

Nanotimanteissa olevien NV-kidevirheiden EPR-spektroskopian first principles -mallinnus

Pauli Vähäkangas
LuK-tutkielma
Fysiikan tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
Kesäkuu 2018

Sisältö

1	Johdanto	2
2	NV-kidevirhe	3
2.1	Elektronirakenne	3
2.2	Molekyylirakenne	4
2.3	Ominaispiirteet	5
2.4	NV-kidevirheen mallit	6
3	Tiheysfunktionaaliteoria	6
3.1	Variaatioteoria	7
3.2	Hartree-Fock -approksimaatio	7
3.3	Elektronitiheys	8
3.4	Kohn-Sham -menetelmä	9
4	Magneettinen resonanssi	10
4.1	Elektronispinresonanssispektroskopia	11
4.2	Spinhamiltoni	12
4.2.1	Spinien väliset vuorovaikutukset	12
4.2.2	Zeeman -vuorovaikutus	13
4.2.3	Ylihieno vuorovaikutus	14
4.2.4	Muut termit	14
5	NV-kidevirheestä tehdyt tutkimukset	15
6	Yhteenveto	19

1 Johdanto

Kvantti-ilmiöt ovat olleet kuuma puheenaihe viimeisten vuosien aikana fysiikan lisäksi myös tietotekniikassa. Useimmiten kvanttimekaniikkaan liittyvät ilmiöt ovat kuitenkin arkielämän kokemuksen ulottumattomissa ja niiden tutkimiseen tarvitaan erittäin pieni mittakaava sekä äärimmäiset olosuhteet. Olosuhteiden puolesta eräs mielenkiintoinen kvantti-ilmiötä näyttävä objekti on typpi-atomien ja puuttuvan hiili-atomien muodostava systeemi nanotimantin hilarakenteessa, josta käytetään nimitystä NV-kidevirhe. Kyseisestä systeemistä on tehty viime vuosina paljon tutkimusta ja on havaittu, että NV-kidevirheessä pystytään havaitsemaan kvanttimekaanisia ilmiötä jopa huoneenlämpötilassa. Kyseessä on siis eräänlainen epäpuhtaus timantin rakenteessa, joka poikkeaa merkittäväällä tavalla muista epäpuhtauksista. Suurin mielenkiinnon kohde kvanttimekaanisen luonteensa lisäksi on NV-kidevirheen magneettisuus, joka mahdollistaa useita sovellutuksia [1].

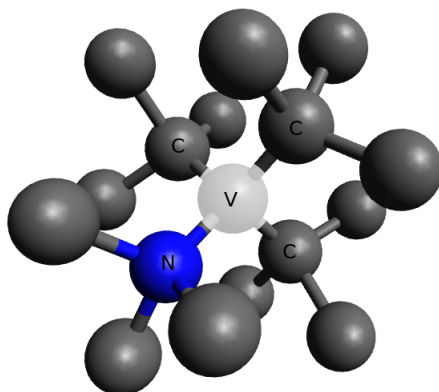
Kvanttimekaanisten ja magneettisten ominaisuuksiensa lisäksi NV-kidevirheellä on optisia ominaisuuksia. Viritystilan purkautuminen tapahtuu optisella aallonpituudella, joka voidaan havaita paljaalla silmällä. Kaiken lisäksi tämä luminesenssi-ilmiö on pariutunut NV-kidevirheen spintilan kanssa. Tämä tarkoittaa sitä, että magneettisten ominaisuuksien ansioista luminesenssin intensiteettiä voidaan muokata magneettikentän avulla. Tällainen magneettinen ominaisuus on hyvin harvinainen kidevirheiden joukossa [1].

Optisten ominaisuuksiensa johdosta NV-kidevirhettä on mahdollista käyttää merkkiaineena. On havaittu, että huolimatta pienestä koostaan NV-kidevirheen sisältävistä nanotimanteista voidaan saada yllättävän voimakas luminesenssi aikaan. Tämän ansiosta pieni fluoresoiva partikkeli on mahdollista sijoittaa helposti esimerkiksi solun sisään, joka puolestaan lääketieteen näkökulmasta on erittäin mielenkiintoinen konsepti. Lisäksi on havaittu, että nanotimantin sijoittaminen soluun ei aiheuta myrkyllisiä sivuvaikutuksia, joka lisää edelleen sovellusten käytökelpoisuutta [1].

Myös kvanttilaskennan kannalta NV-kidevirhe on mielenkiintoinen ilmentys, sillä on havaittu, että NV-kidevirheeltä on mahdollista lukea spintiloja hyödyntäen optisia menetelmiä. NV-kidevirheen spin onkin eräs vaihtoehto kvanttietokoneen bitiksi eli kubitiksi. Lisäksi magneettisten sekä optisten ominaisuuksiensa ansiosta NV-kidevirheellä on sovellusmahdollisuuksia myös mittausteknologian alalla esimerkiksi erilaisina sensoreina [1, 2].

2 NV-kidevirhe

Nanotimantissa oleva NV-kidevirhe koostuu typpiatomista ja sen vieressä olevasta aukosta (kuva 1). Pelkästä hiilestä koostuvaan puhtaaseen timanttiin tarvitaan typpi-atomia epäpuhtautena, sekä yksi puuttuva atomi, hila-aukko, jotka yhdessä muodostavat NV-kidevirheen. Peruseriaatteeltaan NV-kidevirheen muodostuminen on kohtalaisen yksinkertainen prosessi, joten niitä on mahdollista tuottaa myös teollisesti, mikä on sovellusten kannalta hyvä asia [3–5].



Kuva 1: NV-kidevirheen perusrakenne.

Timanttien keinotekoinen valmistaminen on ollut mahdollista jo pitemmän aikaa. Timantin valmistusprosessissa voidaan siis helposti saada lisättyä timanttirakenteeseen epäpuhtautena typpeä, jonka ympärille NV-kidevirheitä voidaan valmistaa. Kohdistamalla typpeä sisältävään nanotimanttirakenteeseen yli 200 keV elektronisäteilyä saadaan muodostettua rakenteeseen vakansseja [6]. Tämän jälkeen lämmittämällä timanttirakennetta 800 °C lämpötilaan saadaan vakanssit liikkumaan, jolloin ne jäävät kiinni typpi-atomien viereen.

NV-keskukseen voi muodostua kaksi erilaista varaustilaa [7], jotka ovat neutraali NV^0 sekä negatiivisesti varattu NV^- [8]. Näistä varaustiloista NV^- :lla on monia mielenkiintoisia ominaisuuksia, jotka johtuvat pääasiassa NV^- :n magneettisten ja optisten ominaisuuksien kytkeytymisestä. Neutraalilla NV^0 :lla puolestaan ei ole tätä kytkeytymistä [1], joten sillä ei ole samoja ominaisuuksia kuin negatiivisella kidevirheellä. Tästä johtuen sovellusmahdollisuudet ovat nykyteknologian puitteissa pienet.

2.1 Elektronirakenne

Tarkastelemalla alkuaineiden jaksollista järjestelmää voidaan nähdä, että hiilellä on neljä ulkoelektronia ja typpellä viisi. Näin ollen poistamalla hiili- ja li-

säämällä typpi atomi, saadaan NV-kidevirheeseen sisällytettyä viisi elektronia [9]. Tällöin elektronien ja protonien lukumäärä vastaa toisiaan ja NV-kidevirheellä ei ole sähkövarausta eli kyseessä on neutraali NV^0 .

Mielenkiintoiseksi NV-kidevirheen tutkimuksen tekee negatiivisesti varattu versio NV^- . Jotta negatiivinen varaus saadaan muodostettua, täytyy systeemiin saada jostakin ylimääräinen elektroni. Tähän käytetään pääasiassa kahta eri menetelmää. Toisessa yksinkertaisesti lisätään tutkittavaan systeemiin ylimääräinen elektroni, kun taas toisessa tavassa lisätään systeemiin ylimääräinen typpi atomi. Tällöin ylimääräiset typpi atomit toimivat elektroniluovuttajana, jolloin ylimääräinen elektroni kulkeutuu NV-kidevirheelle muodostaen negatiivisesti varatun kidevirheen [8].

Eräs ongelma negatiivisten kidevirheiden tapauksessa on niiden neutralisointuminen. Ilmiön alkuperästä ei ole varmaa tietoa, mutta negatiivisten varausten neutralisointuminen tuottaa ymmärrettävästi hankaluuksia ajatellen magneettisten ja optisten ominaisuuksien kytkeytymistä. On ajateltu, että neutralisointuminen liittyy jollakin tavalla timantin vyörakenteen muuttumiseen timantin pinnalla. Timantin pinnalla voi myös olla stabiileita varauksenkerääjiä, jotka osaltaan vaikuttavat negatiivisen varauksen neutraloitumisessa. Myös tunnelointi-ilmiöllä on pyritty selittämään neutraloitumista, mutta varmaa tietoa alkuperästä ei ole [1].

2.2 Molekyylirakenne

NV-kidevirhe voidaan ajatella molekyyliksi, joka koostuu atomeista, elektroneista ja aukosta. Yhden hiili atomin poistuessa kidevirheeseen jää neljä katkennutta sidosta aukon ympärillä olevilta hiili atomeilta. NV-kidevirheen molekyylimalli perustuu ajatukseen, jossa hiilen katkenneista sidoksista muodostetaan lineaarikombinaatioiden avulla molekyyliorbitaaleja tietyillä symmetriaominaisuuksilla [7,9]. Näitä molekyyliorbitaaleja voidaan hyödyntää NV-kidevirheen aaltofunktion määrittämisessä [9]. Kuitenkin tässä mallissa on ongelma, sillä miten voidaan tietää ovatko elektronit sitoutuneet juuri NV-kidevirheelle vai pystyvätkö ne liikkumaan vapaasti hilarakenteessa [7]? Ilman sitoutuneiden elektronien oletusta ei voida puhua molekyylistä, sillä molekyylimallia ei oikein voida soveltaa, mikäli elektronit kuuluvat hilarakenteelle.

NV-kidevirheen fysikaalinen rakenne voidaan kuvata hiili- ja typpi atomien orbitaalien lineaarikombinaatioiden avulla. Yksielektroniorbitaalit voidaan rakentaa neljästä sp^3 orbitaalista, joista yksi kuuluu tyypelle ja kolme muuta hiili atomeille vakanssin ympärillä. NV-kidevirheen C_{3V} -pistesymmetria voidaan muodostaa orthonormaaleilla sekä reaalisilla lineaarikombinaatioilla sp^3 -orbitaaleista [9].

Monielektroniorbitaalit voidaan muodostaa hyödyntäen NV-kidevirheen kokonaisspiniä. Lenev'n artikkelissa [9] kuvataan eräs menetelmä, jolla tämä voidaan toteuttaa. Menetelmä perustuu siihen, että monielektroniselle atomille muo-

dostetaan kokonaisaaltofunktio, jossa huomioidaan ratakulmaliikemäärän ja spinien vaikutus.

Enimmäkseen tyypin kohdalle sijoittunut orbitaali on energialtaan matalimmalla tilalla. Lisäksi NV-kidevirheen orbitaaleilla on kaksi muuta energiatilaa. Jos tarkastellaan ääretöntä kristallirakennetta, nämä kaikki energiatilat sijoittuvat timantin energiarakoon [8].

2.3 Ominaispiirteet

Negatiivisesti varatun NV-kidevirheen ominaispiirteistä tärkeimmät ovat sen paramagneettinen perustila, kirkas luminesenssi, pitkä spinkoherenssiaika, pariutuminen lähellä olevien ytimien spinien kanssa ja kyky muuttaa ja lukea systeemin spiniä optisilla keinoilla [2]. Tämän lisäksi luminesenssi, eli viritystilan purkautuminen näkyvän valon aallonpituudella, on pariutunut systeemin spintilan kanssa, jonka seurauksena luminesenssin intensiteettiä voidaan muokata ulkoisen magneettikentän avulla [1].

Paramagneettisuus johtuu siitä, että negatiivisen NV-kidevirheen perustila on triplettitila [4]. Tripletillä tarkoitetaan sellaista tilaa, jonka kokonaisspin $S=1$. Koska elektronin spin- ja ratakulmaliikemäärät aiheuttavat magneettisen momentin, täytyy perustilan triplettitilana olla magneettinen. Yleisesti paramagnetismin synty on seurausta siitä, että hiukkasella on magneettinen momentti [10].

Kvanttilaskentaa ajatellen kyky lukea ja muuttaa NV-kidevirheen spintilaa on erittäin merkityksellinen. Kvanttitietokoneiden toteutuksessa tarvittava kubitti voisi olla juuri tällainen spinsysteemi, josta voidaan lukea tietoa sekä muokata sitä. Spintilan lukeminen voidaan toteuttaa optisten ominaisuuksien avulla, jossa mitataan tietynlaisen laserpulssin fluoresenssiä ja sen punasiirtymää. Spinin tilan muuttaminen puolestaan tapahtuu sähkö- tai magneettikentän avulla. Tilan muuttamisen lisäksi negatiivisia NV-kidevirheitä voidaan asettaa useita yhteen nanotimantiin, jolloin niistä voidaan mahdollisesti valmistaa käyttökelpoisia komponentteja kvanttitietokoneisiin [2, 4, 8].

Eräs keino varmistua NV-kidevirheen varaustilasta on hyödyntää luminesenssin aallonpituutta. Negatiivisella kidevirheellä viritystilojen välinen energiaero vastaa 637 nm aallonpituutta, joka johtuu viritystilan purkautumisesta viritystilalta 3E perustilalle 3A_2 [4, 8]. Neutraalilla NV-kidevirheellä puolestaan energiaero vastaa 575 nm aallonpituutta [4]. Toinen mahdollinen keino identifioida kidevirhe hyödyntää magneettista resonanssia. Negatiivisella kidevirheellä on nollamagneettikentässä magneettinen resonanssitaajuus 2,88 GHz, joka havaitaan NV-kidevirheen perustilassa 3A_2 spintilojen $m_s = 0$ ja $m_s = \pm 1$ välissä [4].

2.4 NV-kidevirheen mallit

Kuten aiemmasta voidaan päätellä, NV-kidevirhettä voidaan kuvata molekyyli-mallilla. Molekyyli-mallin lisäksi NV-kidevirheen käsittelyssä käytetään tyypillisesti kahta eri lähtökohdista lähtevää mallia, klusteri- ja supercell- malleja. Klusterilla tarkoitetaan eräänlaista rypästä atomeita, joista koostetaan tutkittava systeemi.

Molemmissa malleissa tutkittava systeemi sijoitetaan useimmiten keskelle mallia. Mallin koolla puolestaan pyritään luomaan sellaiset olosuhteet, jossa ympäristön vaikutus tutkittavaan systeemiin pyritään tekemään mahdollisimman realistiseksi. Laskennan keventämiseksi pyritään kuitenkin aina kooltaan pienimpään, mutta kuitenkin sellaiseen malliin, jossa ympäristön vaikutus on realistinen.

Supercell-malli puolestaan perustuu kiinteän aineen hilarakenteeseen ja se on luonteeltaan periodinen [11]. Periodisella mallilla tarkoitetaan sitä, että yksittäisiä supercellejä laitetaan vieretysten useita. Yksittäinen supercell koostetaan siten, että otetaan halutun kokoinen pala hilarakennetta, jonka sisälle asetetaan tutkittava systeemi.

Klusterimalli ei ole periodinen, kuten supercell, vaan siinä muodostetaan halutunkokoinen kimppu hiukkasia, joiden sisään sijoitetaan tutkittava systeemi. NV-kidevirheen tapauksessa tutkittava systeemi sijoitetaan myös klusterin keskelle [8], jolloin voidaan ympärillä olevalla rakenteella muodostaa ikään kuin eristetty tila tutkittavalle systeemille.

3 Tiheysfunktionaaliteoria

Kvanttimekaaninen laskenta keskittyy pääosin Shcrödingerin yhtälön ratkaisemiseen. Kyseinen yhtälö voidaan kirjoittaa energian ominaisarvoyhtälönä muodossa

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1)$$

Yleensä tutkittaville systeemeille Hamiltonin operaattori \hat{H} on niin monimutkainen, että Schrödingerin yhtälöä ei pystytä ratkaisemaan analyttisesti. Suurimman ongelman muodostaa elektronien välinen repulsiivinen voima, jota ei voida helposti hallita ja se tekee yhtälön analyttisestä ratkaisemisesta mahdotonta suuremmille systeemeille kuin vetyatomille. Tarkemmin sanottuna jokainen elektroni riippuu kolmesta avaruudellisesta koordinaatista sekä spinistä, joten jokaisen elektronin kuvaamiseen tarvitaan neljä koordinaattia. Tällöin kaikki systeemit riippuvat $4N$ koordinaatista, missä N on elektronien lukumäärä. On helppo ymmärtää, että kappaleiden suurentuessa systeemin kvanttimekaaninen käsittely monimutkaistuu huomattavasti. Eräs tapa lähteä ratkaisemaan tätä ongelmaa on tiheysfunktionaaliteoria (density functional theory, DFT), jonka lähtökohdista on korvata jokaisen yksittäisen elektronin koordinaatit elektronitiheydellä [12, 13].

3.1 Variaatioteoria

Jotta systeemin energiatiloja voidaan lähteä määrittämään, tarvitaan systeemin aaltofunktiosta jonkinlainen tieto. Variaatioteoria on eräs lähestymistapa perustilan aaltofunktion löytämiseksi. Siinä lähtökohdaksi tarvitaan systeemistä tunnettu Hamiltonin operaattori sekä jonkinlainen alkuarvaus perustilan aaltofunktiosta yritteeksi. Aaltofunktion yritettä voidaan variaatioteorian mukaisesti parantaa kohti oikeaa perustilan aaltofunktion muotoa. Yritteen käyttökelpoisuus voidaan perustella sillä, että jokainen arvattu aaltofunktio voidaan kirjoittaa todellisten Hamiltonin operaattorin ominaisfunktioiden lineaarikombinaationa [13].

Yritefunktion optimoinnissa lähtökohtana on Rayleigh'n suhde, joka määrittellään seuraavasti

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{trial}} | \Psi_{\text{trial}} \rangle} \quad (2)$$

missä Ψ_{trial} on yrite perustilan aaltofunktiolle. Variaatioteorian perusajatuksena on, että kaikille aaltofunktioyritteille Ψ_{trial} pätee $\mathcal{E} \geq E_0$ missä E_0 on systeemin perustilan energia, joka saadaan tunnetun Hamiltonin operaattorin ominaisarvona. Mikäli yrite olisi juuri oikea, edellisen epäyhtälön yhtäsuuruus olisi voimassa. Tällöin variaatioperiaatteen nojalla matalimman Rayleigh'n suhteen omaavalla aaltofunktiolla voidaan määrittää tutkittavan systeemin perustilan energialle yläraja [13].

Yhtälön $\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = E_{\text{trial}}$ vasenta puolta kutsutaan funktionaaliksi. Yleisesti ottaen voidaan funktionaali käsittää sellaisena funktiona, joka ottaa muuttujan sijasta argumentikseen funktion. Tässä tapauksessa yriteaaltofunktio Ψ_{trial} toimii funktion $\langle | \hat{H} | \rangle$ argumenttina. Usein funktionaalia merkitään hakasulkeiden avulla $F[f]$ erotuksena tavallisen funktion $f(x)$ merkinnästä. [12]

Variaatioperiaatteen mukainen matalimman tilan energia voidaan saavuttaa minimoimalla energian funktionaali $E[\Psi_{\text{trial}}]$. Käytännössä tämä tarkoittaa kaikkien fysikaalisessa mielessä mielekkäiden aaltofunktioiden kokeilemistä energian ominaisarvoyhtälön funktionaaliin, jolloin perustilan energia saadaan aaltofunktioiden joukossa minimiarvosta. On helppo ymmärtää, että kaikkien mahdollisten aaltofunktioiden kokeilu ei ole mahdollista. Tämän takia on kehitetty approksimatiivisia menetelmiä, joiden avulla ongelmaan päästään käsiksi [12].

3.2 Hartree-Fock -approksimaatio

Eräs keino määrittää sopiva kantajoukko aaltofunktioyritteitä on niin sanottu Hartree-Fock -menetelmä. Sen lähtökohtana on monielektronisen aaltofunktion approksimoiminen yksielektroniaaltofunktioiden antisymmetrisen tulon avulla. Antisym-

metrinen tulo voidaan kirjoittaa Slaterin determinantin avulla.

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Yksielektroniaaltofunktioita $\chi(x)$ kutsutaan myös spin-orbitaaleiksi [12].

Variaatioteorian avulla voidaan nyt määrittää energialtaan paras Slaterin determinantti (3). Hartree-Fock -menetelmässä pyritään optimoimaan spin-orbitaalien muotoa. Ainoana rajoituksena optimoinnissa pidetään spin-orbitaalien keskinäistä ortonormalisuutta [12].

3.3 Elektronitiheys

Aaltofunktio antaa tutkittavasta systeemistä kaiken tarvittavan tiedon, joten siitä saisi laskennallisen käsittelyn avulla ratkaistua kaikki tarvittavat systeemin ominaisuudet epätarkkuusperiaatteen rajoissa. Kuten aiemmin todettiin, kaikilla systeemeillä vetyatomia lukuunottamatta Schrödingerin yhtälön (1) ratkaiseminen analyttisesti on mahdotonta. Tiheysfunktiaali-teoriassa hyödynnetään aaltofunktion sijasta elektronitiheyttä, jonka avulla voidaan approksimatiivisesti ratkaista Schrödingerin yhtälö ja siten saada tietoa tutkittavan systeemin kokonaisenergioista [12].

Oikeutuksen elektronitiheyden käytölle systeemin energioiden määrittämiseksi antaa niinkutsuttu Hohenberg-Kohn:n ensimmäinen teoreema.

Teoreema 1 *Kaikki perustilan elektroniset ominaisuudet voidaan määrittää yksiselitteisesti elektronitiheyden avulla.*

Teoreeman todistus perustuu ajatukseen, että ulkoisten häiriökenttien, elektronien keskinäisen sekä elektronin ja ytimen väliset väliset vuorovaikutukset voidaan korvata ulkoisella potentiaalilla. Tällöin voidaan osoittaa, että perustilan elektronitiheys määrittää ulkoisen potentiaalin. Tämän todistus perustuu epäsuoraan todistukseen, jolloin vastaväitteen avulla päädytään ristiriitaan [12–14].

Koska elektronitiheyden avulla voidaan määrätä perustilan ominaisuudet, voidaan perustilalle kirjoittaa kokonaisenergian funktionaali elektronitiheyden avulla.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]. \quad (4)$$

$T[\rho_0]$ kuvaa elektronitiheyden liike-energian funktionaalia, $E_{ee}[\rho_0]$ kuvaa systeemin elektroni-elektronirepulsion funktionaalia ja $E_{Ne}[\rho_0]$ ulkoisen potentiaalin funktionaalia. Näistä kaksi ensimmäistä termiä ovat jokaiselle systeemille samat

ja ainoastaan ulkoinen potentiaali on riippuvainen systeemistä. Liike-energian ja elektroni-elektronirepulsion funktionaaleista muodostetaan usein uusi funktionaali, Hohenberg-Kohn funktionaali

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{E}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (5)$$

Tämä on erittäin merkittävä funktionaali ajatellen koko tiheysfunktionaaliteoriaa, sillä mikäli se tiedettäisiin tarkasti, voitaisiin Schrödingerin yhtälö ratkaista tarkasti elektroniheyden avulla. Ainoa ongelma tiheysfunktionaaliteorian kannalta on, että sekä liike-energian, että elektroni-elektronirepulsion funktionaalit ovat toistaiseksi tuntematonta muotoa [12].

Elektronitiheyden avulla voidaan siis ratkaista kokonaisenergia, joka puolestaan on Hamiltonin operaattorin ominaisarvo. Jotta voidaan varmistua siitä, että elektroniheys käsittelee juuri perustilan energiatheyttä, tarvitaan variaatioperiaatetta. Minimoimalla energian funktionaali $E[\rho]$, joka variaatioperiaatteen mukaan on aina vähintään todellisen perustilan energian suuruinen, päästään mahdollisimman lähelle perustilan energiaa. Tästä päästään toiseen Hohenberg-Kohnin teoreemaan [12, 13]:

Teoreema 2 *Energian funktionaali on kaikilla elektroniheyden funktioilla aina suurempi tai yhtä suuri kuin perustilan energia.*

3.4 Kohn-Sham -menetelmä

Edellisen luvun perusteella energia voidaan siis määrittää elektroniheyden funktionaalien avulla. Ongelmaksi nousee kuitenkin, että Hohenberg-Kohn -teoria ei anna minkäänlaista näkökulmaa siihen, millaisia kyseiset funktionaalit voisivat olla. Kohn-Sham -lähestymistapa on eräs mahdollisuus tarttua kiinni tähän ongelmaan [12].

Kohn-Sham -menetelmä perustuu kuvitteelliseen, vuorovaikuttamattomien elektronien yksielektroniaaltofunktioiden muodostamaan systeemiin, joka toimii ulkoisessa potentiaalissa. Vuorovaikuttamaton tarkoittaa tässä tapauksessa sitä, että elektronien väliset sähköiset vuorovaikutukset jätetään huomiotta. Ulkoinen potentiaali valitaan siten, että referenssisysteemin elektroniheys vastaa alkuperäisen systeemin elektroniheyttä. Referenssisysteemin elektroniheyden avulla voidaan muodostaa energian funktionaali. Jotta referenssisysteemin energia vastaisi todellisen systeemin energiaa, täytyy elektronien välinen sähköinen vuorovaikutus huomioida. Tämän seurauksena energian lausekkeeseen lisätään korjausermi, jota kutsutaan vaihto-korrelaatioenergiaksi [12, 13].

Referenssisysteemi on rakennettu siten, että systeemin kokonaisenergiasta tiedetään tarkasti kaikki lukuunottamatta vaihto-korrelaatioenergiaa. Kyseisen energian määrittämiseksi on kuitenkin kehitetty lukuisia approksimatiivisia menetel-

miä. On mielenkiintoista huomata, että systeemin energia voitaisiin määrittää tarkasti, mikäli vaihto-korrelaatioenergian tarkka muoto tunnettaisiin [12, 13].

Elektronitiheyden tarkasta muodosta ei kuitenkaan ole tietoa. Jotta päästäisiin käsiksi alimpaan energiaan tutkittavassa systeemissä, täytyy käyttää iteratiivista laskentamenetelmää. Sen lähtökohdaksi on alkuarvaus elektronitiheyden funktios- ta, joka usein koostetaan yksittäisten atomien elektronitiheyksien lineaarikom- binaationa. Seuraavaksi täytyy päättää mitä approksimaatiota käytetään vaihto- korrelaatioenergialle ($E_{XC}[\rho]$). Näiden avulla voidaan laskea vaihto-korrelaatio- potentiaali paikan funktiona, joka saadaan funktionaalien derivaattana elektroniti- heyden suhteen [13]

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}.$$

Minimienergian löytämiseksi on löydettävä sellainen elektronitiheys, jonka avulla saadaan pienin energia. Kyseinen energiatiheys voidaan löytää ratkaisem- malla Kohn-Sham -yhtälö

$$\left\{ h_1 + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_m^{KS}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_m^{KS} \psi_m^{KS}(\mathbf{r}_1), \quad (6)$$

missä h_1 on yhden elektronin Hamiltonin operaattori. Yhtälön ratkaisuna saadaan joukko Kohn-Sham -orbitaaleja ψ_m^{KS} , jotka lähestyvät tutkittavan systeemin orbi- taaleja. Laskun tuloksena saatuja Kohn-Sham -orbitaaleja käytetään määrittämään uusi elektronitiheys, jonka avulla laskenta alkaa alusta. Iterointia toistetaan, kun- nes elektronitiheys ja vaihto-korrelaatioenergia lähestyvät toisiaan halutulla tark- kuudella. Viimein voidaan laskea energia saadun elektronitiheyden avulla [13].

4 Magneettinen resonanssi

Ydinmagneettinen resonanssi (nuclear magnetic resonance, NMR) perustuu ato- miytimen magnetoituman reagoimiseen ulkoiseen magneettikenttään. Kaikilla spi- nin omaavilla hiukkasilla on myös magneettinen dipolimomentti, joka riippuu hiukkasen spinistä sekä jokaiselle alkuaineelle ominaisesta verrannollisuuskertoim- mesta, gyromagneettisesta suhteesta.

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}, \quad (7)$$

missä γ on gyromagneettinen suhde ja \mathbf{I} ytimen spinimpulssimomentti. Magneet- tinen dipolimomentti vuorovaikuttaa ulkoisen magneettikentän kanssa aiheuttaen atomiytimelle prekessioliikkeen. Ulkoinen magneettikenttä aiheuttaa spinimpuls- simomenttivektoriin vääntömomentin, josta prekessioliike johtuu. Prekessioliik- keen taajuutta kutsutaan Larmor-taajuudeksi. Kun ulkoisessa magneettikentäs- sä olevaan ytimeen kohdistetaan sähkömagneettista säteilyä, jonka taajuus vas- taa Larmor-taajuutta, sanotaan ytimen olevan resonanssissa. Larmor-taajuuden

suuruus riippuu ainoastaan ytimien gyromagneettisesta suhteesta γ , sekä ulkoisen magneettikentän suuruudesta B [15]

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B. \quad (8)$$

Varsinainen NMR-signaalin havaitseminen perustuu induktioon, sillä magnetoitumavektori, joka pyörii ulkoisessa magneettikentässä, aiheuttaa muuttuvan magneettikentän. Kun näyteaine sijoitetaan kelan sisään, saadaan indusoitua sähkövirta, joka voidaan mitata. Gyromagneettisen suhteen johdosta jokaiselle ytimelle tulee ominainen magneettinen dipolimomentti ja sitä kautta indusoituu erisuuruinen sähkövirta, josta voidaan saada hyvinkin paljon tietoa aineen rakenteesta [15].

Ytimen spintilat voidaan havaita Larmor-taajuuden avulla, sillä ytimen siirtymässä energiatilalta toiselle kvantin energia vastaa tätä taajuutta [15].

Harvoin on tilanne, jossa todella mitataan vain yhden atomin ydinmagneettista resonanssia. Usean atomin tapauksessa yksittäisten atomien dipolimomenteista muodostuu makroskooppinen ydinmagnetoituma

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT} B_0, \quad (9)$$

missä N on identtisten atomien lukumäärä, I ytimen spinkvanttiluku, k Boltzmannin vakio ja T lämpötila [15].

Muut atomit sekä elektronit aiheuttavat muutoksia ytimen kohdalla olevaan magneettikenttään, joka vaikuttaa havaittavaan signaaliin. Kyseinen muutos on pieni, mutta se voidaan kuitenkin havaita. Tällöin puhutaan aineen kemiallisesta ympäristöstä, joka riippuu lähellä olevasta rakenteesta. Erilaisista kemiallisista ympäristöistä saadaan mitattua erilaiset resonanssitaajuudet. Kemiallinen siirtymä on resonanssitaajuuksien suhteellinen ero samassa aineessa [15].

4.1 Elektronispinresonanssispektroskopia

Elektronispinresonanssispektroskopiolla (ESR) tarkoitetaan samankaltaista spektroskopiaa kuin NMR:n tapauksessa, mutta ESR:ssä tutkitaan ytimen spinin sijasta elektronin spiniä. Magneettinen energia saadaan yhtälöstä

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}, \quad (10)$$

missä $\boldsymbol{\mu}$ on magneettinen momentti ja \mathbf{B} ulkoinen magneettikenttä. Elektronin tapauksessa magneettinen momentti voidaan kirjoittaa muodossa

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\frac{g_e\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (11)$$

missä g_e on elektronin g -tekijä, μ_B Bohrin magnetoni ja S elektronin spin. Jos ulkoinen magneettikenttä asetetaan z -suuntaan, voidaan edellisiä yhtälöitä vertaamalla kirjoittaa energian lauseke muotoon

$$E = \frac{g_e \mu_0 B_z S_z}{\hbar}. \quad (12)$$

Yhtälöstä nähdään, että elektronin spinin suunta vaikuttaa kyseisen tilan energiaan magneettikentässä. Elektronin spin magneettikentän B_z -suunnassa voi saada arvot $\pm 1/2\hbar$, jolloin spin-ylös ja spin-alas tilojen välinen energiaero on

$$\Delta E = g\mu_0 B_z. \quad (13)$$

Elektronispinresonanssispektroskopia perustuu tämän energiaeron mittaamiseen eri tilojen välillä [16].

4.2 Spinhamiltoni

Perustilan energiat voidaan määrittää spinhamiltonin avulla. Tässä esitetty lauseke kuvaa tutkittavan systeemin, jossa elektronien efektiivinen kokonaisspin on S . Lisäksi spinhamiltonin kuvaamassa systeemissä on m kappaletta ytimiä, joiden kokonaisspin on I [17]

$$\begin{aligned} H &= H_{EZ} + H_{ZFS} + H_{HF} + H_{NZ} + H_{NQ} + H_{NN} \\ &= \beta_e \tilde{\mathbf{B}} g \mathbf{S} / \hbar + \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{D} \mathbf{S} + \sum_{k=1}^m \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{A}_k \mathbf{I}_k - \beta_n \sum_{k=1}^m g_{n,k} \tilde{\mathbf{B}}_0 \mathbf{I}_k / \hbar \\ &\quad + \sum_{I_k > 1/2} \tilde{\mathbf{I}}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k + \sum_{i \neq k} \tilde{\mathbf{I}}_i \mathbf{d}^{(i,k)} \mathbf{I}_k. \end{aligned} \quad (14)$$

Spinhamiltonissa jokainen termi kuvaa yhtä vuorovaikutusta ja sen vaikutusta tutkittavaan systeemiin. Termeistä H_{EZ} kuvaa elektronin Zeeman-vuorovaikutusta, H_{ZFS} nollakenttäsilpoumaa, H_{HF} ylihienoa vuorovaikutusta, H_{NZ} ytimen Zeeman-vuorovaikutusta, H_{NQ} ytimen kvadrupolivuorovaikutusta ja H_{NN} kahden ytimen spinien välistä vuorovaikutusta.

4.2.1 Spinien väliset vuorovaikutukset

Systeemin spinit voivat kytkeytyä kolmella eri tavalla riippuen siitä, minkä hiukkasen spinit vuorovaikuttavat toistensa kanssa. Ensimmäinen vaihtoehto on kahden elektronin spinien välinen kytkentä. Toisessa tapauksessa elektronin ja ytimen spinien välillä tapahtuu kytkentä ja kolmannessa tapauksessa kahden ytimen spinit kytkeytyvät toisiinsa [13].

Spin-ratakytkennäksi kutsutaan hiukkasen spin- ja ratakulmaliikemäärien välistä vuorovaikutusta. Spin-ratakytkennässä vuorovaikutus voi tapahtua kahden eri hiukkasen välillä tai hiukkasen oman spin- ja ratakulmaliikemäärän välillä. Kun varattu hiukkanen liikkuu atomin tai molekyylin ympärillä, voidaan ajatella, että se muodostaa virtasilmukan. Tällöin virtasilmukasta indusoituu magneettikenttä, joka vuorovaikuttaa spinistä aiheutuvan magneettisen dipolimomentin kanssa. Hiukkasen spinin vuorovaikutus oman ratakulmaliikemääränsä kanssa on tärkeämpi, sillä se on suurempi kuin kahden eri hiukkasen välinen spin-rata kytkentä [10, 18].

Mikäli liikkuvalla hiukkasella on spinkulmaliikemäärä, sillä on myös magneettinen dipolimomentti, joka aiheutuu sen spinistä. Tällöin kaksi spinin omaavaa hiukkasta vuorovaikuttavat myös spinien magneettisten dipolimomenttien välillä. Tällöin puhutaan spin-spin kytkennästä. Kahden elektronin väliset spin-spin sekä spin-ratavuorovaikutukset voidaan havaita ESR-spektroskopiassa energiaspektrin hienorakenteena [18].

4.2.2 Zeeman -vuorovaikutus

Normaalissa Zeeman -vuorovaikutuksessa on kyse elektronin rata- ja spinkulmaliikemäärien synnyttämien magneettimomenttivektorien vuorovaikutuksesta ulkoisen magneettikentän kanssa. Vuorovaikutus ilmenee energiatilojen jakautumisena useaksi eri piikiksi mitatussa spektrissä. Ulkoisen magneettikentän vaikutus tilan energiaan saadaan yhtälöstä

$$E = \mu_B M_L B, \quad (15)$$

missä μ_B on Bohrin magnetoni, M_L magneettinen kvanttiluku ja B ulkoinen magneettikenttä. Jotta ulkoinen magneettikenttä vaikuttaa systeemin energiatiloihin, täytyy kvanttiluvun L poiketa nolasta kvanttimekaniikan valintasääntöjen mukaan. Siksi normaalia Zeeman ilmiötä ei havaita 1S -tilalla [13].

Energiaspektreissä on havaittu kuitenkin energian jakautumisia, jotka eivät ole yhtä suuria toistensa kanssa, kuten normaalin Zeeman ilmiön mukaan tulisi olla. Tarkempi malli energiatilojen jakautumiselle on niin sanottu anomaalinen Zeeman ilmiö, joka on sopusoinnussa epätasaisten energian jakautumisten kanssa. Energian epätasainen jakautuminen johtuu elektronin anomaalisesta magneettisesta momentista. Elektronin spinin aiheuttama magneettinen momentti ei ole samaa muotoa kuin ratakulmaliikemäärälle. Tämä voidaan perustella siten, että spinille ei ole klassista vastinetta, kuten ratakulmaliikemäärälle, joten niiden magneettiset momentit eivät käyttäydy välttämättä analogisesti. Ratakulmaliikemäärälle magneettinen momentti $\boldsymbol{\mu} = \gamma_e \mathbf{l}$, missä γ_e on elektronin gyromagneettinen suhde, kun taas spinille $\boldsymbol{\mu} = g_e \gamma_e \mathbf{s}$, missä g_e on elektronin g-tekijä [13].

Kuten spinhamiltonista (14) nähdään, elektronin kokema Zeeman-vuorovaikutus riippuu ulkoisesta magneettikentästä, spinistä sekä \mathbf{g} -tensorista. \mathbf{g} -tensori

puolestaan riippuu elektronin g -tekijästä g_e , joka myös kuvaa anomaalisen Zeeman -vuorovaikutuksen merkitystä [17].

4.2.3 Ylihieno vuorovaikutus

Ylihieno vuorovaikutus on ESR-spektroskopiassa merkittävässä osassa, sillä se energiaspektrin ylihienorakenteena [17]. Yleisesti ottaen ylihienolla vuorovaikutuksella tarkoitetaan kaikkia sähköisiä ja magneettisia vuorovaikutuksia elektronin ja ytimen välillä lukuunottamatta Coulombin vuorovaikutusta [10].

Ytimen ja elektronin magneettinen vuorovaikutus voi tapahtua kahdella eri tavalla. Toinen tapa on suora dipolaarinen vuorovaikutus elektronin ja ytimen magneettisten momenttien välillä, joka on elektronispinresonanssin energiaspektrin ylihienorakenteen kannalta tärkeämpi vuorovaikutus. Toinen vuorovaikutus on niinsanottu Fermin kontaktivuorovaikutus. Kaukana ytimestä ytimen muodostama magneettikenttä vastaa todella hyvin dipolaarista magneettikenttää. Kuitenkin ytimen lähellä magneettikenttä poikkeaa pistemäisen magneettisen dipolin muodostamasta kentästä. Fermin kontaktivuorovaikutuksella tarkoitetaan juuri tätä vuorovaikutusta ei-dipolaarisen magneettikentän kanssa [10, 13].

Samalla tavalla kuin Zeeman-ilmiössä, myös tässä ulkoinen magneettikenttä hajottaa yhden spektriviivan useammaksi eri spektriviivaksi. Ylihiennon vuorovaikutuksen aiheuttamassa spektriviivojen hajaantumisessa kuitenkin energiatasot jakautuvat tasaisesti toisin kuin anomaalisessa Zeeman-ilmiössä. NV-kidevirheen kannalta tärkeä typpi-atomi ^{14}N , jonka spin $I = 1$ jakaantuu kolmeksi eri spektriviivaksi, sillä typpi-atomin spinimpulssimomenttivektorilla on kolme mahdollista suuntaa [10].

4.2.4 Muut termit

Spinhamiltonin (14) toinen termi H_{ZFS} kuvaa nollakenttäsilpoumaa, jolla tarkoitetaan perustilan energian degeneraation hajoamista nollan suuruudessa magneettikentässä. Nollakenttäsilpouman mahdollistaa elektronien välinen dipoli-dipoli vuorovaikutus sekä spin-ratakytkentä. Jotta nollakenttäsilpouma olisi mahdollinen, täytyy systeemin kokonaisspinin olla suurempi kuin $1/2$. Lisäksi systeemi ei saa olla kuutiollisesti symmetrinen. Nollakenttäsilpoumaa kuvaa \mathbf{D} -tensori [17].

Viides termi spinhamiltonissa (14) kuvaa kvadrupolivuorovaikutusta. Ytimillä, joiden spin $I \geq 1/2$, ei ole pallosymmetristä varausjakaumaa. Tällaisia ytimiä kutsutaan kvadrupolaarisiksi ytimiksi ja niillä on varausjakaumasta aiheutuva kvadrupolimomentti. Ytimen sähkökenttä vuorovaikuttaa elektronin dipolimomentin kanssa, kun elektronit pääsevät tarpeeksi lähelle ydintä. Sähkökentän suuruus ei ole vakio, vaan se muuttuu suhteessa elektronin ja ytimen väliseen etäisyyteen sekä ytimen sähkökentän muotoon. Kvadrupolivuorovaikutukseksi kut-

sutaankin kvadrupolimomentin vuorovaikutusta sähkökentän gradientin kanssa. Kvadrupolivuorovaikutuksen kuvaamisessa käytetään P -tensoria [15, 17].

Myös kahden ytimen spinien välillä esiintyy spin-spin vuorovaikutusta. EPR-spektroskopian kannalta tämä ei ole merkittävässä osassa, sillä usein tämä vuorovaikutus on liian pieni, jotta sen voisi havaita EPR-spektristä. Kuitenkin NMR-spektroskopian kannalta ytimien välisellä spin-spin vuorovaikutuksella on suuri merkitys aineen rakenteen tutkimisessa. Spinihamiltonissa (14) kuudes termi kuvaa ytimien välistä spin-spin vuorovaikutusta [17].

5 NV-kidevirheestä tehdyt tutkimukset

Larssonin tutkimuksessa [8] NV-kidevirheen mallina on käytetty kahta erikokoista bipyramidin muotoista timanttiklusteria, $C_{286}H_{144}$ sekä $C_{165}H_{100}$, joiden huipusta huippuun mitat ovat 17,96 Å ja 14,50 Å. Negatiivisen varauksen synnyttämiseksi on tutkimuksessa käytetty sekä lisätyn elektronin menetelmää, että ylimääräisen typpiatomien lisäämistä timantin pinnalle. Yhteensä ollaan siis käytetty viittä eri klusterimallia klusterin koosta ja varauksen syntymekanismista riippuen. Näille malleille on laskettu sidospituudet hiili- ja typpiatomien välillä sekä typpiatomien naapurihiilelle, että vakanssin naapurihiilelle. Lisäksi kahden hiiliatomien välillä on laskettu sidospituus vakanssin viereisen hiilen ja vakanssiin kuulumattoman hiilen välillä, joiden arvot ovat taulukossa 1. Dopanttimenetelmää käytettäessä myös kahden typpiatomien välinen sidospituus on määritetty. Atomien välisten sidospituuksien lisäksi Larssonin tutkimuksessa on laskettu energiatilojen välisiä energiaeroja. Mahdollisia elektronien siirtymiä ja niiden energioita on verrattu perustilan energiaan, jonka avulla on saatu muodostettua NV-kidevirheelle eri viritystilat. Tutkimuksissa havaittiin, että negatiivisen varauksen syntymekanismilla ei ole merkitystä elektronirakenteen kannalta [8].

Taulukko 1: Larssonin artikkelissa [8] lasketut sidospituudet Ångströmeinä. Taulukossa lisätty elektroni viittaa varauksen syntymekanismiin. NV-N sekä N-NV puolestaan viittavat dopanttimenetelmään, jossa on myös ylimääräisen typpiatomien sijainti kidevirheestä katsottuna. Alaindeksi viittaa siihen, onko atomi sidoksissa tyypeen vai vakanssiin.

Menetelmä	Klusteri	Sidospituus	Lisätty elektroni	NV-N	N-NV
DFT-PB	17,96 Å	C _N -N	1.478	1.477	1.476
		C _V -N	2.771	2.766	2.771
		C _V -C	1.511	1.5	1.511
		N-N		7.913	6.043
	14,50 Å	C _N -N	1.476		1.474
		C _V -N	2.776		2.776
		C _V -C	1.51		1.51
		N-N			4.448

Galín artikkelissa [19] puolestaan käytetään kidevirheen mallina kuutiollista supercellia. Käytetty malli koostuu 512 atomista ja sen hilavakio on 14,2 Å, joka on neljä kertaa suurempi kuin tavallisen timantin hilavakio. Kyseinen malli on valittu siksi, että se on tarpeeksi suuri kidevirheiden ominaisuuksien laskemiseksi. Pienemmällä mallilla laskettaessa spintitiheys ei vielä häviä saavutettaessa mallin reuna [19].

Tutkimuksessa on laskettu ylihieno tensori NV-kidevirheelle eristetyn kidevirheen tilanteessa. Laskentamenetelmänä tutkimuksessa on käytetty tiheysfunktionaaliteoriaa paikallista spintitiheysapproksimaatiota (LSDA) hyödyntäen. Tensori on lisäksi diagonalisoitu, jolloin diagonaaliementtien avulla voidaan laskea ylihienokytkevakiot. Ylihienokytkevakioiden arvot ovat taulukossa 2. Lisäksi Galín tutkimuksessa on laskettu NV-kidevirheen elektronitiheys sekä aaltofunktioiden tasa-arvopinnat. Tiheysfunktionaaliteorian ja paikallisen spintitiheysapproksimaation avulla on NV-kidevirheelle saatu määritettyä multiplittitilojen energijärjestys [19].

Taulukko 2: Galin artikkelissa [19] lasketut ylihienykykentävakiot (A_{11} , A_{22} ja A_{33}) megahertseinä. Lisäksi taulukkoon on merkitty atomi, jolle komponentit ovat laskettu sekä kyseisen atomin etäisyys vakanssista R_v Ångströmeinä.

Menetelmä	Supercell	atomi	R_v	A_{11}	A_{22}	A_{33}
DFT-LSDA	512 atomia	N	1.68	-1.7	-1.7	-1.7
		C	1.61	109.5	110.2	185.4
		C	2.47	-4.8	-3.7	-1.5
		C	2.49	-7.4	-7.3	-5.8
		C	2.9	2.8	3.3	4.6
		C	2.92	1.4	2.4	2.9
		C	2.93	3.4	4.7	4.9
		C	3.85	13.5	14.2	19.4
		C	3.86	12.8	12.8	18
		C	4.99	2.6	2.7	3.8
		C	5	1.5	1.5	2.2

Lucatton tutkimuksessa [7] esitellään uusi laskennallinen menetelmä kidevirheiden tutkimiseen. Kyseessä on DFT-1/2 -menetelmä, joka on eräänlainen korjaus kidevirheen energiatasoihin. Kyseisellä menetelmällä voidaan laskea optisten siirtymien energiat tarkasti pienemmällä laskennallisella kustannuksella. Tavallisesti optiset siirtymäenergiat on laskettu eri energiatasojen kokonaisenergioiden välisestä energiaerosta. Uudella menetelmällä optinen siirtymä saadaan laskettua Kohn-Sham -ominaisarvoyhtälöstä. Kuitenkaan kyseisellä menetelmällä ei saada mallinnettua kidevirheen kokonaisenergiaa, jolloin pelkästään tämän menetelmän käyttö ei ole hyvä menetelmä kidevirheen tutkimiseen [7].

Optisista siirtymistä Lucatton artikkelissa on laskettu vertikaaliset absorptio- ja emissioenergiat, zero-phonon-line, Stokesin siirtymä sekä anti-Stokesin siirtymä, joiden arvot ovat taulukossa 3. Tutkimuksessa on käytetty neljää erilaista tiheysfunktionaaliteoriaan perustuvaa laskentamenetelmää. GGA-approksimaatiota hyödyntäen optiset siirtymäenergiat ovat laskettu sekä kidevirheen kokonaisenergioiden avulla, että ominaisarvoyhtälöstä. GGA-approksimaatioon on lisätty DFT-1/2 -korjaus, jonka avulla optiset siirtymäenergiat ovat laskettu ominaisarvoyhtälöstä. Näiden menetelmien lisäksi on vielä käytetty HSE06-approksimaatiota vaihto-korrelaatioenergiana [7]. Tuloksista huomataan, että ilman DFT-1/2 korjausta GGA-approksimaatiolla saadut energiat poikkeavat selvästi enemmän koekellisista tuloksista kuin korjauksen kanssa. Tutkimuksen perusteella HSE06-approksimaatio on hieman tarkempi kaikissa muissa, paitsi vertikaalisen absorptioenergian laskemisessa. NV-kidevirheen mallintamisessa on käytetty kuutiollista supercell:iä, joka koostuu 216 atomista ja negatiivisen varauksen luomiseksi on hilarakenteeseen lisätty ylimääräinen elektroni [7].

Taulukko 3: Lucaton artikkelissa [7] lasketut siirtymäenergiat elektronivolteina. Taulukossa esitetyt symbolit kuvaavat seuraavia energioita: E_{AB} vertikaalinen absorbtio, E_{EM} vertikaalinen emissio, E_{ZPL} zero phonon line, E_S Stokes siirtymä ja E_{AS} anti-Stokes siirtymää.

Menetelmä	Supercell	E_{AB}	E_{EM}	E_{AS}	E_{ZPL}	E_S
DFT-GGA	216 atomia					
E_{tot}		1.9	1.55	0.16	1.71	0.19
ominaisarvo		1.86	1.55	0.16	1.72	0.15
DFT-GGA- 1/2						
ominaisarvo		2.18	1.68	0.16	1.85	0.33
DFT- HSE06						
E_{tot}		2.21	1.74	0.22	1.96	0.26

Pinton tutkimuksessa [11] on kuutiollisen supercellin avulla tutkittu kidevirheiden vuorovaikutusta toistensa kanssa erikokoisissa systeemeissä. Vuorovaikutusta voidaan kuvata elektronitason e silpoumalla, jonka suuruus riippuu kidevirheiden välisestä vuorovaikutuksesta. Saadut tulokset ovat taulukossa 4. Tutkimuksessa on käytetty 64, 216 ja 512 -atomisia supercellejä, joiden sisään on laitettu yksi NV-kidevirhe. Tällöin kidevirheiden etäisyyksiksi on saatu 0,7 nm, 1,0 nm sekä 1,4 nm. Tutkimuksessa saatujen tulosten perusteella jopa kaikkein suurimmalla supercellillä kidevirheen e -tason silpouma on paljon suurempi, kuin kokeellisesti havaittu silpouman arvo. Kokeellisen tuloksen saavuttamiseen Pinton tutkimuksessa on arvioitu tarvittavan 4 nm välimatka kidevirheiden välillä [11].

Bulkkitimantin lisäksi Pinton tutkimuksessa on käsitelty fluori- sekä OH-pinnotteiden vaikutusta kidevirheiden vuorovaikutukseen. Vertailuarvona on käytetty myös puhdasta timanttipintaa. Pinnoituksen mallintamiseksi on käytetty sellaista yksikkökoppia, jossa on pohjalla 2,2 nm paksu timanttisiivu, jonka keskellä on yksi negatiivisesti varattu NV-kidevirhe. Timanttiosan päällä on 1,7 nm paksu tyhjiö, jolla erotetaan timanttitasot toisistaan. Yksikkökopin leveytenä on käytetty 1,5 nm, jolloin kidevirheiden etäisyydeksi tulee minimissään 1,5 nm. Pinnoitetussa timantissa on laskettu kidevirheiden välisiä vuorovaikutuksia hyödyntäen aaltofunktiomenetelmää. Samalla pinnoitetuille systeemeille on määritetty kaistarakenne. Tutkimuksen tuloksista voidaan päätellä, että puhdas pinta vaikuttaa kidevirheen elektronitasoihin toisin kuin OH- ja F-pinnoitetut timantit [11].

Taulukko 4: e -tason silpouma elektronivolteina laskettuna usealla eri mallilla. Kidevirheiden välinen etäisyys on annettu nanometreinä. Bulkkitimantin tapauksessa etäisyydellä tarkoitetaan kahden kidevirheen välistä etäisyyttä kun taas pinnan vaikutusta tutkittaessa kyseessä on etäisyys timantin pintaan.

Menetelmä	Supercell	Kidevirheiden etäisyys	e -tason silpouma
DFT-LDA	Bulk, 64	0.7	0.3
	Bulk, 216	1	0.05
	Bulk, 512	1.4	0.008
	Puhdas pinta	1.1	0.2
	OH-pinta	1.1	0.05
	F-pinta	1.1	0.05

6 Yhteenveto

Tässä työssä on tutustuttu nanotimantissa esiintyvään negatiiviseen NV-kidevirheeseen, joka pitää sisällään paljon mielenkiintoisia fysikaalisia ominaisuuksia. Näiden avulla negatiivista NV-kidevirhettä voidaan mahdollisesti tulevaisuudessa hyödyntää erilaisissa teknisissä sovelluksissa. Työn tarkoitus on ollut perehtyä NV-kidevirheen rakenteeseen ja ilmiöihin, joita kyseinen systeemi pitää sisällään. Tutkielman lähtökohtana on ollut laskennallinen näkökulma, jonka ymmärtämistä varten on täytynyt opiskella elektronirakennelaskentaan liittyvää teoriaa sekä erilaisten mallien käyttöä laskennan apuna.

Toisena tarkoituksena tällä työllä on ollut tutustua negatiiviseen NV-kidevirheeseen liittyvään kirjallisuuteen. Kirjallisuudesta on etsitty niitä ominaisuuksia, joita NV-kidevirheestä on jo laskettu. Lisäksi kirjallisuudesta on poimittu tietoja käytetyistä laskentamenetelmistä sekä malleista, joilla voidaan suorittaa elektronirakennelaskentaa. Mielenkiintoisena systeeminä NV-kidevirhe tarjoaa edelleen lisää tutkimuksen aiheita, jotta voidaan selvittää, mihin kaikkeen tämä systeemi todella soveltuu. Tämä tutkielma on luonut pohjaa negatiivisesti varatun NV-kidevirheen tutkimuksen jatkamiselle.

Viitteet

- [1] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz ja C. L. Degen. “Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology”. *Annual Review of Physical Chemistry*, vol 65, s. 83–105, 2014.
- [2] A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom ja C. G. Van de Walle. “First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond nv centres”. *New Journal Of Physics*, vol 16(7), s. 073026, 2014.
- [3] L. M. Pham, S. J. DeVience, F. Casola, I. Lovchinsky, A. O. Sushkov *et al.* “NMR technique for determining the depth of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond”. *Physical Review B*, vol 93(4), s. 045425–045437, 2016.
- [4] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup *et al.* “The nitrogen-vacancy colour centre in diamond”. *Physics Reports*, vol 528(1), s. 1–45, 2013.
- [5] A. Lenef, S. W. Brown, D. A. Redman, S. C. Rand, J. Shigley *et al.* “Electronic structure of the n-v center in diamond: Experiments”. *Physical Review B*, vol 53(20), s. 13427–13440, 1996.
- [6] N. B. Manson, J. P. Harrison ja M. J. Sellars. “Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics”. *Physical Review B*, vol 74(10), s. 104303–104314, 2006.
- [7] B. Lucatto, L. V. C. Assali, R. R. Pela, M. Marques ja L. K. Teles. “General procedure for the calculation of accurate defect excitation energies from dft-1/2 band structures: The case of the nv- center in diamond”. *Physical Review B*, vol 96(7), s. 075145–075154, 2017.
- [8] J. A. Larsson ja P. Delaney. “Electronic structure of the nitrogen-vacancy center in diamond from first-principles theory”. *Physical Review B*, vol 77(16), s. 165201–165201, 2008.
- [9] A. Lenef ja S. C. Rand. “Electronic structure of the n-v center in diamond: Theory”. *Physical Review B*, vol 53(20), s. 13441–13455, 1996.
- [10] P. Atkins ja J. De Paula. *Atkins’ Physical Chemistry*. 8 painos. Oxford Univ. Press, 2006.
- [11] H. Pinto, R. Jones, D. W. Palmer, J. P. Goss, A. K. Tiwari *et al.* “First-principles studies of the effect of (001) surface terminations on the electronic properties of the negatively charged nitrogen-vacancy defect in diamond”. *Physical Review B*, vol 86(4), s. 045313–045321, 2012.

- [12] W. Koch ja M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2 painos. WILEY-VCH, 2001.
- [13] P. W. Atkins ja R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. 5 painos. Oxford University Press, 2011.
- [14] P. Hohenberg ja W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas". *Physical Review*, vol 136(3B), s. B864–B871, 1964.
- [15] V.-V. Telkki. "NMR-spektroskopia, luentomateriaali kurssille spektroskooppiset menetelmät", 2015. Saatavilla (21.5.2018) <https://noppa oulu.fi/noppaimages/761359A/NMR-luennot.pdf>.
- [16] M. Bersohn ja J. C. Baird. *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*. W. A. Benjamin, New York, 1966.
- [17] A. Schweiger ja G. Jeschke. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press, 2001.
- [18] J. Tuorila. "Kvanttimekaniikka 2, luentomateriaali kurssille kvanttimekaniikka 2, (21.5.2018)", 2015. Saatavilla (21.5.2018) https://noppa oulu.fi/noppa/kurssi/763313a/materiaali/763313A_j._tuorila__kvanttimekaniikka_ii.pdf.
- [19] A. Gali, M. Fyta ja E. Kaxiras. "Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors". *Physical Review B*, vol 77(15), s. 155206–155218, 2008.