták meg:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.53)$$

ahol $\psi_i(\vec{r})$ - Kohn-Sham pálya. Ezek a pályák csak a töltéssűrűségének eloszlásának megadásakor használhatóak és nem interpretálhatóak egy részecske állapotaiként. Ennek ellenére sok számításban használják a Kohn-Sham pályákat [49]. A Kohn-Sham pályákat felhasználva a T_s kinetikus energiát a következő alakban lehet felírni:

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r} \quad (2.54)$$

Elfogadott a kölcsönható elektronok alapállapotának elektronsűrűségét ugyanolyannak tekinteni, mint a nem kölcsönhatókét. Az elektronok kinetikus energiájának kifejezése megegyezik a rendszer elektronjainak kinetikus energiájával. Így a $G(\rho)$ $\varphi_i(r)$ egyelektronos függvény szerinti minimalizálása az ortonormáltság és az elektronok számának állandóságának feltételét figyelembe véve a Kohn-Sham egyenletet adja:

$$\left(-\frac{\eta^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.55)$$

ahol $V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r})$ – effektív potenciál,

$$\rho = \sum \Psi_i^2 = \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad - \text{elektronsűrűség; } V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad -$$

kicserélődési-korrelációs potenciál; $E_{xc}(\rho)$ – kicserélődési-korrelációs energia, amely függ az elektronsűrűségtől. A (2.55) egyenletrendszer a sűrűségfunkcionál elméletben a standard HF egyenletet helyettesíti, és a Kohn-Sham pályákat bevezetve átlagolással megoldható. Ezért a közelítés összefügg a V_{xc} kicserélődési-korrelációs potenciál közelítésével, ahogy a $V_{eff}(\mathbf{r})$ effektív potenciál is az $n(\mathbf{r})$ egyrészecske-sűrűség operátora, de az $n(\mathbf{r})$ meghatározható $V_{eff}(\mathbf{r})$ által is. A Kohn-Sham egyenlet átlagolt megoldását meghatározva a (2.54) segítségével megbecsülhető a nem kölcsönható részecskék kinetikus energiájának pontos értéke. Az N pálya bevezetésének legnagyobb előnye, hogy a Kohn-Sham egyenletekben $T_s[n]$ -t fognak alkalmazni, amely bár nem teljesen adja meg a $T[n]$ kinetikus energiát, de pontosan meghatározható.

Az $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ kicserélődési-korrelációs energia meghatározása további egyszerűsítést követel. A legegyszerűbb – a lokális sűrűség közelítés (LDA – local density approximation). Az E_{xc} az LDA-ban a következő módon határozható meg:

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (2.56)$$

ahol $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ – kicserélődési-korrelációs energia a homogén gáz egységnyi térfogatában $n(\mathbf{r})$ sűrűség esetén. Az $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ pontos értékei Monte-Carlo módszerrel számíthatók ki [50].

Feltételezve, hogy a kicserélődés és korreláció nem lokális, az $\epsilon_{xc} [n(\mathbf{r})]$ -re úgy is lehet tekinteni, mint sűrűségfukcionálra és sűrűség-gradiensre minden pontban. Ezt a közelítést általános gradiens közelítésnek (GGA – general gradient approximation) nevezik. A GGA közelítés, az LDA-val összehasonlítva, nem javítja jelentősen az eredményeket, de egyes esetekben jobb eredményeket ad a teljes energiára és a molekuláris szerkezet kötéstávolságaira [51].

Abban az esetben, ha a külső potenciál függ a spintől, egy újabb közelítést kell bevezetni az E_{xc} -hez, amely függ úgy a $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ teljes elektronsűrűségtől, mint a polarizációtól:

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}, \quad (2.57)$$

ahol $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ és $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ - az ellentétesen irányuló spinű elektronok sűrűsége. Ezt az közelítést a sűrűség lokális spin közelítésének (LSDA – local spin density approximation) nevezik.

2.4.10. Az As_nS_m klaszterek rezgési- és elektronspektrumainak számítási módszere

A klaszterek rezgési spektrumainak számításakor a kristályos k- As_2S_3 atomjainak elhelyezkedési geometriája szolgált kiinduló adatként [52,53]. A rezgések osztályozása szimmetria-típus szerint történt. A frekvencia és a normálrezgés meghatározásához potenciális energiafüggvény lett kidolgozva. A potenciális energia minimumának megtalálása optimalizálással történt, az energiagradiens számításával. A számítások DFT (B3LYP/6-311G*) módszerrel történtek, ezért az atomok számát a klaszterben 15 atomra kellett korlátozni. A számítások megvalósítása a “Gamess” és a “Gaussian 2003” programok segítségével történt [23,24].

3. $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ÜVEGEK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA RAMAN SZÓRÁSSAL KÜLÖNBÖZŐ GERJESZTŐ ENERGIÁK ESETÉN [Marton A.]

3. $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ÜVEGEK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA RAMAN SZÓRÁSSAL KÜLÖNBÖZŐ GERJESZTŐ ENERGIÁK ESETÉN [Marton A.]

3.1. Fotoindukált változások a kalkogenid üvegekben és rétegekben

A kalkogenid üveg félvezetők tulajdonságainak fotoindukált változásai az ezeken az anyagokban megfigyelt legérdekesebb jelenségek közé tartoznak [55]. A kalkogenid üveg vékonyrétegek fényérzékeny tulajdonságainak [1-14] felfedezése rámutatott a fotoindukált jelenségek széles spektrumára irányította rá a figyelmet ezekben a rétegekben. Ide tartozik a fémek fotodiffúziója [56], a megfordítható (reverzibilis) és megfordíthatatlan (irreverzibilis) fotoszerkezeti változások jelenléte számos fizika-kémiai tulajdonságban [4,6-8,10,55], fotoindukált optikai anizotrópia [8,55], fotoindukált kristályosodás és amorfizáció [8,10,11,55], anizotróp opto-mechanikai effektus [57]. Ezek a jelenségek a saját abszorpció és az Urbach-féle abszorpciós nyúlvány tartományába eső energiájú fénnel történő megvilágítás során mennek végbe úgy szobahőmérsékleten, mint alacsony hőmérsékleteken is. Ezeket a változásokat általában az anyag optikai állandóinak változása követi és az abszorpciós él eltolódása, vagyis fotosötétedés vagy megvilágosodás figyelhető meg. Szintén változnak az anyag más jellegzetességei is, mint például a rugalmassági állandó.

A kalkogenidekben végbemenő fotoindukált jelenségeket lehet osztályozni aszerint, hogy ezek szerkezeti vagy fotokémiai folyamatok, reverzibilis vagy

irreverzibilis folyamatok. Az osztályozás történhet a fény hatására bekövetkező változások izotróp vagy anizotróp természete szerint is.

A reverzibilis effektusok leggyakrabban a hőkezelt, termikus módszerekkel előállított rétegekben, vagy üvegekben figyelhetők meg. Az irreverzibilis változások, amelyek természetüket tekintve szerkezeti változásoknak tekinthetők, alapvetően a frissen előállított vagy rosszul hőkezelt rétegekben figyelhetők meg. Az irreverzibilis fizikai-kémiai jelenségek a minták hőkezelésétől függetlenül jelentkeznek.

3.1.1. Irreverzibilis fotoszerkezeti változások [55]

Fotopolimerizáció. A fotoindukált változásoknak a kalkogenid üveg rétegekben két összetevőjük van: a reverzibilis és az irreverzibilis [5,55]. A megfordíthatatlan fotostrukturális változások jellemzőek a frissen hőkezelt rétegekre, és összekapcsolódnak a fotopolimerizáció folyamatával. A párologtatással, ferdén álló hordozóra leválasztott vékonyrétegeknél kör alakú szerkezeti egységeket lehet megfigyelni [10]. Az ilyen rétegeknek 20%-kal is kisebb lehet a sűrűségük a tömbi anyaghoz képest. A sűrűségkülönbség kiküszöbölhető hosszan tartó megvilágítással [4], miközben változik a réteg morfológiája – eltűnnek a kör alakú szerkezeti egységek. Ezért a rétegeknek csökken a térfogatuk. Ennek a változásnak a mértéke valamennyire függ a réteg összetételétől, de alapvetően a beesési szögtől, amelynél a réteg növekedése történik. Néha az ilyen fotoindukált morfológiai változásokat különálló fényindukált effektusként tekintik. Ezen kívül a gőzfázisból előállított bináris és ternáris kalkogenid rétegek olyan molekuláris egységeket tartalmaznak, amelyek a gőzfázisban is léteznek, mint az As_4 és As_4S_3 , valamint más molekuláris egységeket is. A molekuláris jelleg erősen csökken a megvilágítás növelésével, a rétegek polimerizálódnak és szerkezetük közeledik a tömbi üveg szerkezetéhez [11].

Az ilyen, fénnel kiváltott topológiai és szerkezeti változásokhoz az atomok mozgására és a kötések átkapcsolódására van szükség. Ezek úgy is létrejöhetnek, mint a rekombinációs hatással kiváltott fotoszerkezeti változások nagyszámú elementáris lépéseinek kumulatív effektusa [8]. Más szóval, a dinamikus megvilágított állapot szerkezeti változást eredményez mindaddig, amíg a rendszer el nem éri az egyensúlyi állapotot. Ez az úgynevezett telített állapot persze egy dinamikus állapot a megvilágítás során, hiszen lokális változások továbbra is történnek, de a makroszkopikus tulajdonságok lényeges változása nélkül. Minthogy a hőkezelés tömörebbé teszi és polimerizálja a frissen leválasztott rétegeket, könnyű megérteni, hogy ez megvilágítás során is végbemegy a dinamikus állapotban [8]. Ezek a fotoszerkezeti változások irreverzibilisek és izotrópák.

A különbség a frissen leválasztott és a megvilágított kalkogenid rétegek szerkezetében lehetővé teszi az anyag szelektív oldódását [8].

Fotokristályosodás. A kalkogenid üvegeknek és rétegeknek nemkristályos szerkezetük van, amelyből hiányzik a hosszútávú rendezettség. Néhány kalkogenidnél a megfelelő energiájú megvilágítás felszakíthatja az atomok közötti kötések és (vagy) a lokális felmelegedés által lehetővé teszi az atomok átrendeződését egy rendezett kristályos szerkezetbe [6].

Fotopárolgás. A fotopárolgás alapvetően az As_2S_3 amorf rétegekben figyelhető meg, és megnövelt hőmérsékleten megy végbe ($> 150^\circ\text{C}$) [54]. Lényegében ez egy fotooxidációs reakció, amelyet az oxidáció termékének elpárolgása követ. A fény felszíni reakciót indukál a levegő oxigénje és az As_2S_3 között, arzén-oxid és kén keletkezésével, melyeknek elpárolgása a réteg vastagságának csökkenéséhez vezet.

3.1.2. Reverzibilis fotoszerkezeti változások

A kalkogenid üvegszerű félvezetők optikai abszorpciós élének eltolódása egyike a megfordítható izotróp fotoszerkezeti változások tipikus példájának [8,55]. A megvilágítás az él vöröseltolódásához vezet, amely növeli az abszorpciót. Ez a

fotosötétedés az üvegesedési hőmérséklet közelében végzett hőkezeléssel megfordítható. A hőkezelés tulajdonképpen a megvilágítás kikapcsolása után kezdődik, és a hőkezelés energiájának széles spektrumával megy végbe.

Megvilágításkor egy dinamikus állapot áll elő, ami a kötések rekombinációval előhívott lokális változásával és az atomok mozgásával jellemezhető. A kalkogenid üvegszerű félvezetők makroszkopikus fizikai-kémiai tulajdonságai nem változnak, amíg nem történik meg az egyensúly elérése a hőkezelés, a fényindukált hőkezelés és a fénnel indukált lokális kötési átrendeződés között még nagyobb energiákkal. Ezt az egyensúlyt telített állapotnak nevezik, amely függ a fény intenzitásától és a környezeti hőmérséklettől [8,55]. Ez az állapot magasabb energiával rendelkezik a hőkezelt állapothoz képest, hiszen ellenkező esetben a hőkezeléssel nem lenne visszafordítható. A diffrakciós kísérletek és számítógépes modellezés [8,55] azt mutatják, hogy a fénnel telített állapotban a kalkogenid üvegszerű félvezetőkben kisebb a középtávú rendeződés [4], vagyis nagyobb a rendezetlenség, mint a hőkezelt állapotban.

3.1.3. Fotoindukált megfolyás

A megvilágított kalkogenid üveg egytengelyű nyomás alatt megfolyik, mivel előnyben részesülnek a zóna lokális változásai és az atomi mozgás, amelyek igyekeznek csökkenteni a feszültség lokális energiáját [11,55]. A fotoindukált megfolyás makroszkopikus természete azt mutatja, hogy valójában minden atom részt vesz ebben a rekombinációval kiváltott változásban és a lokális összekapcsolódásban, nem csak a szerkezet lényeges és viszonylag ritka defektusai. A nem olyan régen felfedezett optomechanikai effektust [4,55] úgy lehet magyarázni, hogy a fotoindukált megfolyás nagyobb lesz az egytengelyű nyomás mentén, mint a függőleges polarizációnál.

A kalkogenid üveg megvilágított állapotát célszerű úgy bemutatni, mint egy dinamikus állapotot a lokális kötések változásaival és fázisátalakulásokkal, amelyek folyamatosan zajlanak [10,11,55]. Ez a belső aktivitás befejeződik,

amikor a megvilágítást kikapcsolják, ezután a kalkogenid üveg megfagyott szerkezete képes relaxálni, a relaxációs idő pedig függ a hőmérséklettől.

3.1.4. Fotoindukált anizotrópia

Az optikailag izotróp anyagok, mint a kalkogenid üvegek és rétegek optikailag anizotróppá válhatnak, mivel olyan kötéseket (egységeket) tartalmaznak, amelyek anizotróp jellegűek [10,55]. A makroszkopikus anizotrópia a mikroszkopikus anizotróp egységek véletlen orientációján keresztül történik. Az elektromágneses hullámok természetüknél fogva anizotrópak. Vagyis a fényindukált szerkezeti változások nemcsak az optikai vagy dielektromos tenzor [10,55], de más fizikai-kémiai tulajdonságok makroszkópius anizotrópiáját is elkerülhetetlenül maguk után vonják. A gyakorlatban a kísérleteket síkban vagy cirkulárisan polarizált fénnel végzik. Az anizotrópia megfordítható, ha a fotoszerkezeti változások szintén reverzibilisek. A tengely iránya szabadon változtatható a sugár polarizációja irányának módosítása által.

A rekombinációs hatás, amely a mikroszkopikus anizotróp egység szerkezeti változásához vezet, megváltoztatja ennek az anizotrópiának az orientációját vagy természetét. Ez megvilágításkor ugyanígy történik minden anyagban, de makroszkopikus anizotrópia eredményezése nélkül. Ahhoz, hogy ez létrejöjjön, szükséges, hogy a rekombinációs elektron-lyuk pár ugyanabban a mikroszkopikus szerkezeti egységben legyen gerjesztve, amely szerkezeti változáson megy át. Ez azt jelenti, hogy a makroszkopikus anizotrópia azon elektron-lyuk párok rekombinációja által jön létre, amelyek nem diffundálnak azokkal a mikroszkopikus egységekkel, amelyekben az elnyelődött fotonok létrehozták azokat [10,55]. Az elektron-lyuk pár diffúziójának hiánya különbözteti meg azokat a rekombinációs hatásokat, amelyek az anizotrópiához vezetnek minden egyéb hatástól, amelyek izotróp vagy skaláris fotoindukált változásokhoz vezetnek. Ez a fontos különbség okozza azt, hogy a hőmérséklettől, fényintenzitástól, és

fotonenergiától való függés eltérő az anizotróp (vektoros) és izotróp (skaláris) fotoindukált változások esetében.

A változó vegyértékű pároknak [8,55] dipólusmomentumuk van és így a mikroszkópikus anizotróp egység egy lehetséges típusát alkotják [4,55]. A kötések fotoszerkezeti változása után a dipólusmomentum is változni fog. Azonban a változó vegyértékű párok nem az egyedüli anizotróp egységek. Optikai gerjesztéskor átmenetek történnek a vegyértéksávból a vezetési sávba [10,55]. Ezek az átmenetek a kalkogenidek alacsony kovalens koordinációja miatt polarizációfüggők. Innen következik, hogy az anyag bármilyen mikro-térfogata optikailag anizotróp és változik a fotoszerkezeti változás során. Tehát minden optikai átmenet, vagyis a sávok közötti, az Urbach-élnak megfelelő, és a hibákhoz kapcsolódó átmenetek is polarizációfüggők. A fotoszerkezeti változás minden elementáris lépése megváltoztatja a lokális anizotrópiát. Ellenben a makroszkópikus anizotrópia csak az egymástól eldiffundált elektron-lyuk párok nemsugárzó rekombinációja során keletkezhet.

3.1.5. Anizotróp optomechanikai effektus

Kretschmer és mások figyelték meg azt a reverzibilis térfogatváltozást, amely polarizált fény hatására jön létre $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ vékonyrétegben. Az összenyomódás az elektromos tér vektorirányának mentén történik, a megnyúlás pedig erre az irányra merőlegesen. A kísérlet során hélium-neon lézerfényt használtak ~ 2 eV fotonenergiával, amely az Urbach-féle elnyelődés tartományába esik. Ez a kísérlet azt mutatja, hogy az anizotrópia kiterjed az anyag minden más tulajdonságára is, az optikai tenzoron kívül. Az effektus nagysága azt eredményezi, hogy a teljes anyag anizotróp mikrotérfogatára kiterjed, nemcsak a változó vegyértékű párok defektusaira [55, 56]. Ezek az új eredmények azt feltételezik, hogy a rugalmas tulajdonságok, a hang terjedése és valószínűleg a kalkogenid üvegek sok más paraméterei anizotróppá válnak fénnel való megvilágítása során.

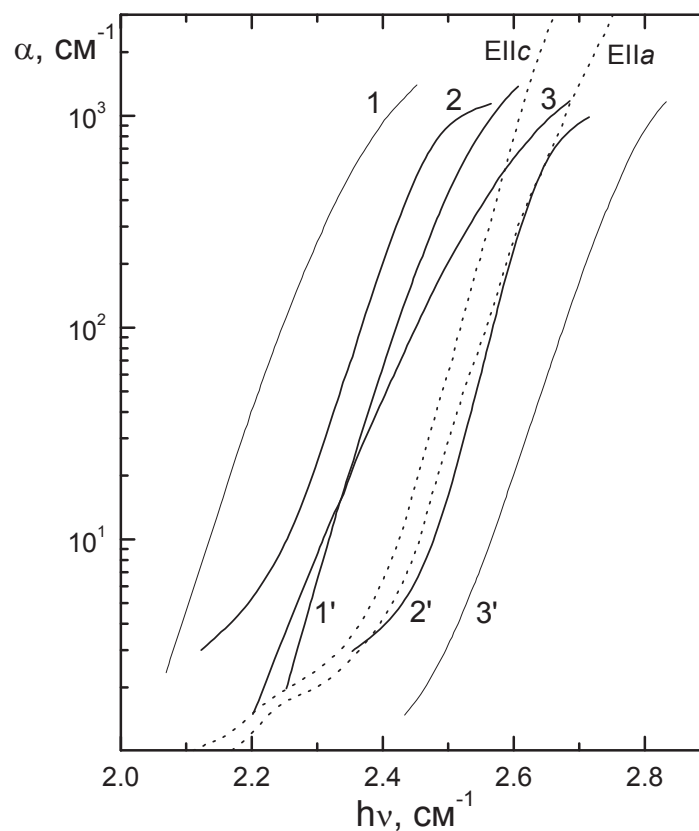
3.2. Az abszorpció él Urbach nyúlványának változása a hőmérséklet és az összetétel függvényében As-S üvegekben

A 3.1. ábra a $g\text{-As}_2\text{S}_3$ abszorpció élét mutatja az Urbach tartományban 273 K hőmérsékleten [57], és a $g\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ spektrumait két különböző hőmérsékleten mérve (273 és 80 K). A $g\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ pszeudogapjének az abszorpció él exponenciális nyúlványából az $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ -hez tartozó fotonenergiánál meghatározott értéke (E_0), és az abszorpció él Γ meredeksége a 3.1. táblázatban vannak feltüntetve. Jól látható, hogy a kén tartalom növekedésével a $g\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ -ben az abszorpció él a nagyobb energiák irányába tolódik el, vagyis a pszeudogap értéke nő. Az arzénnel dúsított $g\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ optikai pszeudogap mérésének eredményei [6] azt mutatják, hogy az $E_0(x)$ az As tartalom függvényében minimummal rendelkezik $x=42$ at.% As tartalomnál (3.2. ábra). Az As tartalom további növelésével ($x>42$) a $g\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ -ben újra az E_0 növekedése figyelhető meg. Azonban a $g\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ pszeudogapjének vizsgálatát az As tartalom további növelésekor korlátozta az üvegek képződési tartomány határa ($x \leq 43$).

Az optikai abszorpció meghatározásához, mechanizmusának tisztázásához meg kell határozni az optikai átmenetben résztvevő elektronállapotok sűrűségét. Az amorf félvezetők $\alpha(\eta\omega)$ optikai elnyelése arányos az optikai átmenetben résztvevő elektronokkal telített $D_V(E)$ és üres $D_C(E)$ állapotok sűrűségével [11]:

$$\alpha(\eta\omega) \propto \int D_C(E + \eta\omega) D_V(E) dE. \quad (3.1)$$

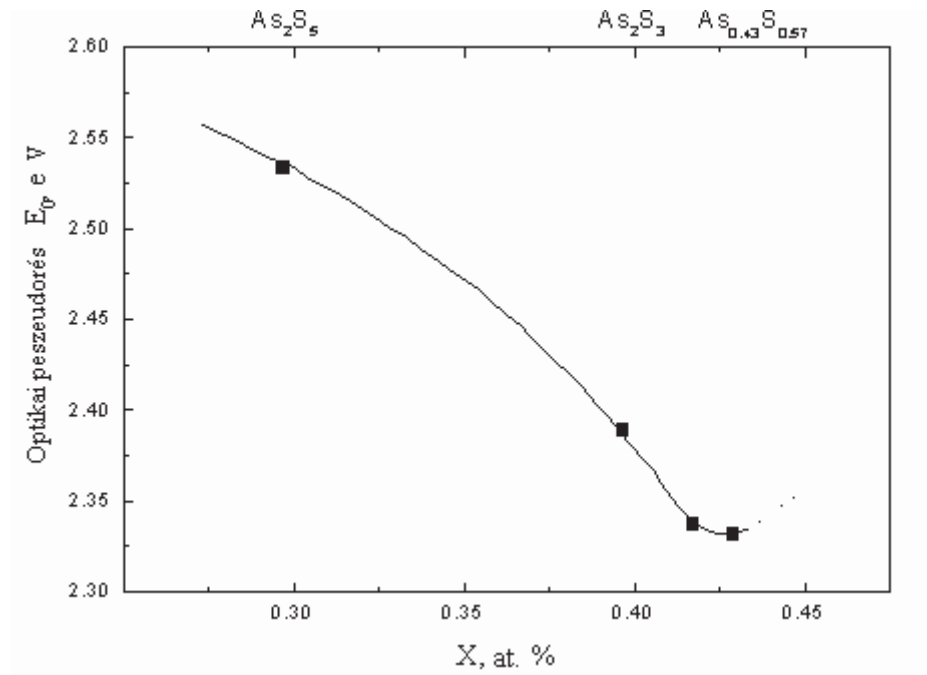
Ezek a sűrűségek lényegében közvetlenül meghatározhatók lennének a fotoemissziós mérések során, de ezeknek a módszereknek az érzékenysége nem teszi lehetővé, hogy detektálni lehessen az Urbach tartományban elnyelést eredményező elektronállapotok viszonylag kisebb sűrűségét. Egy másik út a pszeudogapban levő $D_V(E)$ és $D_C(E)$ állapotok meghatározása különböző "sávérzékeny" kísérletek segítségével, és a legegyszerűbb modell felépítése, amely leírná a már meglévő és a későbbi kísérleti adatokat is.



3.1. ábra: A $g\text{-As}_2\text{S}_3$ abszorpció éle az Urbach tartományban az \vec{k} és \vec{c} irány mentén 273 K-nél (szaggatott vonal), valamint az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ üvegé $T=273$ és $T'=80$ K hőmérsékleteken: 1) $x=40$; 2) $x=28$; 3) $x=20$.

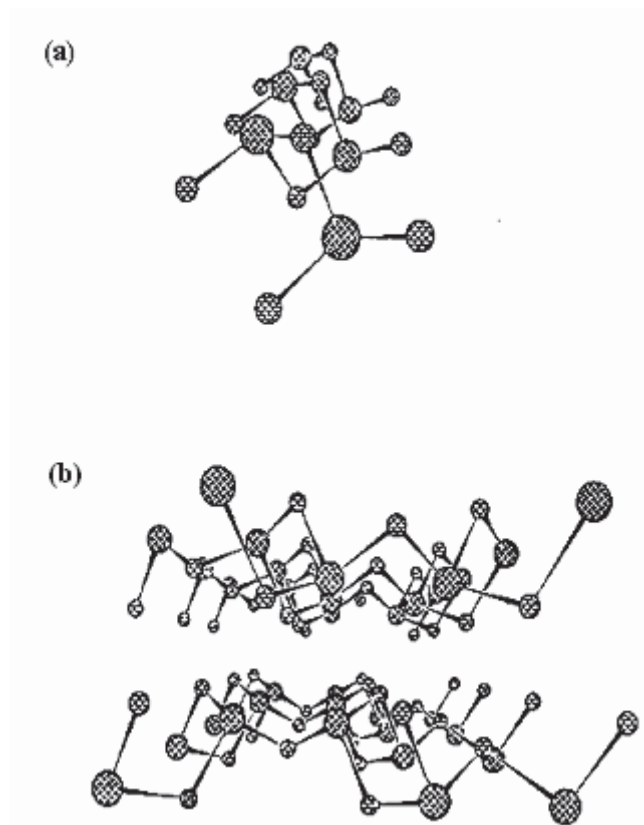
3.1. táblázat: Az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ üveg optikai pszeudogapjének értéke (E_0) és az abszorpciós élexponenciális nyúlványának meredeksége (Γ)

Összetétel	E_0 , eV		Γ , eV ⁻¹	
	80 K	273 K	80 K	273 K
$g\text{-As}_2\text{S}_3$	2,55	2,40	21,0	18,7
$g\text{-As}_2\text{S}_5$	2,67	2,50	18,9	17,5
$g\text{-As}_{20}\text{S}_{80}$	2,81	2,65	18,3	15,9



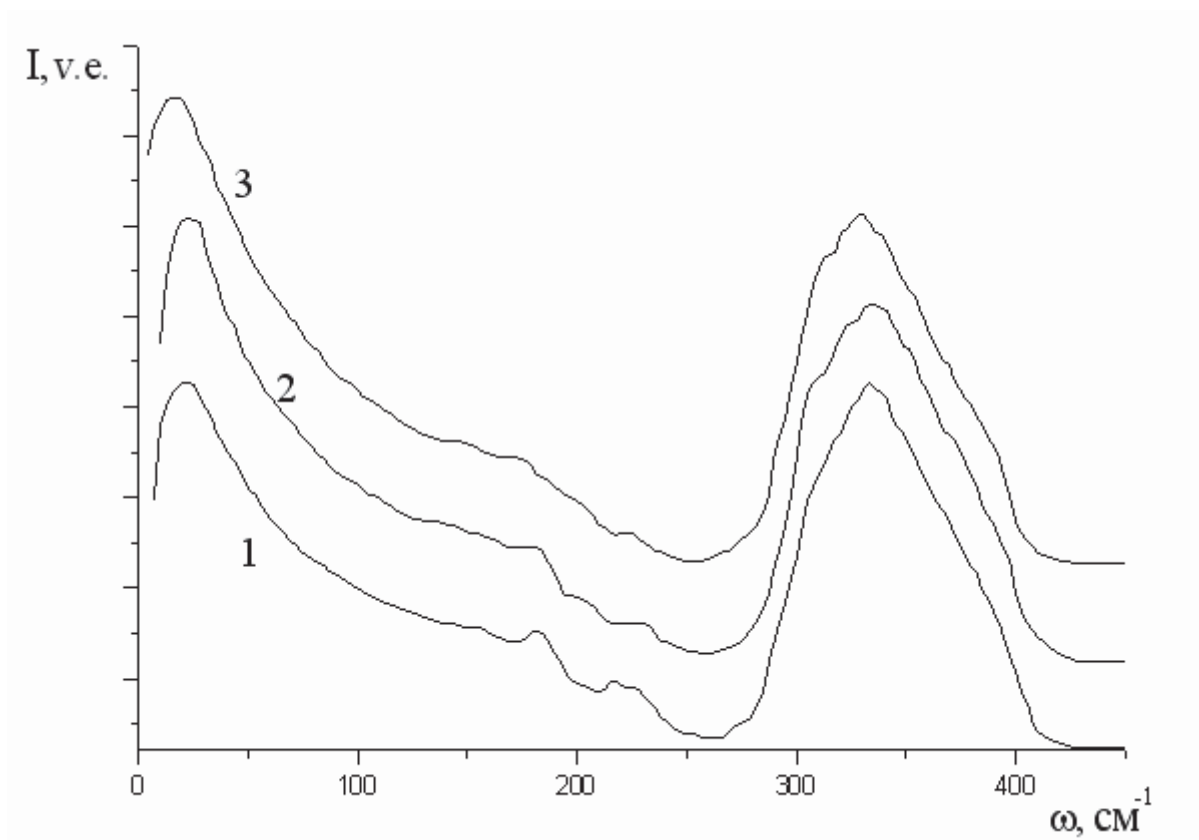
3.2. ábra: Az As_xS_{1-x} üveg optikai pszeudogapjének (E_0) változása szobahőmérsékleten, az üveg As tartalmának függvényében.

3.3. A technológiailag módosított $g\text{-As}_2\text{S}_3$ rezgési spektrumainak szerkezeti interpretációja molekuláris közelítésben



3.3. ábra: (a) spirális lánc AsS_3 tetraéderekből;
(b) a kristályos $c\text{-As}_2\text{S}_3$ rétegszerkezete [52].

A diffrakciós vizsgálatok adatai szerint úgy a kristályos, mint az üvegszerű arzén-triszulfid közös trigonális szerkezeti egysége az AsS_3 tetraéder [2]. A tetraéderek egymáshoz csúcaikon kapcsolódnak, és spirális láncot alkotnak [52]. A $c\text{-As}_2\text{S}_3$ -ban ezek a láncok összekapcsolódnak és rétegszerkezetet alkotnak, amely rétegeket a Van-der-Waals-féle, jóval gyengébb erők kötnek össze. A 3.3b. ábrán a $c\text{-As}_2\text{S}_3$ rétegszerkezete látható, míg a 3.3a. ábrán – az AsS_3 tetraéderek alkotta spirális láncok [52].



3.4. ábra: Különböző As_2S_3 üvegek Raman spektrumai. A minták izzó olvadékból ($T_{m1}=870$ K) lettek előállítva különböző v_j hűtési sebességek mellett: 1 – $v_1=10^{-2}$ K/sec; 2 – $v_2=1,5$ K/sec; 3 – $v_3=1,5 \times 10^2$ K/sec.

Ismert, hogy a szerkezeti elemek rezgési frekvenciája úgy a gáz, mint a kondenzált fázisban elsősorban a legközelebbi szomszédok kölcsönhatásával és a lokális molekuláris szimmetriákkal határozható meg [54]. Az üveg szerkezetének rendezetlensége miatt a rezgésekre vonatkozó kiválasztási szabályok relaxálnak, így azok mindegyike aktívvá válik a rezgési spektrumokban, ennek következtében a Raman spektrum a rezgési állapotosűrűséget fogja tükrözni [6].

A molekuláris közelítés keretein belül [58] a $g-As_2S_3$ legintenzívebb sávjai az IR és Raman spektrumokban a 310 és 340 cm^{-1} -nél (3.4. ábra) első közelítésben kiszámíthatóak a szabad molekula-analógok frekvenciáiból kiindulva, figyelembe véve az AsS_3 tetraéder antiszimmetrikus és szimmetrikus rezgéseit, amelynek C_{3v} szimmetriája van (lásd 3.2. táblázat).

Korábban [58] elemezték az $AsS_{3/2}$ szerkezeti egység rezgéseinek elkülönülési feltételeit a $g-As_2S_3$ szerkezeti mátrix más rezgéseitől, és azokat első

közelítésben mint az AsS_3 „molekulák” rezgéseit jelölték. Ilyen feltétel a szerkezeti egység részleges orientációja, amely megadja a kötések közötti szögnagyságot: az As-S-As szög esetében ez 90° . Ahogy a 3.2. táblázatból látszik, a szög számított értéke jóval kisebb, mint a kísérleti. Vagyis a „molekuláris” közelítés az első és legegyszerűbb lépés a $g\text{-As}_2\text{S}_3$ szervesetlen polimer rövidtávú rendjének vizsgálatában.

A molekuláris közelítésben az AsS_3 típusú tetraéder szimmetrikus vegyérték rezgésének $\nu_1(\text{A})$ frekvenciáját a következő képletből lehet kiszámítani [59]:

$$4\pi\nu_1^2 = K_1/\mu_1[1+9K_r/K_1(\mu_1/m_{\text{As}})^2\cos^2\beta \sin^2\beta(1-K_r\mu_1/K_1\mu_2+\dots)^{-1}], \quad (3.2)$$

ahol $1/\mu_1 = 1/m_x + 3\cos^2\beta/m_{\text{As}}$; $1/\mu_2 = 1/m_x + 3\sin^2\beta/m_{\text{As}}$; $K_r = 12\cos^2\beta K_\delta/(1+3\cos^2\beta l^2)$; K_δ/l^2 , K_r – az S-As-S és As-S erőállandói; β – a molekula szimmetriatengelye és az As-S kötés közötti szög; l – a kötéshossz; m_x – a kénatom tömege.

Az As-S-As aszimmetrikus vegyérték „vízszerű” rezgés frekvenciáját ki lehet számítani a következő összefüggésből [59]:

$$\nu_{\text{As}}^2 = \frac{1}{4 \cdot \pi^2 \cdot c^2} \left[\frac{1}{m_{\text{As}}} + \frac{2}{m_{\text{S}}} \sin^2 \alpha \right] \cdot k_2, \quad (3.3)$$

ahol k_2 – az As-S kötés erőállandója; 2α pedig az As-S-As szög.

3.2. táblázat: Az AsS_3 molekula szimmetriatulajdonságai és az alapvető rezgési módusok frekvenciái[59]

Molekuláris szerkezet és a szimmetria pontcsoportja	Frekvencia, cm^{-1}	Szimmetria
AsS_3 tetraéder $\alpha=97,2^0$ C_{3v} pontcsoport	344	A
	162	A
	310	E
	133	E
As-S-As „vízszerű molekula” $\alpha=150^0$ C_{2v} pontcsoport	218	A
	55	A
	438	B

A „szétbomlott” háló korlátai miatt összetett sávok figyelhetők meg az IR és Raman spektrumokban 310 és 340 cm^{-1} körüli maximumokkal [58]. A $g-As_2S_3$ Raman spektrumaiban egy széles sáv látható egy magas- és egy alacsonyfrekvenciás vállal 380 és 316 cm^{-1} -nél (3.4. ábra). A $g-As_2S_3$ Raman és IR spektrumaiban fellelhető 380 cm^{-1} melletti sávok jelenléte az AsS_3 tetraéderek közötti kölcsönhatás jelenlétét jelzi és az As-S-As „vízszerű” kötések létrejöttére utal [59]. Tehát az As-S vegyérték rezgések területén a $g-As_2S_3$ Raman spektrumában el lehet különíteni minimum három rezgési sávot. Ha a legintenzívebb maximum az AsS_3 tetraéder vegyérték rezgéséhez rendelhető, akkor a vállak értelmezése a Raman spektrumokban nehézségeket okoz, ami rámutat a „molekuláris” megközelítés korlátaira, és a számítások elvégzésének szükségességét jelzi az arzén-szulfid rezgési spektrumai részleteinek meghatározásához. Ennek eredményeit a 3.3. táblázat tartalmazza:

3.3. táblázat: A sávok pozíciója a β -As₄S₄ és az olvadék rezgési spektrumaiban [60]

Raman szórási csúcs, cm ⁻¹ (T = 293 K)	IR abszorpciós sávok, cm ⁻¹ (T = 293 K)	Olvadék Raman szórási csúcsai, cm ⁻¹ (T = 623 K)	Hozzárendelés (D _{2h})
32, 42			
56			
66			
144		143	δ As-S-As
165	166	165	δ As-S-As
182	182	182	As-As
	190		
212	206		
216	222	218	δ As-S-As
228		230	δ As-S-As
		270	
330	332	310-340	As-S
340	342	344	As-S
363	360	359	As-S
379	375		As-S
382	384		As-S

3.4. táblázat: A különböző előállítási paraméterekkel (T_p , V_{ox}) [60] előállított As_2S_3 fizikai paraméterei

<i>Fázis</i>	T_p , K	V_{ox} , K/sec	ρ , $\times 10^3$ kg/m ³	T_g , K	E_o , eV ($\alpha=10^2$ cm ⁻¹ -nél)	n ($\lambda=632,8$ nm-en)
kristály	-	-	3,4	-	2,47 2,52	
üveg	870	10^{-2}	3,20	463	2,12	2,712
		1,5	3,195	-	2,15	-
		$1,5 \times 10^{-2}$	3,192	-		2,644
üveg	1120	10^{-2}	3,193	448	2,18	2,705
		1,5	3,190	-	2,22	-
		$1,5 \times 10^{-2}$	3,186	441	2,26	2,602
üveg	1370	10^{-2}	3,192	443	2,22	2,602
		1,5	3,184	-	2,30	-
		$1,5 \times 10^{-2}$	3,176	435	2,38	2,508

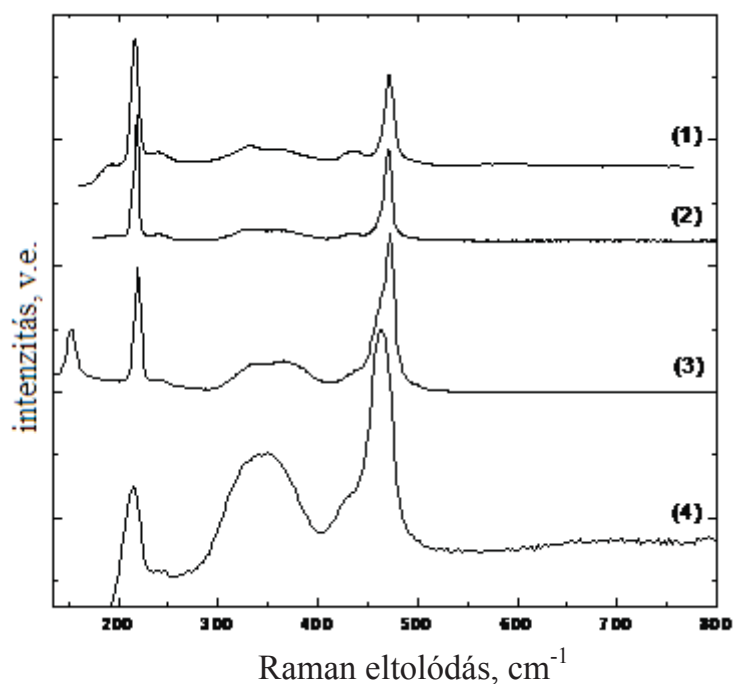
Az olvadék 870 K-ról történő hűtésének sebességétől függetlenül a g- As_2S_3 Raman spektrumaiban (3.4. ábra) megjelenik egy sáv 230 cm^{-1} -nél, amely az a-As rezgésinek felel meg [6], és egy kisintenzitású sáv 190 cm^{-1} -nél, amely az As_4S_4 „molekulák” rezgéséhez rendelhető (lásd. 3.3. táblázat). A $450\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ tartományban kisintenzitású sávok vannak, amelyek az S-S kötésekre jellemzőek [20]. Az As-As homopoláris kötések jelenléte az $AsS_{3/2}$ szerkezeti egységek részleges disszociációjáról tanúskodik az üveg szintézise során [20], amely a fizikai tulajdonságokban is jelentkezik (3.4. táblázat). Az As-As kötéstartalom kémiai analízise az egyenletes sebességgel előállított g- As_2S_3 üvegben megmutatta, hogy azok aránya 0,5 mol.% [62], az As_4S_4 tartalom pedig ebben az esetben

$\sim 0,015$ mol.% -ot ér el, amely $0,15$ mol.% -ra növekszik a hevítési körülmények módosítás esetén [62].

3.4. Az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ üvegek Raman spektrumának gerjesztő energiafüggése: fotoindukált szerkezeti átalakulások

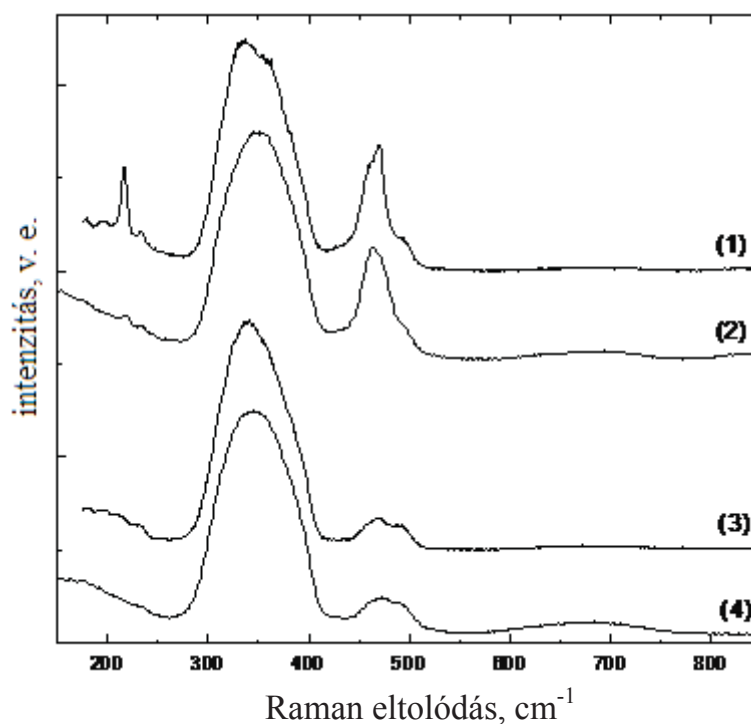
Az As-S rendszer üvegei hibákat és molekuláris kapcsolódásokat tartalmaznak, amelyeknek típusa változik az üveg összetételének a változásával. Másrészt viszont a molekuláris rendszerek egy egész sor rezonancia effektussal rendelkeznek a különböző energiájú fotonokkal való kölcsönhatás során, amit gyakran használnak ezen anyagok részletes tanulmányozására [63-67]. Ezért az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ üvegben mérhető rezonancia effektusok tanulmányozása céljából Raman szórás vizsgálatokat végeztünk, melynek során a gerjesztő fotonok energiáját $1,58$ és $2,54$ eV között változtattuk. A 3.5.-3.8. ábrák a különböző összetételű As-S üvegek Raman spektrumait mutatják a gerjesztő lézer különböző hullámhosszai esetén. Az ábrákon jól látható egy adott összetételű üveg Raman szórása változik a λ_g -vel. Ezek a különbségek nemcsak az intenzitás növekedésében és bizonyos sávok kiszélesedésében mutatkoznak meg kisebb hullámhosszú gerjesztés mellett, hanem további csúcsok megjelenésében is. Kimutatták [64], hogy a Raman szórás $h\nu \geq E_0$ (ahol E_0 – a tilossáv szélessége) energiákkal való gerjesztése rezonancia jelenségekkel jár. A rezonanciával kapcsolatos effektusokon kívül a $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ és $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ üvegek Raman spektrumában $E_g = 2,54$ eV-os ($\lambda_{g,4} = 514,5$ nm) gerjesztő energiák fölött intenzív másodrendű szórás is megfigyelhető 680 cm^{-1} körül, míg pl. $\lambda_{g,3} = 632,8$ nm-es gerjesztő hullámhossznál ennek intenzitása jelentéktelen.

Ahogy a gerjesztő fotonok energiája megközelíti az E_0 tilossáv szélességet, a Raman spektrumokban rezonanciaeffektusok jelennek meg, amelyek az elektronállapotok direkt gerjesztésével kapcsolatosak [64]. Amint azt a



3.5. ábra: A $g\text{-As}_6\text{S}_{94}$ mikro-Raman spektrumának függése a gerjesztő hullámhossztól: 1) $\lambda_{g,2}=785\text{ nm}$; 2) $\lambda_{g,3}=632,8\text{ nm}$; 3) $\lambda_{g,4}=514,5\text{ nm}$; 4) $\lambda_{g,5}=488\text{ nm}$.

3.5. ábra is mutatja (3-as görbe), a gerjesztő fotonok energiájának (E_g) növelése 1,96-tól 2,41 eV-ra a $g\text{-As}_6\text{S}_{94}$ üveg Raman spektrumában a sávok kismértékű kiszélesedését és intenzitásnövekedését idézi elő 470 cm^{-1} -nél, amely az S_8 molekula karakterisztikus rezgéséhez rendelhető. A becsült adatok szerint az S_8 molekula HOMO-LUMO átmeneti energiája 2,79 eV. Ezen kívül megfigyelhető az AsS_3 tetraéderhez rendelhető széles sávok (333 és 370 cm^{-1} -es maximumhelyekkel) intenzitásának kismértékű növekedése és alakjának változása. A $g\text{-As}_6\text{S}_{94}$ Raman spektrumában (3.5. ábra) az E_g gerjesztő energia 2,54 eV-ra való növelése az S-S rezgésre jellemző sáv még kisebb frekvenciák felé való tolódását okozza ($\sim 465\text{ cm}^{-1}$ -ig), ami a kén S_8 gyűrűből S_n láncba való átrendeződését jelzi.



3.6. ábra: A $g\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ (1, 2) és $g\text{-As}_2\text{S}_5$ (3, 4) mikro-Raman spektrumainak függése a gerjesztés hullámhosszától: 1,3) $\lambda_{g,3}=632,8\text{ nm}$; 2,4) $\lambda_{g,4}=514,5\text{ nm}$.

Amennyiben az intenzitás növekedése és a sávok kiszélesedése figyelhető meg egyidejűleg 345 cm^{-1} -nél, úgy feltételezhetjük, hogy a láncot alkotó kénatomok hozzákapcsolódnak az As atomokhoz.

A gerjesztett fotonok energiájának növelése $1,96$ -tól eV -ről $2,41\text{ eV}$ -re a $g\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ és $g\text{-As}_2\text{S}_5$ üvegek esetében a sáv jelentéktelen kiszélesedéséhez vezet az S-S kötések vegyérték rezgéseinek tartományában (3.6. ábra). Mindkét üvegösszetétel spektrumában $E_g=2,41\text{ eV}$ -os gerjesztő energiánál másodrendű szórás figyelhető meg. Ezen kívül, az E_g növelésével a Raman spektrum az AsS_3 típusú piramidális szerkezetek összetett sávjainak kiszélesedése, továbbá a maximumok elmozdulása figyelhető meg 336 -ról 351 cm^{-1} -re ($g\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$) és 338 -ról 346 cm^{-1} -re ($g\text{-As}_2\text{S}_5$).

A Raman spektrumoknak a gerjesztő energiától való függésében a legfontosabb jellegzetességeket a sztöchiometrikus összetételű és az arzénnel

dúsított As-S üvegek esetében mutatták ki. Feltételezhető, hogy a homopoláris As-As kötések $\sim 2,4$ eV-os energiakülönbséggel rendelkező állapotokkal rendelkeznek, amelyeket a rezonancia segítségével ki lehet mutatni az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ üveg Raman spektrumaiban. Elméleti számítások [18] szerint az ideális kémiai elrendezésű *c*- As_2S_3 szerkezeti hálójában, a *c*- As_2S_3 -hoz hasonlóan, nem feltétlenül kell homopoláris (nem szabályos) kötéseknek lenniük. A kísérleti eredmények viszont azt mutatják, hogy az olvadék 600°C -ra való hevítésével kapott As_2S_3 üveg homopoláris As-As és S-S kötések is tartalmaz. Az As-As kötések koncentrációja viszonylag nem nagy: 1-3 mol.%.

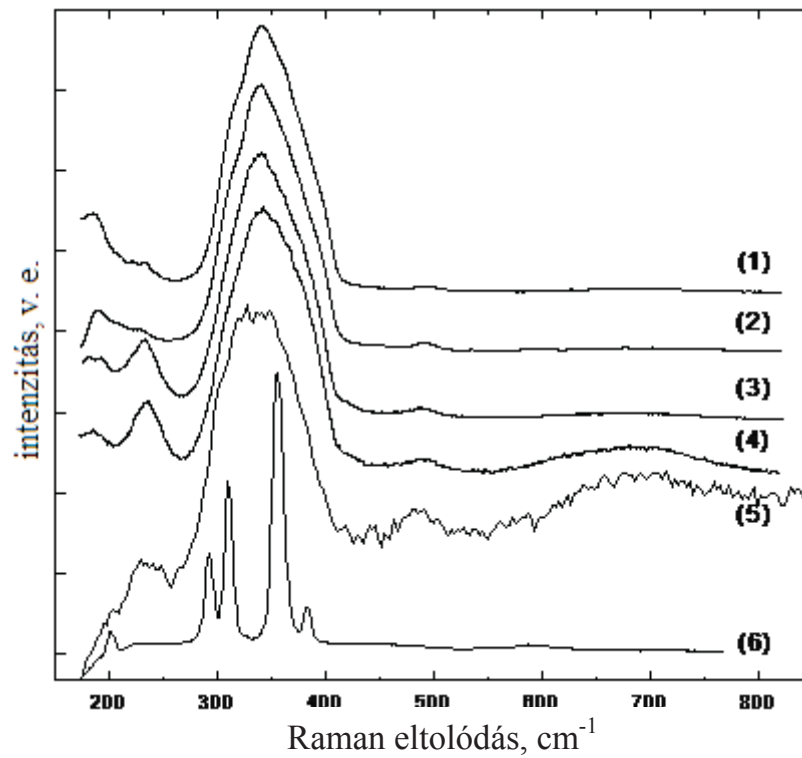
3.4.1. Arzénnel dúsított As-S üvegek Raman szórási spektrumai

A 3.7. ábrán a *g*- $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ üveg különböző gerjesztő energiákkal mért spektrumai láthatók. Ezeknek a spektrumoknak az összehasonlítása lehetőséget ad arra, hogy megállapítsuk milyen változások tapasztalhatók a különböző fotonenergiákkal gerjesztett Raman szórási spektrumokban. A különbségek a következők:

- 1) változik a sávok szélessége és pozíciója;
- 2) észrevehetően változik bizonyos sávok intenzitása;
- 3) az $E_g \geq 2,41$ eV mellett mért spektrumokban kétfononos (másodrendű) szórás figyelhető meg.

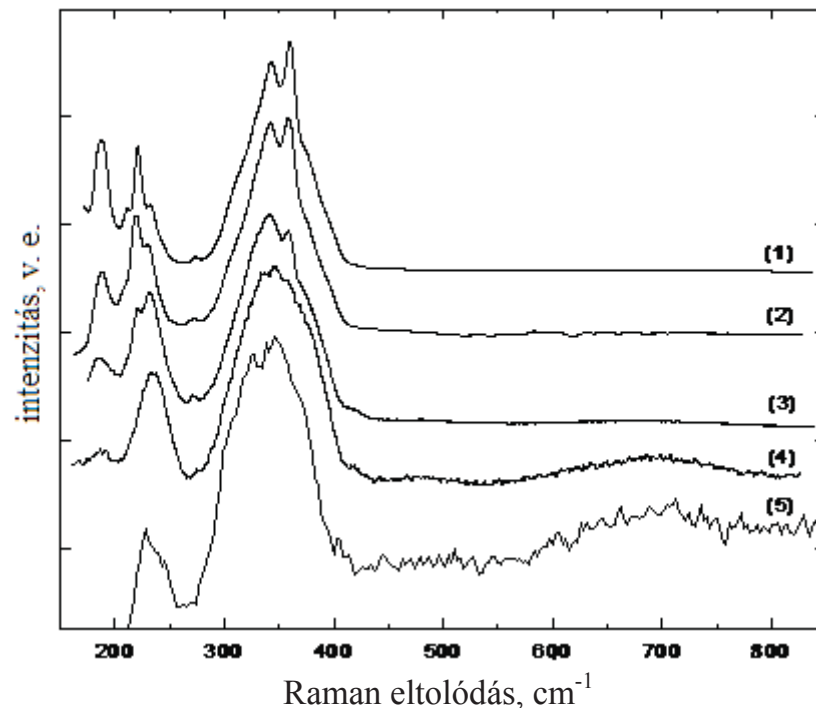
A szórási sávok helyzetének és szélességének változását az amorf szén Raman spektrumában különböző energiáknál mérték és analizálták [68]. Kísérletileg bebizonyosodott, hogy a gerjesztő energia változása hatást gyakorol a sávok alakjára és helyzetére [68]. A sávok szélességének növekedése és pozíciójának változása az As-S rendszer üvegeinél a különböző méretű középtávú rendeződést adó klaszterek, fragmensek rezonancia gerjesztésével magyarázható. Ennek köszönhetően nagyobb gerjesztő energiával kapott szórási spektrumokban a kisebb klaszterekre jellemző sávok jelennek meg, amely klaszterek jelen vannak az

üveg szerkezeti mátrixában; ezek a sávok nem láthatók, vagy sokkal kisebb intenzitásúak a nagyobb hullámhosszal gerjesztett Raman szórási spektrumokban.



3.7. ábra: A g- $As_{40}S_{60}$ Raman spektrumának függése a gerjesztés hullámhosszától:

1) $\lambda_{g,1}=1064\text{ nm}$; 2) $\lambda_{g,2}=785\text{ nm}$; 3) $\lambda_{g,3}=632,8\text{ nm}$; 4) $\lambda_{g,4}=514,5\text{ nm}$; 5) $\lambda_{g,5}=488\text{ nm}$; 6) a polikristályos As_2S_3 spektruma.



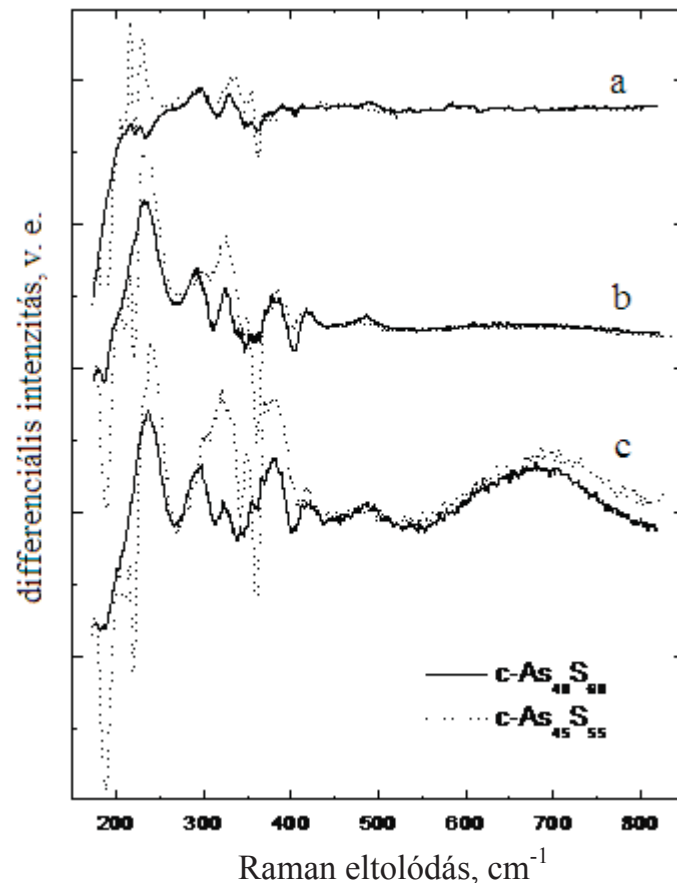
3.8. ábra: A $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ Raman spektrumának függése a gerjesztés hullámhosszától:

1) $\lambda_{g,1}=1064\text{ nm}$; 2) $\lambda_{g,2}=785\text{ nm}$; 3) $\lambda_{g,3}=632,8\text{ nm}$; 4) $\lambda_{g,4}=514,5\text{ nm}$; 5) $\lambda_{g,5}=488\text{ nm}$.

Korábban említettük, hogy a $g\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ ($x \geq 40$) Raman spektrumában 231 cm^{-1} -nél megfigyelt sávot az üveg szerkezeti mátrixában az As-As kötések jelenlétével kapcsolják össze [6, 69-72]. A Raman spektrum $E_g \geq 1,96\text{ eV}$ energiával való gerjesztésekor a sáv intenzitása jelentősen megnövekedik (3. és 4. görbe a 3.7. ábrán). Az erősödés rezonancia jellegére utal a kétfononos szórási folyamat jelenléte is. Ismert, hogy a két fonon részvételével végbemenő szórást rezonancia effektusok kísérik a molekuláris rendszerekben. A mi esetünkben az ilyen rezonanciaerősítés a szerkezetben feltételezhető As-As kötések alkotta elektron-

alrendszer rezonanciagerjesztésével lehet összefüggésben [69]. A kötéseknek ez a típusa (As-As) úgy az arzén fragmensekben, mint az As_4S_4 és As_4S_3 molekulákban is jelen van. Kimutatták azonban, hogy a 231 cm^{-1} -nél levő szórási csúcsot nem lehet az As_4S_4 molekulák As-As kötései vegyérték rezgésével azonosítani [64]. Az As_4S_4 molekula jelenléte világosan kimutatható a Raman szórási spektrumban, ha az üveg As tartalma ($g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$) nő (3.8. ábra). Látható, hogy az adott összetételnél intenzív szórási sávok jelennek meg 358 és 219 cm^{-1} -nél, a 231 és 188 cm^{-1} -nél található sávok intenzitása megnövekedik, továbbá egy kisintenzitású sáv is megjelenik, amelynek maximuma 271 cm^{-1} -nél található. A 188 , 219 és 358 cm^{-1} -nél található sávok a $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ molekulára jellemzők, míg a 271 cm^{-1} -es pozíciójú az As_4S_3 -ra. Ha kimutatható valamilyen korreláció a $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ és $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ különböző energiákkal gerjesztett Raman spektrumai között, úgy a részletes interpretációhoz mind a két minta adatait fel kell használni.

Először megvizsgáljuk a $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ Raman spektrumának függését a gerjesztő hullámhossztól (3.8. ábra). Itt, mint a $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ esetében is, az alacsony frekvenciájú tartományban ($180\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) a sávok növekedését láthatjuk 233 cm^{-1} -nél, ahogy az E_g közeledik az $1,96\text{ eV}$ ($\lambda_{g,3}=632,8\text{ nm}$) értékhez. Ezen kívül látható még a sávok intenzitásának csökkenése 190 cm^{-1} -nél és a kéntonos folyamatok megjelenése is. Ezek a tények egyrészt igazolják a rezonancia jelenlétét az üveg Raman spektrumaiban, másrészt pedig az eredmények rámutatnak más folyamatok megjelenésére is [63-65]. Erről tanúskodnak a $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ spektrumai is a $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ tartományban: az E_g növekedésével a sávok intenzitása 360 cm^{-1} -nél szemmel láthatóan csökken, a széles sávok a 340 cm^{-1} -es tartományban kiszélesednek. A spektrumok ezen jellegzetességei kizárólag a rezonanciával már nem magyarázhatóak. Nyilvánvalóan, ezek összefüggnek az üvegekben végbemenő fotoszerkezeti átalakulásokkal. Ezeket a folyamatokat, a $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ üvegekben végbemenő folyamatokhoz hasonlóan a differenciális spektrumok sorozata ábrázolja (3.9. ábra). Az ezekben a spektrumokban a gerjesztett fotonok energiájának növekedésekor keletkező új sávok frekvenciájának értéke a 3.4. táblázatban van feltüntetve.



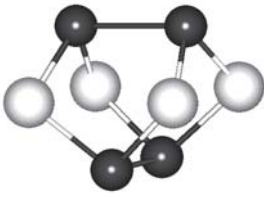
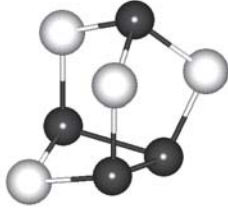

3.9. ábra: A $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ és $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ differenciális spektrumai: (a) $I^{RS}(E_{g,2}) - I^{RS}(E_{g,1})$; (b) $I^{RS}(E_{g,3}) - I^{RS}(E_{g,1})$; (c) $I^{RS}(E_{g,4}) - I^{RS}(E_{g,1})$.

3.5. táblázat: A $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ és $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ differenciális spektrumaiban kimutatott sávok pozíciója különböző gerjesztő fotonenergiák esetén.

Raman szórási sávok pozíciója, cm^{-1}					
1,58 eV (E_{g2})		1,96 eV (E_{g3})		2,41 eV (E_{g4})	
$g\text{-As}_2\text{S}_3$	$g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$	$g\text{-As}_2\text{S}_3$	$g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$	$g\text{-As}_2\text{S}_3$	$g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$
			204		
	216		216		
	230	233	230-237	237	230-240
	269		270		
297	298	293	300	294	300
330	330-336	326	325	323	323
	348		349		349
	354			355	
		382	374-386	367-380	370-382
		~420	~418	~420	~419
~490		~487		~490	~483
		~665	~665	~685	~695

Amennyiben a spektrumokban megfigyelhető változások az As_4S_4 klaszterekkel kapcsolatosak, úgy a végbemenő folyamatok magyarázatához az As_4S_4 kristályos módosulat viselkedésének elemzése szükséges. Korábban megfigyeltek [25] változásokat az As_4S_4 kristályok röntgenszórási spektrumában a minta látható fénnel való megvilágítása után. Meghatározták, hogy a $c\text{-As}_4\text{S}_4$ α és β módosulatai megvilágítás hatására pararealgárrá alakulnak (3.10. ábra) [70-72]. Az $\alpha(\beta)\text{-As}_4\text{S}_4$ és $p\text{-As}_4\text{S}_4$ klaszterek geometriai szerkezete a 3.10. ábrán láthatók. Számításokat végeztünk az α -, β - és $p\text{-As}_4\text{S}_4$ molekulák Raman spektrumainak meghatározására (3.6. táblázat). A számítások DFT (B3LYP/6-311G*) módszerrel történtek a Gaussian-03 program felhasználásával. Az $\alpha(\beta)\text{-As}_4\text{S}_4$ spektrumok

összehasonlítása a megfelelő kristályfázisok spektrumaival jó egyezést mutat a vegyérték rezgés heteropoláris As-S kötésével [60], miközben az As-As homopoláris kötések esetében $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ eltérés mutatható ki. Az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄ rezgési frekvencia DFT módszerrel való számítása során, pseudopotenciált használva [64], $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ -rel túlbecsült értékeket kaptunk még a heteropoláris kötések esetében is, tehát a frekvencia kismértékű eltolódása többnyire összefügg a módszer- és bázisválasztással. E hiányosság kiküszöböléséhez a valens As-As rezgéseket korrigáltuk 10 cm^{-1} -rel (3.6. táblázat).

	$h\nu \dots \Rightarrow$ $\Leftarrow \dots T$		
$\alpha(\beta)$ -As ₄ S ₄		p -As ₄ S ₄	

3.10. ábra: Az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄ és p -As₄S₄ klaszterek geometriai szerkezete, amelyek jól mutatják a megfelelő kristályfázisok lokális szerkezetét.

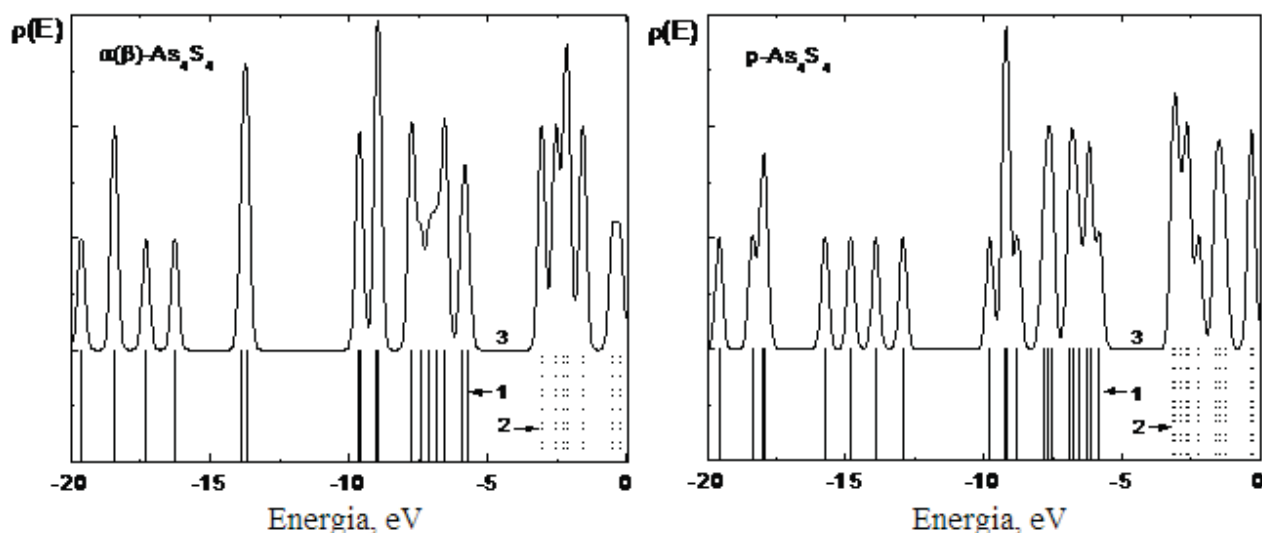
3.6. táblázat: Az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄ és p -As₄S₄ DFT (B3LYP/6-311 G*) módszerrel számított rezgési frekvenciái (ω), intenzitásuk (I^{RS}) és erő-állandóik (f). δ , ν , A , E , φ és $n\varphi$ – deformációs és vegyérték, szimmetrikus, aszimmetrikus, fázisban levő és ellenfázisos rezgések; * – As-As rezgés korrigált frekvenciája (lásd a szöveget).

ω , cm ⁻¹	I^{RS} , Å ⁴ /t.e.	f , mDin/Å	Hozzárendelés
$\alpha(\beta)$ -As ₄ S ₄			
171/181*	7,1	1,2	$\nu_{n\varphi}(\text{As-As})$
178 /188*	15,7	1,2	$\nu_{\varphi}(\text{As-As})$
219	3,2	1,7	$\delta(\text{S-As-S})$
220	10,5	2,0	$\delta(\text{As-S-As})$
228	4,1	1,1	$\delta(\text{S-As-S})$
347	13,7	2,8	$\nu_{E+A}(\text{S-As-S})$
362	43,9	2,8	$\nu_A(\text{S-As-S})$
p -As ₄ S ₄			
174	10,5	0,8	$\delta(\text{S-As-S})$
186	5,5	0,8	$\delta(\text{S-As-S})$
207	6,4	1,5	$\delta(\text{As-S-As})$
218/228*	10,9	1,9	$\nu_A(\text{As-As-As})$
222/232*	3,4	2,0	$\nu_E(\text{As-As-As})$
240	6,9	2,1	$\delta(\text{As-S-As})$
315	3,6	2,2	$\nu(\text{As-S})+\nu_A(\text{S-As-S})$
331	4,3	2,5	$\nu_E(\text{S-As-S})$
336	19,8	2,4	$\nu_A(\text{As-S})$
347	33,0	2,6	$\nu_A(\text{As-S-As})$

Az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄ és p -As₄S₄ számítási adatait összehasonlítva a differenciális Raman spektrumok aktív frekvenciáival (3.9. ábra), érthetővé válnak azok a változások, amelyek a g -As₄₀S₆₀ és g -As₄₅S₅₅ Raman spektrumának 280-350 cm⁻¹-es tartományában figyelhetők meg a gerjesztő fotonok energiájának növekedésekor. Az intenzitás eloszlásának átrendeződése az As-As vegyérték rezgés tartományában tulajdonképpen az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄→ p -As₄S₄ transzformációt jelzi: a (az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄-re jellemző) sávok intenzitásának csökkenését 187 és 220 cm⁻¹-nél a (p -As₄S₄-re jellemző) sávok intenzitásának egyidejűleges növekedése kíséri ~230-239 cm⁻¹-nél. Ezen kívül érthetővé válnak az As-S vegyérték rezgések tartományában bekövetkező változások is: a dublett intenzitásának csökkenését 342 és 362 cm⁻¹-nél (α -, β -As₄S₄) a csúcsok elmozdulása követi ~330-336 és 349 cm⁻¹ (p -As₄S₄) értékre.

Az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄→ p -As₄S₄ transzformációnál változik a molekula lokális szerkezete, ezért az ilyen folyamatnál szükség van az energiagap analízisére is. Az MO (DFT/BLYP/6-311G*) számítások eredményei azt mutatják, hogy az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄ HOMO szintje -5,76 eV-nál található, míg ez az érték -5,81 eV a p -As₄S₄ esetében (3.11. ábra). Az elektronokkal nem betöltött LUMO szintek -3,08 eV és -3,14 eV értéknél helyezkedtek el az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄ és p -As₄S₄ rendszerekben. Tehát a szabad molekulák HOMO-LUMO energiakülönbsége úgy az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄, mint a p -As₄S₄ esetében is 2,68 eV. A tilossávok TD-DFT (BLYP/6-311G*) módszerekkel való számítása is hasonló eredményeket adott: 2,76 eV (α -, β -As₄S₄) és 2,79 eV (p -As₄S₄).

Korábban rámutattak [64,65,70] egy metastabil fázis létezésének lehetőségére az $\alpha(\beta)$ -As₄S₄→ p -As₄S₄ transzformáció során. Az általunk végzett számítások szerint ilyen metastabil fázis lehet az As₄S₄ molekula, amelyikben az As-As kötések közül egy felbomlott [24]. Ezért a molekulában a töltéseloszlás oly módon rendeződik át, hogy hármas koordinációjú kénatom keletkezik.



3.11. ábra: Az $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 és p - As_4S_4 molekulák DFT (DFT/BLYP/6-311G*) módszerrel számított elektronszerkezete: 1) HOMO állapot; 2) LUMO állapot; 3) $\rho(E)$ állapotsűrűség.

Az elektronszerkezet változása az ilyen molekulában úgy a HOMO-LUMO energiagap csökkenéséhez (1,69 eV értékre, DFT/B3LYP/6-311G*), mint az atomok közötti kötések erőállandóinak változásához vezet. Ahogy a g - $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, úgy a g - $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$ kísérletileg kapott Raman spektrumaiban is látható, hogy a Raman szórás $\lambda_{g,3}=632,8$ nm-es hullámhosszú lézerrel való gerjesztésekor ~ 420 cm^{-1} -nél egy váll kezd megjelenni (3.6., 3.7, 3.8. ábrák). Meg kell említeni azt is, hogy az E_g növekedésekor a g - $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ Raman spektrumaiban (3.7. ábra) nő a ~ 490 cm^{-1} -nél található csúcs intenzitása, amely az S-S kötés rezgésére jellemző. A g - $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$ (3.8. ábra) esetében a Raman spektrum $E_g \geq 2,41$ eV energiákkal való gerjesztésekor szintén a ~ 490 cm^{-1} -nél található sáv intenzitásának kismértékű növekedése volt megfigyelhető.

A g - $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ és g - $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$ differenciális Raman spektrumainak összehasonlítása (3.9. ábra) mutatja, hogy az As_4S_4 molekula esetében fotoszerkezeti átalakulási folyamat és a rezonancia-effektus mellett más fotoindukált jelenségek is jelen vannak. Ezek a Raman spektrumokban a gerjesztett

fotonok energiájának változásakor 290 és 400 cm^{-1} között megnyilvánuló jellegzetességek elég összetettek. Az E_g növekedésekor a $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ és $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ Raman spektrumokban fő sáv kiszélesedése a 300 , 320 , 355 és 380 cm^{-1} -nél található csúcsok intenzitásának növekedése miatt történik (3.8. ábra, 3.5. táblázat). A $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ és $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ Raman szórási spektrumaiban tapasztalt közös eredetre, nevezetesen a piramidális szerkezetekben bekövetkező változásokra utalhatnak. A 300 és 380 cm^{-1} -nél található Raman-aktív csúcsok a polikristályos As_2S_3 $292\text{-}300$ és 382 cm^{-1} -nél található rezgési sávjai közelében vannak (6. görbe a 3.7. ábrán). A $g\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ és $g\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ $E_{g,4}$ mellett gerjesztett Raman spektrumai hasonlóak (3.7. ábra és a 4. görbe a 3.8. ábrán). A fókuszált lézersugár a minta gerjesztett területének felmelegedését okozhatja. Korábban kimutatták az első éles diffrakciós csúcs intenzitásának anomális viselkedését az As-S üvegben a hőmérséklet növekedésekor [29]. Az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ üveg röntgenszórási szerkezeti tényezőjének hőmérsékletvizsgálata során az első éles diffrakciós sáv intenzitásának szokatlan növekedését figyelték meg a hőmérséklet növekedésekor, miközben a második diffrakciós csúcs intenzitása csökkent. A szerzők ezt a szerkezet rétegződésének növekedésével magyarázták. Másrészt viszont, a mi számításaink szerint, az As-S üveg Raman spektrumában a csúcsok helyzetének és intenzitásának függése – amely a fő széles sáv (340 cm^{-1}) kiszélesedéséhez vezet –, a gerjesztő fotonok energiájától, összefügghet az AsS_3 tetraéder geometriai paramétereinek és szögeinek változásával. A számítások (DFT/BLYP/6-311G*) azt mutatják, hogy az AsS_3 szerkezeti egységhez tartozó rezgések pozíciója úgy a szimmetrikus (Raman-aktív), mint az aszimmetrikus (infravörös-aktív) rezgés esetében eltolódik az S-As-S szögek változásával. A Raman-aktív rezgési frekvencia a szög értékének 90° -ról 100° -ra való növelésekor 334 -ről 330 cm^{-1} -re tolódik. 110° -nál a frekvencia 311 cm^{-1} -re változik. Fontos megemlíteni, hogy 100° és 110° közötti szögek esetében frekvenciainverzió megy végbe – az infravörös rezgésnek nagyobb a frekvenciája, mint a Raman rezgésnek. Az S-As-S szög (100°) értékének további növelésekor ez a jellegzetesség a planáris tetraéder modellnél elvész, és a Raman szórás aktív sávjának frekvenciája 324 cm^{-1} -nél lesz megtalálható. Tehát a 300 és 320 cm^{-1} -nél

található jellegzetességek, amelyek mindkét minta differenciális spektrumában megfigyelhetők (3.9. ábra), két metastabil AsS_3 tetraéder létezésére utalnak, amelyek az S-As-S szögek értékében különböznek egymástól. Ahogy a 3.9. ábra mutatja, a csúcs intenzitása $\sim 320 \text{ cm}^{-1}$ -nél nagyobb az arzénrel dúsított üveg ($\text{g-As}_{45}\text{S}_{55}$) esetében. 380 cm^{-1} -nél a maximum a „hullámszerű” As-S-As rezgésnek tulajdonítható [30]. A gerjesztő fotonok energiája mindkét üveg differenciális spektrumában hatást gyakorol e csúcs intenzitására. Ezen kívül, mindkét összetétel spektrumában kimutatták 370 cm^{-1} -nél található jellegzetességet, amely elég intenzív $E_{g,4}=2,41 \text{ eV}$ használatakor (3.9.c ábra). E pozíció egyezik az oxidációs folyamatnál kísérletileg kapott adatokkal, és az As_2O_3 oxidációs fázis létrejöttére utal az As_2S_3 réteg felületén a lézersugárzás hatására [59].

3.5. Az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ szerkezeti egységek (As_nS_m klaszterek) geometriai és energetikai tulajdonságai

A klaszterek szerkezetének felépítésekor kiinduló adatként elsősorban a kristályos As-S szerkezeti modellje szolgált. Ezen szerkezetek számítása hasznos lehet a szabad fragmensek és kristályok különbözőségének megértése szempontjából az optimális geometria, energetikai tulajdonságok és legfőképpen az elektronszerkezet terén. Az As_nS_m amorf szerkezeti egységek néhány modellje esetében nem található meg a megfelelő kristályos analóg. Az ilyen rendszerek geometriai, energetikai és elektronos tulajdonságainak számításai azért fontosak, mivel ismert, hogy a reális üvegek jelentős mennyiségű olyan lokális szerkezeti csoportosulásokat („defektusokat”) tartalmazhatnak, amelyek egyetlenegy ismert kristályra sem jellemzőek. Az As_nS_m klasztereknek a fizikai-kémiai tulajdonságok számításához használt geometriai szerkezetei a 3.12. ábrán vannak feltüntetve. A klaszterek optimális geometriája a GAMESS (US) kvantum-mechanikai program segítségével lett kiszámítva [23]. A szerkezetek optimalizálása az átlagtér módszerrel történt, a HF eljárást és az RHF/6-31G* standard bázist [24]

felhasználva. A geometriai paraméterek átlagértékei (kötéshosszúságok és szögek) a 3.7. táblázatban vannak megadva.

Az As_nS_m klaszterek energetikai stabilitásának és keletkezési valószínűségének tanulmányozásához kiszámítottuk és analizáltuk a teljes energiájukat. A klaszterek teljes energiájának számított értéke nem jellemzi ténylegesen a stabilitásukat, mivel ez az érték magába foglalja a fiktív hidrogén atomok energiáját és a megfelelő kötések energiáját is, emellett függ a klaszterben levő atomok számától (vagyis a mérettől). Ezért a klaszterek részletesebb energetikai jellemzéséhez meghatároztuk a klaszterek keletkezési energiáját, vagy az As-S teljes energiáját. Általános esetben a klaszter keletkezési energiája kifejezhető a teljes energiából:

$$E_{form} = E_{tot} - \sum E_{at} , \quad (3.4)$$

ahol E_{form} , E_{tot} – a klaszter keletkezési energiája és teljes energiája; $\sum E_{at}$ – a klasztert alkotó szabad atomok összegzett energiája.

A mi esetünkben a (3.4) valamelyest módosul a fiktív H-atomok és kötések jelenléte miatt, amelyek energiáját szintén számításba kell venni. A fiktív atomok hatása kizárható a következő összefüggés segítségével:

$$E_{form} = E_{tot} - \sum E_{at} - \sum E_H - \sum E_{b(X-H)} , \quad (3.5)$$

ahol E_H , $\sum E_{b(X-H)}$ – a fiktív H-atomok teljes energiája és az X-H kötések energiája. Vagyis a kötések lezárásához szükséges H atomok hatását a klaszterek energetikai jellemzőire ki lehet küszöbölni. Az As_nS_m klaszterek keletkezési energiájának számítása a következő képletekkel történt:

- i) szélső S-atomokkal rendelkező klaszterek
- ii)

$$E_{form}(As_nS_m) = E_{tot}(As_nS_mH_k) - \left[nE_{As} + mE_S + kE_H + \sum_{i=1}^m E_{b(S-H)_i} \right]; \quad (3.6a)$$

iii) szélső As atomokkal rendelkező klaszterek

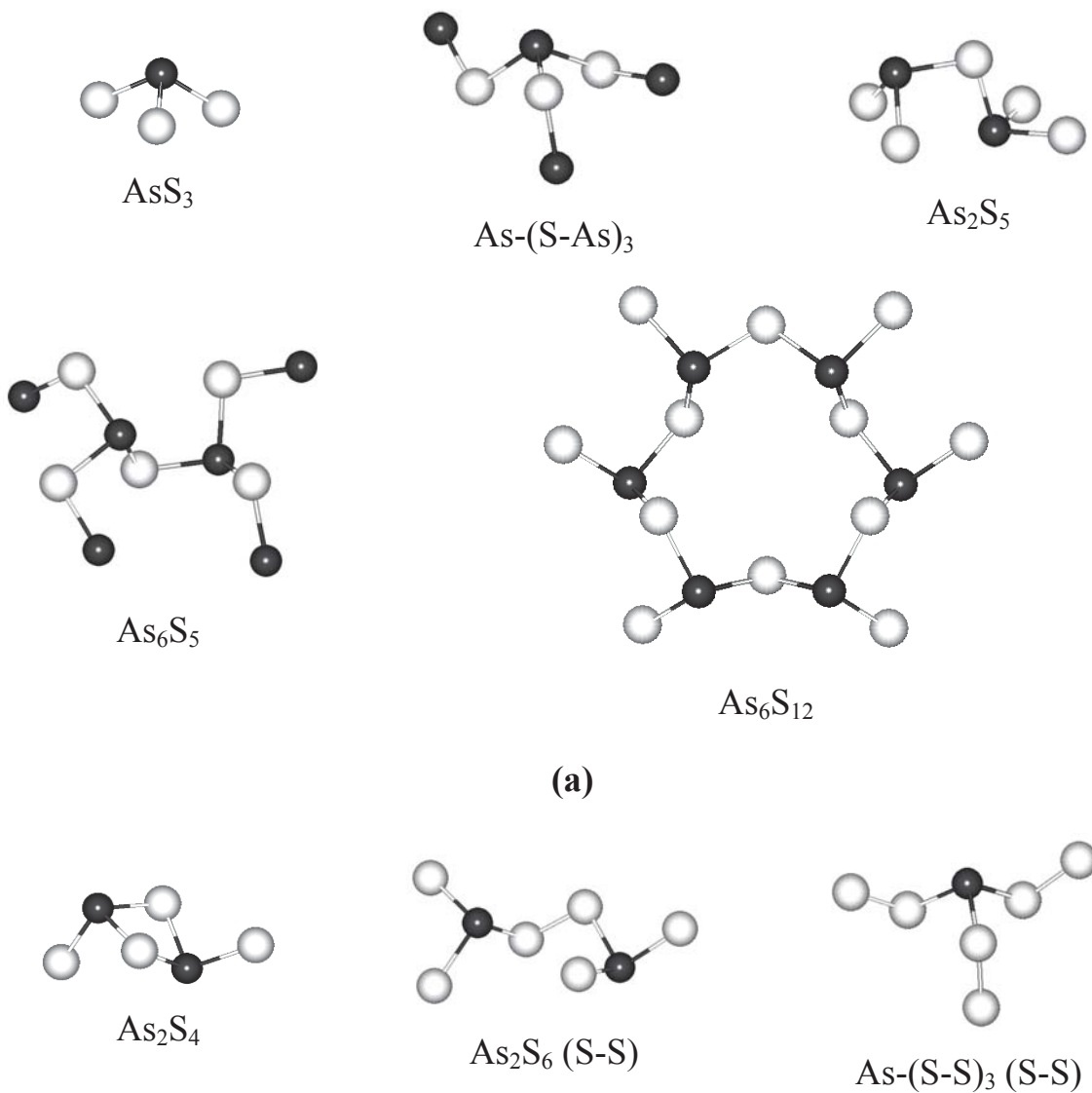
iv)

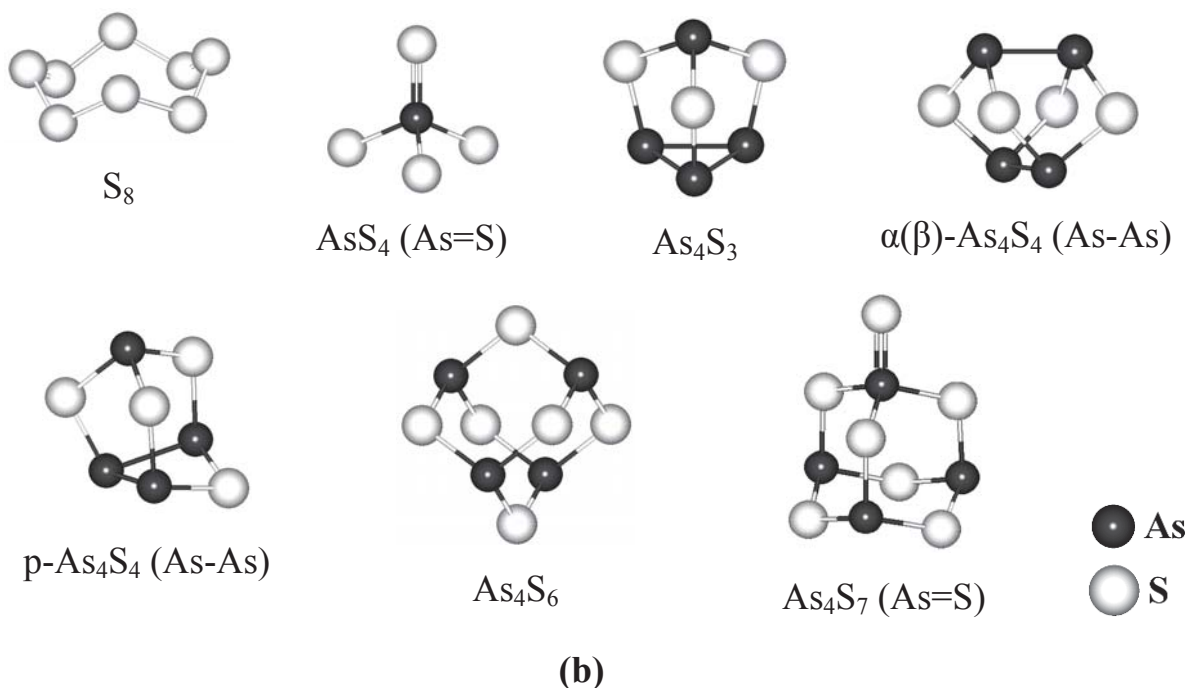
$$E_{form}(As_nS_m) = E_{tot}(As_nS_mH_k) - \left[nE_{As} + mE_S + kE_H + \sum_{i=1}^n E_{b(As<^H_H)_i} \right], \quad (3.6b)$$

ahol E_S , E_{As} , E_H , $E_{b(S-H)} = \frac{1}{2} [E_{tot}(H-S-H) - E_S - 2E_H]$ és

$E_{b(As<^H_H)} = \frac{2}{3} [E_{tot}(H-As<^H_H) - E_{As} - 3E_H]$ - az S , As , H atomok, valamint az $S-H$, $As<^H_H$

kötések energiája.





3.12. ábra: Az arzén-szulfid és S_8 klaszterek geometriai modelljei: (a) a $k\text{-As}_2\text{S}_3$ lokális szerkezetének klaszter-fragmensei; b) az As-S kristályos modifikációjának klaszterei és „hibás” klaszterek. A kötések lezárásához szükséges H atomok és a kötések nincsenek feltüntetve.

3.7. táblázat: Az As_nS_m klaszterek optimális geometriai paramétereinek HF közelítéssel ($\text{RHF}/6\text{-}31\text{G}^*$) számított átlagértékei.

Klaszter	Atomok közötti távolság, Å		Kötésszög, °	
AsS_3	As-S	2,236	S-As-S	97,3
As-(S-As)_3	As-S	2,247	S-As-S	100,3
			As-S-As	102,0
As-(S-S)_3	As-S	2,246	S-As-S	99,8
	S-S	2,068	As-S-S	102,4
As_2S_5	As-S	2,239	S-As-S	98,7
			As-S-As	100,6
As_2S_4	As-S	2,249	S-As-S	95,9
			As-S-As	86,8

As_2S_6	As-S	2,242	S-As-S	97,8
	S-S	2,076	As-S-S	99,6
As_6S_{12}	As-S	2,242	S-As-S	98,8
			As-S-As	102,8
As_6S_5	As-S	2,245	S-As-S	99,1
			As-S-As	100,0
$\text{S}=\text{AsS}_3$ (AsS_4)	As-S	2,203	S-As-S	102,5
	As=S	2,053	S-As=S	115,8
S_8	S-S	2,059	S-S-S	107,6
As_4S_6	As-S	2,227	S-As-S	106,1
			As-S-As	116,0
As_4S_7	As-S	2,222	S-As-S	106,8
			S-As=S	109,5
	As=S	2,045	As-S-As	114,4

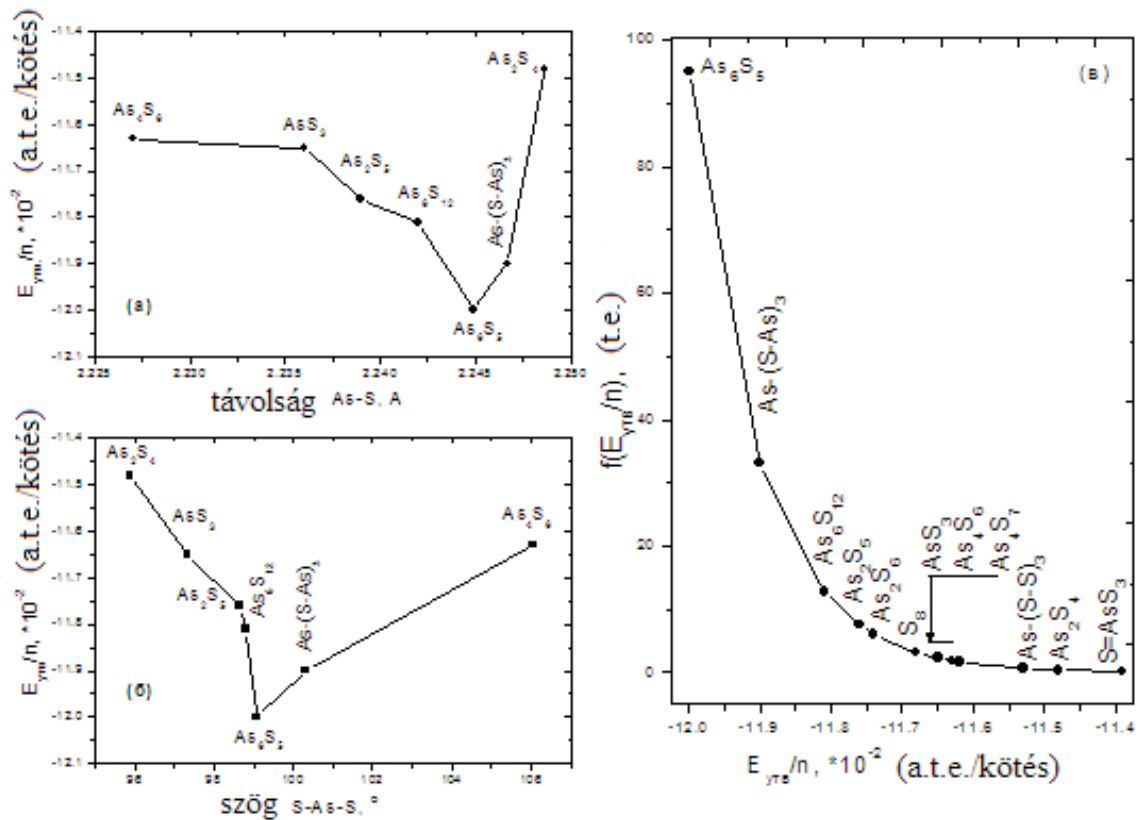
3.8. táblázat: Az As_nS_m klaszterek és S_8 egység teljes energiája (E_{tot}) (a kötések lezárásához szükséges H atomok energiája nélkül) , keletkezési energiája (E_{form}) és az As-S és S-S kötések létrejöttének fajlagos energiája (E_{form}/n). (Minden érték RHF/6-31G* közelítésben lett számítva).

Klaszter	E_{tot} , a.e.	E_{form} , a.e.	E_{form}/n , a.e./kötés
As_6S_5	-15384,4642	-1,2003	-0,1200 (As-S)
$\text{As}-(\text{S}-\text{As})_3$	-10124,1797	-0,7140	-0,1190 (As-S)
As_6S_{12}	-18166,1114	-2,1255	-0,1181 (As-S)
As_2S_5	-6454,0383	-0,7058	-0,1176 (As-S)
AsS_3	-3426,3495	-0,3496	-0,1165 (As-S)
As_4S_6	-11313,3915	-1,3956	-0,1163 (As-S)
As_2S_4	-6055,3539	-0,6887	-0,1148 (As-S)
S_8	-3180,0761	-0,9342	-0,1168 (S-S)

As_2S_6	-6851,5459	-0,8210	$[-0,1174]^* (\text{As-S})$
$\text{As}-(\text{S-S})_3$	-4618,8685	-0,6963	$[-0,1153]^* (\text{As-S})$
As_4S_7	-11710,9046	-1,5159	$[-0,1162]^* (\text{As-S})$
$\text{S}=\text{AsS}_3$	-3823,8663	-0,4636	$[-0,1139]^* (\text{As-S})$

*az As-S kötések energiájának közelítő értéke az S-S és As-S kötések jelenlétében ($E_{\text{S-S}}=-0,1168$ a.e.; $E_{\text{As=S}}=-0,1218$ a.e.).

Kimutatták azonban azt is, hogy a klaszterek keletkezési energiája (E_{form}) szintén nem lehet a stabilitás ideális jellemzője, mivel függ a klaszterben jelenlévő atomi kötések számától. A klaszterek viszonylagos stabilitásának jellemzésére a szabályos heteropoláris (As-S) kötésekkel rendelkező klaszterek keletkezésének fajlagos energiaértékét javasolták [73]. A klaszterek alapvető energetikai jellegzetességei, amelyek HF közelítésben lettek meghatározva, a 3.8. táblázatban vannak feltüntetve. A táblázatból látható, hogy a legstabilabbnak az As_6S_5 klaszter bizonyul. Az As_2S_5 és As_2S_4 klaszterek As-S kötései fajlagos energiájának átlagértékeit összehasonlítva arra a következtetésre jutunk, hogy az AsS_3 gúla összekapcsolódása a csúcsaikkal energetikailag sokkal előnyösebb, mint közös oldal által. Érdekes megjegyezni azt is, hogy a kétszeres $\text{As}=\text{S}$ kötések keletkezése az AsS_4 kvázi-tetraéderben az As-S kötések energiájának csökkenéséhez vezet az AsS_3 piramis megfelelő értékeivel összehasonlítva, vagyis az ilyen szerkezeti egységek keletkezésének valószínűsége az üvegszerű anyagmintában nem nagy. A 3.13a. és 3.13b. ábrák az As-S optimális távolságának és az S-As-S szögek átlagértékeinek a függése van feltüntetve a klaszterek viszonylagos stabilitásának függvényében. Megfigyelhető bizonyos törvényszerűség az atomok közötti távolságok és kötések közti szögek stabilitástól való függésében – a legstabilabb As_6S_5 klaszter számított kötéstávolsága (2,245 Å) és az S-As-S kötés szöge ($99,0^\circ$) jól összeegyeztethető a g- As_2S_3 átlagértékeivel ($d_{\text{As-S}}=2,24$ Å, $\angle\text{S-As-S}=99,0^\circ$) [59].



3.13. ábra: A klaszterek As-S kötési fajlagos energiájának (E_{form}/n) függése az As-S kötéstávolságtól (a) és az S-As-S szögektől (b) ; (c) az As_nS_m és S_8 Boltzmann-eloszlása.

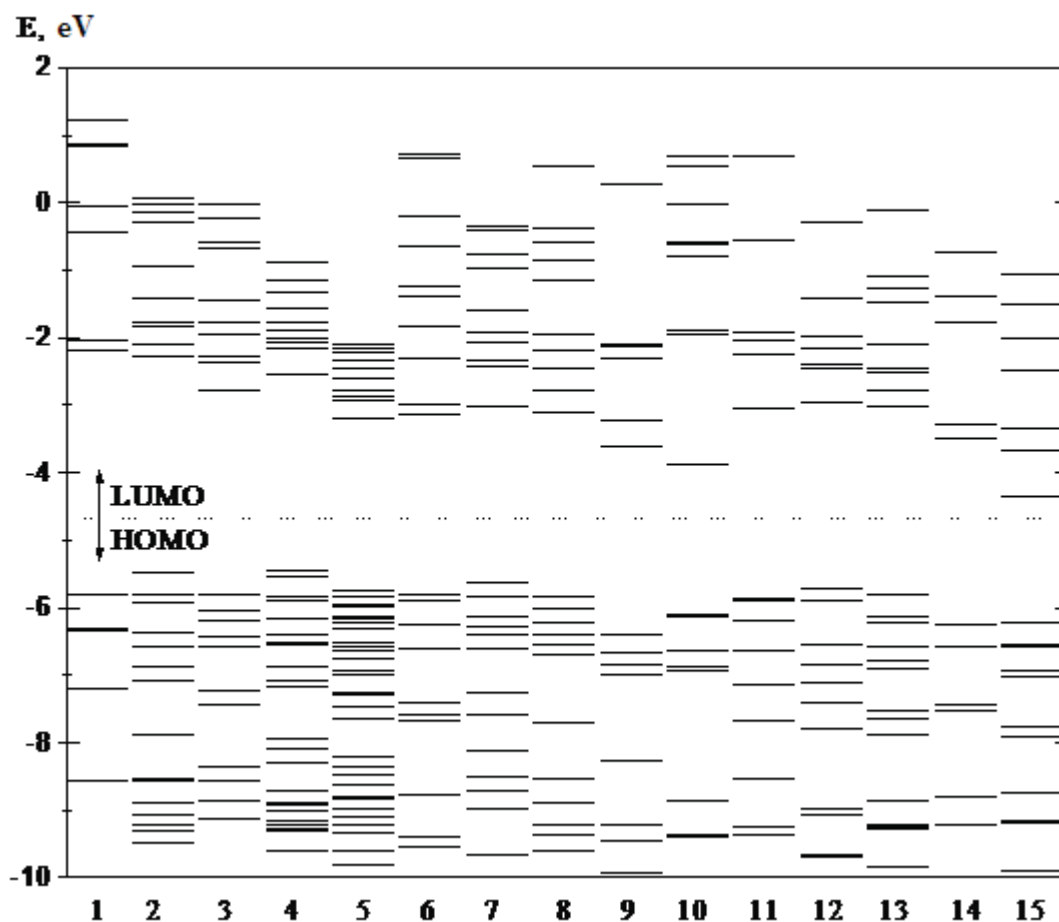
3.6. Az arzén-kén- és a kéntartalmú szerkezeti építőkövek elektronszerkezetének jellegzetességei

A legegyszerűbb esetben a klaszterek elektronszerkezetét az üvegstruktúra fragmenseinél a molekuláris pályák (MO) segítségével lehet vizsgálni. Ebben az esetben az tilossávot, mint az alsó, elektronokkal nem elfoglalt (LUMO) és felső, elektronokkal telített (HOMO) MO közötti energiakülönbséget határozzák meg [74].

Ismert, hogy a HF közelítés nagyon kényelmes az alapvető szerkezeti, energetikai, rezgési tulajdonságok számításához. Rendelkezik azonban néhány lényeges hiányossággal is (pl. a kötések hibás disszociációja, magasabb kötési

frekvencia- és energiaértékek, stb.). A klaszterek elektronszerkezetének számításakor (MO szintek és azok elektronokkal való telítettsége) ezek a hiányosságok az tilossáv (HOMO-LUMO) túlértékeléséhez vezetnek. A HF módszer hiányosságának alapvető oka abban rejlik, hogy nem veszi figyelembe az elektronkorrelációt. Az elektronkorreláció számításához és a HF számítások pontosságának növeléséhez a következőkben az úgynevezett „poszt-HF” módszereket használjuk, amelyek a DFT elméleten alapulnak [74,75]. Ismert, hogy a DFT módszer elég jó eredményeket ad, és ehhez nem követel különlegesen nagy számítási erőforrásokat. Ezért az As_nS_m és S_8 klaszterek elektronszerkezetének pontosabb számítása a DFT módszerrel történik BLYP funkcionál segítségével, amely Becke kicserélődési "B" függvényéből [29] és "LYP" gradiens-korrigált korrelációs függvényből tevődik össze, amelyet Lee, Yang és Parr vezetett be [30]. Bázisként Stuttgart RLC ECP bázis [76] szogál, amelyet módosítottunk, egy polarizációs funkciót (d) adva a nehéz atomokhoz, a Pople 6-31G bázisában használtakhoz hasonló koefficiensekkel.

Az MO szintek számításainak eredményei a 3.14. ábrán vannak feltüntetve, a tilossáv értéke (ΔE_g) pedig a 3.9. táblázatban. A 3.14. ábrán jól látható, hogy az As_nS_m klaszterek felső elektronokkal telített MO szintje -6,0 eV-nál helyezkedik el. A klaszter típusától függően ez az érték valamennyire változik, amely kapcsolatban lehet a vegyértéksáv „elmosódásával” az amorf és üvegszerű kalkogenidekben. A legmagasabb telített MO energiaérték az $As-(S-As)_3$ (-5,49 eV) és az As_6S_5 (-5,44 eV) klasztereknél, a legalacsonyabb pedig az S_8 (-6,39 eV), As_4S_6 (-6,26 eV) és As_4S_7 (-6,23 eV) klasztereknél figyelhető meg. Ami az elektronokkal nem elfoglalt LUMO szintek energiáját illeti, a kettős $As=S$ kötések létrejötte a klaszterekben a LUMO szint lényeges csökkenéséhez vezet: AsS_4 (-3,88 eV) és As_4S_7 (-4,35 eV). Alacsonyabb LUMO értékekkel jellemezhetőek az S_8 (-3,60 eV) és As_4S_6 (-3,49 eV) klaszterek is. A klaszterek HOMO LUMO állapotainak vázlatos ábrázolása a 3.15. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy a HOMO állapotok alapvetően a kalkogén nemkötő (*) π -állapotaiból formálódnak, a LUMO állapotok pedig az $As-S$ kötések σ^* -állapotaiból.



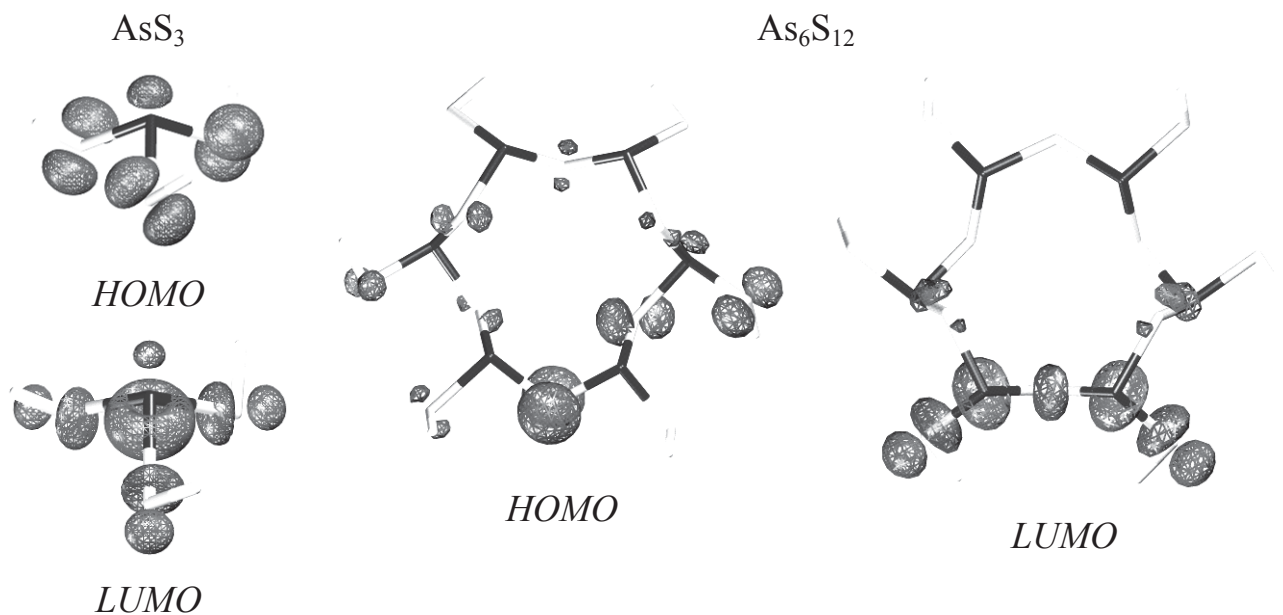
3.14. ábra: Az arzén-szulfid klaszterek és S₈ gyűrű elektronenergia szintjei: 1) AsS₃; 2) As-(S-As)₃; 3) As₂S₅; 4) As₆S₅; 5) As₆S₁₂; 6) As₂S₄; 7) As₂S₆ (S-S); 8) As-(S-S)₃; 9) S₈; 10) AsS₄ (As=S); 11) As₄S₃; 12) α(β)-As₄S₄; 13) p-As₄S₄; 14) As₄S₆; 15) As₄S₇. Az elektronokkal telített és nem elfoglalt MO-k a pontozott vonallal vannak elválasztva.

3.9. táblázat: A HOMO és LUMO energiakülönbségeként meghatározott tilossáv szélességek (ΔE_g) az As_nS_m klaszterekre, (DFT/BLYP/Stuttgart RLC ECP (d)).

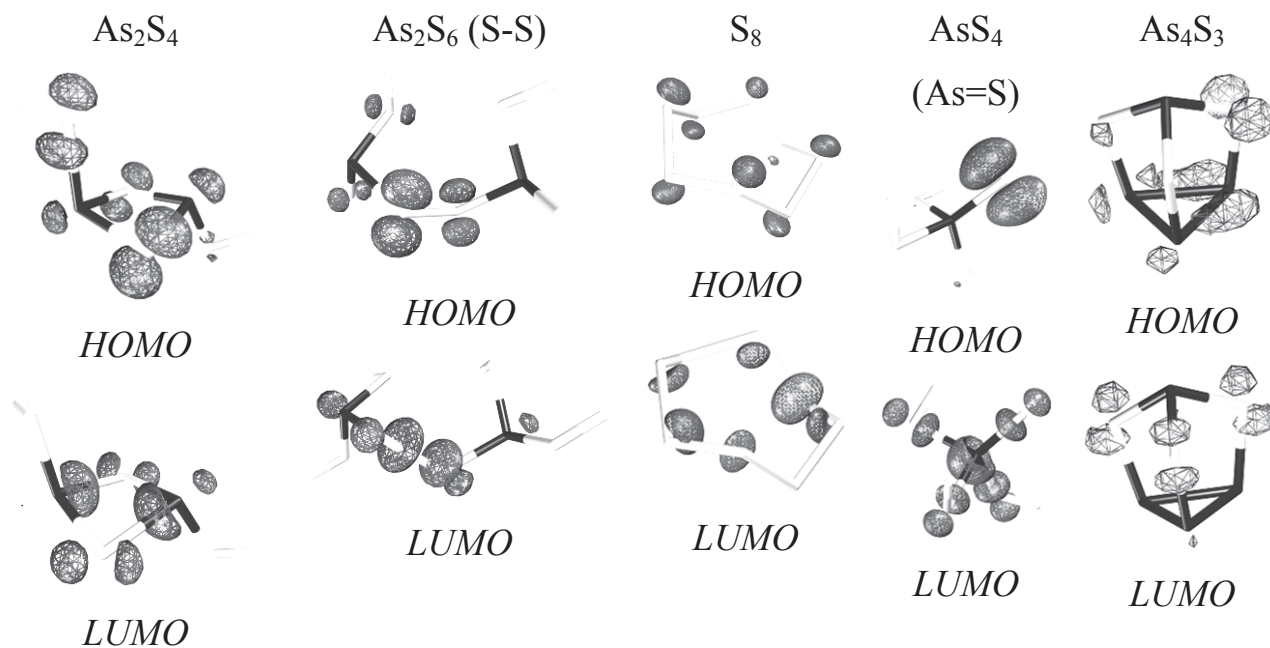
Klaszter	ΔE_g , eV	Klaszter	ΔE_g , eV	Klaszter	ΔE_g , eV
AsS_3	3,63	As_2S_4	2,69	As_4S_3 (As-As)	2,83
$As-(S-As)_3$	3,21	As_2S_6 (S-S)	2,59	$\alpha(\beta)-As_4S_4$ (As-As)	2,75
As_2S_5	3,03	$As-(S-S)_3$	2,71	$p-As_4S_4$ (As-As)	2,77
As_6S_5	2,90	S_8	2,79	As_4S_6	2,76
As_6S_{12}	2,54	AsS_4 (As=S)	2,22	As_4S_7	1,88

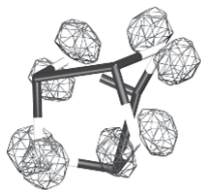
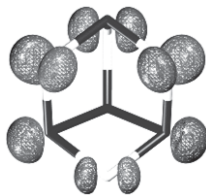
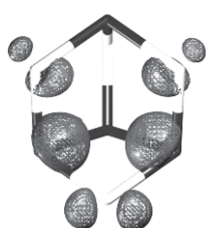
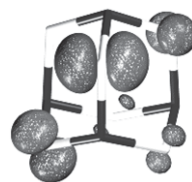
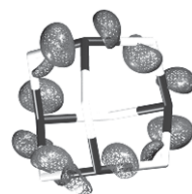
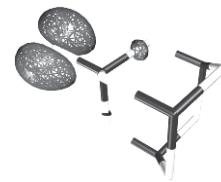
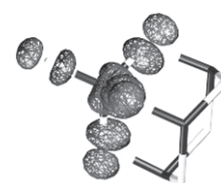
Az As_nS_m klaszterek számított tilossávjának (ΔE_g) összehasonlítása (3.9. táblázat) a megfelelő $g-As_xS_{100-x}$ üvegek pszeudogapjének (E_0) kísérleti eredményeivel rámutat azok jó egyezésére. A fenti eredményekből meghatározható, hogy a kénnel dúsított As_xS_{100-x} üveg pszeudogapjének növekedésében nagy szerepet játszanak az S_8 molekulák. A S-S kötések jelenléte az As_nS_m klaszterek szerkezetében az tilossáv kismértékű csökkenéséhez vezet: As_2S_6 (2,59 eV), $As-(S-S)_3$ (2,71 eV). Ezen kívül kimutatható a $c-As_2S_3$ -ra jellemző As_nS_m klaszterek tilossávjának növekedési effektusa a méretek csökkenésekor. Meghatározható, hogy a gúlából kialakuló, élek mentén összekapcsolódó szerkezet keletkezése (As_2S_4 , $\Delta E_g=2,69$ eV) a tilossáv csökkenéséhez vezet, a csúcsokkal kapcsolódó szerkezetekkel összehasonlítva (As_2S_5 , $\Delta E_g=3,03$ eV). Kimutatható, hogy a sztöchiometrikus összetételű As_xS_{100-x} üvegekben a pszeudogapet ($E_0=2,54$ eV, 80 K) alapvetően a 12-tagú gyűrű határozza meg. Az arzénnel dúsított As_xS_{100-x} üveg esetében az E_0 értékének kismértékű növekedése zárt molekulák keletkezésével magyarázható : $\alpha(\beta)-As_4S_4$ ($\Delta E_g=2,75$ eV), $p-As_4S_4$ ($\Delta E_g=2,77$ eV), As_4S_6 ($\Delta E_g=2,76$ eV), As_4S_3 ($\Delta E_g=2,83$ eV). A számítási adatokból kiindulva a pszeudogap jelentősebb csökkenése az

üvegekben a kettős As=S kötések keletkezésének következtében is végbemehet. Ezért az energiagap értéke az AsS_4 és As_4S_7 esetében is 2,22 és 1,88 eV-nak adódik. Az utóbbi egységek fotoszerkezeti átalakulások következtében keletkezhetnek, ami megmagyarázza az ismert fotosötétedési effektust a kalkogenid üvegszerű félvezetőkben.



(a)



$\alpha(\beta)$ -As₄S₄ (As-As)*HOMO**LUMO*p-As₄S₄ (As-As)*HOMO**LUMO*As₄S₆*HOMO**LUMO*As₄S₇ (As=S)*HOMO**LUMO*

(b)

3.15. ábra: Néhány arzén-kén és kén klaszter *HOMO* és *LUMO* pályáinak általános alakja.

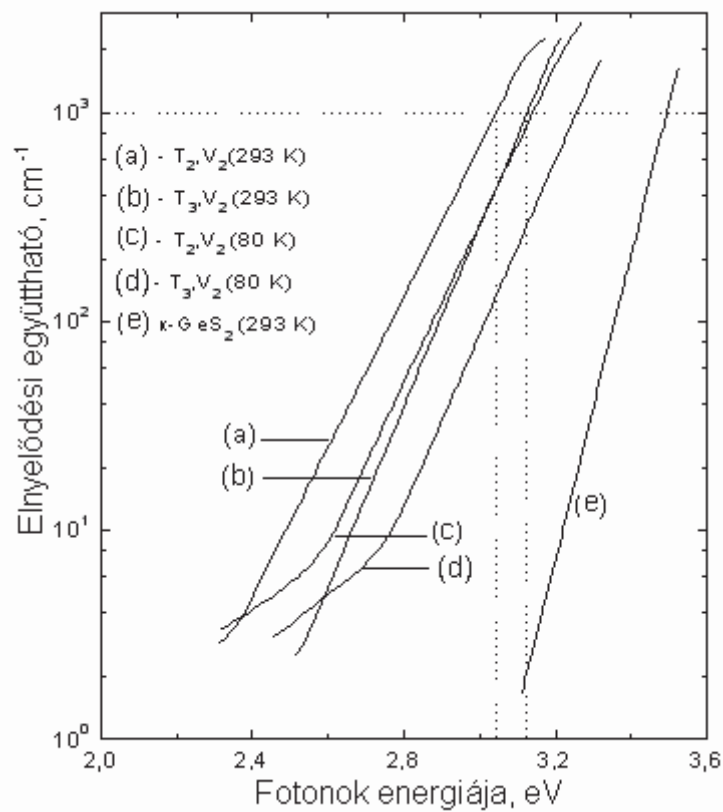
4. A GE-S ÜVEGKÉPZŐ RENDSZER

4.1. A GeS_2 üveg optikai abszorpciója az Urbach tartományban és ennek függése a szintézis körülményeitől

Az üvegszintézis technológiai feltételeinek az optikai tulajdonságokra gyakorolt hatásának tanulmányozása céljából megvizsgáltuk a GeS_2 üveg abszorpciós él Urbach tartományát. Az üvegek előállítása gyors hűtéssel történt ($V_2=150$ K/sec hűtési sebesség hideg vízben) különböző hőmérsékletű olvadékokból ($T_2=1273$ K, $T_3=1373$ K). A következőkben ezeket a szerkezetükben különböző, de összetételükben azonos mintákat $\text{GeS}_2(T_x, V_y)$: $\text{GeS}_2(T_2, V_2)$, $\text{GeS}_2(T_3, V_2)$ fogjuk jelölni. Az üveg minták lemez alakúra lettek vágva, a felület jó minőségét pedig polírozással értük el. A minták vastagságát úgy választottuk, hogy minden spektrális tartományban biztosítva legyen az abszorpciós élék mérésének maximális pontossága. A 4.1. ábrán a $g\text{-GeS}_2$ abszorpciós spektrumai láthatók az Urbach-él tartományában, a $k\text{-GeS}_2$ $T=293$ K-nél mért abszorpciós spektrumával együtt [77]. Az üveg spektrumai két különböző hőmérsékleten lettek rögzítve – szobahőmérsékleten (293 K) és folyékony nitrogén hőmérsékleten (80 K). Ahogy a 4.1. ábrán látható, az olvadék hőmérsékletének növelésével $T_2=1273$ K-ről $T_3=1373$ K-re változik a $g\text{-GeS}_2$ abszorpciós élének pozíciója és meredeksége is. Az olvadék hőmérsékletének a növekedésével az üveg abszorpciós élének eltolódása nagyobb energiák felé az az üveg $\alpha=10^3$ cm^{-1} szinten meghatározott pszeudogapje növekedését is okozza 3,05 eV-ről ($g\text{-GeS}_2(T_2, V_2)$) 3,15 eV-ra ($g\text{-GeS}_2(T_3, V_2)$). Összehasonlításként a $k\text{-GeS}_2$ tilossávjának szélessége 3,4 eV 293 K-nél. A hőmérséklet 80 K-ig való csökkenésével, amelynél a mérések történtek, mindkét üveg pszeudogapjének értéke azonos mértékben tolódik el.

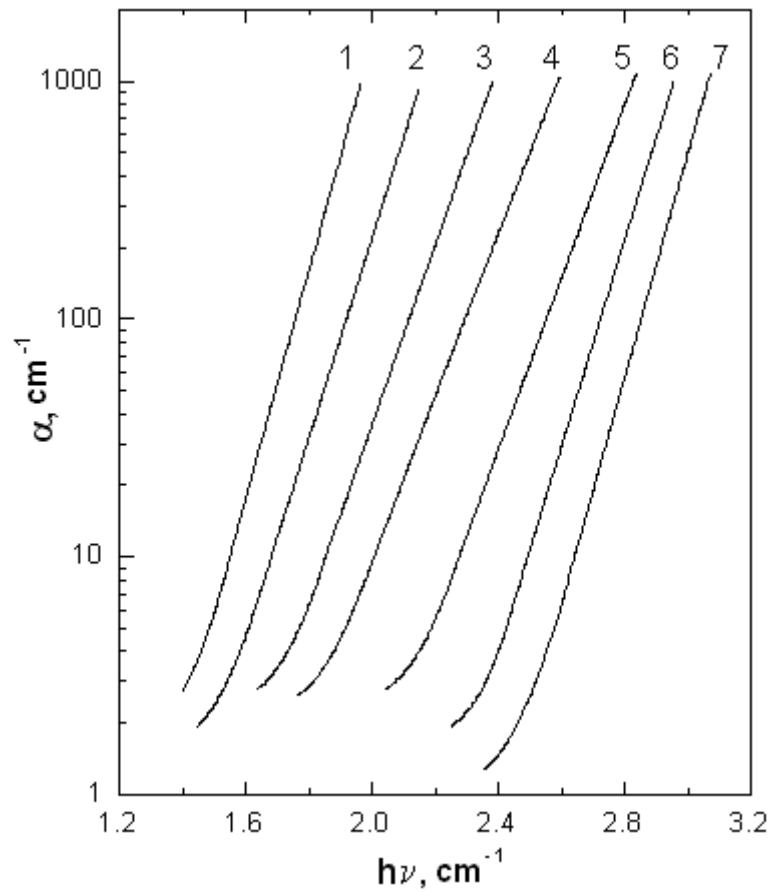
Egy $g\text{-GeS}_2(T_4, V_2)$ minta is előállításra került az olvadék hőmérsékletének további növelésével a $T_4=1473$ K kritikus értékig. Végül a minta vastagsága nem volt elegendő a mérés maximális pontosságának eléréséhez az abszorpciós él

tartományában. A kiértékelés azonban azt mutatta, hogy ebben az esetben a $g\text{-GeS}_2$ abszorpciós éle vöröseltolódást szenved, a pszeudogap szélessége pedig jóval 3,05 eV alá csökken. Ez a jelenség az üveg lokális szerkezetének jelentős átrendeződését mutatja [78]. A részletesebb analízishez össze kell hasonlítani a $g\text{-GeS}_2$ lokális szerkezetét a megfelelő összetételű GeS_2 kristályos fázissal (amely széles tilossávval rendelkezik), és a Ge-S rendszerben ismert más stabil kristályos fázisok szerkezetével is. Egyik ilyen fázis a $k\text{-GeS}$, amelyben a b' kristallográfiai tengely mentén a tilossáv szélessége $T=293\text{ K}$ -nél mindössze 1,57 eV [79].

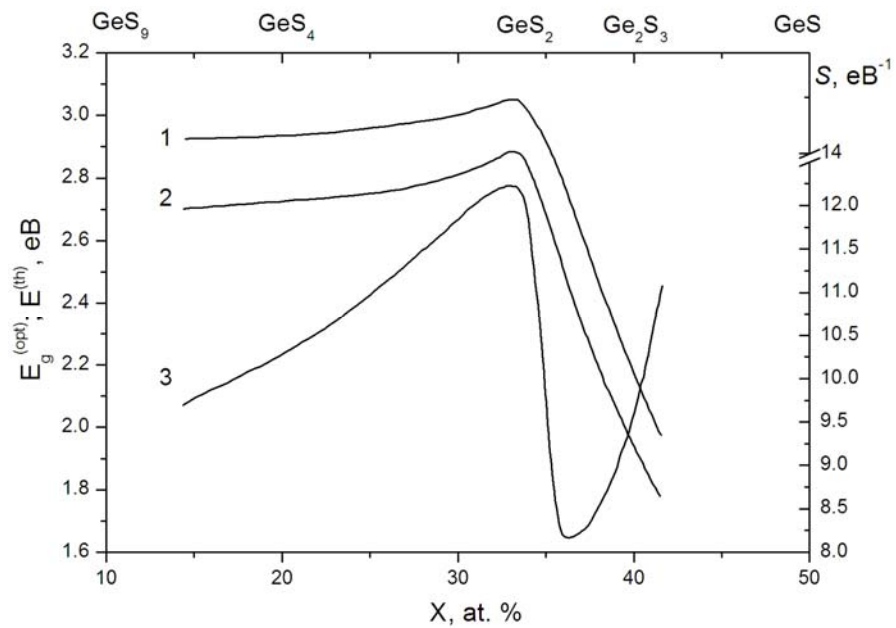


4.1. ábra: A szintézis feltételeinek hatása a $g\text{-GeS}_2$ (T_x, V_y) abszorpciós élére az Urbach tartományban: a, c – (T_2, V_2) és b, d – (T_3, V_2). A spektrumok szoba- (293 K) és cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten (80 K) lettek mérve. Összehasonlításként a kristályos GeS_2 (e) abszorpciós élének Urbach tartománya [77] is ábrázolva van.

A fentiekén túl fontos a $g\text{-GeS}_2$ Urbach abszorpciós élének összehasonlítása a Ge-S rendszerben keletkező üvegek Urbach abszorpciós élének az összetétel függvényében mért változásával. A $g\text{-Ge}_x\text{S}_{100-x}$ összetételének változásakor a germániummal való dúsítás irányában (és fordítva) kétségtelenül változik az üveg lokális szerkezete, és olyan szerkezeti egységek keletkeznek, amelyek nem jellemzőek a kristályos fázisra. Az ilyen klaszterek geometriai jellegzetességei meghatározzák az elektronszerkezetet, vagyis a megfelelő üveg optikai tulajdonságait is. A 4.2. ábrán a $g\text{-Ge}_x\text{S}_{100-x}$ Urbach abszorpciós élének összetétel függése látható szobahőmérsékleten. A $g\text{-Ge}_x\text{S}_{100-x}$ Urbach abszorpciós éle nem tolódik el lineárisan a komponensek arányával. A $g\text{-GeS}_2$ ($x=33$ at.%, 7. görbe) abszorpciós éle az energetikai skála azon végén található, amely a pszeudogap legnagyobb értékének felel meg. Az S koncentráció ($x=20$ at.%, 6. görbe) növekedésével az abszorpciós él a kisebb energiák felé tolódik (a pszeudogap csökken). A sztöchiometrikus összetételhez képest a Ge tartalom növekedésével a $g\text{-Ge}_x\text{S}_{100-x}$ -ben az Urbach abszorpciós él intenzív vöröseltolódást szenved, vagyis az üveg pszeudogapja hirtelen lecsökken (4.2. ábra, 1.-5. görbék). Emellett a 4.3. ábrán látható, hogy a GeS_2 összetételnek megfelelő koncentráció-tartományban nemcsak az optikai pszeudogap tipikus változása mutatkozik meg, hanem az üveg áteresztési küszöbértékének változása is. Az abszorpciós élek spektrumainak meredeksége (S) ebben a koncentráció-tartományban anomális viselkedést (inverziót) mutat.



4.2. ábra: A $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ üvegek abszorpciós éle 293 K-nél: 1) $x=41,6$; 2) $x=40$; 3) $x=38,4$; 4) $x=37$; 5) $x=35,7$; 6) $x=20$; 7) $x=33$.

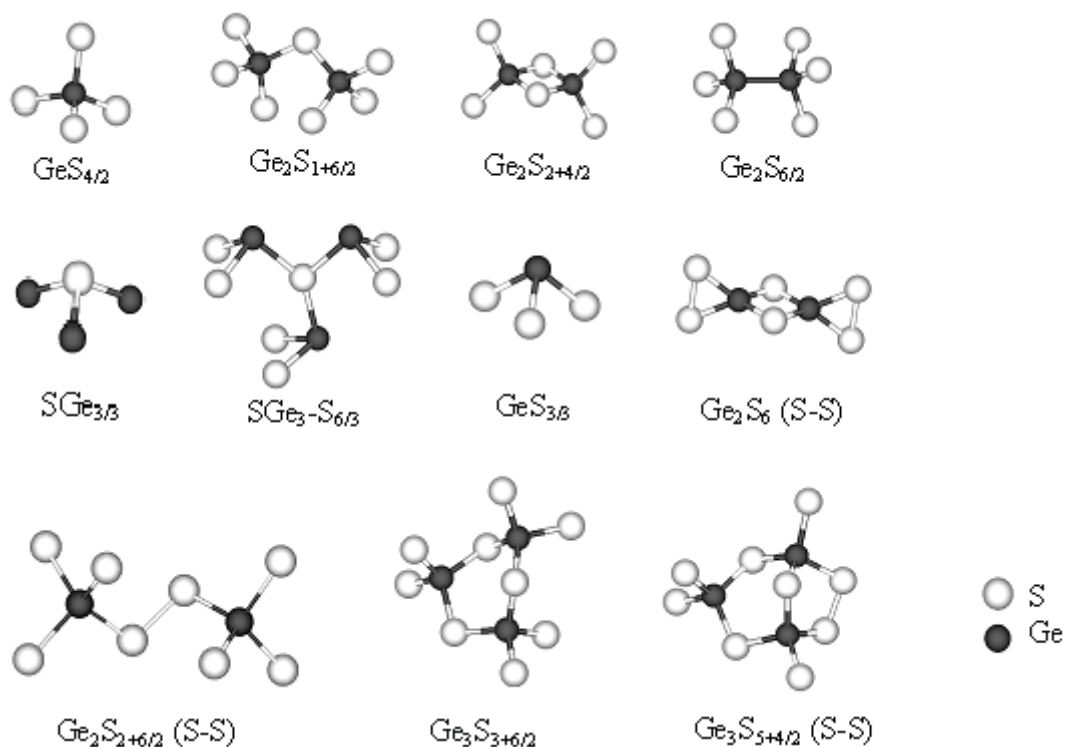


4.3. ábra: A $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ üvegek (1) optikai gapjének (E_g^{opt}), (2) transzmissziós küszöbértékének (E^{th}) és (3) abszorpciós éle S meredekségének összetétel függése [77].

A $g\text{-GeS}_2$ szintézis feltételeinek változásakor az olvadékban a klaszterek olyan csoportosulásai alakulhatnak ki, amelyek kénnel vagy germániummal vannak dúsítva. Amint az a $g\text{-Ge}_x\text{S}_{100-x}$ Urbach abszorpciós élének koncentrációfüggéséből látható, az üveg szerkezetének ilyen változásai lokális szinten az üveg pszeudogapje és összességében az optikai tulajdonságok változásához vezetnek. Az anyag ezen jellemzőit az elektronszerkezet határozza meg, amely függ az atomok lokális elhelyezkedésétől. Az üvegben megfigyelt változások magyarázata céljából fontos a Ge_nS_m klaszter – a $g\text{-Ge}_x\text{S}_{100-x}$ szerkezet építőköve - geometriai, energetikai és elektronszerkezeti jellemzőinek ab initio számítása. A számítások eredményei, a Ge_nS_m klaszterek elektronszerkezetének elemzése és a viszonylagos stabilitás a következő fejezetekben kerülnek bemutatásra.

4.2. A GeS_2 üveg lokális szerkezete: a Ge_nS_m klaszter optimális geometriai konfigurációja, energiája és stabilitása

A $g\text{-GeS}_2$ optikai tulajdonságainak (a pszeudogap anomális változása) magyarázata céljából kvantum-mechanikai számításokkal meghatároztuk az üveg lokális szerkezeti építőköveinek tekinthető Ge_nS_m klaszterek geometriai, energetikai és elektronszerkezeti jellemzőit [78,80]. Ezen Ge_nS_m klaszterek geometriai szerkezete a 4.4. ábrán van feltüntetve. A $g\text{-Ge}_x\text{S}_{100-x}$ lokális szerkezeti elemeinek tekinthető kis atomklaszterek ($1 < n < 3$, $1 < m < 9$) ab initio számításai a Gaussian-03 kvantum-kémiai program segítségével történtek. A klaszterek geometriájának kezdeti optimalizálása a "Berny" algoritmus szerint, átlagtér módszerrel és HF közelítéssel lett elvégezve. A Ge és S atomok bázisaként



4.4. ábra: Az „ab initio” számításokban használt Ge_nS_m klaszterek szerkezeti modelljei. A kötések lezárásához szükséges H atomok nincsenek ábrázolva.

a bővített Pople-féle TZV 6-311G* báziscsoport került felhasználásra polarizációs (d) funkcióval, a kötések lezárásához szükséges H atomok esetében pedig csak egy 3-21G. A Ge_nS_m klaszterek HF módszerrel számított optimális geometriai paramétereinek értéke és a sűrűségfunkcionál a 4.1. táblázatban vannak feltüntetve, a teljes energia értéke pedig (beleértve a kötések lezárásához szükséges H atomokat is) a 4.1. táblázatban. Ahogy az As_nS_m klaszterek esetében is volt, a Ge_nS_m klaszterek így kapott teljes energiaértéke nem ideális karakterisztikája a stabilitási és keletkezési valószínűségnek. Ezért kiegészítő számításokat végeztünk a Ge_nS_m klaszterek energetikai tulajdonságainak meghatározására.

4.1. táblázat: A Ge_nS_m klaszterek optimális geometriája paramétereinek (kötéstávolságok és kötésszögek) átlagértékei (RHF/6-311G*; DFT/BLYP/6-311G*). A kötéstávolságok Å-ben, a kötésszögek fokban értendők.

<div>Klaszter</div> <div>Paraméter</div>	Mód- szer	GeS _{4/2}	Ge ₂ S _{1+6/2}	Ge ₂ S _{2+4/2}	Ge ₂ S _{6/2}	SGe _{3/3}	SGe ₃ -S _{6/3}
Ge–S (v)	HF	2,224	2,223	2,217	2,233	2,426	2,591
Ge–S (k)		–	2,242	2,238	–	–	2,562
Ge–Ge		–	–	–	2,478	–	–
S–Ge–S(v)		109,493	109,445	112,189	108,302	–	90,181
S–Ge–S(k)		–	–	95,709	–	–	96,977
Ge–S–Ge(v)		–	–	–	–	107,406	–
Ge–S–Ge(k)		–	109,632	84,265	–	–	120,000
S–Ge–Ge		–	–	–	110,635	–	–
Ge–S(v)	DFT	2,279	2,278	2,275	2,289	2.494	2,686
Ge–S(k)		–	2,301	2,296	–	–	2,618
Ge–Ge		–	–	–	2,534	–	–
S–Ge–S(v)		109,508	109,445	112,017	108,354	105,555	92,700
S–Ge–S(k)		–	–	96,786	–	–	101.024
Ge–S–Ge(v)		–	–	–	–	–	–
Ge–S–Ge(k)		–	106,855	83,197	–	–	120,000
S–Ge–Ge		–	–	–	110,592	–	–
<div>Klaszter</div> <div>Paraméter</div>	Mód- szer	GeS _{3/3}	Ge ₂ S ₆	Ge ₂ S _{2+6/2}	Ge ₃ S _{3+6/2}	Ge ₃ S _{5+4/2}	
Ge–S (v)	HF	2,585	2,174	2,220	2,221	2,224	
Ge–S (k)		–	2.219	2,251	2,235	2,234	
S–S		–	2.198	2,091	–	2,106	
S–Ge–S(v)		89,495	124,95	109,484	108,857	108,939	
S–Ge–S(k)		–	96,800	–	112,386	111,781	
Ge–S–Ge(v)		–	–	–	–	–	
Ge–S–Ge(k)		–	83,200	–	106,664	101,720	

Ge-S-S		–	–	102,766	–	102,087
Ge-S(v)		2,665	2,234	2,277	2,277	2,286
Ge-S(k)		–	2,283	2,332	2,293	2,294
S-S		–	2,312	2,130	–	2,157
S-Ge-S(v)		–	124,202	109,485	108,732	108,788
S-Ge-S(k)		–	97,870		112,893	112,331
Ge-S-Ge(v)		91,580	–		–	–
Ge-S-Ge(k)		–	82,130		104,296	100,572
Ge-S-S		–	–	104,612	–	101,044

k, v – a klaszterek közepén (k) és végein (v) meghatározott paraméterek átlagértékei

4.2. táblázat: A Ge_nS_m klaszterek teljes energiája (E_{tot}) (a kötések lezárásához szükséges H atomokat is figyelembe véve), keletkezési energiája (E_{form}), a Ge-S kötések fajlagos keletkezési energiája ($E_{Ge-S}=E_{form}/n$), HF/6-311 G* közelítésben (E^{HF}) és DFT/BLYP/6-311 G* módszerrel (E^{DFT}) számítva.

Klaszter Energia	GeS _{4/2}	Ge ₂ S _{1+6/2}	Ge ₂ S _{2+4/2}	Ge ₂ S _{6/2} (Ge-Ge)	SGe _{3/3}
$E_{tot(Ge_nS_mH_k)}^{HF}$, a.e.	-3667,89	-6937,08	-6538,39	-6539,51	-6626,89
$E_{form(Ge_nS_m)}^{HF}$, a.e.	-0,35	-0,75	-0,81	-0,59	-0,21
E_{Ge-S}^{HF} , a.e./köt.	-0,087	-0,094	-0,101	–	-0,070
$E_{tot(Ge_nS_mH_k)}^{DFT}$, a.e.	-3672,31	-6945,23	-6545,85	-6547,00	-6632,83
$E_{form(Ge_nS_m)}^{DFT}$, a.e.	-0,42	-0,90	-0,95	-0,72	-0,29
E_{Ge-S}^{DFT} , a.e./köt.	-0,106	-0,112	-0,118	–	-0,098

Klaszter Energia	Ge ₂ S ₆ (S-S)	Ge ₂ S _{2+6/2} (S-S)	Ge ₃ S _{3+6/2}	Ge ₃ S _{5+4/2} (S-S)
$E_{tot(Ge_nS_mH_k)}^{HF}$, a.e.	-6535,99*	-7334,61	-9807,60	-9806,43
$E_{form(Ge_nS_m)}^{HF}$, a.e.	-1,06	-0,86	-1,21	-1,38
E_{Ge-S}^{HF} , a.e./köt.	–	–	-0,101	–

$E_{tot(Ge_nS_mH_k)}^{DFT}$, a.e.	-6543,41*	-7343,43	-9818,78	-9817,59
$E_{form(Ge_nS_m)}^{DFT}$, a.e.	-1,27	-1,04	-1,42	-1,61
E_{Ge-S}^{DFT} , a.e./köt.	—	—	-0,119	—

* – a klaszter nem tartalmazza a H telített atomjait

A Ge_nS_m klaszterek keletkezési energiái az alábbi képletekkel voltak számítva:

(i) normál koordinációjú ($Ge - 4$, $S - 2$), S végződésű klaszterek:

$$E_{form}(Ge_nS_m) = E_{tot}(Ge_nS_mH_k) - \left[nE_{Ge} + mE_S + kE_H + \sum_{i=1}^m E_{b(S-H)_i} \right] \quad (4.1)$$

(ii) hármas koordinációjú, S és Ge végződésű klaszterek:

$$E_{form}(Ge_nS_m) = E_{tot}(Ge_nS_mH_k) - \left[nE_{Ge} + mE_S + kE_H + \sum_{i=1}^m E_{b(S\langle_H^H)_i} \right]; \quad (4.2a)$$

$$E_{form}(Ge_nS_m) = E_{tot}(Ge_nS_mH_k) - \left[nE_{Ge} + mE_S + kE_H + \sum_{i=1}^n E_{b(Ge\langle_H^H)_i} \right], \quad (4.2b)$$

ahol E_{Ge} , E_S és E_H – a Ge, S és H szabad atomjainak energiája, $E_{b(Ge\langle_H^H)}$, $E_{b(S\langle_H^H)}$ – a szabad kötések lezárásához szükséges $Ge\langle_H^H$ és $Ge\langle_H^H$ kötések energiája. Minden E_{Ge} , E_S , E_H , $E_{b(Ge\langle_H^H)}$, $E_{b(S\langle_H^H)}$ energia ugyanazzal a módszerrel volt kiszámítva, mint az E_{tot} .

A klaszterek keletkezési energiája információt ad a stabilitásról, de függ az atomok számától a klaszterekben. A reguláris Ge-S kötésű klaszterek kötési viszonylagos keletkezési energiájának átlagértéke ($E_{(Ge-S)} = E_{form}/n$, ahol n a –Ge-S kötések mennyisége) jellemzi azok relatív stabilitását (4.2. táblázat).

Látható, hogy reguláris Ge-S kötések esetén a DFT módszerrel végzett számítások eredményei a klaszterek stabilitásának pontos eloszlását adják:

$\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$ (-0,119 a.e./köt.), $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$ (-0,118 a.e./köt.), $\text{Ge}_2\text{S}_{1+6/2}$ (-0,112 a.e./köt.), $\text{GeS}_{4/2}$ (-0.106 a.e./köt.). A hármas koordinációjú Ge és S klaszterek, melyek a k -GeS-re jellemzőek, kevésbé stabilnak bizonyultak (-0,098 a.e./köt. a $\text{SGe}_{3/3}$ esetében).

4.3. A Ge_nS_m klaszterek elektronszerkezetének számítása és a tilossáv szélesség analízise

A klaszterek szerkezete meghatározza az elektronok eloszlását a különböző energiájú MO szinteken. Az MO-k energetikai elhelyezkedése, kiszélesedésük, és elektronokkal való betöltöttségük meghatározzák a szerkezeti elemek, fragmensek (és általában a megfelelő üveg) fundamentális tulajdonságait, például a vezetőképességet, a Raman szórás során megfigyelhető rezonanciaeffektust. Ezen kívül az MO információt ad a klaszterek tilossáv szélességéről (HOMO-LUMO), amely összeegyeztethető az üveg kísérletileg meghatározott pszeudogapjével.

A Ge_nS_m klaszterek tilossáv szélessége két különböző módszerrel lett meghatározva. Az első és legegyszerűbb közelítés – ez az elektronokkal betöltött és üres MO-k energiakülönbsége [80,81]. Ebben az esetben a gap szélessége (ΔE_{g1}) egyenlő a legfelső még elektronokkal betöltött MO (HOMO) energiájának és legalsó, elektronokkal már nem betöltött MO (LUMO) energiájának a különbségével. Az ilyen módon meghatározott tilossáv értéke a 4.3. táblázatban van feltüntetve, a HOMO állapotok elektronsűrűségének eloszlása néhány Ge_nS_m klaszterre pedig a 4.5. ábrán látható.

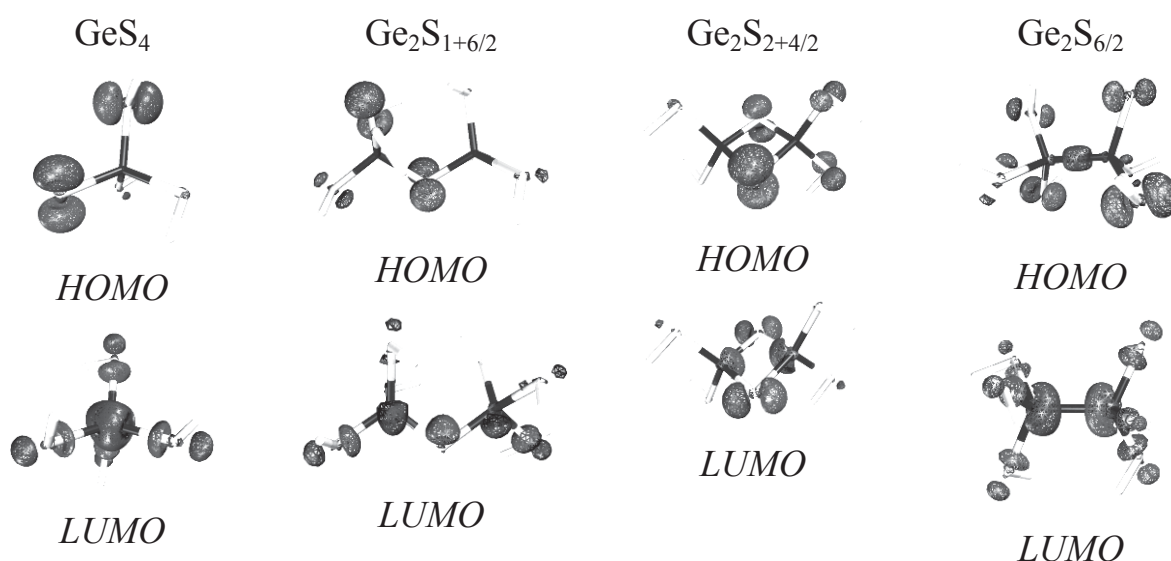
Ismert, hogy a LUMO állapotok virtuális típusú pályák, amelyek csak az alapállapottal vannak kapcsolatban. Amennyiben nincsenek betöltve elektronokkal, úgy nem vesznek részt a geometria optimalizálásának folyamatában, vagyis energiájukat csak jelentős hibával lehet kiszámítani, ami helytelen értelmezéshez vezethet. A klaszterek legalsó gerjesztett állapota energiájának pontosabb kiszámítása céljából TD-DFT módszert használtunk [80,82]. Ez lehetőséget adott

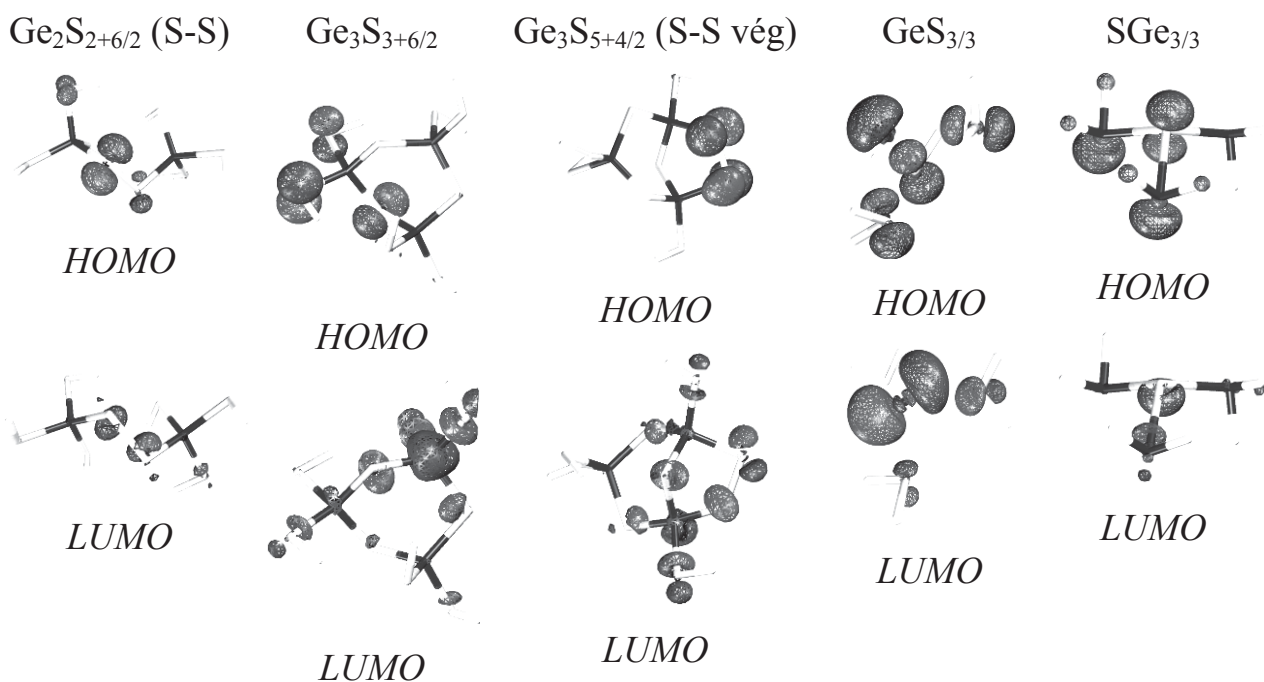
pontosabban megtalálni az első gerjesztett állapotok energiáját (ami fontos a rezonáns Raman spektrumok meghatározásánál is) és meghatározni az energiagap (ΔE_{g2}) értékét (4.3. táblázat). Ezek után minden virtuális MO (elektronokkal nem betöltött) energiaeoszlását korrigáltuk úgy, hogy a HOMO-LUMO tilossáv értéke (ΔE_{g1}) olyan legyen, mint amit a TD-DFT módszerrel határoztunk meg (ΔE_{g2}). A 4.6. ábrán a legtöbb Ge_nS_m klaszter MO-jának energetikai diagrammja megtalálható. A k -GeS kristály lokális szerkezetének modellezése Ge_nS_m alakban hármas koordinációval megmutatta, hogy ezeket a klasztereket úgy lehet meghatározni, mint töltött fragmenseket ($q[\text{SGe}_{3/3}]=-2e$; $q[\text{SGe}_3-\text{S}_{6/3}]=+4e$; $q[\text{GeS}_{3/3}]=+2e$). A k -GeS végtelen hálója az elektronsűrűség olyan átrendeződését okozza a Ge és S atomok között, amely biztosítja a germánium és kén hármas koordináltságát. Klasszikusan ez a folyamat úgy néz ki, hogy egy vegyértékelektron kerül átadásra a kalkogén kötésben részt nem vevő elektronpárja közül a Ge atomnak (a pályák hibridizációja). Ez az átrendeződés megfigyelhető az ideális k -GeS végtelen hálójának teljes területén. A klaszter, mint véges szerkezet, megszakítja ezt a folytonosságot, és a valódi szituáció modellezéséhez töltöttnek kell lennie.

4.3. táblázat: Ge_nS_m klaszterek tilossáv szélességének értéke, a HOMO és LUMO állapotok energiáiból (ΔE_{g1}) számolva (BLYP/6-311G*), és az alap- és első gerjesztett állapot energiájának (ΔE_{g2}) különbségeként számolva (TD-BLYP/6-311G*).

Klaszter	ΔE_{g1} (eV)	ΔE_{g2} (eV)	Klaszter	ΔE_{g1} (eV)	ΔE_{g2} (eV)
$\text{GeS}_{4/2}$	3,43	3,60	$\text{SGe}_3-\text{S}_{6/3}$	2,89	3,08
$\text{Ge}_2\text{S}_{1+6/2}$	3,15	3,23	$\text{GeS}_{3/3}$	3,96	4,46
$\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$	2,99	3,08	Ge_2S_6 (S-S)	1,71	1,74
			$\text{Ge}_2\text{S}_{2+6/2}$ (S-S)	2,99	3,16
$\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}$	2,87	3,20	$\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$	2,97	3,01
$\text{SGe}_{3/3}$	2,72	2,89	$\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (S-S)	2,31	2,43

A „normális” koordinációjú Ge_nS_m klaszterek HOMO energiájának értéke -6 eV alatt van. Kimutatható a HOMO energetikai pozíciójának kismértékű növekedése a tetraéderek oldalakkal való kapcsolódása esetén ($\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$, -6,26 eV), a közös kalkogén atommal való összekapcsolódással összehasonlítva ($\text{Ge}_2\text{S}_{1+6/2}$, -6,37 eV). A HOMO jelentősebb növekedése a $\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}$ (-6,11 eV) klaszter esetében figyelhető meg, de a LUMO magas értéke (-2,91 eV) a gap nagyobb értékét eredményezi ($\Delta E_{g2}=3,20$ eV, 4.3. táblázat). A számítások eredményei azt mutatják, hogy a Ge_nS_m klaszterek energiagapjának értékére jelentős hatást gyakorolnak a S-S homopoláris kötések. Ezért a S-S kötés konfigurációja a Ge_nS_m klaszterben fontos tényező. A $\text{Ge}_2\text{S}_{2+6/2}$ klaszter esetében, amely két tetraéder S-S kötésekén keresztül való kapcsolódásával alakul ki, a HOMO szint kismértékű növekedése megy végbe (4.6. ábra), de a LUMO magas értéke (-3,07 eV) miatt ez nem okozza a gap csökkenését ($\Delta E_{g2}=3,16$ eV, 4.3. táblázat). Ezzel együtt a S-S kötés létrejötte a $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ klaszterben a HOMO energiájának (-5,80 eV) jelentősebb növekedéséhez vezet, és a LUMO energia (-3,37 eV) csökkenését is okozza, amely végeredményben csökkenti a ΔE_{g2} értékét 2,43 eV-ra (4.6. ábra). A jelenség még inkább megmutatkozik a Ge_2S_6 klaszterek esetében, amelynek végein két S-S kötés formálódik.

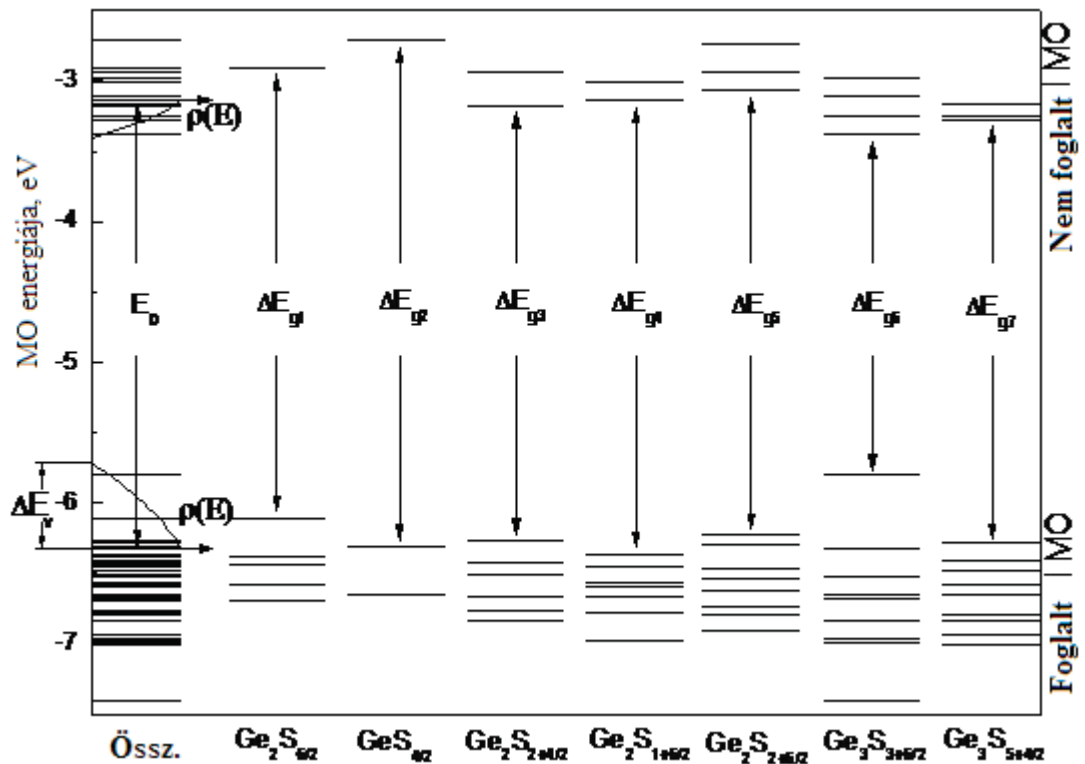




4.5. ábra: A Ge_nS_m klaszterek HOMO és LUMO állapotainak elektronsűrűség-eloszlása. Az ábrán látható, hogy minden HOMO állapotot (a $GeS_{3/3}$, $SGe_{3/3}$ és $Ge_2S_{6/2}$ klasztereken kívül) a kalkogén π -pályái alkotják.

A 4.6. ábrán a Ge_nS_m klaszterek MO-jának összegzett energetikai diagrammja is látható, valamint a pszeudogap ($E_0 \approx 3,2$ eV) sematikus illusztrációja, és a g-GeS₂ $\rho(E)$ lokalizált állapotsűrűsége. Az ábrán megfigyelhető, hogy az üveg $\rho(E)$ értékét modellezni lehet a HOMO és LUMO szintek értékének a hibás (Ge-Ge, S-S) kötések tartalmazó fragmensek keletkezése és a tetraéderek kötéstípusának változása okozta variációjával úgy a vegyérték, mint a vezetési sávban [80].

Az energiagap értékének csökkenése megmutatkozik a $SGe_{3/3}$ hármas koordinációjú szerkezet keletkezésénél is (4.3. táblázat). A kapott eredmények jól leírják a Ge_xS_{100-x} üveg optikai tilossáv szélességének összetételfüggését (4.3. ábra): a GeS₂ összetételétől való elmozduláskor a germániummal való dúsítás irányába az optikai pszeudogap szélessége csökken a hármas koordinációjú kék tartalmazó szerkezeti egységek megjelenésének és koncentrációjának növekedése miatt; a kéntartalom növekedésével a pszeudogap szélessége csökken a különböző konfigurációjú homopoláris S-S kötések kialakulása miatt.



4.6. ábra: Ge_nS_m klaszterek elektronállapotainak energiái és a HOMO-LUMO tilossáv szélesség (ΔE_{gi}) (DFT/BLYP/6-311G*). A Ge_nS_m klaszterek MO-inak összesített diagramja és a pszeudogap modellje ($E_g \approx 3,2$ eV), valamint a g- GeS_2 $\rho(E)$ lokalizált állapotsűrűsége az ábra bal oldalán vannak ábrázolva.

Ezzel analóg interpretációt lehet bevezetni a technológiai feltételek optikai pszeudogapre gyakorolt hatásának magyarázatára is a g- GeS_2 szintézise során. Ebben az esetben azonban a helyzet nem ennyire egyértelmű. Nyilvánvaló, hogy az üvegszintézis technológiai feltételeinek változása lokális inhomogenitásokkal (S vagy Ge felesleg) rendelkező nanométeres tartományok kialakulásához vezet, amelyeknek koncentrációja és aránya határozza meg a pszeudogap értékét. Részletesebb analízis csak az ilyen lokális területek identifikációja és szerkezetének meghatározása után lehetséges az üvegekben.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A könyvben bemutatásra került a kalkogenid félvezető üvegek szerkezeti inhomogenitásának tanulmányozását szolgáló kísérleti és elméleti vizsgálatok módszertana, elsősorban a gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos, különböző összetételű $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ és $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ üvegek előállítási folyamataira összpontosítva.

Az első fejezet nagyobb része a molekuláris klaszterek tulajdonságainak ab initio módszerrel való számításának részletes leírását tartalmazza. Részletesen tárgyalja többek között a nagyobb molekuláris rendszerek kvantumkémiaiában használatos alapfogalmakat és közelítéseket, a Hartree-Fock módszert és a sűrűségfunkcionál elméletet, a többatomos molekula rezgési leírásának elméleti alapjait, a számítások algoritmusát és a számításokhoz használt báziskészleteket, amelyek a sokatomos rendszer Schrödinger egyenletének megoldásához szükségesek. Ismerteti a molekuláris közelítés korlátait a $g\text{-As}_2\text{S}_3$ rezgési spektrumainak szerkezeti interpretációja során.

A következő rész a mikro- és makro-Raman spektroszkópia és a nagyfelbontású Fourier-transzformációs Raman spektroszkópia segítségével kapott eredményeket mutatja be. Ismerteti az $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ és $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$, valamint a technológiailag módosított $\text{GeS}_2(\text{T}_x, \text{V}_y)$ üvegek abszorpciójának az Urbach élnek a meghatározása során kapott kísérleti eredményeket, és az As_nS_m , Ge_nS_m és S_8 klaszterek geometriai- és elektronszerkezetének meghatározására irányuló ab initio számítások eredményeit. Az elméleti számításokból és a kísérleti spektroszkópai módszerekkel sikerült igazolni, hogy a nanoméretű fázisszétválás természete a $g\text{-As}_2\text{S}_3$ -ban összefügg az As_4S_4 realgár molekula kialakulásával az üveg szerkezeti mátrixában. Bizonyítást nyert, hogy az arzénnel dúsított $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ($45 \leq x \leq 40$) és az As_2S_3 üveg mikro-Raman spektrumának 1,96 eV-nál nagyobb energiájú fotonokkal való gerjesztésekor, 10^3 W/cm^2 energiasűrűségnél az As_2S_4 realgár molekula polimorf átalakulása történik pararealgarrá.

6. IRODALOMJEGYZÉK

1. Kolomiets B.T.: Gorjunova N.A., Properties and structure of ternary semiconducting system: *Soviet Journal of Technical Physics* 25 (1955) 984. (oroszul)
2. Muller R.L.: *Chemistry of Solid State and Glassy State*, Ed. Leningrad State University, Leningrad – 1965 – 9-63. (oroszul)
3. Ioffe A.F.: Regel A.R., *Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors*, Progress in semiconductors Vol. 4, №20, London – 1960.
4. Fekeshgazy I.V., May K.V., Mitsa V.M., Vakaruk A.I.: *Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics*. High Technology, NATO ASI Series 36 (1997) 243.
5. Palyok V., Mishak A., Szabo I., Beke D., Kökényesi S.: *J. Phys. A.* 68 (1999) 489.
6. Beszedá I., Hadházy T., Kökényesi S., Mitsa V.: *Nemkritályos szilárd anyagok szerkezete és spektroszkopiai vizsgálata*, Nyiregyháza–Ungvár, Patent, Uzhgorod – 1994 . – 102 o.
7. Uhanov Ju. I.: *Optical properties of semiconductors*, Nauka, Moscow – 1977 – 366 o. (oroszul)
8. *Glassy semiconductors for optoelectronics*. Ed. Andriesh A., Kishinev – 1991 – 198 o.
9. Fairman R. and Ushkov B.: *Semiconducting Chalcogenide Glass*. P.I–III. Elsevier, 2004. P.I. Glass formation, structure, and simulated transformations in chalcogenide glass – Vol.78. – 300 o.; P. II. Properties of chalcogenide glasses – Vol.79. – 182 o.; P.III. Applications of chalcogenide glasses – Vol.80. – 144 o.
10. Sparks M.: *Material for high-power window and mirror coatings and multilayers dielectric reflectors*, U.S. Dep. Commer. NBS Publ. 462 (1976) 203.

11. Kolobov A.V.: *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors.*, Wiley-VCH – 2003 – 436 o.
12. Popescu M., *Non-Crystalline Chalcogenides*, New York: Kluwer Academic Publishers – 2000 – 378 o.
13. Mitsa V.M.: *Vibrational spectra and structural correlation in non-oxide glassy alloys*, Kiev, UMK VO. – 1992.
14. Holomb R., Mitsa V.: Boson peak of $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ glasses and theoretical calculations of low frequencies clusters vibrations, *J. Solid State Commun.* 129 (2004) 655.
15. Mateleshko N., Mitsa., V., Veres M., Koos M., Stronski A.: Investigation of nanophase separation in IR optical glasses $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ using Resonant Raman scattering, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics And Optoelectronics* 7 (2004) 171.
16. Veszprémi T.: *Elméleti kémia*, Műegyetemi kiadó, Budapest –1996 – 230 o.
17. Billes F.: *Structural chemistry*. Ed. Technical university of Budapest.- 1996. - 115 p.
18. Roothaan C.C.J.: New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
19. Herzberg G.: *Infrared and Raman spectra of poliatomic molecules. Charter 2*, Ed. Van Nostrand, New York – 1945 – 350 o.
20. Billes F., Mitsa V., Fejes I., Mateleshko N., Fejsa I.: Calculation of the vibrational spectra of arsenic sulphide clusters, *Journal Molecular Structure* 513 (1999) 109.
21. Fejes I., Billes F., Mitsa V. : A theoretical study of the effect on the vibrational spectrum of the stepwise sulfur by selenium substitution in arsenic pentasulfide, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 531 (2000) 407.
22. Gwinn W. D.: Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 477.

23. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.: General Atomic and Molecular Electronic Structure System, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
24. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr. , Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., et al. *Gaussian 03, Revision B.05.* – Pittsburgh PA.: Gaussian, Inc. – 2003.
25. Ratner M. A. and Schatz G. C.: *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry, 1st Edition.*, N.J.: Prentice Hall, Upper Saddle River, – 2001 – 305 o.
26. Atkins P. W. and Friedman R. S.: *Molecular Quantum Mechanics, 3rd Edition.* New York p: Oxford University Press, – 1997 – 545 o.
27. Veszprémi T. és Fehér M.: *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása,* Műszaki Könyvkiadó, Budapest –2002 – 432 o.
28. Calais J.L.: Quantum Chemistry Workbook: Basic Concepts and procedures in the Theory of the Electronic Structure of Matter, John Wiley and Sons, New York – 1994.
29. Becke A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
30. Lee C., Yang W., and Parr R.G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
31. Gribov L.A. and Dementyev V.A.: *Methods and Algorithms of Calculation in the Theory of Molecular Vibrational Spectra,* Nauka, Moscow – 1981 – 355 p (oroszul).
32. Császár A. és Szalay V.: *Molekularezgések elméleti vizsgálata. A kémia újabb eredményei,* Akadémiai Kiadó, Budapest – 1999.

33. Verkade J.G.: *A Pictorial Approach to Molecular Bonding and Vibrations*, Springer, Berlin – 1997.
34. Slater J. C.: *The Self-consistent Field for Molecules and Solids. Quantum Theory of Molecules and Solids Volume 4. (Pure & Applied Physics)*, McGraw-Hill Education; 1st edition – 1974 – 640 o.
35. Hartree D.R.: *The Calculation of Atomic Structures*, John Wiley & Sons, Inc., New York – 1957.
36. McWeeny R.: *Methods of Molecular Quantum Mechanics, 2nd Ed.*, London: Academic Press, – 1992. – 573 o.
37. Fock V.A.: *Quantum Mechanics and Quantum Field Theory*, CRC Press – 2004 – 584 o.
38. Fudzinaga S.: *Method of Molecular Orbitals*, (Tokyo: Iwanami Shoten), 1980; Translated into Russian (Moscow: Mir) – 1983 – 461 o.
39. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.von.R. and Pople J.A.: *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, New York: Wiley and Sons. – 1986 – 548 o.
40. Feller D., Davidson E.R.: *Basis Sets for Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions. // in: "Reviews in Computational Chemistry" (Editors: Lipkowitz Kenny B. and Boyd Donald B.). New York: VCH. – 1990 – 43 o.*
41. Levine Ira N.: *Quantum chemistry, 4th Ed.*, NJ: Prentice-Hall, Englewood Cliffs – 1991 – 629 o.
42. Dunning T.H.: Hay P.J., *Gaussian basis sets for molecular calculations. // in: "Modern Theoretical Chemistry," vol. 3. (Ed. H.F. Schaefer III). – New York: Plenum Press – 1977 – 28 o.*
43. Dunning T.H., Jr.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
44. Helgaker T., Taylor P.R.: *Modern Electronic Structure Theory. Part II. // Ed. D.Yarkony*, Singapore: World Scientific – 1995 – 725 o.
45. Pople J.A.: Nobel Lecture: Quantum chemical models, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999, 1267.

46. Kohn W.: Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253.
47. Thomas L. H.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
48. Kohn W.: Sham L. J., *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
49. Parr R.G. and Yang W.: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press – 1989 – 342 o.
50. Ceperley D. M. and Alder B. J.: Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
51. Pedrew J.P. and Burke K.: Comparison shopping for a gradient-corrected density functional, *Int. J. Quant. Chem.* 57 (1996) 309.
52. Morimoto N.: The Crystal Structure of Orpiment (As_2S_3) Refined, *Mineralogical Journal (Japan)* 2 (1954) 160.
53. Zallen R., Slade M.: Rigid-layer modes in chalcogenide crystals, *Phys. Rev. B.* 9 (1974) 1627.
54. Martin T.P.: Arsenic sulfide clusters, *Solid State Commun.* 44 (1984) 111.
55. Venger E.F., Melnichuk A.V., Stronski A.V. *Fotostimulated processes in chalcogenide glassy semiconductors and their practical applications*. Kiev. Ed. Haus „Akademperiodika” -2007. -284 o. (oroszul)
56. Indutnij I.Z., Kostishin I.Z., Kassarum O.P. and all .: *Fotostructural interaction in metal-semiconductors structures*, Kiev “Ed. Haus “Naukova dumka”– 1992 – 240 o.
57. Stuchlik M., Krecmer P., Elliott S.R.: Opto-mechanical effect in chalcogenide glasses, *J. Optoelect. Adv. Mat.* 3 (2001) 361.
58. Lucovsky G.: Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of amorphous semiconductors, *In: Proc.5 Conf. of Amorph. And Liquid Semicond., London.* (1974) 1899.
59. Flynn E.J., Solin S.A. and Papatheodorou G.N.: Vibrational excitations of As_2O_3 . II. Crystalline phases, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 1752.
60. Bues W., Somer M., Brockner W.: Shwinguns spectren von As_4S_4 and As_4Se_4 , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 499 (1983) 7.

61. Svechnikov S.V., Chiminets V.V., Dovhoshej N.I. *Noncrystalline chalcogenides and chalcogenides in opto- and microelectronics*. Kiev. Ed. Haus „Naukova dumka”. -1992. 292 o
62. Yung C.Y., Paesler M.A., Sayers D.E.: Chemical order in $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ system: An x-ray absorption spectroscopy study, *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 342.
63. Holomb R.M., Mitsa V.M.: Simulation of Raman spectra of $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ glasses by the results of ab initio calculations of As_nS_m clusters vibrations, *J. Optoelect. Adv. Mat.* 6 (2004) 1177.
64. Holomb R., Mateleshko N., Mitsa V., Johansson P., Matic A., Veres M.: New evidence of light-induced structural changes detected in As-S glasses by photon energy dependent Raman spectroscopy, *J. Non-Cryst. Sol.* 352 (2006) 1607.
65. Holomb R., Mitsa V., Johansson P., Mateleshko N., Matic A., Veresh M.: Energy-dependence of light-induced changes in g- $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$ during recording the micro-Raman spectra, *Chalcogenide Letters* 2 (2005) 63.
66. Mateleshko N., Mitsa V., Stronski A. Vlacek M.: IR FT Raman spectra of As-S(Se) glasses and ab initio calculation vibrational spectra of sulfide (selenide) clusters, *J. Functional Materials* 10 (2003) 270.
67. Mateleshko N., Mitsa V., Borkach E.: Raman spectra and electron microscopic investigations of the sections of structural modified As_2S_3 glasses, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics And Optoelectronics* 7 (2004) 235.
68. Pócsik I., Koós M., Hundhausen M. and Ley L.: *Excitation Energy Dependent Raman and Photoluminescence Spectra of Hydrogenated Amorphous Carbon*, in: *Amorphous Carbon: State of Art*, Ed. by S.R.S. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga and W. I. Milne, Word Scientific, Singapore – 1998 – 224-233 o.
69. Ewen P.J.S. , Owen A.E.: Resonance Raman scattering in As-S glasses, *J. Non-Cryst. Sol.* 35-36 (1980) 1191.

70. Douglass D.L., Shing Chichang and Wang Ge: The light-induced alteration of realgar to pararealgar, *American Mineralogist* 77 (1992) 1266.
71. Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G., Muzin-Miranda M. And Sbrana G.: Light-induced variations in realgar and β -As₄S₄: X-ray diffraction and Raman studies, *American Mineralogist* 81 (1996) 874.
72. Trentelman K., Stodulsky L., Pavlovsky M.: Characterisation of pararealgar and other light-induced transformation products from realgar by Raman microspectroscopy, *Anal. Chem.* 68 (1996) 1755.
73. Holomb R.M., P. Johansson, Mitsa V.M. Raman spectra of As_xS_{1-x} glasses and As_nS_m clusters vibrations studied by ab initio method // XI-th International Conference on phonon scattering in Condensed Matter (PHONONS-2004), 2004, Russia, St. Petersburg 25-30 July, P. 135-137.
74. Perger W.F.: Calculation of band gaps in molecular crystals using hybrid functional theory, *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003) 319.
75. Han Ju-Guang, A. Morales Jorge: A theoretical investigation on fullerene-like phosphorus clusters, *Chem. Phys. Lett.* 396 (2004) 27.
76. Kuchle W., Dolg M., Stoll H., Preuss H.: Ab initio pseudopotentials for Hg through Rn. I. Parameter sets and atomic calculations, *Mol. Phys.* 74 (1991) 1245.
77. Bletskan D.I.: *Crystalline and Glassy Chalcogenides Si, Ge, Sn and Alloys Based on Them*, Uzhgorod: Transcarpathia – 2004.
78. Holomb R., Johansson P., Mitsa V. and Rosola I.: Local structure of technologically modified g-GeS₂: resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations, *Phil. Mag.* 25 (2005) 2947.
79. Elkorashy A.M.: The indirect forbidden fundamental absorption edge in single-crystal germanium sulphide, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988) 2595.

80. Holomb R., Mitsa V., Johansson P.: Localized states model of GeS₂ glasses based on electronic states of Ge_nS_m clusters calculated by using TD-DFT method, *J. Optoelect. Adv. Mat.* 7 (2005) 1881.
81. Stowasser R. and Hoffmann R.: What Do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues Mean?, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3414.
82. Stratmann R.E., Scuseria G.E. and Frisch M.J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules // *J. Chem. Phys.*, – 1998. – Vol.109. – P. 8218-8224.