

VÁLASZ

Nagy Ágnes Professzor Úrhölgy opponensi véleményére

Köszönöm Nagy Ágnes Professzor Úrhölgynek, hogy az akadémiai doktori értekezésemben leírt tudományos eredményeimet elismerte.

Az opponensi véleményben három fő kérdésre szeretnék adni választ: 1) A módszerleírás aránytalansága; 2) pontatlanságok a sűrűségfukcionál-elmélet leírásában; 3) sűrűségfukcionál-elmélet az ionizációs illetve gerjesztési energiák számítására.

1) Az értekezésemben a különböző ponthibák vizsgálatában valóban a sűrűségfukcionál-módszeren (DFT) alapuló eljárásokat használtam döntően, emiatt részben jogosnak érzem a bírálatot, hogy a DFT-t megalapozó Kohn-Sham egyenletek levezetése nincs benne a disszertációmban. A Hartree-egyenlet levezetését a Hartree-Fock egyenletek bevezetéseként írtam le. A Hartree-Fock egyenletek leírását azért tartottam fontosnak, mert számításaimban használtam ún. hibridfukcionálokat, amelyekben a Hartree-Fock egyenletekben megjelenő kicserélődési-tagot keverjük a DFT kicserélődési-korrelációs tagjaival. Az értekezésben valóban célszerűbb lett volna, ha a Hartree ill. Hartree-Fock egyenletek levezetését mellőzöm, és inkább a DFT leírására helyezem a nagyobb hangsúlyt. Így talán elkerülhetőek lettek volna azok az elírások és hibák, amelyeket a 2) pontban sorolok fel.

2) A DFT-elmélet leírásába pontatlanságok kerültek a doktori értekezésemben. Emiatt elnézést kérek. A (2.70) és (2.73) képletek valóban hibásak: a (2.70) képlet jobb oldalán az utolsó tag valóban törlendő, illetve a (2.73) képlet jobb oldalán a (2.64) képlet jobb oldalának harmadik tagját (klasszikus Coulomb-kölcsönhatási tag) pedig valóban be kellett volna írnom. Köszönöm, hogy észrevette és pontosan javította ezeket a hibákat. A (2.71) és (2.85) képletekre vonatkozó megjegyzéseit elfogadom, és törekedni fogok a konzisztensebb jelölésre és pontosabb fogalmazásra.

3) A DFT-elmélettel számított ionizációs energiákkal kapcsolatban két kérdés tettek fel az opponensi véleményben:

a) Alkalmazták-e a Slater-féle átmeneti állapot módszert az elektron-kötési energiák számítására ponthibák esetén?

A válasz röviden: igen. Talán Robert Jones és munkatársai alkotta kutatócsoport az Exeteri Egyetemről a legismertebb, amely ezt a módszert alkalmazta. Az egyik kiemelt közleményükben [Resende et al., Physical Review Letters, vol. 82, 2111 (1999).] a szilíciumbeli Ag-H és Au-H ponthibák ionizációs energiájának számításában használták ezt a módszert. Itt fontos megjegyezni, hogy ezt a módszert ún. molekulaklaszterben használták (mai néven nanokristályban), ahol a kvantumbezártság illetve a felületi hatások miatt erősen kérdéses, mennyiben

lehet összehasonlítani az így számított eredményeket azokkal a kísérleti eredményekkel, amelyeket tömbi szilíciumban mértek ki. Emiatt nehéz hitelesíteni ezt a módszert ponthibák ionizációs energiájának számítására, ugyanakkor elvileg valóban sokkal pontosabb eredményeket szolgáltathat, mintha a Kohn-Sham egyelektron-szintek energiájából próbálnánk számítani az ionizációs energiákat.

A szupercella-módszerben (ahol a fenti molekulaklaszterrel kapcsolatos problémák nem állnak fenn) pedig a Slater-féle átmeneti állapot módszer avval a következménnyel jár, hogy több, különböző töltésű ponthiba teljesenergiáját kell összehasonlítani, amely szintén problematikus [Makov and Payne, Phys. Rev. B, vol. 51, 4014 (1995)]. Ez lehet az oka, hogy ez a fajta módszer nem terjedt el ionizációs energiák számítására.

b) A pszeudopotenciálok konstrukciójában a vegyértékelektron-energiák az elektron-kötési energiát adják a Kohn-Sham energiák helyett: volt-e ilyen próbálkozás?

Tudomásom szerint nem voltak ilyen próbálkozások; legalábbis szilárdtestekre illetve szilárdtestekben ponthibákra nem tudok ilyen próbálkozásokról. A konstrukció fent megfogalmazott elve nem egészen világos: ha *ab initio* számításokat szeretnénk végezni, akkor a pszeudopotenciál átvihetősége nagyon fontos kritérium kell legyen. Amennyiben a teljes-elektron számításban kapott egyelektron-energiák nem egyeznek meg a konstruált pszeudopotenciállal kapott egyelektron-energiáival, akkor ez az átvihetőség alapjaiban sérül. Vannak olyan empirikus pszeudopotenciálok, amelyek paramétereket tartalmaznak. A paraméterek megfelelő beállításával egy adott kristály ionizációs vagy egyéb energiáit pontosan vissza lehet kapni, de az már nem tekinthető *ab initio* megoldásnak és kérdéses, hogy mennyiben alkalmazható a tökéletes kristálytól eltérő esetben.

A DFT-elmélet gerjesztési energiáival kapcsolatban kaptam további megjegyzéseket. Elnézést kérek a pontatlan fogalmazásért és arra, hogy felhívta a figyelmemet a DFT-elmélet kiterjesztésére a gerjesztett állapotok számításában. Valóban, a Kohn-Sham-elméletet általánosították gerjesztett állapotokra is, amellyel kapcsolatban az opponens által megadott referenciáknak helye van az értekezésemben. Nem tudok arról, hogy ezeket gyakorlatban alkalmazták volna szilárdtestekben fellépő ponthibák vizsgálatában. A standard DFT-módszerekben fellépő ön-kölcsönhatási hibát próbálják meg inkább korrigálni, és úgy javítani a gerjesztési energiák számításán. Ezt a módszert használtam én is az NV-centrum vizsgálatában [Y. Ma, M. Rohlfing, and A. Gali, Phys. Rev. B, vol. 81, 041204(R) (2010).].

A kutatásaimban én is használom az eredeti Kohn-Sham elmélet bizonyos kiterjesztését gerjesztési energiák számítására. Az időfüggő DFT-elméletet kezdtem el alkalmazni [Runge, Erich; E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., vol. 52, 997–1000 (1984)] adiabatikus DFT-magot használva az időfüggő DFT-n belül, amellyel például a legkisebb gyémántdarabok gerjesztési

spektrumát viszonylag pontosan megkaptam [Voros and Gali, Phys. Rev. B, vol. 80 161411(R) (2009).].

Még egyszer szeretném megköszönni Nagy Ágnes Professzor Úrhölgynek, hogy az akadémiai doktori értekezésemben leírt tudományos eredményeimet pozitívan értékelte.

Dr. Gali Ádám