

**Arzén- és germánium-kalkogenid
üvegek szerkezetének modellezése és
száloptikai alkalmazhatóságuk
vizsgálata**

Készítette:

Fejes István

Témavezető:

Dr. Billes Ferenc

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésmérnöki Kar, Fizikai Kémia Tanszék

2002

Tartalom

Bevezetés	1.
I. A szervesetlen üvegek jellemzői	3.
1.1 Általános tulajdonságok	3.
1.2 A kalkogenid üvegek tulajdonságai	4.
1.2.1 <i>Az üvegek szerkezete</i>	5.
1.2.2 <i>A középtávú rendezettség koncepciója</i>	5.
1.2.3 <i>A klasztermodell</i>	6.
II. Az infravörös és Raman spektroszkópia elvi alapjai	8.
2.1 Infravörös spektroszkópia	8.
2.2 Raman spektroszkópia	9.
III. Kvantumkémiai módszerek	10.
3.1 A Schrödinger-egyenlet megoldása	10.
3.1.1 <i>A nem-relativisztikus kvantummechanika</i>	11.
3.1.2 <i>A mag- és az elektronmozgás szétválasztása</i>	13.
3.2. A Hartree-Fock módszer	14.
3.2.1 <i>Az egyelektronos közelítés</i>	14.
3.2.2 <i>Hartree-Fock egyenletek</i>	16.
3.2.3 <i>A molekulapálya-modell</i>	17.
3.2.4 <i>Hartree-Fock-Roothan egyenletek</i>	18.
3.3 A kvantumkémiai alkalmazott bázisok leírása	19.
3.3.1 <i>Slater típusú pályák</i>	19.
3.3.2 <i>Gauss típusú pályák</i>	19.
3.3.3 <i>A bázisfüggvények általános jellemzése</i>	20.
IV. A normálkoordináta-analízis elvi alapjai	22.
4.1.1 <i>A molekularezgések kvantummechanikája</i>	22.
4.1.2 <i>Belső koordináták</i>	23.
4.2.1 <i>Mozgásegyenlet a belső koordináták terében</i>	24.
4.2.2 <i>A $GF-\lambda E =0$ sajátértékegyenlet megoldása</i>	26.
4.2.3 <i>A rezgési módok jellege</i>	26.

V. As-X és Ge-X (X=S, Se, Te) rendszerek	
27.	
5.1 Arzén-kalkogenidek klasztereinek vizsgálata	29.
5.1.1 <i>Alkalmazott számítási módszer</i>	29.
5.1.2 <i>Lehetséges klasztetípusok</i>	29.
5.1.3 <i>Az arzén-szulfid klaszterek jellemzése</i>	32.
5.1.4 <i>A számítások eredményeinek értékelése</i>	32.
5.1.5 <i>Arzén-szulfid és-tellurid klaszterek vizsgálata</i>	39.
5.2 Germánium-kalkogenidek klasztereinek vizsgálata	45.
5.2.1 <i>A germánium-szulfid szerkezeti egységei</i>	45.
5.2.2 <i>A GeS₂ klaszterek analízisének értékelése</i>	50.
5.2.3 <i>Germánium-szelenid és -tellurid szerkezeti egységeinek vizsgálata</i>	56.
VI. Az arzén és a germánium kalkogenidek összehasonlítása	57.
6.1 <i>Fizikai jellemzők változása az atomok rendszámának növekedtével</i>	57.
6.2 <i>Alkalmazási lehetőségek</i>	60.
VII. As-S-Se és Ge-S-Se hármasrendszerek vizsgálata.	63.
Összefoglalás	75
Irodalomjegyzék	77
Függelék	80

Bevezetés

E munka keretében különböző típusú és összetételű kalkogenid üvegek szerkezetének vizsgálatával foglalkoztunk. Ezekkel az anyagokkal kapcsolatos vizsgálódásaimat az Ungvári Állami Egyetem Fizika Karának Szilárdtestelektronika Tanszékén kezdtem el. Az ilyen és más típusú félvezető üvegek vizsgálata e tanszék fő irányvonalát képezik. Belátható, hogy a különböző üvegek, műanyagok, kompozitok széles körű elterjedése, felhasználása és újabb tudományos-kutatási, illetve műszaki-fejlesztési lehetőségei (kvantumeffektusok, nemlineáris optika és optoelektronika) szükségessé teszik a szerkezeti alapismeretek bővítését, valamint az összetétel, a szerkezet és a fizikai tulajdonság elméleti és gyakorlati vizsgálatainak fejlesztését.

Jól tudjuk, hogy lassacskán életünk minden egyes részét behálózzák a nagy tisztaságú üvegekből készült optikai szálak. Az optikai kommunikáció akkor lett az elektronikus átvitel alternatívája, amikor a szilícium-dioxid üvegszál csillapítását néhány decibel/kilométer értékre csökkentették. Ezt az üvegtechnikusok munkája és a rendkívül tiszta üvegek előállítási módjának fejlődése segítette elő [1,2].

Az optikai szálak többsége szilícium-dioxidból készül. A kutatók azonban olyan új anyagokat keresnek, amelyekben nincs szükség a jelek erősítésére. A fluoridüvegekben mintegy százszor kisebb a Rayleigh-féle fényszóródás, mint a szilícium-dioxid-alapú üvegekben. De azok az üvegkomponensek és megkívánt jellemzők, amelyek a hosszú hullámhosszú jelátvitelhez szükségesek (a nehézfém-fluoridok és gyenge ionos kötések), sajnos erősen csökkentik az üveg stabilitását. Ráadásul a fluoridüvegeket megtámadja a nedvesség, amely először csak gyengíti, de végül el is töri a szálakat, a kristályosodás pedig, amely a szálhúzás során lép fel, ugyancsak gyengíti a szálakat.

A kisveszteségű szálak kidolgozása után a kutatókat az foglalkoztatta, hogy nem használhatnának-e optikai szálakat a nagyteljesítményű gázlézerek impulzusainak továbbítására. Elsősorban a nagyteljesítményű infravörös (IR) sugárzást kívánták optikai szálon továbbítani. Az első IR-továbbító szálak kalkogenidekből – szulfid-, szelenid- vagy telluridalapú üvegekből – készültek [2, 3]. A szilícium-dioxiddal szemben – amely 2–3 μm fölött elnyeli a fényt – a kalkogenidek széles IR-tartományban használhatók a jelátvitelre.

Az arzén- vagy germánium-szulfidos üvegek körülbelül 6 μm -ig, a szelenides vagy telluridos változatok 10 μm -en túl, a szokásos CO_2 -lézerek tartományában is átengedik az IR-fényt [4].

Azt remélik, hogy a sebészetben az IR-továbbító szálakat hatékony, rugalmas és antiszeptikus szikeként használhatják. A nagy teljesítményű lézerek ma már 2,94 μm hullámhosszú energiaimpulzusok előállítására is képesek – ennek a hullámhossznak a környezetében a legerősebb a víz abszorpciója az infravörös színtartományban. Ezt a lézersugárzást jelentősen elnyelik a biológiai szövetek, ezért a sebészek nagyon kis vágásokon vagy természetes testnyílásokon át is kezelhetik a belső szövetet.

A következő táblázat néhány alapvető optikai szál tulajdonságait és felhasználási területeit foglalja össze:

Optikai szálak tulajdonságai

<i>Anyag</i>	<i>Fő komponensek</i>	<i>Átlátszó tartomány / μm</i>	<i>Alkalmazás</i>
szilícium-dioxid	SiO_2	0,2–3,0	kommunikáció
			leképezés
			érzékelés
fluorid	$\text{ZrF}_4:\text{BaF}_3:\text{LaF}_3$	0,3–6,0	távoli érzékelés
			optikai szálak lézerek
			erősítők
kalkogenid	As:S:Se	1,0–6,0	teljesítményleadás
			távoli érzékelés
	Ga:La:S	1,0–6,0	optikai szálak lézerek
			erősítők
As:Ge:Se	1,5–10	teljesítményleadás	

A kalkogenid üvegek tulajdonságai (szerkezeti stabilitás, félvezető karakterisztikák, optikai paraméterek) erősen függenek az anyag összetételétől (több komponens adalékolásától), az előállítási technológiától (plazmakémiai eljárások, porlasztás) és a külső behatásoktól (hőmérsékletváltozás, intenzív megvilágítás) [5,6,7,8]. Ez utóbbiak teszik lehetővé az amorf kalkogenid rétegek alkalmazását többfajta optikai adatrögzítésre.

A kalkogenid üvegekben rejlő lehetőségek és tulajdonságaiknak nem elegendő feltérképezettségé miatt tartottuk időszerűnek, hogy vizsgáljuk optikai tulajdonságaikat az infravörös színtartományban. Célul tűztem ki az üvegek különböző lehetséges szerkezeti elemeinek kvantumkémiai módszerekkel való modellezését, rezgési spektrumaik elméleti

predikcióját, majd a kapott adatokat összevetve a kísérletileg mértekkel annak a megállapítását, hogy melyek azok a szerkezeti egységek, amelyek valóban összetevői lehetnek az adott üveg szerkezetének.

Reményeink szerint ennek eredményeként fontos információkat nyerünk a későbbi felhasználás szempontjából.

A kalkogenid üvegek konkrét vizsgálatát TDK dolgozatomban és diplomamunkámban kezdtem el a Budapesti Műszaki Egyetemen eltöltött két féléves részképzésem alatt. Doktori munkám tulajdonképpen ezek továbbvitele.

I. A szervesetlen üvegek jellemzői

1.1 Általános tulajdonságok

A természetben az anyag halmazállapota lehet plazma, gáz, folyadék és szilárd test. Mindegyiken belül létezhetnek azonban különböző formák. A szilárd testeknek is két lényegesen különböző formája létezik: a kristályos és az amorf. A kristályos állapot abban különbözik a többitől, hogy az atomok, ionok, molekulák rendezetten helyezkednek el a testben. Ennek a rendezettségnek a fő oka a térbeli szerkezetben rejlik, mégpedig a kristályrácsban. Ahhoz, hogy a kristályrács szerkezetét leírjuk, ki kell választanunk az elemi egységcellát, és meg kell jelölnünk az abban elhelyezkedő különböző atomokat. Megismételve a térben az egységcellát, felépíthetjük az egész kristályt.

A szilárd amorf anyagok por, gél, gyanta, szurok, üveg formában ismertek. Az amorf állapot főbb változatai az üvegszerű (szervesetlen), gyantaszerű (szerves) anyagok és a kolloidok (szol-gél). Az üvegszerű anyag szilárd, homogén, törékeny, többnyire átlátszó test, amely kagylószerű törésfelülettel rendelkezik [9,10]. Ez az állapot a folyékony és a kristályos állapot között helyezkedik el [11]: a forma rugalmassága a kristályos anyaghoz, a szimmetria hiánya és az ebből eredő izotrópia a folyadékokhoz teszi hasonlóvá (befagyott nagyviszkózitású folyadék).

Az üvegszerű anyagok legfontosabb közös fizikai-kémiai jellemzői az alábbiak:

1. A tipikus üveg izotróp, azaz tulajdonságai minden irányban megegyeznek.
2. Melegítésnél nem úgy olvadnak, mint a kristályok, hanem fokozatosan puhulnak, átváltozva törékenyből nyúlós, majd sűrű valamint híg-folyékony

állapotba, és ezek a változások folyamatosak.

3. A kristályos anyagokkal ellentétben az olvadás és a keményedés nem ugyanazon az úton történik (ha nem jön létre közben kristályosodás vagy kémiai átalakulás). [10,12,13]

Az "üvegszerű anyagok szerkezete" fogalom két szorosan összefüggő fogalom leírását jelenti: az atomok illetve ionok kölcsönös elhelyezkedési geometriáját, és az üveget alkotó atomok kémiai kötését.

1.2 A kalkogenid üvegek tulajdonságai

Természetesen az üvegek közül a legrészletesebb és sokoldalúbb vizsgálatoknak az oxid-üvegek voltak kitéve [14,15,16,17]; ez már csak az elterjedtségükkel is magyarázható. Ezért ezeknek az üvegeknek a szerkezetére és tulajdonságaira vonatkoznak a legfontosabb következtetések. Mára azonban egyre nagyobb szerephez jutnak a nem-oxid üvegek, köztük is igen fontos csoportot alkotnak a kalkogenid (S-, Se-, Te-) üvegek. Ezeknek az anyagoknak a felhasználása egyre széleskörűbb, meghatározó anyagai a száloptikának, az optoelektronikának és a nem-lineáris optikának. Ezenkívül egyre elterjedtebbek a tudomány más területein is (pl. orvosi műszerek). Jellemző tulajdonságuk ezeknek az anyagoknak a fényérzékenység. Ezen elsősorban azt értjük, hogy az anyag egy vagy több tulajdonsága reverzibilis vagy irreverzibilis módon megváltozik fénykezelés következtében [6,18,19,20]. Alkalmazási szempontból ez elsősorban az optikai információrögzítés technikájában használható fel. Így fény hatására olyan szerkezeti változások idézhetők elő, amelyek megfelelő törésmutató, fényelnyelési, szilárdsági paraméterekkel bizonyos ideig megőrizhetők.

Mivel a nem-kristályos anyagok szerkezetének ismerete lehetőséget ad számos fizikai tulajdonságuk előrejelzésére, fontos információkhoz juthatunk a későbbi felhasználás szempontjából, ha ezen anyagok szerkezetét részletes vizsgálatnak vetjük alá. Az általunk vizsgált különböző arzén- és germániumüvegek a kalkogenid üvegek igen nagy és fontos csoportját képezik.

1.2.1 Az üvegek szerkezete

Kökényesi és mtsai [10] közleménye alapján az oxid üvegekre tett megállapítások egy része átvihető a nem-oxid, így az általunk vizsgált kalkogenid üvegekre is. Ezt figyelembe véve Zachariasen [11] szerint az üvegek szerkezetét elsősorban a közeli (rövidtávú) rendezettség határozza meg, és csak másodfokon a rövidtávú rendezettséget biztosító szerkezeti egységek egymás közti kötése, orientációja [21]. Mivel az üvegben, akár csak a kristályban, az atomok koordinációs száma hasonló, így a két anyagban az egységelemek nem különböznek egymástól jelentősen. Ezért az első koordinációs szféra is hasonló bennük [10]. Ebben az esetben mondják azt, hogy az üvegben rövidtávú rendezettség van jelen. Viszont az üvegekben, ellentétben a kristályokkal, a második koordinációs szférában már jelentős eltérések tapasztalhatók, ami a különböző egységelemek dezorientációjából fakad. Ez az eltérés egyre nő a központi atomtól való távolság növekedésével, és a negyedik-ötödik koordinációs szférán túl (kb. 20-30 Å) már semmilyen korreláció sem tapasztalható, azaz nincs semmilyen kapcsolat a központi atom és az e távolságon túl elhelyezkedő atomok között. Ez azt jelenti, hogy az üvegekből hiányzik a hosszútávú rendezettség. A rövidtávú rendezettség határának a harmadik legközelebbi atomhoz mért távolságot (5-6 Å) tekintik. Ebben az esetben a rövidtávú rendezettség elemei a következők lehetnek:

- a) a két legközelebbi atom és a kötéshossz korrelációja,
- b) három részecske (másodikok a legközelebbi szomszédokhoz) korrelációja vagy a kötések közötti szögek,
- c) négy részecske (harmadik szomszéd) korrelációja vagy a diéderes szögek,
- d) egy adott atom környezetének szimmetriája .

1.2.2 A középtávú rendezettség koncepciója

Az utóbbi 15 év elektron-, röntgen- és neutrondiffrakciós valamint optikai vizsgálatai egyértelműen azt mutatják, hogy az üvegekben, így a kalkogenid üvegekben is, léteznek kb. 20 Å távolságig terjedő szerkezeti korrelációk [22, 23, 24, 25]. Ez az ún. **középtávú rendezettség** koncepciójának elfogadásához vezetett.

A középtávú rendezettséget különböző kutatók különbözőképpen fogalmazzák meg [24, 25, 26, 27]. Az egyszerűség kedvéért mi az 5-től kb. 20-25 atomig terjedő korrelációt nevezzük középtávú rendezettségnek.

A középtávú rendezettség jellemző paramétereit szintén diffrakciós módszerekkel

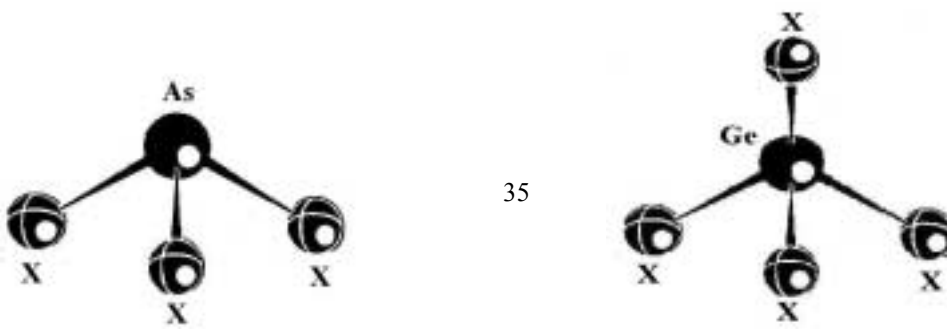
határozzák meg, mégpedig az atomok radiális eloszlási görbéinek (AREG, $\rho(r)$) [10,12] a szerkesztésével. Így kaphatók meg a főbb atomközi távolságok, koordinációs számok, és a rendezett atomokból álló részek átmérői.

A többkomponensű rendszer minden atomja körül elhelyezkedő más atomok eloszlását egy ún. radiális eloszlási függvénnyel (REF [10]) írhatjuk le. Ez a függvény gömbszimmetrikus és azt adja meg, hogy az atomtól számított adott távolságon mekkora valószínűséggel található egy másik atom.

Ha megvizsgáljuk ezeket a függvényeket, megállapíthatjuk, hogy $r=15-20 \text{ \AA}$ távolságtól kezdve a REF maximumok elmosódnak, és ezektől a méretektől kezdve az amorf anyagokban semmiféle korreláció nem figyelhető meg az atomok elhelyezkedésében. Ez az egyik bizonyítéka a közértávú rendezettség jelenlétének ezekben az anyagokban.

1.2.4 A klasztermodell

Az üvegszerű kalkogenid félvezetők szerkezetének leírására használatos két legismertebb modell a klasszikus mikrokristályos modell és a teljesen rendezetlen térhálós szerkezet Zachariasen szerinti modellje [11]. A [26,28] közleményekben mindkét megközelítés leírása megtalálható a kísérleti eredmények bemutatásával együtt. Viszont, mint azt már említettük, ezekben az anyagokban az atomok elhelyezkedése nem teljesen véletlenszerű, megfigyelhető egy bizonyos korreláció a szerkezetben a rövidtávú rendezettség határán túl is. Ennek a korrelációnak a mérete kb. $15-20 \text{ \AA}$, és a magyarázatára elterjedten alkalmazzák az ún. **“klasztermodellt”**. A [10] –ben megfogalmazottaknak megfelelően a klaszter egy vagy több típusú atom rendezett összességét jelenti. Ez a modell köztes helyet foglal el a két fent említett klasszikus modell között. A klaszterek magukban hordozzák a rövidtávú rendezettséget is, mégpedig úgy, hogy az azt biztosító egységelemből tevődnek össze. Az arzén-szulfid, -szelenid és -tellurid esetében ez az AsX_3 piramis, a germánium-szulfid, -szelenid és tellurid esetében pedig a GeX_4 tetraéder [29,30] ($X=\text{S, Se, Te}$).



1. ábra *Az arzén-, és germánium-kalkogenid üvegek egységelemei*

Azt a feltételezést, hogy ezeknek az üvegeknek a szerkezete valóban az egymáshoz különböző orientációban kapcsolódó klaszterek összessége, a [32] közlemény kísérleti eredményekkel támasztotta alá. Itt a szerzők az amorf szelént és az arzén-szulfidot tördelték – úgymond– „klaszterekre” oly módon, hogy vizsgált anyagot magas hőmérsékleten zeolitok pórusaiba párologtatták. E pórusok átmérői 11-13 Å nagyságúak voltak. Az így felvett rezgési spektrumok jó egyezést mutattak a megfelelő tömbüveg rezgési spektrumaival. Természetesen a klasztermodellnek nem csak ez a kísérlet a bizonyítéka. Számos kutató igazolta már e modell helyességét.

Az itt bemutatásra kerülő munkában kvantumkémiai számításokat, IR és Raman spektroszkópiai méréseket, valamint normálkoordináta-számításokat és spektrumszimulációt alkalmazunk a vizsgálni kívánt üvegek szerkezetének és tulajdonságainak modellezésére. Ezért a következő fejezetekben röviden ismertetem ezeknek a módszereknek elvi és módszertani alapjait.

II. Az infravörös és Raman spektroszkópia elvi alapjai

Az infravörös és a Raman spektroszkópia egymást jól kiegészítő szerkezetvizsgálati módszerek.

Mind az IR, mind a Raman spektroszkópia az anyagnak fényvel (elektromágneses hullámmal) való kölcsönhatásán alapul [33]. Azonban a keletkező színeképek elmélete jelentősen eltér egymástól. Közös bennük, hogy mindkét esetben a molekularezgések gerjesztéséről van szó, és ahhoz, hogy a molekula belső energiája megváltozzon, szükséges, hogy az *átmeneti momentum* vektor ne legyen nulla. Ennek egyik szükséges feltétele, hogy a perturbáció eredményeként dipólusmomentumváltozás jöjjön létre. Tehát átmeneti momentum csak akkor nem egyenlő nullával, ha a beeső elektromágneses hullám dipólusmomentumváltozást okoz. Azonban, míg az IR spektroszkópia esetén a dipólusmomentumváltozás a molekula alap és gerjesztett állapotára vonatkozik, a Raman spektroszkópiában a beeső sugárzás polarizálja a molekulát, így idéz elő dipólusmomentumváltozást. Tehát ekkor a molekula polarizálhatóságának kell megváltoznia, így a kiválasztási szabályok is eltérnek az IR spektroszkópiában tapasztaltaktól.

2.1 Infravörös spektroszkópia

Mivel a molekulák rezgési frekvenciái az infravörös területre esnek az infravörös spektroszkópia kiválóan alkalmas rezgési átmenetek észlelésére. Ez az egyik leghatásosabb módszer szerves és szervetlen anyagok számos tulajdonságának vizsgálatára. Így alkalmas fémoxid vékonyrétegek, üveg típusú vékonyrétegek, stb. szerkezeti, kötési paramétereinek, félvezetők tilos sáv, adalékkoncentráció, összetétel, stb. meghatározására is. IR színeképek mérésére ma leggyakrabban Michelson interferométert tartalmazó Fourier-traszformációs spektrométert alkalmaznak. Itt a mintán áthaladó fény egy féligáteresztő tükörré (a sugárosztóra) jutva részben áteresztődik, részben visszaverődik, és ez a két nyaláb tükörkről visszaverődve a sugárosztón interferál. Az úthosszkülönbséget az egyik tükör számítógépezérelt mozgásával változtatva hozzuk létre az interferogramot, amit Fourier-tranzszformálva megkapjuk az infravörös színeképet.

A kiválasztási szabály, mely szigorúan harmonikus rezgésekre érvényes:

$$\Delta v = \pm 1 \quad 2.1$$

A kiválasztási szabályokat a molekulák esetleges szimmetriaelemei szigorítják. Azok rezgési módok infravörös-aktívak, amelyek azonos szimmetriájúak a molekula

transzlációjával x, y vagy z irányban.-

Mivel az infravörös színek létrejöttének feltétele, hogy a gerjesztés átmeneti momentuma ne legyen nulla, ehhez pedig az szükséges, hogy a rezgés során a dipólusmomentum megváltozzon, a homonukleáris kétatomos molekuláknak nincs infravörös rezgési színekük.

2.2 Raman spektroszkópia

1923-ban Smekal, egy osztrák fizikus, megjósolta, hogy a molekulákról szóródó sugárzás nemcsak a beeső fotonok sugárzási energiájával megegyező energiájú fotonokat, hanem azoktól eltérő energiájú fotonokat is tartalmaz még abban az esetben is, ha a beeső sugárzás frekvenciája nem felel meg a molekulát jellemző egyetlen energiaszint különbségnek sem.

1928-ban Sir Chandrasekhara Venkata Raman, egy indiai fizikus (1888-1970), először végzett el olyan kísérleteket folyékony benzol segítségével, melyek a fenti jóslatot bizonyították. A kísérleteket Nobel-díjjal jutalmazták már 1930-ban.

A *Raman effektus* során a mintára beeső fény fotonjai részben rugalmatlan szórást szenvednek. Ennek során a molekula belső energiája nőhet (nagyobb valószínűséggel, mert az alacsonyabb szint betöltöttsége nagyobb) vagy csökkenhet a rezgési és/vagy forgási energia rovására vagy előnyére. Így a színekben a $\nu_0 - \nu_e$ (Stokes) és $\nu_0 + \nu_e$ (anti-Stokes) frekvenciáknál új sávok jelennek meg (ahol ν_0 a beeső sugárzás frekvenciája és ν_e a rezgési frekvencia). Természetesen itt is érvényes, hogy az átmeneti momentum nem lehet egyenlő nullával, ez pedig azért teljesül, mivel a beeső fény elektromos térerőssége dipólusmomentumot indukál. A dipólusmomentum-változás oka a molekula polarizálhatóságának változása a rezgés során a beeső sugárzás elektromos erőterében.

A kiválasztási szabály itt is a 2.1 összefüggés, és a szimmetrikus molekulákra szintén szigorítások érvényesek: csak azok a rezgési módok Ramanaktívak amelyek megengedik a polarizálhatósági tenzor változását.

A szimmetriacentrummal rendelkező molekuláknál az infravörös- és a Ramanaktív rezgési módok egymást kölcsönösen kizárják: az a szimmetriaszpeciesz, amely megengedi a transzlációt, nem engedi meg a polarizálhatósági tenzor változását, és viszont.

A Raman spektroszkópia fontos információszerzési lehetősége a polarizált színek felvétele. Az egymásra merőleges polarizációs síkú polarizált lézerekkel való gerjesztés esetén a mért sávintenzitások aránya a párhuzamos polarizációs síkú esetben mérthez adja a sáv depolarizációs hányadát, ami legfeljebb $\frac{3}{4}$. Ennél kisebb, ha teljesen szimmetrikus specieszhez tartozó rezgési módról van szó.

III. Kvantumkémiai módszerek

Munkánk egyik legfontosabb része a vizsgált üvegek szerkezeti egységeinek modellezése, és fizikai jellemzőinek előrejelzése volt. Ehhez kiindulási alapot a kvantumkémiai számolások adtak, ezért szükségesnek tartom az alkalmazott kvantumkémiai módszerek rövid áttekintését [34].

3.1 A Schrödinger-egyenlet megoldása

Az időtől független *Schrödinger egyenlet* megoldása - ami a kvantumkémiai számítások egyik alapvető célja -, zárt, analitikus formában csak a legegyszerűbb esetekben (pl. H-atom) lehetséges:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad 3.1$$

ahol \hat{H} a rendszer *Hamilton operátora*, Ψ a rendszer állapotát leíró *hullámfüggvény*, E pedig az adott *állapot energiája*.

Sok részecskéből (mint például a molekulák) álló rendszerek esetében a Hamilton operátor alakja a következő lesz:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + e^2 \left[\sum_{\alpha} \sum_{\langle \beta \rangle} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_i \sum_{\langle j \rangle} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right] \quad 3.2$$

Itt az első tag n darab elektron kinetikus energia operátora (T_e), a második tag az N darab Z_e töltésű mag mozgását írja le (T_N), a zárójelben pedig a potenciális energia tagok szerepelnek, úgymint a mag-mag taszítás (V_{NN}), elektron-elektron taszítás (V_{ee}), valamint a mag-elektron vonzás (V_{Ne}). Mivel nagyobb molekulák esetére akarjuk a Schrödinger egyenletet megoldani, vagy numerikus megoldást kell választanunk, vagy elhanyagolásokkal kell élnünk. A rendszer Hamilton operátorának sajátfüggvénye, vagyis az adott állapot hullámfüggvénye a következő:

$$\Psi = \Psi(1,2,\dots,n; 1,2,\dots,N)$$

ahol $1,2,\dots,n$ az elektronok, $1,2,\dots,N$ pedig magok hely- és spin-koordinátáit jelöli.

Ez a sokváltozós függvény azt mutatja, hogy egy viszonylag kis molekula Schrödinger egyenletének a numerikus megoldása is elképesztően nagy számítógépes kapacitást és időt venne igénybe. Célunk az, hogy ezt a függvényt valamilyen módon egyszerűsíteni tudjuk. Az egyszerűsítésnek olyannak kell lennie, hogy az ezzel járó elhanyagolás ne legyen jelentős, azaz ez a modell ne térjen el jelentősen a kiindulástól. A függvény például úgy módosítható, hogy változói szerint szeparáljuk. Ebben az esetben jelentősen egyszerűsödik a kép, a numerikus megoldás is viszonylag egyszerűbbé válik. Különböző közelítéseket és elhanyagolásokat alkalmazunk.

3.1.1 A nem-relativisztikus kvantummechanika

Az *első közelítés* az ún. nem-relativisztikus kvantummechanika. Egy mikrorendszer valódi állapotának leírására a relativisztikus kvantummechanikát szükséges alkalmaznunk. Ennek alapja a Lorentz-transzformációra invariáns Dirac-egyenletek. Belőlük automatikusan következik a spin létezése, és a spektrumvonalak felhasadását eredményező spin-pálya csatolás. Ezáltal természetesen a hullámfüggvény is a térbeli koordináták mellett tartalmazza a spinkoordinátát is. Ahhoz, hogy a spin- és a pályafüggvény szétválasztható legyen a relativisztikus egyenlet Hamilton-operátorában a spinoperátort el kell tudnunk különíteni a nem-relativisztikus résztől. Ezért minden szorzat alakú operátort ki kell irtanunk, ami tulajdonképpen azt jelenti, hogy a spin-pálya csatolást figyelmen kívül hagyjuk. Ennek eredményeképpen a spinpályafüggvény szétesik egy spinfüggvény és egy pályafüggvény szorzatára. Az energia e modell szerint nem függ a spintől, a spin- és a pályamomentumok teljesen függetlenek. Ilyeténképpen sikerült leválasztanunk a spinkoordinátákat, és eljutottunk a nem-relativisztikus egyenletekhez. A relativisztikus effektusok elhanyagolása a periódusos rendszer első három periódusában nem jelent számottevő hibát, viszont a nagyobb rendszámú elemeknél komoly gondot okozhat.

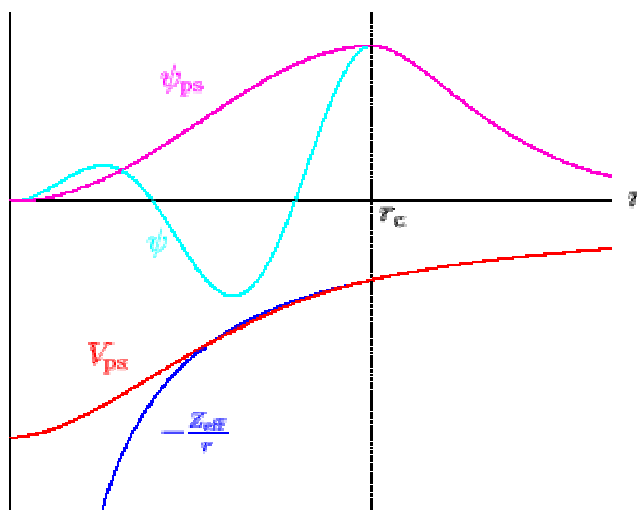
Abban az esetben, ha a spin-pálya csatolás elhanyagolása már komoly hibát eredményez más módszert alkalmaznak. Ez a hiba az általunk vizsgált üvegekben különösképp a tellúratomokra lehet számottevő.

A relativisztikus effektusok elhanyagolásából származó hibákat többnyire a nem-relativisztikus elmülethez illesztett összefüggésekkel igyekeznek figyelembe venni. Az általunk alkalmazott báziskészletben a relativisztikus effektusok figyelembevételéhez ún. *“pszeudopotenciálokat”* alkalmaznak. Ez a módszer azon a megfigyelésen alapszik, hogy az ún. törzselektronok, vagyis a lezárt héjakon lévő elektronok gyakorlatilag függetlenek az

atom kémiai környezetétől. Ez azt jelenti, hogy feltehetően a hozzájárulásuk a teljes kötési energiához nem változik, ha az egyes atomok molekulát, vagy kristályt képeznek. Ezáltal a törzselektronok kötési energiáját ki lehet vonni, így a számunkra érdekes vegyértékelektron-energia sokkal nagyobb súllyal vesz részt a teljes kötési energiában, és jóval pontosabban számolhatjuk. Megjegyzésként ezenkívül a mag Coulomb-potenciálját és a törzselektron hullámfüggvények leírása igen nehézkes.

Mivel az atom hullámfüggvényei a Hamilton operátor sajátfüggvényei, egymásra ortogonálisnak kell lenniük. Ezenkívül a törzselektron-függvények az atommag közelében lokalizáltak, ezért a vegyértékelektron-függvények az ortogonaltás megőrzése végett az atommag környékén gyorsan oszcillálniuk kell. Ez a gyors oszcillálás nagy kinetikus energiát kölcsönöz a vegyértékelektronoknak, ami nagyrészt kiegyenlíti az atommag Coulomb-potenciáljából származó potenciális energiát. Ennek következtében a vegyértékelektronok sokkal gyengébben kapcsolódnak az atommaghoz, mint a törzselektronok.

Mindezekből kitűnik, hogy a feladatot sokkal kényelmesebbé tehetjük, ha a Coulomb-potenciált és a törzselektronokat egy effektív **“pszeudopotenciállal”** helyettesítjük, az atommagok környékén gyorsan oszcilláló vegyértékelektron-függvényeket pedig **“pszeudo-hullámfüggvényekkel”**, amelyek ebben a régióban igen simulékonyak. A köztük lévő különbségeket a következő ábra hivatott bemutatni:



2. ábra A Coulomb- és a pszeudopotenciál, valamint a vegyértékelektron- és a pszeudo-hullámfüggvények összehasonlítása

$-Z_{\text{eff}}/r$ –Coulomb potenciál, V_{ps} –pszeudopotenciál, ψ -vegyértékelektron-hullámfüggvény, ψ_{ps} –pszeudo-hullámfüggvény

3.1.2 A mag- és az elektronmozgás szétválasztása

A közelítések *második lépéseként* különválasztjuk a mag- és az elektronmozgást. Ez a **Born-Oppenheimer** közelítés. Ez azon alapul, hogy az atommagok tömegükből kifolyólag jóval lomhábbak az elektronoknál, ezért csak nehezen tudják követni az elektronok gyors mozgását. Ebben az esetben a Hamilton operátort a következőképpen írhatjuk fel:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + T_N \quad 3.3$$

T_N a magok kinetikus energia operátora.

Így a hullámfüggvény szétesik egy csak elektronkoordinátákat és egy csak magkoordinátákat tartalmazó részre:

$$\Psi(1,2,\dots,n,1,2,\dots,N) = \Psi_e(1,2,\dots,n) \cdot \Psi_N(1,2,\dots,N)$$

Ekkor az elektron- és a magmozgás Schrödinger egyenletei a következők:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad 3.4$$

$$(T_N + E_e) \Psi_N = E \Psi_N \quad 3.5$$

$E_e = E_e(1,2,\dots,N)$ adott, rögzített magkonfigurációnál jelenti az elektronenergiát. A magmozgást leíró egyenletből (3.5) következik, hogy E_e a magmozgás potenciális energiája. A különböző magkonfigurációkhoz tartozó elektronenergiák a **potenciális-energia hiperfelület** egy-egy pontját jelentik. E felület kritikus pontjai igen nagy jelentőséggel bírnak. A felület minimumai jelentik az adott molekula stabilis állapotait, vagyis az izomereket, az elsőrendű nyeregponatok pedig az átmeneti állapotokat. Ezekről információt az energia rezgési koordináták szerinti második deriváltjait tartalmazó *Hess mátrix* ad, amelynek elemei az adott konfigurációhoz tartozó rezgési módok erőállandói. Ha a mátrix minden sajátértéke pozitív, akkor minimumban vagyunk, ha közülük egy, kettő, stb. negatív, akkor első-, másod-, stb. – rendű nyeregponokban vagyunk. Az elsőrendű nyeregponatoknak a minimumokhoz viszonyított energiáit azonosíthatjuk a reakciók aktiválási energiáival. Értelemszerűen ez a pont két minimumot köt össze, melyek megkereshetők, ha mindkét irányba elindulunk a legmeredekebb lejtőn, ezáltal megadva egy-egy reakció lehetséges útját. Különböző elektronállapotokhoz különböző hiperfelületek tartoznak, melyek között az átmenet az elektronok gerjesztésével valósulhat meg.

Ez a modell azonban csak rögzített magkonfigurációk esetén tárgyalja a mikrorendszer állapotát, elhanyagolja a molekulák rezgő és forgó mozgását. Ezt úgy vehetjük figyelembe, hogy a potenciálminimumokhoz parabolát illesztünk. Ez a *harmonikus közelítés* nem túl pontos, de elég jó becslést ad az energiaminimumok környezetében, azaz a kis rezgési kvantumszámú állapotokban ($v=0, v=1$).

A valódi Born-Oppenheimer modellben figyelembe kell vennünk a atommagok kinetikus energiáját is. Ha megoldjuk a magmozgás Schrödinger egyenletét (3.5), akkor megkapjuk a magok rezgő- és forgómozgását leíró hullámfüggvényt, Ψ_N -t, valamint a rendszer teljes E energiáját. Ekkor a mikrorendszer állapotát a $\Psi_e\Psi_N$ szorzathullámfüggvény írja le, és E jellemzi. Az E - r diagramot (r az atomok közti távolság) **energia-hiperfelületnek** nevezzük, és a potenciálfelületnek csak azon pontjai értelmezhetőek rajta, amelyek megoldásai a

$$\hat{H} \Psi_e \Psi_N = E \Psi_e \Psi_N \quad 3.6$$

egyenletnek. Így a minimumok környékén diszkrét energiákat kaptunk, melyek között az átmenet már csak a rezgések és forgások gerjesztésével valósulhat meg.

3.2. A Hartree-Fock módszer

3.2.1 Az egyelektronos közelítés

A következő lépésben a most már csak az elektronok koordinátáitól függő hullámfüggvényt egyelektronos hullámfüggvények szorzataként írjuk fel, mely függvények csak egy-egy elektron koordinátáitól függenek.

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)$$

Ez a hullámfüggvény azonban nem tesz eleget a Pauli-elvnek, miszerint a rendszert leíró hullámfüggvénynek két elektron felcserélésére nézve antiszimmetrikusnak kell lennie. Ezen a gondon úgy lehetünk úrrá, ha determináns alakú hullámfüggvényt, ún. Slater-determinánst alkalmazunk:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(1) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Itt $\varphi_i(j)$ a j -edik elektron állapotát leíró i -edik *egyelektron hullámfüggvény*.

Ezt nyugodtan megtehetjük, mivel a determináns kifejtése tulajdonképpen az egyes elemeinek (az egyelektron hullámfüggvényeknek) a lineárkombinációja, és tudjuk, hogy hullámfüggvények lineárkombinációja is hullámfüggvény. Mivel a Pauli-elv a teljes hullámfüggvényre vonatkozik, nem hagyhatjuk figyelmen kívül a spint, így a determináns hullámfüggvény spinpályafüggvényekből tevődik össze.

Ahhoz, hogy a hullámfüggvényt szorzat alakban írassuk fel, a Hamilton operátort egyelektronos operátorok összegeként kell felírunk. Ebből a szempontból megközelítve a Hamilton operátort felbonthatjuk nulla, egy, illetve két elektrontól függő részekre, melyek a következők:

$$\hat{H}_0 = e^2 \sum_{\alpha}^N \sum_{\langle \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad 3.8$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \quad 3.9$$

$$\hat{H}_2 = \sum_i \sum_{\langle j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i \sum_{\langle j} \hat{h}_2(ij) \quad 3.10$$

Az első és második rész nem okoz gondot, mivel \hat{H}_0 konstans, \hat{H}_1 pedig csak egy elektrontól függ. Így \hat{H}_2 felbontása a feladatunk.

Ebben az esetben nem tehetjük meg azt, amit a nem-relativisztikus közelítéskor megtettünk, vagyis, hogy a minket "zavaró" tagokat elhanyagoljuk, mivel így mindennemű elektronok közötti kölcsönhatást elhanyagolnánk. A problémát úgy oldjuk meg, hogy az egyes elektronokat egy, a magok és az összes többi elektron potenciálja által létrehozott térbe helyezzük. Így az elektron a többitől látszólag függetlenül mozog, és a rá ható potenciál is csak tőle függ. Ez az úgynevezett *független részecske modell*.

$$\sum_i \sum_{\langle j \rangle} \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \sum_i^n V_i^{eff}(i) \quad 3.11$$

Ily módon sikerült szétbontanunk a Hamilton operátort egyelektronos operátorok összegére:

$$\widehat{H} \cong \sum_{i=1}^n (\widehat{h}(i) + V_i^{eff}(i)) = \sum_{i=1}^n \widehat{F}(i) \quad 3.12$$

$\widehat{F}(i)$ – Fock operátor.

3.2.2 Hartree-Fock egyenletek

Célunk tehát az, hogy megkeressük az energia minimumához tartozó φ_i egyelektronos hullámfüggvényeket. Ez variációs probléma, melynek feltétele, hogy a φ_i függvények ortonormáltak legyenek. A probléma megoldása a következő:

$$\widehat{F}(i)\varphi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad 3.13$$

Az így kapott n darab egyenletet Hartree-Fock egyenleteknek nevezzük.

A Fock operátor alakja pedig:

$$\widehat{F}(i) = \widehat{h}_1(i) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(j) | \widehat{h}_2(ij) (1 - \widehat{P}(ij)) \varphi_j(j) \rangle \quad 3.14$$

ahol $\widehat{P}(ij)$ - kicserélődési operátor, amely az i és a j egyelektron függvény elektronjait felcseréli.

A megoldást mátrix alakban is felírhatjuk:

$$\widehat{F}(\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n) = (\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n) \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \cdots & & \\ \vdots & & & \\ \varepsilon_{n1} & \cdots & & \varepsilon_{nn} \end{pmatrix} \quad 3.15$$

Az ε négyzetes mátrix szimmetrikus, ezért hasonlósági transzformációval diagonális alakra hozható. Így eljutunk a kanonikus Hartree-Fock egyenletekhez:

$$\widehat{F}(i)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i=1,2,\dots,n \quad 3.16$$

Ezen egyenletek megoldása iterációs úton történik, mivel a Fock operátorban is szerepelnek a keresendő φ_i függvények is. Ezért először felvesszünk egy kiindulási $\{\varphi^0\}$ függvénysorozatot, majd ezt behelyettesítve megoldjuk az egyenleteket. Az így kapott $\{\varphi^1\}$ függvénysorozatot visszahelyettesítjük, ismét megoldjuk az egyenleteket, és az eljárást folytatjuk a konvergenciáig. Ez a *self consistent field* (SCF) módszer.

3.2.3 A molekulapálya-modell

Bár a kanonikus Hartree-Fock egyenletekhez hasonlósági transzformáció útján jutottunk el, ami megváltoztatja az egyes φ_i függvényeket és az ε_i értékeket, a fizikai értelmet hordozó Slater-determináns és a rendszer energiája nem változik. Ugyan a magunk kényére-kedvére változtattuk az egyelektron-pálya-függvényeket és az ε_i értékeket, így azok valójában semmiféle fizikai értelmet sem hordoznak magukban, kapcsolható hozzájuk azonban egy modell, amely igen szemléletes. Ez az ún. **molekulapálya-modell**. Az egyes elektronokhoz tartozó φ_i függvények egy-egy molekula- (vagy atom-) pályát határoznak meg, az ε_i értékeket pedig az adott pálya energiájával azonosítjuk. Nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy ezeket a “pályákat” és “pályaenergiákat” önkényes transzformáció útján kaptuk.

Egyszerűsödik a HF módszer, ha a pályafüggvényekre megszorításokat vezetünk be. Az egyelektronos pályákat célszerű úgy megválasztani, hogy megfeleljenek a rendszer szimmetriájának, vagyis az adott pontcsoport transzformációs tulajdonságainak. Pontosabban fogalmazva, ezek képezik a molekula szimmetriacsoportja valamely irreducibilis reprezentációjának bázisát.

A másik megszorítás, hogy figyelembe vesszük, hogy az egyelektron függvények egy spin- és egy pályafüggvény szorzatából állnak.

$$\varphi = \psi \cdot \eta \quad 3.17$$

φ - spin-pályafüggvény

ψ - pályafüggvény

η - spinfüggvény

A kétféle spinbeállásnak köszönhetően egy pályára két elektron ültethető. Így az egyenletek száma megfeleződik. Ez az RHF (restricted Hartree-Fock) módszer, míg ellenkező esetben UHF (unrestricted) módszerről beszélünk.

3.2.4 Hartree-Fock-Roothan egyenletek

A Hartree-Fock módszer esetében megszerkesztjük a különböző ψ_i pályafüggvényeket, majd ezeket variáljuk. Ez egyszerűbb esetekben (atomoknál) nem túl bonyolult dolog, mivel a hullámfüggvények szögfüggő részét átvehetjük a H-atom megoldásából, és csak az r -től függő részt kell variálnunk. Molekulák esetén azonban másképp vagyunk kénytelenek eljárni. Kiválasztunk egy véges bázist, (legyen ez a $\{\chi_\mu\}$ bázis), majd e bázis segítségével kifejezzük az egyes pályafüggvényeket:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_\mu \quad 3.18$$

Roothan javaslatára hidrogénszerű pályafüggvényeket alkalmazunk.

Most a pályafüggvények helyett csak a lineárkoefficienseket kell variálni, ami lényegesen egyszerűbb feladat. Így eljutunk a Hartree-Fock-Roothan egyenletekhez, melyek a következőképpen néznek ki mátrix alakban:

$$\underline{\underline{F}} \underline{c}_i = \underline{\varepsilon}_i \underline{\underline{S}} \underline{c}_i \quad 3.19$$

\underline{F} és \underline{S} $m \times m$ méretű mátrixok, c_i pedig m -elemű oszlopvektor. Az eljárás tehát a következő: kiválasztunk egy kiindulási $c_{i\mu}^0$ sorozatot, megszerkesztjük a kiindulási \underline{F}^0 mátrixot. Megoldva a HFR-egyenleteket egy új $c_{i\mu}^1$ sorozatot kapunk, amit visszahelyettesítünk. Ezt a műveletet ismét addig végezzük, amíg egy előre megadott kritériumot el nem érünk (SCF). Ez a lényege a Hartree-Fock-Roothan eljárásnak.

3.3 A kvantumkémiaiában alkalmazott bázisfüggvények leírása

3.3.1 Slater típusú pályák

Mint az az előzőekből látható, nem választhatunk végtelen nagy számú és méretű bázist. Ezért a számítógépek véges kapacitása miatt igen fontos a használt bázis minősége. Ezen kívül fontos szempont még, hogy a HFR egyenletekben szereplő integrálokat milyen könnyű számítani az adott bázisfüggvények segítségével. Pl. igen egyszerű lehetne a dolgunk, ha használhatnánk a H-atom megoldására kapott analitikus függvényeket, mivel ezek ortonormáltak, és a hidrogénszerű atomokat (vagyis az egy atommagot és egy körülötte keringő elektront tartalmazó atomokat) is igen jól írják le. Csakhogy ezeknek a függvényeknek az integrálása igencsak nehézkes. Ha viszont leegyszerűsítjük az $R(r)$ -től függő radiális részt, akkor az ún. Slater típusú pályákhoz (Slater type orbital, STO) jutunk:

$$\chi_{\text{STO}} = N r^{-1} \exp(-\zeta r) \cdot Y_{lm}(\nu, \varphi) \quad 3.20$$

Itt n a főkvantumszám, ζ a pálya Slater exponense, N normálási tényező, az $Y_{lm}(\nu, \varphi)$ gömbfüggvények megegyeznek a hidrogénatom megoldásakor kapottakkal (hidrogénszerű pályafüggvények).

3.3.2 Gauss típusú pályák

Azonban még ezeknek a függvényeknek az integrálása is kissé nehézkes, ezért sokkal elterjedtebbek a Gauss típusú pályák (Gaussian type orbital, GTO), melyek minősége gyengébb a Slater típusúakénál, viszont nagy előnyük, hogy két Gauss-függvény szorzata is Gauss-függvény, és így a kételektron integrálok számítása gyorsabbá és egyszerűbbé válik.

$$g_{kpq} = N x^k y^p z^q \exp(-\zeta r^2) \quad 3.21$$

$l = k + p + q$ – az impulzusmomentum kvantumszám,

x, y, z – koordináták,

N normálási tényező.

Számítástechnikailag sokkal előnyösebb ezeket a függvényeket használni, mert az integrálszámítások kisebb időigénye miatt sokkal nagyobb bázisokat használhatunk. A nagyobb bázis használatával elérhetjük az STO-k minőségét, sőt, jelentősen túlszárnyalhatjuk azt.

A minimális bázisnak értelemszerűen legalább annyi függvényt kell tartalmaznia, ahány elektron alkotja a rendszert. Ezen kívül tükröznie kell az atomok gömbszimmetriáját is. Ezért a p-típusú függvényekből legalább három, vagy három többszöröse szükséges, a d-típusúakból hat vagy többszöröse, és í.t. Alkalmazhatunk ún. kétszeres zéta (double zeta, DZ) bázisokat is, melyek megkétszerezik az atompályákat a minimális bázishoz képest. Ugyanígy létrehozhatunk háromszoros (TZ), négyszeres (QZ), ... stb. bázisokat is.

Ahhoz, hogy elérjük az STO-k minőségét, de még megőrizzük a GTO számítástechnikai előnyeit, alkalmazhatjuk a következő módszert: az STO pályákat GTO-k lineáris kombinációjaként írjuk fel:

$$\chi_{STO} = \sum_{i=1}^r d_i g_i \quad 3.22$$

A g_i függvényeket primitív Gauss-függvényeknek nevezzük, az így definiált bázist pedig kontrahált bázisnak. A számítások előtt optimalni kell a d_i koefficienseket, amelyek a számítás alatt változatlanok maradnak.

3.3.3 A bázisfüggvények általános jellemzése

A legegyszerűbb bázisok az STO-nG bázisok. Ebben a minimális bázisban minden atompályát n darab GTO lineáris kombinációjaként írunk le. Pople és munkatársai kidolgozták a *felhasított vegyérték* (split valence) bázist, ami azt jelenti, hogy a belső héjak egyszeres zeta minőségűek, a vegyértékhéjak pedig DZ, TZ minőségűek. Pl. 6-311G azt jelenti, hogy a belső héjak egyszeres zeta minőségűek, és hat darab primitív Gauss-függvényből vannak összerakva, a vegyértékhéjak pedig TZ minőségűek, azaz három Gauss-függvényből állnak, melyek közül az egyik három, a másik kettő egy-egy primitív függvényből áll. A számításokat flexibilisebbé, ezáltal pontosabbá teheti, ha polarizációs függvényeket alkalmazunk.

A polarizációs függvények nem az atommagon centrált, az adott atom pályáinak leírásához alkalmazott STO függvényeknél legalább eggyel nagyobb mellékkvantumszámhoz tartozó függvények. Ezeket a bázis neve után tett *-gokkal jelöljük. Egy * azt jelenti, hogy a nem-hidrogén atomokra d típusú polarizációs függvényeket helyezünk, a ** pedig azt jelenti, hogy a hidrogénekre is teszünk p-típusú függvényeket. Ha több polarizációs függvényt alkalmazunk, akkor zárójelben írjuk a bázis után, először a nem-hidrogén, majd a hidrogén atomokon lévő függvények számát és típusát. Ezen kívül alkalmazhatunk diffúz függvényeket

is, ezt a G előtti +, illetőleg ++ jellel jelöljük. Ezek kis impulzusmomentumú, nagyméretű pályák, és általában gyengén kölcsönható rendszerek és anionok esetén alkalmazzák őket.

Használatosak olyan bázisok is, melyekben a belső pályákat is több primitív Gauss-függvényből álló függvénnyel írják le. Ezek is lehetnek Double-Zeta (DZ), Triple-Zeta (TZ), stb. báziskészletek.

Részletes vizsgálatnak vetve alá a Hartree-Fock módszert abból a szempontból, hogy hogyan változik a számítások eredménye a használt bázis mérete és minősége függvényében, megállapíthatjuk, hogy a bázis méretének növekedtével az energia számítására vonatkozó eredmények egyre javulnak. Viszont ez a javulás egy idő után lelassul, és közelít egy határértékhez, az úgynevezett Hartree-Fock limithez. Ezt a határt csak végtelen nagy bázis esetén érhetnék el. A rendszer nem-relativisztikus energiája és a HF-limit közötti különbséget nevezik korrelációs energiának (a gyakorlati korrelációs energia a HF limit közeli energia és a konfigurációs kölcsönhatási energia különbsége). Ez a különbség érthető, hiszen a HF módszer alapjait képező elhanyagolásokból adódik. Azokban az esetekben, amikor az energia abszolút értékével kapcsolatos mennyiségeket számítunk (pl. dipólusmomentum, molekulageometria, vagy elektronsűrűség), az így elkövetett hiba nem számottevő. Viszont, ha olyan mennyiségeket számítunk, ahol az energiakülönbségek játszanak szerepet, ott már a relatív hiba igen jelentős lehet. Ilyen mennyiségek jellemzik a kémiai reakciókat (pl. reakcióhő, ionzációs, disszociációs és kötési energiák). Ezek nagyságrendje sok esetben egybeesik a korrelációs energiáéval. Ezért a korrelációs energia figyelmen kívül hagyása igen komoly hibákhoz vezethet.

IV. A normálkoordináta-analízis elvi alapjai

A kvantumkémiai számolások során kapott adatok értékelésében és feldolgozásában a spektrumszimuláció mellett az ún. normálkoordináta-analízist alkalmaztuk. A következő néhány oldalon e módszer lényegét próbálom összefoglalni [35].

4.1.1 A molekularezgések kvantummechanikája

Az előző fejezetben a kvantumkémia fő feladatának megoldásához a Hamilton operátor potenciális-energia tagját szedtük szét elemeire. A kérdést azonban más oldalról is megközelíthetjük, ha az időtől független Schrödinger egyenletet rezgő mozgásokra szeretnénk megoldani. Ehhez szükség van a potenciális energia konkrét alakjára. Ezért azt a molekula egyensúlyi helyzete körül Taylor sorba fejtjük (kisamplitúdójú rezgések). A nullad- és az elsőrendű tagok értéke zérus, mivel az egyensúlyi helyzet a potenciális energia zérus pontja, és ebben a helyzetben a rezgést fenntartó erők összege zérus (a potenciális energia első, koordináták szerinti deriváltja adja meg az erőt). Harmonikus közelítésről beszélünk, ha csak a másodrendű tagokat vesszük figyelembe, egyébként anharmonikus a rezgés.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_i} \right)_0 q_i q_j$$

4.1

ahol q_i, q_j kitérés koordináták

A képletben szereplő együtthatók (a potenciális energia rezgési koordináták szerinti második deriváltjai) az f_{ij} erőállandók.

A Schrödinger egyenlet megoldását a normálkoordináták (Q_i) rendszerében keressük, mivel itt az szétesik egyetlen koordinátától függő differenciálegyenletekre. Ez akkor következik be, ha a potenciális energia felírható tiszta kvadratikus alakként:

$$2V = \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 = \underline{\underline{\tilde{Q}}} \underline{\underline{\Lambda}} \underline{\underline{Q}}$$

4.2

λ_i -k állandók, $\underline{\underline{\Lambda}}$ ezek diagonális mátrixa.

Ily módon a megoldandó differenciálegyenletek a következő alakot öltik:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \Psi_i = E_i \Psi_i \quad 4.3$$

Megoldásként kapjuk az energia sajátértékeket:

$$E_{i,v_i} = \hbar \sqrt{\lambda_i} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad 4.4$$

valamint a sajátfüggvényeket:

$$\Psi_{i,v_i} = H_{v_i} \left(\frac{\sqrt{\lambda_i}}{\hbar} Q_i \right) \exp\left(-\frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2\right) \quad 4.5$$

v_i – az i -edik rezgési módhoz (normálkoordinátához) tartozó rezgési kvantumszám, H_{v_i} pedig v_i –ed rendű Hermite polinom.

A λ_i állandók pedig a rezgések klasszikus mechanikai leírását figyelembe véve:

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2 \quad 4.6$$

ν_i a rezgés sajátfrekvenciája.

4.1.2 Belső koordináták

A molekulák rezgő mozgását nem inerciarendszerben, hanem a molekula tömegközéppontjához kötött *belső koordináta* rendszerben tárgyaljuk. Ez a mi esetünkben a molekula geometriai elemeinek a változásai (*S koordináták*). Ezek a koordináták sokkal jobban tükrözik a molekula geometriai felépítését (a kémiai szerkezetet), mint például a Descartes-koordináták. Az S koordinátáknak a következő típusai léteznek:

1. Kötéshossz-változás (nyújtás)
2. Vegyértékszög-változás (síkbeli hajlítás)
3. Azimutszög-változás (térbeli hajlítás)
4. Torziósszög-változás (csavarás)

A derékszögű kitéréskoordináták áttranszformálhatók S koordinátákba:

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{B}} \cdot \underline{r}$$

és fordítva:

$$\underline{r} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{S}}$$

4.8

$$\underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{E}}_s \qquad \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}} = \underline{\underline{E}}_r$$

$\underline{\underline{E}}_s$, és $\underline{\underline{E}}_r$ egységmátrixok.

A B mátrix elemeit a kvantumkémiai számítások során, vagy más módon kapott geometriai paramétereiből számíthatjuk.

4.2.1 Mozgásegyenlet a belső koordináták terében

A derékszögű koordináták rendszerében a mozgási energia a következőképpen írható fel:

$$2T = \underline{\underline{\dot{r}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{\dot{r}}}$$

4.9

ahol - M egy 3N méretű négyzetes diagonális mátrix, elemei az atomok tömegei.

Behelyettesítve a 4.8 összefüggést megkapjuk a belső koordinátákban kifejezett mozgási energiát:

$$2T = \underline{\underline{\dot{S}}} \underline{\underline{\tilde{A}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{A}} \underline{\underline{\dot{S}}} = \underline{\underline{\dot{S}}} \underline{\underline{G}}^{-1} \underline{\underline{\dot{S}}}$$

4.10

ahol

$$\underline{\underline{G}}^{-1} = \underline{\underline{\tilde{A}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{A}}$$

4.11

a kinetikus energia mátrix a belső koordináták terében.

Ugyanitt a potenciális energia a következő alakot ölti:

$$2V = \underline{\underline{\tilde{S}}} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{S}}$$

F – erőállandó mátrix.

A mozgásegyenlet ebben a térben :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{S}_i} - \frac{\partial L}{\partial S_i} = 0$$

4.13

Ahol az L Lagrange függvény:

$$L = T - V$$

Ezt behelyettesítve, és figyelembe véve, hogy a kinetikus energia csak a koordináta deriváltjától, a potenciális energia pedig csak a koordinátától függ, a megoldandó differenciálegyenlet mátrix alakban a következő lesz:

$$\underline{\underline{G}}^{-1} \underline{\underline{\ddot{S}}} + \underline{\underline{F}} \underline{\underline{S}} = 0$$

4.14

Ennek a homogén másodrendű differenciálegyenlet-rendszernek a megoldását a következő alakban keressük:

$$S = S_0 \exp(j\lambda^{1/2}t) \quad 4.15$$

Így eljutunk egy homogén lineáris egyenletrendszerhez, melynek nem triviális megoldása, ha az S_0 sajátvektor együttható-mátrixának determinánsa zérus:

$$|G^{-1}\lambda - F| = 0 \quad 4.16$$

vagy

$$|GF - \lambda E| = 0 \quad 4.17$$

Ennek az egyenletnek a sajátértékei a λ_i mennyiségek, sajátvektorai az S_i vektorok, G pedig az inverz kinetikus energia mátrix. Meghatározni a következőképp tudjuk:

$$\underline{\underline{G}}^{-1} = \underline{\underline{\tilde{B}}} \underline{\underline{M}}^{-1} \underline{\underline{B}}$$

4.18

Összevonva az egyenletrendszer megoldásait:

$$\underline{\underline{GFL}} = \underline{\underline{L\Lambda}}$$

L az S_i vektorok mátrixa, Λ pedig a sajátértékek diagonális mátrixa.

4.2.2 A $|GF-\lambda E|=0$ sajátértékegyenlet megoldása

A $|GF-\lambda E|=0$ sajátértékegyenlet megoldásához ismernünk kell a G és az F mátrixok elemeit. A G mátrix elemei viszonylag könnyen meghatározhatóak a (4.18) kifejezés alapján, mivel az ebben szereplő B mátrix elemeit a kvantumkémiai számítások eredményeiből számíthatjuk. Az erőállandó mátrix elemeit is a kvantumkémiai frekvenciaszámítások során kapjuk meg. Ezeknek az adatoknak a számításához, feldolgozásához és átlátható formába hozására számítógépes programok állnak rendelkezésünkre, melyek bemenő adatai mindössze az atomok minősége, a geometriai paraméterek (melyekből a derékszögű koordináták számolhatók), valamint a belső koordináták definíciója.

4.2.3 A rezgési módok jellege

Az egyes rezgési módokat egy-egy normálkoordináta írja le. A rezgési módok jellegén azt értjük, hogy az adott rezgési módban az egyes belső koordináták (szimmetriakoordináták) milyen súllyal vesznek részt. Ezt az energiának az adott koordinátára eső része határozza meg. A Q_i normálrezgés energiájának az S_j belső koordinátára eső része:

$$P_{ij} = L_{ij}^{-1} L_{ij}$$

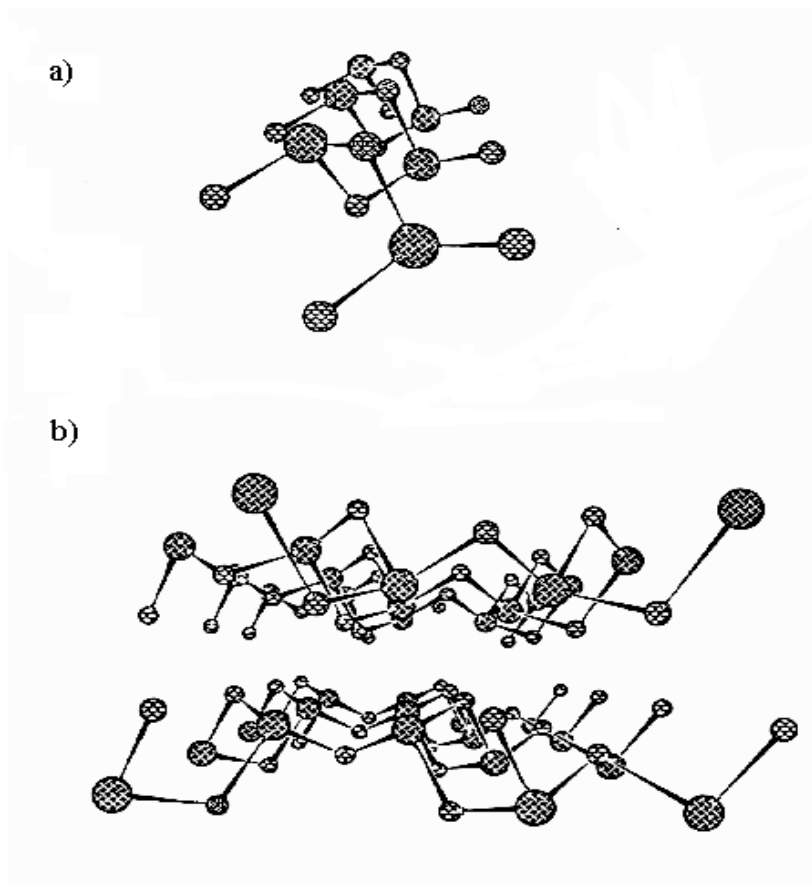
ahol P_{ij} az ún. potenciális energiaeloszlási mátrix egy eleme, L_{ij}^{-1} és L_{ij} pedig annak az L^{-1} mátrixnak és inverzének az eleme, amely kapcsolatot teremt a normálkoordináták és a belső koordináták között.

A PED (potential energy distribution) mátrix a következőképpen határozható meg:

$$\underline{\underline{P}} = \underline{\underline{L}}^{-1} \otimes \underline{\underline{\tilde{L}}}$$

V. As-X és Ge-X (X=S, Se, Te) rendszerek

Mint azt már említettük, az arzén- és germánium-kalkogenidek rövidtávú rendezettségét biztosító elemei az AsX_3 piramis és a GeX_4 tetraéder ([10, 12, 29, 30], 1. ábra). Ezek jelen vannak mind az amorf, mind a kristályos szerkezetben. A piramisok egymáshoz a csúcsaikon keresztül kapcsolódnak [6, 29], és spirális láncot alkotnak, így hozva létre a kalkogenid üvegekre jellemző láncszerkezetet. A kristályos szerkezetben ezek a láncok egymáshoz kapcsolódnak, mégpedig az általános elképzelés szerint két, egymáshoz közös éllel kapcsolódó tetraéderen keresztül. Ezáltal réteges szerkezetet hoznak létre, és ezek a rétegek egymáshoz lényegesen gyengébb van der Waals erővel kapcsolódnak [36]. Mindkét szerkezet az arzén-szulfid esetére a 3. ábrán látható:



3. ábra Az amorf és kristályos arzén-szulfid szerkezeti elemei

- a) AsS_3 piramisok spirális lánc
- b) Kristályos As_2S_3 réteges szerkezete

A germánium-kalkogenidek szerkezetével kapcsolatban az évek során különböző elképzelések láttak napvilágot [22,24,30,37]. Ezek közül némelyek ellentmondásban is vannak egymással, de néhány kérdésben mindegyik megegyezik. Az első az, hogy a rövidtávú rendezettség egységeleme a GeX_4 tetraéder. Erre a diffrakciós mérések eredményeiből következtettek. Másodsor, a germánium üvegekben a tetraéderek egymáshoz kétféle módon kapcsolódhatnak: a csúcsaikon keresztül vagy közös élen keresztül [22,30,37]. Ezeknek a tetraédereknek ez az igen nagy flexibilitása okozza ezen anyagoknak az üvegtévképzésre való hajlamát.

A különböző szerkezeti modellek között megtalálható a már fentebb említett klasztermodell is, aminek a lényege abban rejlik, hogy a "láncszerű" klaszter szerkezete hasonló a kristályos germánium-szulfid ($\beta\text{-GeS}_2$) szerkezetének fragmenséhez. Ezt megalapozván a [38] szerzők összehasonlították a kristályos $\beta\text{-GeS}_2$ és az amorf germánium-szulfid ($\alpha\text{-GeS}_2$) forma Raman spektrumát. Megállapították, hogy a $\beta\text{-GeS}_2$ spektrumában lévő keskeny sávok csoportjának "súlypontja" megegyezik a $\alpha\text{-GeS}_2$ nagy félértékszélességű sávjáéval. Ugyanezt a megállapítást tették az arzén-szulfid esetére is. A kristályos és az amorf forma hasonlóságát bizonyítják az [25] munkában elvégzett röntgen-diffrakciós mérések is. Megállapították, hogy mind a kristályos, mind az amorf formában a germánium atomok környezete a harmadik koordinációs szféráig hasonló.

A kristályos és az amorf formák Raman spektrumainak hasonlósága azt jelenti, hogy az amorf állapot képződésekor megőrződnek bizonyos rétegszerű blokkok.

5.1 Arzén-kalkogenidek klasztereinek vizsgálata

Vizsgálatainkat elsőként az amorf arzén-szulfid (α -As₂S₃) szerkezeti egységeivel kezdtük. Mint már említettem, az arzén-kalkogenidek rövidtávú rendezettségét biztosító eleme az AsS₃ piramis. Mi is ennek alapján próbáltuk meg modellezni az egyes lehetséges klasztertípusokat az arzén üvegekben. A kiindulási geometriai adatokat az irodalomban található, az adott üvegeken elvégzett Röntgen-diffrakciós mérések eredményeiből vettük [27, 39, 40, 41, 42, 43].

5.1.1 Alkalmazott számítási módszer

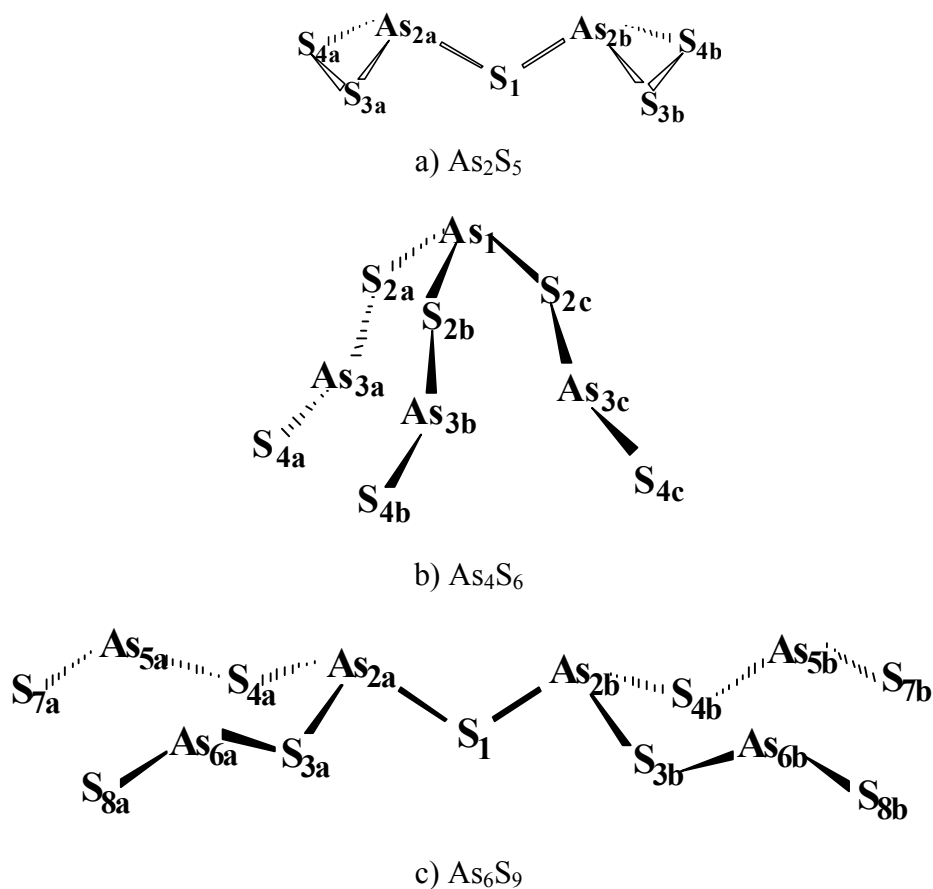
A kvantumkémiai számítások minőségének gátat szabott a rendelkezésünkre álló számítógépes kapacitás, valamint az üvegeket alkotó atomok magas rendszáma. Ez kizárta a post-Hartree-Fock módszerek alkalmazását. Emellett a nagyobb báziskészletek esetén ezeknek az atomoknak a beépített hullámfüggvényei hiányoztak az általunk használt Gaussian 98 [45] programcsomagból. Így a geometriai paraméterek és a rezgési színeképek számításához a Hartree-Fock módszert alkalmaztuk a LANL2DZ báziskészlettel [46,47,48]. Bár ennek a báziskészletnek az alkalmazására a szükségszerűség vitt rá, mégis igen szerencsés választásnak bizonyult, mivel a segítségével számított frekvenciák jó egyezést mutattak a kísérletileg mértekkel [44]. Mint említettük, a kvantumkémiai számítások elhanyagolásokat és közelítéseket alkalmaznak. Esetünkben a független részecske modell elhanyagolja a korrelációs kölcsönhatást, a DZ báziskészlet pedig távol van a Hartree-369Fock limittől, viszont a pszeudopotenciálok alkalmazása javítja az eredményeket. Emellett úgy gondoljuk, hogy a HF/LANL2DZ klasztereinkre történő alkalmazásakor a különféle hibák is jelentős mértékben kiegyenlítik egymást.

5.1.2 Lehetséges klasztertípusok

Próbálkozásaink során több, különböző módon kapcsolódó AsS₃ piramisokból álló klasztert modelleztünk. Kitűnt, hogy ha ionokat vagy szabad gyököket számítottunk, a számítások nem vezettek eredményre, vagy pedig ha a geometria optimalizálása során

valamiféle eredményt kaptunk is, az igen távol volt az abszolút minimumtól. Ezért kénytelenek voltunk az egyes klasztereket úgymond “lezárni”, oly módon, hogy ez a lezárás lehetőséget adjon a klaszter további bővítésére, valamint a különböző klaszterek egymáshoz való kapcsolódására. Ez azért fontos, mert feltételezéseink szerint a kalkogenid üvegek szerkezete úgy épül fel, hogy a különböző típusú és méretű klaszterek egymáshoz eltérő orientációkban kapcsolódva alkotják a kalkogenid üvegek rétegeit. Ezeket a feltételeket oly módon elégítettük ki, hogy a klasztereket az arzénatomhoz (később pedig a germániumatomhoz) kettős kötéssel kapcsolódó kén-, szelén- illetve telluratommal zártuk le.

Számításainkat mind az arzén- mind a germánium-üvegek esetében úgy kezdtük, hogy a kisebb szerkezeti egységekből kiindulva azokat újabb egységelemekkel (piramis vagy tetraéder) kiegészítve növeltük a klaszterek méretét. Az így kapott lehetséges klaszter típusok az arzén-szulfid esetében a [44] 4. ábrán láthatók. A legkisebb és a legnagyobb klaszter szimmetriája megegyezik, mégpedig C_s (első ránézésre azt gondolhatnánk, hogy ez a szimmetria C_{2v} , a számítások eredményeiből azonban kitént, hogy nem teljesen azonosak a kötéstávolságok, bár ez valószínűleg csak számítási hiba).



4. ábra Az arzén-szulfid klaszterek szerkezete

Az 1. táblázatban a vizsgált klasztertípusok kvantumkémiailag számított rezgési frekvenciáit kerülnek bemutatásra, a számított intenzitásokkal együtt. Az alkalmazott módszer helyességének alátámasztására a táblázatban szerepelnek az arzén-szulfid jellegzetesebb sávjai. Összevetve a számított és a kísérleti színeképek megfelelő sávjai intenzitásainak arányait, megállapíthatjuk, hogy a fentebb említett módszerrel modellezett szerkezeti egységek létező alkotóelemei lehetnek az arzén-szulfid valós szerkezetének.

1. táblázat Az arzén-szulfid számított és kísérleti frekvenciái

Számított frekvenciák (cm ⁻¹) (IR intenzitások, km/mól)			Kísérleti IR frekvenciák (cm ⁻¹) [12] (abszorbancia)
As ₂ S ₅	As ₄ S ₆	As ₆ S ₉	
	530,6 (20,7)	531,5 (38,9)	
		530,4 (21,5)	
	527,8 (43,5)	528,1 (55,2)	
	527,7 (43,5)	527,4 (5,4)	
458,5 (2,4)			394 (6)
457,4 (10,2)			380 (46)
		384,6 (199,7)	
	375,4 (5,8)	375,2 (7,6)	
369 (139,9)		365,5 (3,7)	
		360,9 (0,8)	361 (3)
	353,8 (272,8)	355,4 (313,6)	354 (79)
350 (4,5)	353,7		346 (8)
		329,7	
311,1 (20,4)	311,6 (66,5)	315,8 (74,5)	310 (34)
306,7 (17,8)		305,6 (37,9)	305 (11)
295,8 (5)			
292,6 (3)			
	193 (16)	195,8 (2,1)	201 (2,5)
		187,7	185
		176,8 (7,2)	176 (4)
	154,8 (3,5)		
154,7 (3,4)	154,7 (3,1)	154,9 (2,1)	158 (2)
			150 (6)
		141,9 (17,8)	
		141,1	
134 (10,5)	134,6 (6,8)		
	117,1 (2,4)	124,2 (2,5)	
	117	124	
120		110,5 (1,7)	
114,2		108,4 (1,8)	
	75,9	77,3	
59,6			
	46,9		

5.1.3 Az arzén-szulfid klaszterek jellemzése

Az arzén-szulfid mért spektrumának két legjellegzetesebb sávja 360 és 310 cm^{-1} körül található. Jól látható (5. ábra), hogy ezek mind a három klaszterben megtalálhatók, és a többi rezgési mód frekvenciája is jól egyezik a kísérletileg mértekkel (1. tábl.). Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy a számított hullámszámok átlagosan mindössze 8 cm^{-1} -rel térnek el a kísérletiektől. Mivel a számított geometriai adatok is jól egyeznek a kísérleti adatokkal, állíthatjuk, hogy ezek a klaszterek valóban létező elemei lehetnek az üveg szerkezetének.

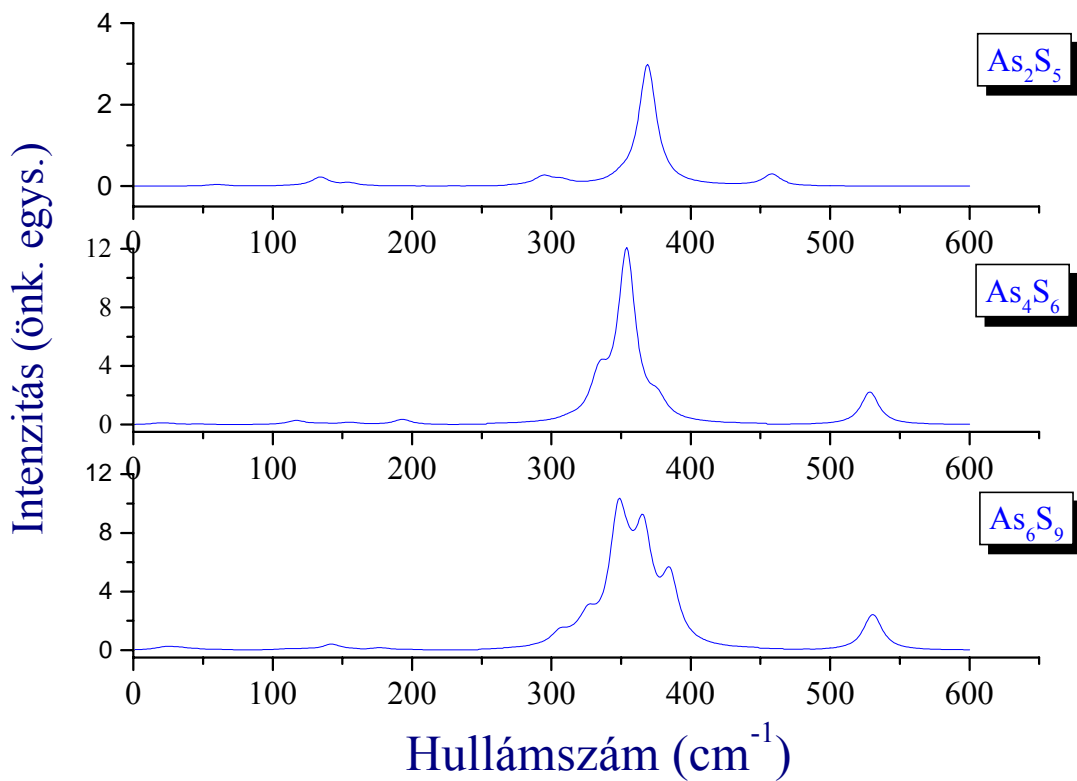
A klaszterek mérete kb. 8 és 15 Å között változik. A kötések hossza a klaszterek belsejében $2,35$ és $2,38\text{ Å}$ között van, illetve ez $2,1\text{ Å}$ a lánclezárásoknál. A legkisebb klaszter tulajdonképpen két piramisból áll, amelyek a csúcsaikon keresztül kapcsolódnak. Itt érdekes jelenségre lettünk figyelmesek, ugyanis a kénatomok távolsága az arzénatomoktól az egyes és a kettős kötés távolsága közé esik, valamint a két kénatom távolsága is körülbelül ugyanennyi. Ily módon a lánclezárást ez esetben három atom alkotja, melyek egymáshoz kvázi másfeles kötésekkel kötődve, gyűrűt alkotnak. A klaszter sztöchiometriája eltér a tömbüvegétől, ennek az az oka, hogy az arzén három- és ötvegyértékű formában is létezhet. A második klaszter esetében azzal próbálkoztunk, hogy egy központi AsS_3 piramishoz kapcsoltunk a csúcsain keresztül három másikat, de ez az út a fentebb említett okok miatt járhatatlan volt. Ezért a láncot kettős As-S kötéssel zártuk le. A legnagyobb klaszter tulajdonképpen az első kiegészítése, mégpedig a második esetében alkalmazott módon. Figyelmesebben szemügyre véve a 3. ábrát, láthatjuk, hogy ez a szerkezeti egység felel meg a leginkább a kristályos forma egy fragmensének.

5.1.4 A számítások eredményeinek értékelése

A számítások eredményeit a következő módon értékeltük. A számított IR és Raman intenzitások segítségével szimuláltuk a spektrumokat, bár az intenzitászámítás a kvantumkémiában viszonylag gyenge lábakon áll. Ez viszont önmagában nem adott elegendő információt az egyes rezgési módok azonosítására, ezért normálkoordináta-analízist végeztünk minden egyes szerkezetre. A fent említett báziskészlet alkalmazásának köszönhetően nem volt szükség a rezgési erőállandók skálázására.

Az általunk vizsgált szerkezeti egységek számított frekvenciáit összevetve azt tapasztalhatjuk, hogy a klaszterméret növekedésével átfedő sáv szerkezet kialakulását

figyelhetjük meg. Ez az 530 cm^{-1} és a 360 cm^{-1} körüli vegyértékrezgéseknél figyelhető meg leginkább. Ezt támasztja alá a következő ábra, ahol az arzén-szulfid klaszterek szimulált infravörös spektrumait ábrázoltuk (a szimuláláshoz itt is, és a továbbiakban is a számított intenzitást a sáv integrált intenzitásának tekintettük, Lorentz sávokat tételeztünk fel, és minden sáv esetében 15 cm^{-1} félértékszélességet alkalmaztunk)



5. ábra Átfedő sáv szerkezet kialakulása az arzén-szulfid-klaszterek IR spektrumában

A spektrumokból látható, hogy mindhárom szerkezeti egységnek a legerősebb elnyelése 360 cm^{-1} -nél van. Az As_4S_6 és az As_6S_9 klaszter lánclezárásaihoz tartozó rezgési módusok frekvenciái a legmagasabbak, 530 cm^{-1} hullámszámmal. Ugyanez az As_2S_5 klaszter spektrumában sokkal alacsonyabb, 460 cm^{-1} hullámszámnál található. Ez a klaszter lezárásaként létrejövő hármass "gyűrű"-vel, és a gyűrűt alkotó atomok közötti távolság különlegességével magyarázható.

Az arzén-szulfid klasztereinek rezgési módusairól a normálkoordináta-analízis szolgáltatott információt. Ezeknek az eredményeit a következő táblázatok tartalmazzák.

3. táblázat Az As_4S_6 klaszter normálkoordináta-analízisének eredményei

As_4S_6						
No.	Számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)				
1	530,6	vA3	99			
2	527,8	vA3	98			
3	527,8	vA3	98			
4	375,4	vA1	62	vA2	34	
5	353,8	vA1	65	vA2	25	
6	353,8	vA1	65	vA2	25	
7	334,1	vA2	51	vA1	20	$\beta SA1$ 11
8	334,1	vA2	51	vA1	20	$\beta SA1$ 11
9	311,6	vA2	57	vA1	24	$\beta SA3$ 13
10	193	$\beta SA1$	74			
11	154,8	$\beta SA3$	56	$\beta SA2$	13	vA3 10
12	154,8	$\beta SA3$	56	$\beta SA2$	13	vA3 10
13	134,6	$\beta SA3$	68	$\beta SA1$	12	vA1 11
14	117	$\beta SA1$	37	$\beta SA2$	21	$\beta SA3$ 25 vA3 10
15	117	$\beta SA1$	37	$\beta SA2$	21	$\beta SA3$ 25 vA3 10
16	75,9	$\beta SA2$	77			
17	46,9	$\beta SA1$	21	$\beta SA2$	32	$\delta AS1$ 36
18	46,9	$\beta SA1$	21	$\beta SA2$	32	$\delta AS1$ 35
19	33,5	$\delta AS1$	31	$\delta AS2$	52	
20	24,7	$\beta SA1$	16	$\delta AS1$	48	$\delta AS2$ 26
21	24,6	$\beta SA1$	16	$\delta AS1$	48	$\delta AS2$ 26
22	16,6	$\beta SA2$	11	$\delta AS2$	75	
23	16,5	$\beta SA2$	11	$\delta AS2$	75	
24	15,5	$\delta AS1$	49	$\delta AS2$	40	

*a jelölések magyarázata az 5. táblázatban található

4. táblázat. Az As_6S_9 klaszter normálkoordináta-analízisének eredményei

As_6S_9				
No.	számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	531,5	vA4 99		
2	530,4	vA4 98		
3	528,1	vA4 99		
4	527,4	vA4 98		
7	365,5	vA2 79	vA3 14	
8	360,9	vA2 78	vA3 11	
9	355,4	vA1 44	vA2 23	$\beta SA2$ 14
11	329,7	vA2 27	vA3 43	$\beta SA4$ 13
12	315,8	vA3 60	vA2 12	
14	305,6	vA3 43	vA1 22	vA2 16
15	195,8	$\delta AS3$ 33	vA3 17	$\beta SA3$ 14
16	187,7	$\delta AS3$ 34	vA3 21	$\beta SA3$ 18
17	176,8	$\beta SA2$ 66	$\beta SA4$ 12	
18	154,9	$\beta SA4$ 52	vA3 10	$\beta SA2$ 15
19	141,9	$\beta SA2$ 62	$\beta SA4$ 14	$\delta AS3$ 13
20	141,1	$\beta SA4$ 61	$\beta SA2$ 19	
21	124,2	$\beta SA4$ 57	$\delta AS3$ 27	
22	124	$\beta SA4$ 57	$\delta AS3$ 28	
23	110,5	$\beta SA2$ 35	$\beta SA3$ 20	$\beta SA4$ 17
24	108,4	$\beta SA2$ 52	$\beta SA3$ 10	$\beta SA4$ 28
25	77,3	$\beta SA1$ 53	$\beta SA3$ 29	
28	44,7	$\beta SA3$ 59	$\beta SA2$ 16	$\delta AS3$ 11
31	33,3	$\delta AS1$ 61	$\beta SA2$ 10	$\delta AS3$ 14
32	26,3	$\delta AS2$ 47	$\delta AS1$ 35	
33	23	$\delta AS1$ 42	$\beta SA3$ 21	$\beta SA2$ 14
35	18,6	$\delta AS2$ 48	$\delta AS1$ 26	$\beta SA3$ 10
36	15,1	$\delta AS1$ 33	$\delta AS2$ 28	$\beta SA2$ 14
37	13,8	$\delta AS1$ 74	$\delta AS2$ 12	
38	9,6	$\delta AS3$ 62	$\delta AS1$ 24	
39	5,2	$\delta AS3$ 93		

*a jelölések magyarázata a 6. táblázatban található.

A táblázatokban szereplő jelölések megértéséhez az 5. és 6. táblázat nyújt segítséget. Az arzén-kalkogenidek esetében csak nyújtási, kötésszögváltozás és torziósszögváltozási belső koordináták szerepelnek.

5. táblázat Az As_4S_6 klaszter normálkoordináta-analizise jelöléseinek magyarázata

<u>Nyújtási koordináták</u>			
vA1	As_1-S_{2a}	As_1-S_{2b}	As_1-S_{2c}
vA2	$S_{2a}-As_{3a}$	$S_{2b}-As_{3b}$	$S_{2c}-As_{3c}$
vA3	$As_{3a}-S_{4a}$	$As_{3b}-S_{4b}$	$As_{3c}-S_{4c}$
<u>Kötésszögek</u>			
$\beta SA1$	$S_{2a}-As_1-S_{2b}$	$S_{2b}-As_1-S_{2c}$	$S_{2c}-As_1-S_{2a}$
$\beta SA2$	$As_1-S_{2a}-As_{3a}$	$As_1-S_{2b}-As_{3b}$	$As_1-S_{2c}-As_{3c}$
$\beta SA3$	$S_{2a}-As_{3a}-S_{4a}$	$S_{2b}-As_{3b}-S_{4b}$	$S_{2c}-As_{3c}-S_{4c}$
<u>Torziósszögek</u>			
$\delta AS1$	$As_1-S_{2a}-As_{3a}-S_{4a}$	$As_1-S_{2b}-As_{3b}-S_{4b}$	$As_1-S_{2c}-As_{3c}-S_{4c}$
$\delta AS2$	$S_{2a}-As_1-S_{2b}-As_{3b}$	$S_{2b}-As_1-S_{2c}-As_{3c}$	$S_{2c}-As_1-S_{2a}-As_{3a}$

6. táblázat Az As_6S_9 klaszter normálkoordináta-analízise jelöléseinek magyarázata

<u>Nvújtási koordináták</u>				
vA1	S_1-As_{2a}	S_1-As_{2b}		
vA2	$As_{2a}-S_{3a}$	$As_{2a}-S_{4a}$	$As_{2b}-S_{3b}$	$As_{2b}-S_{3b}$
vA3	$S_{3a}-As_{6a}$	$S_{4a}-As_{5a}$	$S_{3b}-As_{6b}$	$S_{4b}-As_{5b}$
vA4	$As_{6a}-S_{8a}$	$As_{5a}-S_{7a}$	$As_{6b}-S_{8b}$	$As_{5b}-S_{7b}$
<u>Kötésszögek</u>				
$\beta SA1$	$As_{2a}-S_1-As_{2ab}$			
$\beta SA2$	$S_1-As_{2a}-S_{3a}$	$S_1-As_{2a}-S_{4a}$	$S_1-As_{2b}-S_{3b}$	$S_1-As_{2b}-S_{4b}$
$\beta SA3$	$As_{2a}-S_{3a}-As_{6a}$	$As_{2a}-S_{4a}-As_{5a}$	$As_{2b}-S_{3b}-As_{6b}$	$As_{2a}-S_{4b}-As_{5b}$
$\beta SA4$	$S_{3a}-As_{6a}-S_{8a}$	$S_{4a}-As_{5a}-S_{7a}$	$S_{3b}-As_{6b}-S_{8b}$	$S_{4b}-As_{5b}-S_{7b}$
<u>Torziósszögek</u>				
$\delta AS1$	$S_1-As_{2a}-S_{3a}-As_{6a}$	$S_1-As_{2a}-S_{4a}-As_{5a}$	$S_1-As_{2b}-S_{3b}-As_{6b}$	$S_1-As_{2b}-S_{4b}-As_{5b}$
$\delta AS2$	$As_{2a}-S_{3a}-As_{6a}-S_{8a}$	$As_{2a}-S_{4a}-As_{5a}-S_{7a}$	$As_{2b}-S_{3b}-As_{6b}-S_{8b}$	$As_{2b}-S_{4b}-As_{5b}-S_{7b}$
$\delta AS3$	$As_{2a}-S_1-As_{2b}-S_{3b}$	$As_{2a}-S_1-As_{2b}-S_{4b}$	$As_{2b}-S_1-As_{2a}-S_{3a}$	$As_{2b}-S_1-As_{2a}-S_{4a}$

Minden klasztertípus analízisének esetében úgy jártunk el, hogy a sorszámozást a központi atomtól kezdtük el, és a különböző csoportokat a szimmetria figyelembevételével alakítottuk ki. Egy adott csoportba (pl. vA*) azok a koordináták kerültek, amelyek valamely szimmetriaelem segítségével egymásba transzformálhatók. A csoportok sorszáma a központi atomtól való távolság növekedtével nő.

A normálkoordináta-analízis segítségével azonosítani tudtuk a jellegzetes rezgési módok frekvenciáit, és információkat kaptunk az adott mód energiájának belső koordináták szerinti eloszlásáról. Az analízis eredményeként derült ki, hogy a szimulált spektrumok legmagasabb frekvenciájú sávja a lezárásokhoz tartozó módokhoz rendelhető, a legerősebb sávokat a lokális szimmetriának megfelelő C_{3v} pontcsoport A_1 specieszéhez tartozó szimmetrikus módok adják.

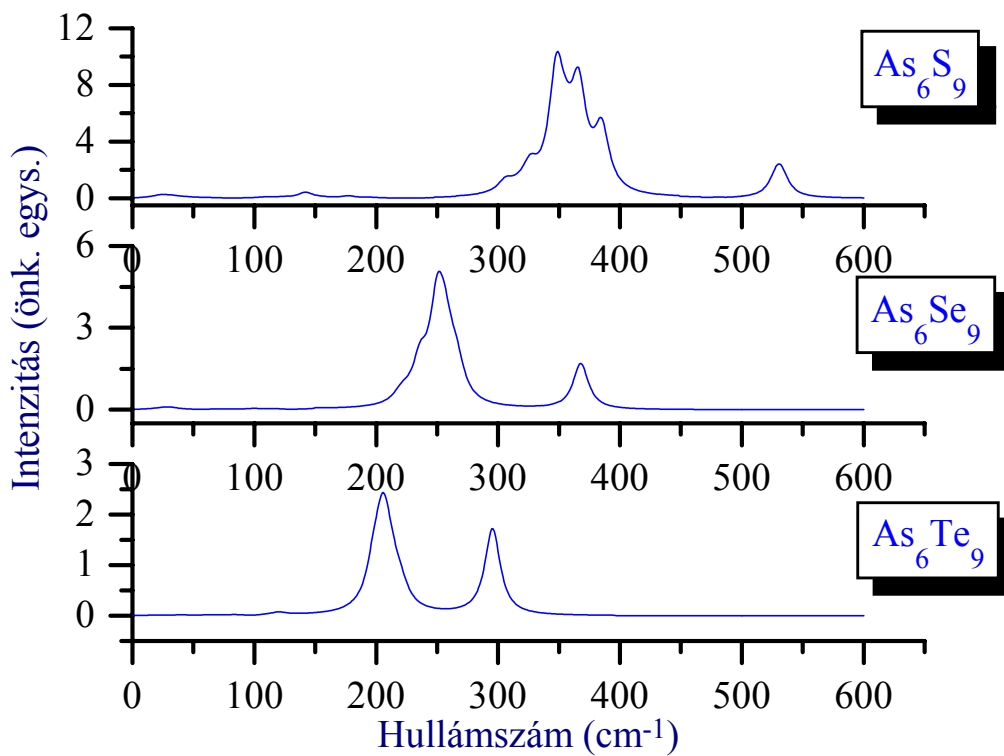
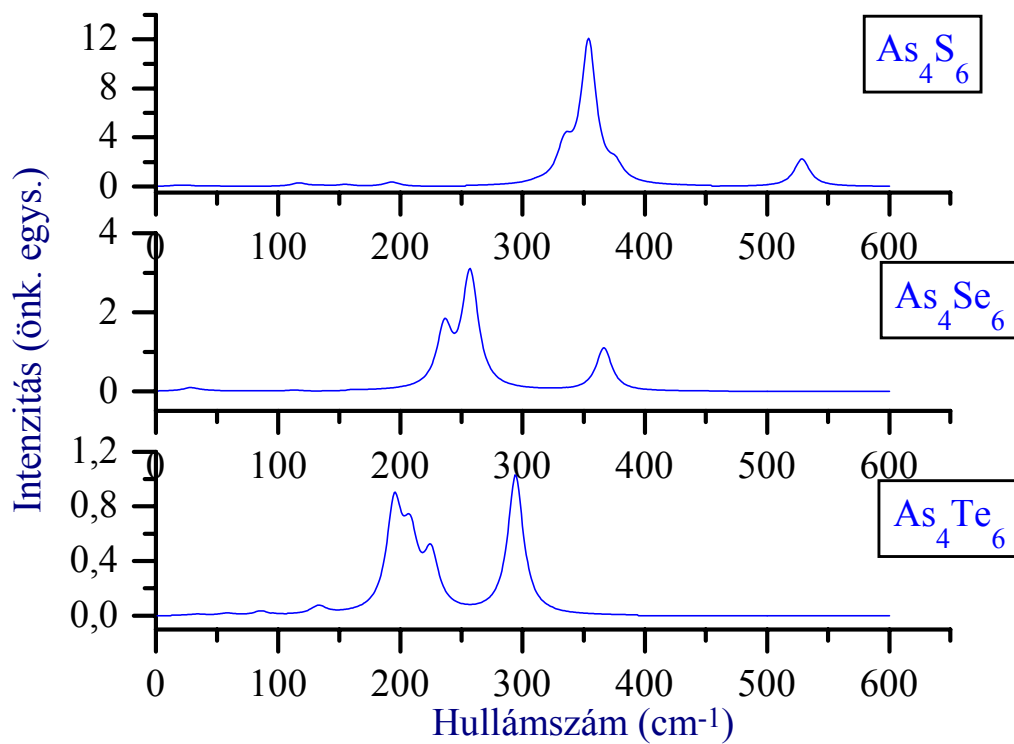
5.1.5 Arzén-szelenid és -tellurid klaszterek vizsgálata

Az arzén-szelenid és -tellurid vizsgálatát abból kiindulva kezdtük el, hogy ezek az anyagok szintén a kalkogenid üvegek osztályába tartoznak, összetételük az arzén-szulfidéval megegyezik, fizikai tulajdonságaik hasonlóak (szilárdság, optikai paraméterek, stb.). Az arzén-szulfiddal ellentétben - amely vörös, kissé áttetsző anyag - ezek sötét, fémes csillogású anyagok. Sajnos, rajtunk kívülálló okok miatt igen kevés kísérleti adattal rendelkezünk ezekről az anyagokról, ezért az arzén-szulfidhoz való hasonlóságukat vettük alapul. Feltételeztük, hogy szerkezetük hasonló [27,43,49], és számításaink során az As_2S_3 vizsgálatok kapott szerkezeti egységek geometriai paramétereiből indultunk ki.

Ennek az eljárásnak a jogosságát látszik igazolni a számítások eredménye is, mivel az adott szerkezetekkel sikerült a potenciál-felület abszolút minimumába jutnunk, és az energia-minimumokhoz tartozó optimált (r_e) szerkezet mind az arzén-szelenid, mind az arzén-tellurid esetében hasonló az arzén-szulfid azonos méretű klaszterének a geometriájához.

Az így kapott adatokat összehasonlítva láthatjuk, hogy az atomok rendszámának növekedtével a kötéstávolságok megfelelően kb. 0,15-0,2 Å-mel növekednek. Ez természetes is, tekintve az atomok nagy tömegszámát. A kötésszögek és torziós szögek viszont jelentős mértékben nem változtak. Így az azonos atomszámú klaszterek szerkezete szinte teljesen azonos.

Az 6. ábrán az arzén-szulfid, -szelenid és -tellurid klaszterek szimulált infravörös spektrumait ábrázoltuk. Jól látható, hogy az egyes rezgési módusok frekvenciái az alacsonyabb tartományok felé tolódnak el. Ez legerősebben a vegyértékrezgéseknél jelenik meg, ahol az eltérés igen számottevő. Például az arzén-szulfidok spektrumának legmagasabb frekvenciája 530 cm^{-1} -nél van, ez a szelenid klaszterekben mindössze 360 cm^{-1} , a telluridokban pedig 300 cm^{-1} körül van. Ugyanilyen jelentős csökkenés figyelhető meg a többi vegyértékrezgés esetében is.



6. ábra Arzén-szulfid, -szelenid és -tellurid klaszterek szimulált IR szinképe

A 7-8 táblázatok az arzén-szelenid és az arzén-tellurid egy-egy klasztere normálkoordináta-analízisének eredményét foglalják össze. A többi klaszterre végzett számítások eredményét a Függelék tartalmazza.

7 táblázat. Az As_6Se_9 klaszter normálkoordináta-analízisének eredményei

As_6Se_9				
No.	számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	370.2	vA4 97		
2	369.0	vA4 97		
3	368.2	vA4 97		
4	367.8	vA4 97		
7	259.7	vA2 81	vA3 10	
8	257.1	vA2 60	vA3 32	
9	251.4	vA1 19	vA2 12	vA3 56
11	236.3	vA3 83		
12	234.8	vA3 86		
14	221.1	vA1 32	vA2 48	
15	152.2	$\beta SA3$ 21	$\beta SA4$ 15	$\delta AS3$ 27
16	151.4	$\beta SA2$ 19	$\beta SA3$ 27	$\delta AS3$ 29
17	116.4	$\beta SA2$ 40	$\beta SA3$ 10	$\beta SA4$ 35
18	112.1	$\beta SA2$ 19	$\beta SA3$ 13	$\beta SA4$ 51
19	100.7	$\beta SA2$ 55	$\beta SA4$ 29	
20	90.3	$\beta SA2$ 46	$\beta SA4$ 40	
21	82.1	$\beta SA4$ 55	$\delta AS3$ 26	
22	81.7	$\beta SA4$ 44	$\delta AS3$ 37	
23	71.9	$\beta SA2$ 37	$\beta SA3$ 20	$\delta AS3$ 13
24	69.7	$\beta SA2$ 51	$\beta SA4$ 30	
25	52.4	$\beta SA1$ 58	$\beta SA3$ 21	
28	33.5	$\delta AS1$ 59	$\delta AS2$ 32	
31	27.2	$\delta AS1$ 29	$\delta AS2$ 68	
32	25.7	$\delta AS1$ 18	$\delta AS2$ 68	
33	19.6	$\beta SA2$ 17	$\delta AS1$ 45	$\delta AS2$ 12
35	13.5	$\delta AS1$ 21	$\delta AS2$ 55	
36	9.4	$\delta AS1$ 70	$\delta AS2$ 21	
37	9.0	$\delta AS1$ 44	$\delta AS2$ 30	
38	4.6	$\delta AS1$ 12	$\delta AS3$ 77	
39	2.8	$\delta AS3$ 92		

8. táblázat. Az As_6Te_9 klaszter normálkoordináta-analízisének eredményei

As_6Te_9							
No.	számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)					
1	297.2	vA4	96				
2	296.5	vA4	96				
3	295.6	vA4	97				
4	295.2	vA4	97				
5	225.8	vA1	65	vA2	23		
7	220.2	vA2	89				
8	213.7	vA1	59	vA2	30		
9	209.0	vA2	12	vA3	71		
11	198.6	vA3	88				
12	197.9	vA3	86				
13	181.2	vA1	11	vA2	47	vA3	11
14	166.2	vA1	33	vA2	58		
15	121.7	$\beta SA2$	18	$\beta SA3$	29	$\delta AS3$	27
16	120.1	$\beta SA3$	24	$\beta SA4$	15	$\delta AS3$	19
17	86.5	$\beta SA2$	29	$\beta SA3$	12	$\beta SA4$	45
18	85.2	$\beta SA2$	16	$\beta SA3$	14	$\beta SA4$	54
19	78.6	$\beta SA2$	58	$\beta SA4$	33		
20	65.2	$\beta SA2$	45	$\beta SA4$	36		
21	64.1	$\beta SA2$	15	$\beta SA4$	53	$\delta AS3$	18
22	63.2	$\beta SA4$	40	$\delta AS3$	39		
23	55.5	$\beta SA2$	52	$\beta SA3$	11	$\delta AS3$	12
24	51.9	$\beta SA2$	56	$\beta SA4$	22		
25	42.4	$\delta AS1$	59	$\delta AS2$	34		
28	33.1	$\beta SA3$	69	$\delta AS2$	10		
29	30.8	$\beta SA3$	58	$\delta AS1$	16		
30	23.5	$\beta SA3$	13	$\delta AS1$	22	$\delta AS2$	52
31	23.3	$\delta AS1$	17	$\delta AS2$	74		
32	21.3	$\beta SA3$	47	$\delta AS2$	23		
33	16.0	$\beta SA2$	15	$\beta SA3$	19	$\delta AS1$	30
34	12.4	$\beta SA3$	23	$\delta AS2$	22	$\delta AS3$	23
35	10.6	$\beta SA3$	10	$\delta AS1$	24	$\delta AS2$	49
36	7.1	$\delta AS1$	74	$\delta AS2$	15		
39	6.2	$\delta AS1$	59	$\delta AS2$	21		

*a jelölések magyarázatát lásd a 6. táblázatban.

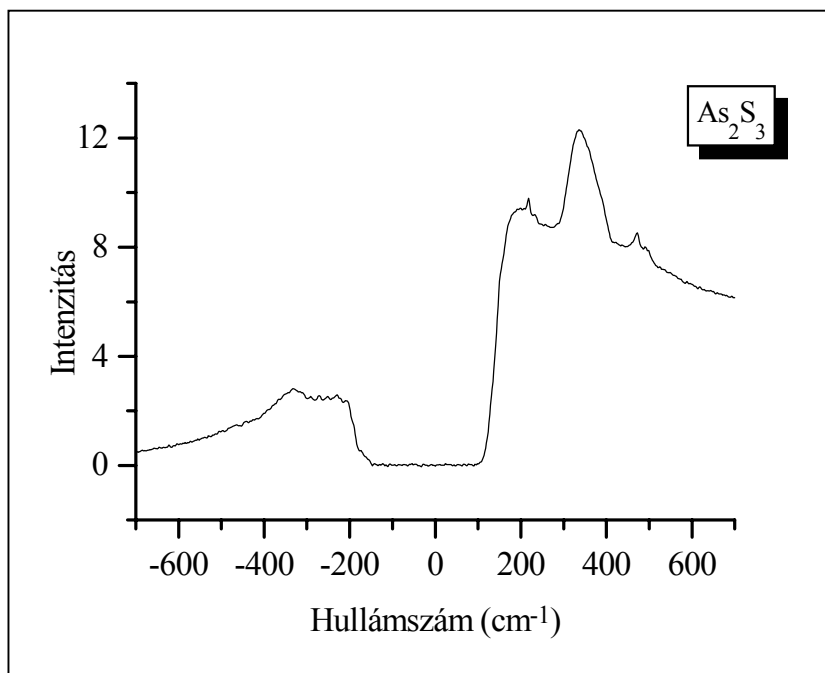
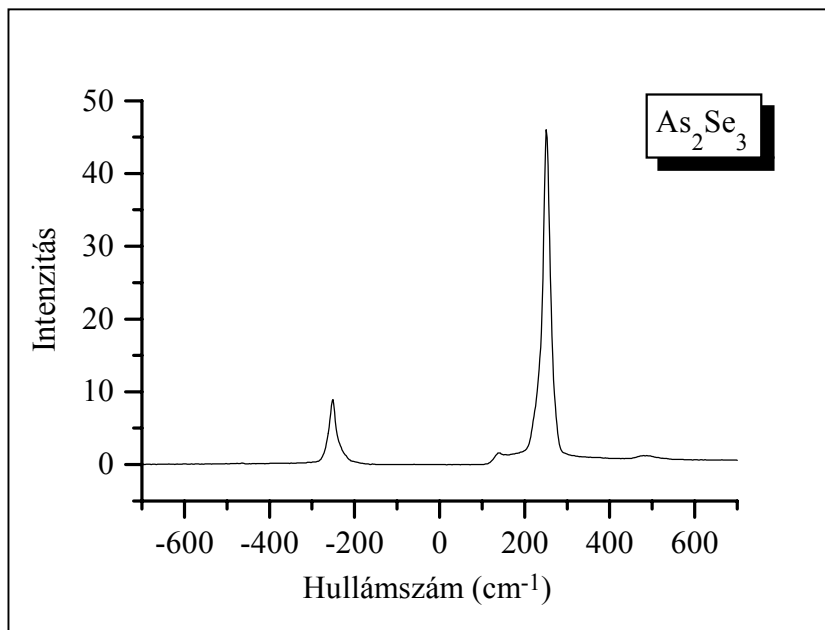
A táblázatokból jól látható, hogy mindhárom típusú klaszter lezárásai tulajdonképpen teljesen elkülönülnek a többi rezgéstől, szinte külön csoportot alkotva.

Két érdekes tendencia figyelhető meg, ha összehasonlítjuk ezeket az eredményeket és az arzén-szulfidéit egymással. Egyrészt minél nehezebb atom alkotja az adott szerkezeti egységet, a kötésekhez tartozó belső koordináták rezgési módusai (v^*) közötti csatolódás egyre kiterjedtebb. Ennek a jelenségnek a részletes magyarázatával az arzén- és germánium-üvegek összehasonlításánál foglalkozunk (l. VI fejezet). Másrészt viszont a különböző típusú mozgási módok (belső koordináták) közötti kombinációk az atomsúlyok növekedtével csökkennek, vagyis a vegyértékrezgések és a kötésszögekhez, valamint torziósszögekhez tartozó rezgések elkülönülnek egymástól.

Azt a megállapításunkat, hogy pl. a szelenidek rezgési módjai sokkal inkább tekinthetők csoportrezgéseknek, mint a szulfidokéi, alátámasztják a kísérleti spektrumok is. A szulfidok esetében kissé zavaros spektrumokat kaptunk, nehezen lehet elkülöníteni az egyes sávokat, míg a szelenidek esetében sokkal egyszerűbb, tisztább a kép (6. ábra).

A 7. ábrán látható Raman színeképeket az MTA Kémiai Kutatóközpontjának Szerkezetvizsgáló Csoportjában vettük fel. A felvételek Nicolet Raman950 –es Fourier-transzformációs készüléken történtek 128 felvétel akkumulálásával, 4 cm^{-1} felbontással, 31 mW lézerteljesítmény mellett.

Munkánk eredeti elképzelés szerint egy együttműködés keretein belül jött volna létre köztünk és az Ungvári Állami Egyetem Szilárdtestelektronika Tanszéke között. Az általuk előállított üvegek vizsgálatát szeretnénk volna elvégezni a fent említett módszerekkel. Sajnos rajtunk kívülálló okok miatt (az előállító berendezés meghibásodása) a munka nem lehetett teljes, kevés vizsgálni kívánt anyaggal rendelkezünk. Ezenkívül a meglévő anyagok színeképeinek felvételekor is komoly problémákba ütköztünk, pl. csak gyenge lézerteljesítménnyel dolgozhattunk, mivel az anyagok nagyon gyorsan elkezdtek olvadni; infravörös színeképek felvételére pedig nem állt rendelkezésünkre megfelelő készülék, mivel ezek az anyagok jellegzetes sávjai 500 cm^{-1} alatt találhatók.



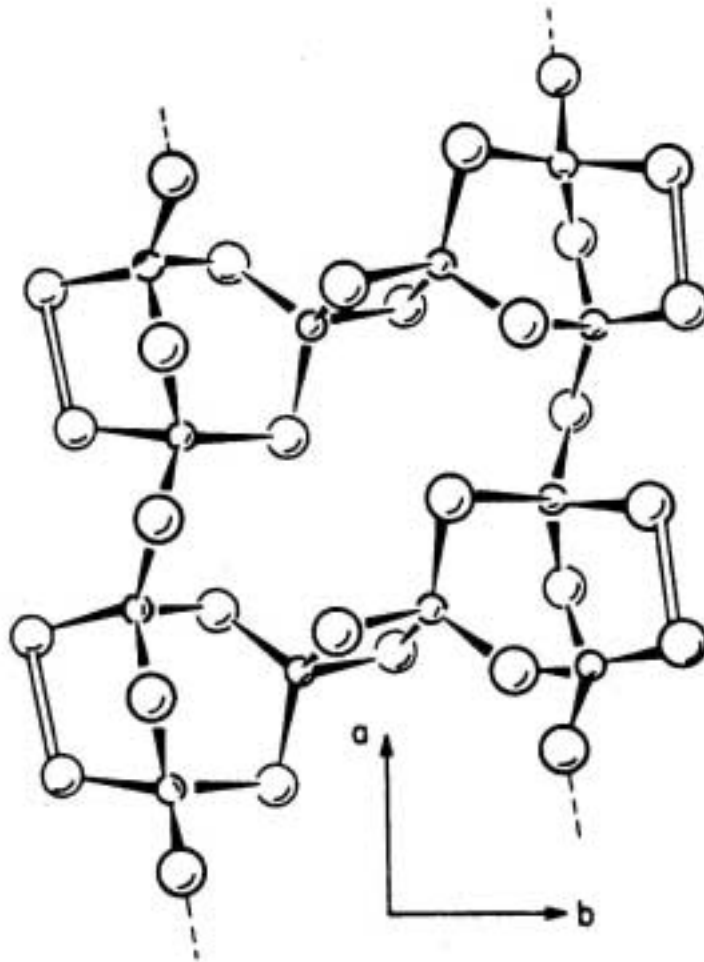
7. ábra Az arzén-szulfid és az arzén-szelenid kísérleti Raman-spektruma

Az arzén-szulfid Raman-spektrumában 460 cm^{-1} környékén található gyenge sáv bizonyítja az As_2S_5 klaszter lezárásaként feltételezett S-As-S “gyűrű” létezését, ami nagyobb klaszterek esetében is lánclezárásként létezhet.

5.2 Germánium-kalkogenidek klasztereinek vizsgálata

5.2.1 A germánium-szulfid szerkezeti egységei

A germánium-üvegek vizsgálatakor hasonló módon jártunk el, mint az arzén-üvegekénél. Először a germánium-szulfid klasztereinek modellezésével próbálkoztunk, majd a kapott eredmények segítségével tértünk át a germánium-szelenid és a germánium-tellurid vizsgálatára. Mint már említettem, a germánium-üvegek szerkezetét illetően sokféle elképzelés látott napvilágot. Gyakran találkozhatunk azzal a modellel, hogy a kristályos szerkezet egy darabjaként egymáshoz csúcsaikon keresztül kapcsolódó GeS_4 tetraéderekből álló láncok kapcsolódnak két közös éllel rendelkező tetraéderen keresztül [22, 30, 37] (8. ábra)



8. ábra A kristályos germánium-szulfid szerkezetének fragmense

Megpróbáltuk modellezni ezt a szerkezetet is, bár véleményünk szerint ez túl nagy méretű fragmens lenne. Ekkora mértékű korrelációt az irodalomban megtalálható röntgen- és elektrondiffrakciós [38, 50, 51, 52] mérések nem mutatnak az atomok között. Ezenkívül a szerkezet túlságosan flexibilis a csúcsokon keresztül kapcsolódó tetraéderek miatt. Úgy gondolom, ez az oka annak, hogy a számításaink erre a szerkezetre kudarcba fulladtak, bár az atomok nagy számára és tömegére való tekintettel csak szemiempirikus módszereket alkalmazhattunk. Egy másik ok lehet még az is, hogy túl sok szabad vegyértékkel rendelkezik ez a fragmens, és az általunk használt kvantumkémiai program nem tudott megbirkózni vele. De mindeztől függetlenül úgy vélem, nem tévedünk nagyot, ha azt állítom, hogy ilyen méretű klaszter nem létezhet az üveg szerkezetében, mivel az jóval meghaladja a középtávú rendezettség határát.

Ebből kifolyólag vizsgálataink során mindössze a kísérletileg igazolt adatokra, úgymint a kötéstávolságokra, kötésszögekre és a rövidtávú rendezettség egységelemére, a GeS_4 tetraéder létezésére hagyatkoztunk [25, 53, 54, 55].

Akárcsak az arzén-szulfid esetében, itt is a kisebb szerkezeti egységekből indultunk ki, majd újabb és újabb tetraéderekkel kiegészítve azt, haladtunk az egyre nagyobb méretű klaszterek felé. Azt, hogy a modellezett szerkezeti egységek közül melyek létezhetnek valóban a germánium üvegekben, ugyanúgy állapítottuk meg, mint az arzén-szulfid esetében, vagyis kísérleti adatokkal vetettük össze a számítások eredményeként kapott paramétereiket. Sajnos, a fentebb említett okok miatt nem rendelkezünk megfelelő minőségű saját kísérleti spektrumokkal. Így az irodalomban található IR és Raman spektrumokat vettük alapul [30,56]. A 9. táblázatban ezeket a kísérleti frekvenciákat és az általunk modellezett klaszterek rezgési módusainak HF/LANL2DZ módszerrel számított frekvenciáit foglaltam össze.

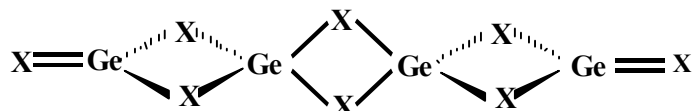
9. táblázat *Germánium-szulfid* számított és kísérleti frekvenciái

Számított frekvenciák (cm ⁻¹) (Intenzitás, önk. egys.)			Kísérleti Raman frekvenciák (cm ⁻¹) (Intenzitás, önk. egys.)	
Ge ₃ S ₆	Ge ₄ S ₈	Ge ₅ S ₁₀	Mitsa [12]	Heo [56]
537.2 (0,1)	536.9 (0,3)	536,6 (0,2)		499 (1,2)
	535.7	536		
472.2		444,6	442 (1,7)	
429.5 (1,6)		433,8 (3,1)	430 (2,8)	435 (2,9)
	411	410,8		
	409.4 (0,8)	410,8 (1,2)		
408.7 (0,2)		408,4		
408.6	405.8 (0,3)	406,7 (0,4)		
		406,6	389 (1,9)	
385.7 (1,3)	387.5 (1,8)	386,3 (2,1)	386 (0,5)	
	364.9 (5,9)	366,4 (6,5)	369 (6)	375 (5,2)
353.1 (2,4)	350.3(3,8)	358,8 (4)	355 (3,4)	
		343,3		342 (8,8)
		341,4 (8,9)		
		341,2		
329.9		328,4		
329.7 (0,7)		328,2 (1,2)		
	325.8	324		
312.6				
	260.3	270,7		
222.8 (0,4)		219,2 (0,7)	223 (0,8)	
208.2				
	188.5			
	169.2 (2,6)	168,1 (2,8)	174 (2,4)	
164.8	163.2	168,1	170 (0,3)	
164.8	162.1	161,4		
		154,1	154 (2,8)	
			132 (5,5)	
114.2 (1,9)	114.9(2,8)	113,7 (3,5)	114 (3,2)	114 (4)
114.2		113,7		
	111.5	112,8	109 (0,5)	
	107.5	101,5 (1,0)	100 (1,1)	
		101,5		
95.3 (0,5)			97 (1,7)	
95.3				
91.5		90,2	90	
		79,6 (1,2)	74 (2,6)	
		79,3		
		79,2		
		50,4 (2,5)	49 (3,1)	
			44 (2)	

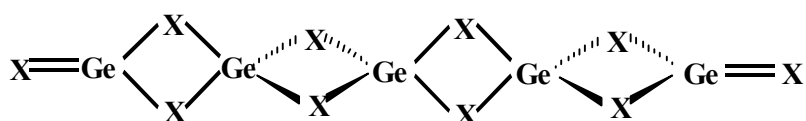
Az így kapott germánium-szulfid klaszterek a következők [57]:



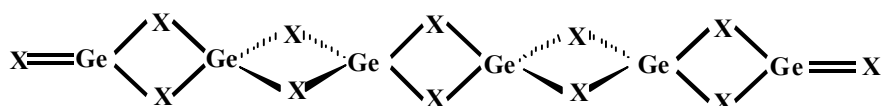
a) Ge_3X_6



b) Ge_4X_8



c) Ge_5X_{10}



d) Ge_6X_{12}

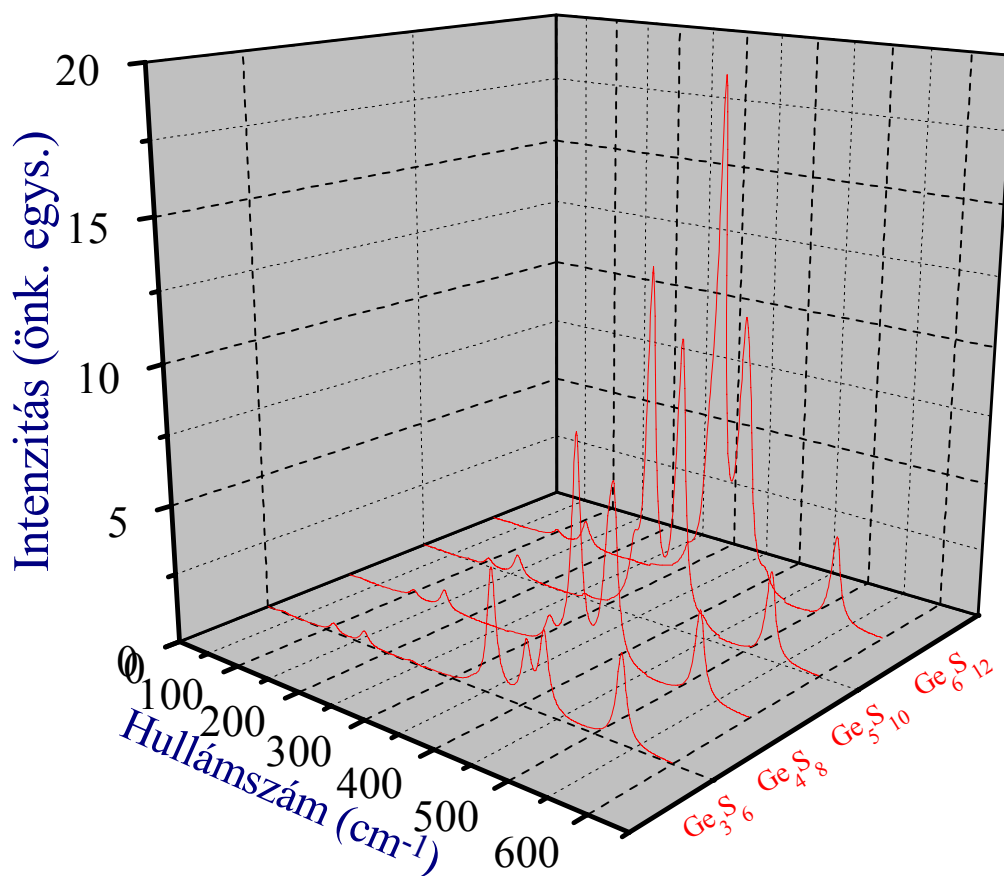
9. ábra A germánium-szulfid, -szelenid és -tellurid klaszterek szerkezete

($X=S, Se, Te$)

Ezek a szerkezeti egységek igen magas szimmetriával rendelkeznek, a D_{2d} , illetve a D_{2h} pontcsoportba tartoznak.

Látható, hogy a germánium-szulfid klaszterek szerkezete sokkal jobban tükrözi a kalkogenidekre jellemző láncszerkezetet, mint azt az arzén-szulfid esetében tapasztalhattuk. A kötéstávolságok alig különböznek az arzén-szulfidban lévőkétől. Természetesen tovább is növelhetnénk a láncot, de kicsi a valószínűsége annak, hogy ilyen hosszú láncok léteznének az üveg szerkezetében.

A 9. ábrán a modellezett klaszterek szimulált infravörös rezgési spektrumait ábrázoltuk. A germánium-szulfid az arzén-szulfidhoz hasonlóan 530 cm^{-1} és $360\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ környékén rendelkezik erős elnyelési sávokkal. Viszont ezenkívül $410\text{-}430\text{ cm}^{-1}$ között is erősen elnyel. A 370 cm^{-1} és 410 cm^{-1} közötti tartomány, amely ugyan nem tartalmaz infravörös-aktív sávot, de két igen erős sáv közé esik, és ezért adott esetben (ha a feladat épp úgy kívánna meg), száloptikai felhasználása problémákba ütközhet.



10. ábra A germánium-szulfid klaszterek szimulált infravörös spektruma

Megfigyelhető, hogy a klasztereket alkotó atomok számának növekedtével az 530 cm^{-1} -nél található sáv intenzitásának aránya egyre csökken a spektrum többi sávjának intenzitásához képest. A normálkoordináta-analízis ad választ erre a jelenségre. Ebből kiderül, hogy ez a sáv minden esetben a láncokat lezáró Ge-S kettős-kötésekhez tartozik, így a nagyobb méretű klaszterekben ennek a súlya egyre csökken. Többek ez lehet az oka annak, hogy ezt a sávot a színeképekben igen nehéz kimutatni.

5.2.2 A GeS₂ klaszterek analízisének értékelése

Az igen intenzív 370 cm⁻¹-nél található sáv Inoue és mtsai közleményében [23] foglaltak szerint a klaszterek “egységelemül” szolgáló GeS₄ tetraéderek antiszimmetrikus vegyérték-rezgéseikhez tartozik. Ezt támasztják alá az általunk elvégzett normálkoordináta-analízis eredményei is, amelyek a következő táblázatokban vannak összefoglalva.

10. táblázat. Ge₃S₆ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₃ S ₆							
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)					
1	537.2	vG2	12	vG3	86		
2	472.2	vG2	49	vG3	40		
3	429.5	vG1	84				
4	408.7	vG1	48	vG2	38		
5	408.7	vG1	48	vG2	38		
6	385.7	vG1	33	vG2	24	βSA1	37
7	353.1	vG1	12	vG2	50	βSA1	32
8	329.9	vG1	43	vG2	54		
9	329.9	vG1	43	vG2	54		
10	312.6	vG1	45	vG2	28	βSA1	17
11	222.8	vG2	15	vG3	38	βSA1	40
12	208.2	vG1	11	vG2	14	βSA1	65
13	164.8	τSA3	67				
14	164.8	τSA3	74				
15	114.2	βSA2	81				
16	114.2	βSA2	81				
17	95.3	δAS2	54				
18	95.3	δAS1	11	δAS2	54		
19	91.5	βG4	35	δAS1	63		
20	28.3	δAS1	46	δAS2	38		
21	28.2	δAS1	45	δAS2	38		

* a táblázatban szereplő jelölések értelmezéséhez a 14. táblázat nyújt információt

11. táblázat. Ge_4S_8 klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge_4S_8				
No.	Számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	536.9	vG4 12	vG3 86	
2	535.7	vG4 11	vG3 86	
5	411	vG1 86		
6	409.4	vG2 44	vG4 35	
7	405.8	vG2 47	vG4 40	
8	387.5	vG1 22	vG4 29	β SG2 20
9	364.9	vG1 39	vG4 38	β SG2 20
10	350.3	vG2 25	vG4 39	β G4 19
14	325.8	vG1 28	vG2 34	vG4 31
15	260.3	vG4 14	β G4 36	β SG2 40
16	188.5	β SG2 70		
17	169.2	τ A3 73		
18	163.2	τ A3 68		
19	162.1	β SG3 34	δ GS2 20	δ GS4 20
20	114.9	β SG1 86		
21	111.5	β SG1 83		
22	107.5	δ GS3 49	δ GS4 49	
23	105.7	β SG3 11	δ GS1 58	δ GS2 25
25	93.2	δ GS1 62		
28	34.6	δ GS1 50	δ GS2 32	
29	20.8	β SG3 10	δ GS1 26	δ GS2 59
30	16.6	δ GS3 71	δ GS4 15	

* a táblázatban szereplő jelölések értelmezéséhez a 14. táblázat nyújt információt

12. táblázat. A Ge_5S_{10} klaszter normálkoordináta-analízisének eredményei

Ge ₅ S ₁₀						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	536,6	vG4	12	vG5	86	
2	536	vG4	12	vG5	86	
3	444,6	vG1	50	vG2	27	vG3 20
4	433,8	vG2	46	vG3	46	
5	410,8	vG1	32	vG2	34	
6	410,8	vG1	35	vG2	37	
7	408,4	vG1	34	vG3	36	vG4 12
8	406,7	vG3	39	vG4	33	
9	406,7	vG3	40	vG4	34	
10	386,3	vG1	12	vG2	19	vG4 25
11	366,4	vG1	15	vG2	42	vG4 23
12	343,3	vG3	28	vG4	34	BSG4 21
13	341,4	vG1	52	vG2	47	
14	341,4	vG1	44	vG2	54	
15	358,8	vG1	36	vG4	28	BSG4 17
16	328,4	vG3	46	vG4	52	
17	328,4	vG3	46	vG4	51	
18	324	vG1	25	vG2	23	vG3 24
19	270,7	vG4	11	BSG2	23	BSG4 52
20	219,2	vG1	13	BSG2	51	BSG4 18
21	168,1	BSG3	24	τGO1	44	δGS1 14
22	168,1	τGO1	68			
23	161,4	BSG3	19	BSG5	20	δGS1 47
24	161,4	BSG5	12	τGO1	56	
25	154,1	BSG2	49	BSG4	20	
26	113,7	BSG1	77			
27	113,7	BSG1	76			
28	112,8	BSG3	24	δGS1	47	
29	101,5	δGS1	66			
30	101,5	BSG3	21	δGS1	54	

A 12. táblázat folytatása

31	90,2	BSG3	99			
32	79,6	vG1	11	BSG2	19	BSG4 51
33	79,3	BSG3	14	δGS1	70	
34	79,2	BSG3	30	BSG5	34	
35	50,4	BSG3	20	δGS1	51	
36	29,3	δGS1	83			
37	29,3	δGS1	83			
38	12,6	δGS1	88			
39	12,3	BSG5	24	δGS1	52	

* a táblázatban szereplő jelölések értelmezéséhez a 14. táblázat nyújt információt

13. táblázat. A Ge_6S_{12} klaszter normálkoordináta-analízisének eredményei

G ₆ S ₁₂						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	536.1	vG5	14	vG6	84	
2	535.8	vG5	13	vG6	84	
3	445.5	vG1	36	vG2	35	vG3 14 vG4 12
4	439.0	vG2	21	vG3	32	vG4 32
5	425.9	vG1	21	vG3	23	vG4 39
6	411.3	vG2	40	vG3	43	
7	410.7	vG1	58	vG4	15	vG5 12
8	408.4	vG2	38	vG3	46	
9	407.3	vG4	49	vG5	41	
10	405.8	vG1	29	vG4	33	vG5 29
11	401.7	vG1	13	vG2	30	vG4 32
12	385.4	vG1	11	vG2	13	vG4 16 vG5 12
13	366.2	vG1	27	vG3	27	δGS2 15 δGS4 12
14	362.9	vG2	33	vG5	12	βSG1 11 δGS4 15
15	352.4	vG2	23	vG5	21	δGS2 13 δGS4 14
16	341.3	vG2	50	vG3	48	

A 13. táblázat folytatása

17	340.8	vG2	53	vG3	45				
18	340.1	vG1	99						
19	339.0	vG4	24	vG5	24	δ GS2	19		
20	328.3	vG4	45	vG5	51				
21	328.3	vG4	45	vG5	52				
22	322.4	vG1	20	vG2	18	vG3	16	vG4	19
23	277.0	vG5	12	β SG1	19	δ GS2	28	δ GS4	11
24	237.6	vG5	17	β SG2	19	δ GS2	23	δ GS4	27
25	187.8	vG5	13	β SG1	22	β SG3	18	δ GS4	25
26	169.7	β SG2	19	β SG3	22	τ A3	13	δ GS3	15
27	166.4	β SG2	42	β SG3	12	δ GS2	33		
28	166.3	β SG3	26	τ A3	24	δ GS4	18		
29	161.0	δ GS1	50						
30	160.2	β SG2	30	δ GS2	23	δ GS3	23		
31	130.0	vG3	18	β SG2	13	β SG3	23	δ GS2	17
32	115.4	β SG2	33	β SG3	19	δ GS2	36		
33	114.2	β SG4	84						
34	113.2	β SG4	89						
35	104.7	β SG2	11	β SG3	20	τ A3	41		
36	101.2	β SG3	47	δ GS2	21	δ GS4	22		
37	99.3	β SG3	21	τ A3	40	δ GS4	10		
38	90.0	β SG3	12	δ GS3	44	δ GS4	20		
39	80.0	β SG2	15	τ A3	10	δ GS2	53		
40	76.2	β SG2	24	β SG3	47	δ GS4	22		
41	72.5	β SG2	12	β SG3	15	δ GS3	20	δ GS4	39
42	66.6	vG3	12	β SG1	24	β SG2	22	β SG3	10
43	41.3	β SG2	58	β SG3	21	δ GS2	10		
44	32.3	δ GS2	22	δ GS5	50				
45	25.5	δ GS5	79						
46	19.8	δ GS3	42	δ GS4	44				
47	9.6	β SG2	20	δ GS2	56	δ GS5	11		
48	9.1	δ GS3	56	δ GS4	32				

* a táblázatban szereplő jelölések értelmezéséhez a 14. táblázat nyújt információt

14. táblázat A Ge_3S_{10} klaszter analízise jelöléseinek magyarázata

Nyújtási koordináták				
vG1	Ge ₁ -X ₁	Ge ₁ -X ₂	Ge _{1a} -X _{1a}	Ge ₁ -X _{2a}
vG2	X ₁ - Ge ₂	X ₂ - Ge ₂	X _{1a} - Ge _{2a}	X _{2a} - Ge _{2a}
vG3	Ge ₂ -X ₃	Ge ₂ -X ₄	Ge _{2a} -X _{3a}	Ge _{2a} -X _{4a}
vG4	X ₃ - Ge ₃	X ₄ - Ge ₃	X _{3a} - Ge _{3a}	X _{4a} - Ge _{3a}
vG5	Ge ₃ -X ₅	Ge _{3a} -X _{5a}		
Kötésszög koordináták				
BSG1	X ₅ - Ge ₃ - X ₃	X _{5a} - Ge _{3a} - X _{3a}		
BSG2	Ge ₃ - X ₃ - Ge ₂	Ge _{3a} - X _{3a} - Ge _{2a}		
BSG3	X ₃ - Ge ₂ - X ₁	X ₄ - Ge ₂ - X ₂	X _{3a} - Ge _{2a} - X _{1a}	X _{4a} - Ge _{2a} - X _{2a}
BSG4	Ge ₁ -X ₁ - Ge ₂	Ge _{1a} -X _{1a} - Ge _{2a}		
BSG5	X ₁ - Ge ₁ - X _{1a}			
Out-of-plane koordináták				
τGO1	X ₅ - X ₃ - X ₄ - Ge ₃	X _{5a} -X _{3a} -X _{4a} -Ge _{3a}		
Torziósszög koordináták				
δGS1	X ₅ - Ge ₃ - X ₃ - Ge ₂	Ge ₃ - X ₃ - Ge ₂ - X ₁	X ₃ -Ge ₂ -X ₁ -Ge ₁	Ge ₂ -X ₁ -Ge ₁ - X _{1a}
	X ₁ -Ge ₁ - X _{1a} -Ge _{2a}	Ge _{1a} -X _{1a} -Ge _{2a} -X _{3a}	X _{1a} -Ge _{2a} -X _{3a} -Ge _{3a}	Ge _{2a} -X _{3a} -Ge _{3a} -X _a

vG* - nyújtási koordináták

βSG* - kötésszögek

δGS* - torziósszögek

τGO* - síkra merőleges deformáció

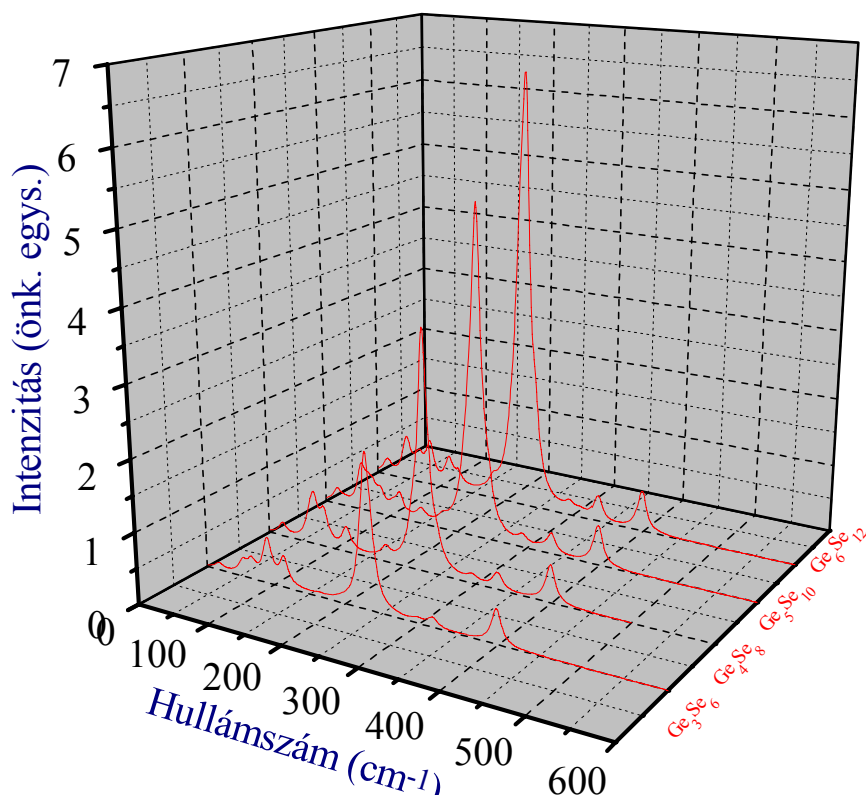
Minden klaszter esetében egy csoportba azok a belső koordináták kerültek, melyek szimmetriaműveletek segítségével egymásba transzformálhatók.

Az arzén-szulfidhoz hasonlóan a germánium-szulfid vizsgálatokor is megfigyelhető a rezgési spektrumok átfedő sáv szerkezetének kialakulása, bár ez a szimulált színeképekből nem annyira egyértelmű, mint az arzén-szulfid esetében.

Tüzetes vizsgálatnak alávetve a számított geometriai adatokat és rezgési színeképeket, valamint ezeket összevetve az irodalomban található kísérleti adatokkal és spektrumokkal, azt a megállapítást tehetjük, hogy a germánium-szulfid tömbüveg szerkezetében az általunk modellezett szerkezeti egységek közül a legnagyobb valószínűséggel a két legnagyobb méretű klaszter található meg. Ezt annak alapján mondhatjuk, hogy e két klaszternek a rezgési frekvenciái mutatják a legnagyobb egyezést a kísérleti spektrumokkal (9. táblázat). A két kisebb méretű klaszter valószínűleg általában két hosszabb lánc között létesít kapcsolatot.

5.2.3 Germánium-szelenid és -tellurid szerkezeti egységeinek vizsgálata

A germánium-szelenid és a germánium–tellurid szerkezetének vizsgálatokor hasonló módon jártunk el mint a megfelelő arzén üvegek esetében. Mivel ezeket az anyagokat alkotó atomok elektronszerkezetüket tekintve hasonlóak, makroszkopikus tulajdonságaik is jó egyezést mutatnak, feltételeztük, hogy a szerkezetük is hasonló módon épül fel. Ez azt jelenti, hogy rájuk is érvényes a klasztermodell, a rövid távú rendezettséget biztosító egységelemük pedig a GeX_4 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) tetraéder. Ám ez esetben valamivel nagyobb mennyiségű tapasztalati adattal rendelkezünk az összehasonlításokhoz, mint az arzén üvegek esetében, mivel ezek némileg széleskörűbben vizsgált anyagok [22, 25, 37, 52, 53]. Ennek köszönhetően - amellett, hogy akárcsak az arzén-szelenid és –tellurid vizsgálatokor - most is eljutottunk a potenciál-felület abszolút minimumába, és több lehetőségünk nyílt a számításaink helyességének ellenőrzésére. Ennek jó példái a [22] közleményekben található amorf GeSe_2 Raman spektrumok is, melyekben 210 cm^{-1} –nél erős sáv található. Ehhez az értékhez konvergál a lánchossz növekedésével a germánium-szelenid szimulált spektrumának egyik sávja (11. ábra).



11. ábra GeSe_2 klaszterek szimulált Raman színeképe

VI. Az arzén és a germánium kalkogenidek összehasonlítása

6.1 Fizikai jellemzők változása az atomok rendszámának növekedtével

A germánium kalkogenidek összehasonlító vizsgálatakor több, az arzén üvegek jellemzésekor tetthez hasonló következtetést vonhatunk le. Eszerint az üveget alkotó atomok tömegének növekedtével a kötéstávolságok rendre 0,15-0,2 Å-mel nőnek. Ellenben a kötés- és torziósszögek nagymértékű hasonlósága azt eredményezi, hogy azonos szerkezetű klaszterek léteznek mindegyik üvegben, és ezek megőrzik magas szimmetriájukat, ami D_{2d} illetve D_{2h} . Az arzén- illetve a germánium-kalkogenidek általunk vizsgált lehetséges klasztertípusainak geometriai adatait a 15. táblázat tartalmazza. A számítások eredményeként kapott adatokat összehasonlítottuk az irodalomban található kísérleti adatokkal.

15. táblázat *Az arzén- és a germánium-kalkogenidek klasztereinek geometriai adatai*

Geometriai adatok				
	Számított		Kísérleti [12,20,25,27,30,54,56]	
	Kötéstávolságok (Å)	Kötésszögek	Kötéstávolságok (Å)	Kötésszögek
Arzén-szulfid	2,35-2,38	101° (S-As-S), 104° (As-S-As)	2,33	99° (S-As-S), 105° (As-S-As)
Arzén-szelenid	2,42	102° (Se-As-Se), 105° (As-Se-As)	2,40	
Arzén-tellurid	2,69	102° (Te-As-Te), 105° (As-Te-As)	2,69	
Germánium-szulfid	2,30	93° (S-Ge-S) 86° (Ge-S-Ge) 116° (S-Ge-S*)	2,28	93° (S-Ge-S) 86° (Ge-S-Ge) 111° (S-Ge-S*)
Germánium-szelenid	2,42-2,43	95° (Se-Ge-Se) 85° (Ge-Se-Ge) 117° (Se-Ge-Se*)	2,37	
Germánium-tellurid	2,64	96° (Te-Ge-Te) 83° (Ge-Te-Ge) 116° (Te-Ge-Te*)		

Az atomtömegek, illetve a kötéstávolságok növekedése azt eredményezi, hogy a klaszterek egyes rezgési módusainak frekvenciája jelentősen lecsökken. Ez a csökkenés esetenként $50-60\text{ cm}^{-1}$, néha ennél több is lehet. Így a germánium-szulfid spektrumában 530 cm^{-1} -nél található a Ge-S kettőskötéshez tartozó frekvencia, a germánium-szelenid szinképében pedig ez mindössze 400 cm^{-1} . Ezenkívül, akárcsak az arzén-kalkogenidek

esetében, ehhez a lezáráshoz tartozó rezgési módok jól elkülönülnek az adott klaszter többi rezgési módjától, különösképp a germánium-atom és a hozzá kapcsolódó két kénatom által meghatározott síkból való kitérés koordinátákhöz tartozók.

Összehasonlítva a germánium-szelenid és –tellurid egy-egy klaszterének normálkoordináta-analízisét (a többi NCA eredményt l. a Függelékben) a germánium-szulfidéval (10. táblázat), megfigyelhetők az előző vizsgálatok során megmutatkozó tendenciák, miszerint az atomtömegek növekedtével a különböző típusú nyújtási koordináták súlya az egyes rezgési módusok energiáiban egyre kiegyenlítettebb (16.-17. táblázat)

16. táblázat. Ge_4Se_8 klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₄ Se ₈						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	401.0	vG4	20	vG3	72	
2	399.8	vG4	20	vG3	73	
5	299.6	vG1	82			
6	298.0	vG2	40	vG4	37	
7	296.1	vG2	40	vG4	43	
8	248.6	vG1	98			
9	236.7	vG2	45	vG4	52	
10	235.3	vG2	49	vG4	47	
14	193.3	vG1	25	vG2	34	vG4 25
15	174.7	vG4	18	βG4	21	βSG2 32
16	130.0	vG1	18	βSG2	62	
17	117.6	τA3	69			
18	112.1	τA3	69			
19	105.9	βSG3	41	δGS2	22	δGS4 10
22	72.7	βSG1	66	δGS4	13	
23	70.7	δGS1	53			
25	63.6	δGS3	49	δGS4	49	
28	21.5	δGS1	57	δGS2	26	
29	13.1	δGS1	34	δGS2	53	
30	10.5	δGS3	70	δGS4	20	

*a táblázat jelöléseinek magyarázatához a 14. táblázat nyújt segítséget

17. táblázat. Ge_4Te_8 klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₄ Te ₈							
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)					
1	330.1	vG4	24	vG3	66		
2	328.9	vG4	24	vG3	67		
5	245.9	vG1	81				
6	245.4	vG2	33	vG4	49		
7	245.3	vG2	34	vG4	43		
8	215.8	vG1	96				
9	206.7	vG2	53	vG4	43		
10	204.9	vG2	57	vG4	41		
14	135.4	vG1	23	vG2	34	vG4	23
15	125.2	vG4	20	vG3	17	βSG2	29
16	95.4	vG1	22	βSG2	57		
17	91.3	τA3	69				
18	89.3	τA3	73				
19	77.7	βSG1	14	βSG3	46	δGS2	22
22	55.2	δGS1	52				
23	52.2	βSG1	56	δGS4	15		
25	46.3	δGS3	49	δGS4	50		
28	14.9	δGS1	60	δGS2	25		
29	9.2	δGS1	37	δGS2	51		
30	6.9	δGS3	70	δGS4	23		

*a táblázat jelöléseinek magyarázatához a 14. táblázat nyújt segítséget

Ez a jelenség mélyebb magyarázatot nyerhet, ha összehasonlítjuk a kén, a szelén és a tellúratomok első ionizációs energiáit. Ezek rendre 10,357, 9,75 és 9,1 eV [59]. Ebből kitűnik, hogy legkönnyebben a tellúratom ereszti el az egyik elektronját a külső elektronhéjról, mivel a nagy tömegszáma azt jelenti, hogy bár az atommag töltése igen nagy, a belső elektronhéjakon lévő elektronok leárnyékolják az általa létrehozott teret, és így az kevésbé vonzza a külső elektronokat. Ezenkívül a külső héj távolsága az atommagtól igen nagy, és ez szintén gyengíti az elektron kötődését az atommaghoz. Ezáltal a tellúratom egyik elektronja

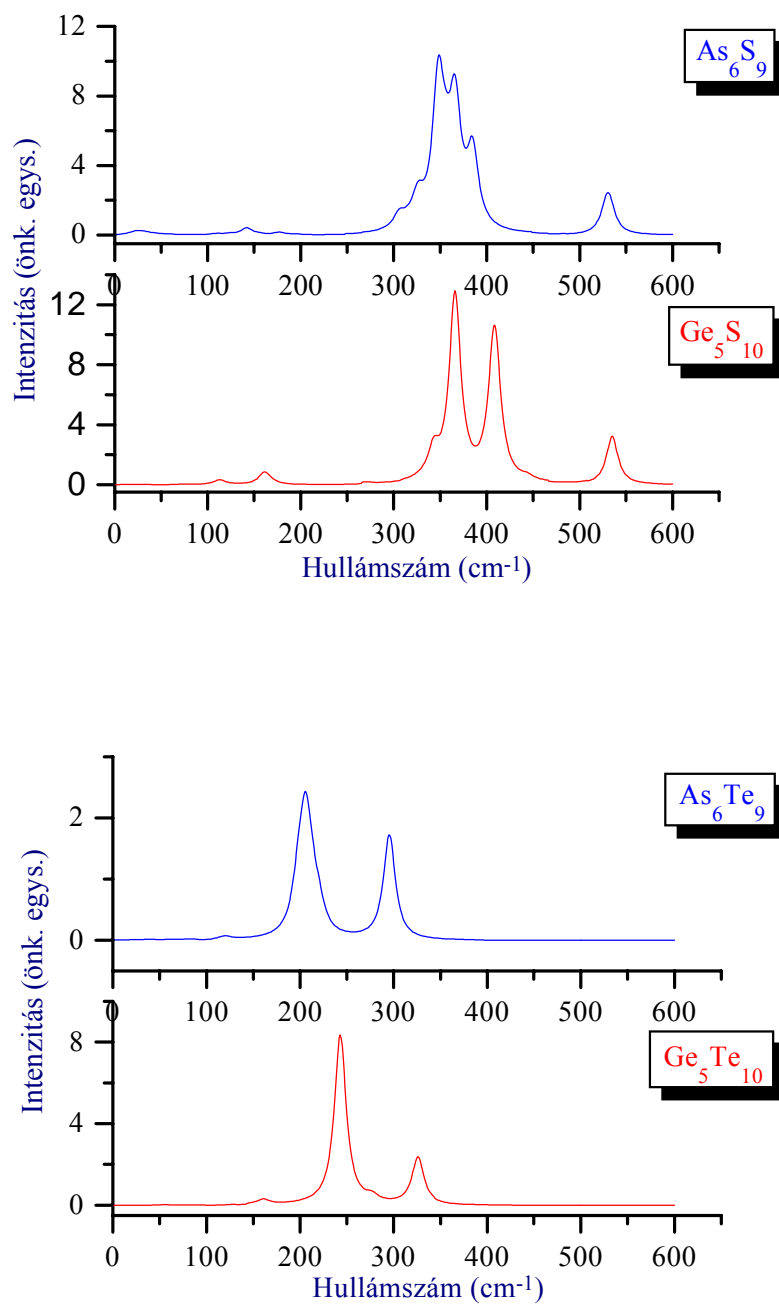
könnyebben kerülhet molekulapályára, és azokon az elektronok átlagos tartózkodási valószínűsége kiegyenlítettebb. Így kollektívabb rezgések jönnek létre, és a nyújtási koordináták könnyebben csatolódnak egy-egy rezgési módon belül. Ezt alátámasztja, hogy az ionizációs energia növekedtével (az elektronfelhő kevésbé árnyékolja le az atommagot) ez a jelenség egyre csökken. Megfigyelhető, hogy a legnagyobb ionizációs energiával rendelkező atomok (kén) alkotta szerkezeti egységekben egy rezgési módon belül már többnyire csak egy adott típusú nyújtási koordináta dominál. Ez a szulfid-, szelenid- és tellurid-klaszterek közti különbség inkább a germánium-üvegek esetében szignifikáns.

A rezgési erőállandókat vizsgálva észrevehetjük, hogy a legnagyobb erőállandó a germánium-szulfid lánclezáráshoz tartozó rezgési módnál fordul elő. Ez kb. a kétszerese az ezekben a klaszterekben létező többi erőállandónak. Ez érthető is, hiszen ebben az esetben a kénatom kettős kötéssel kapcsolódik a germánium-atomhoz. Viszont a germánium-szelenid és germánium-tellurid klaszterekben ez a különbség az erőállandók között fokozatosan csökken, vagyis a nehezebb atomok esetében ez a kettőskötés-jelleg egyre inkább eltűnik. Többek között ez az egyik magyarázata a már fentebb említett jelenségeknek, hogy a legmagasabb frekvenciához tartozó rezgési módokban Ge-S lánclezárási belső koordinátáinak dominanciája az atomtömegek növekedtével fokozatosan csökken. Ez a jelenség is azt mutatja, hogy az elektroneloszlás a kalkogén atom rendszámának növekedtével (és az ionizációs energia csökkenésével) a molekulában kiegyenlítődik.

A különböző típusú belső koordinátákhoz (nyújtás, kötésszög, torziósszög) tartozó rezgési módok egyre gyengébben kombinálódnak az atomtömeg növekedtével. Ennek eredményeként mind az arzén-, mind a germánium-üvegekben a rezgési módok letisztulnak. Ekképpen jelentősen egyszerűsödik a szerkezeti egységek rezgési színekének a leírása.

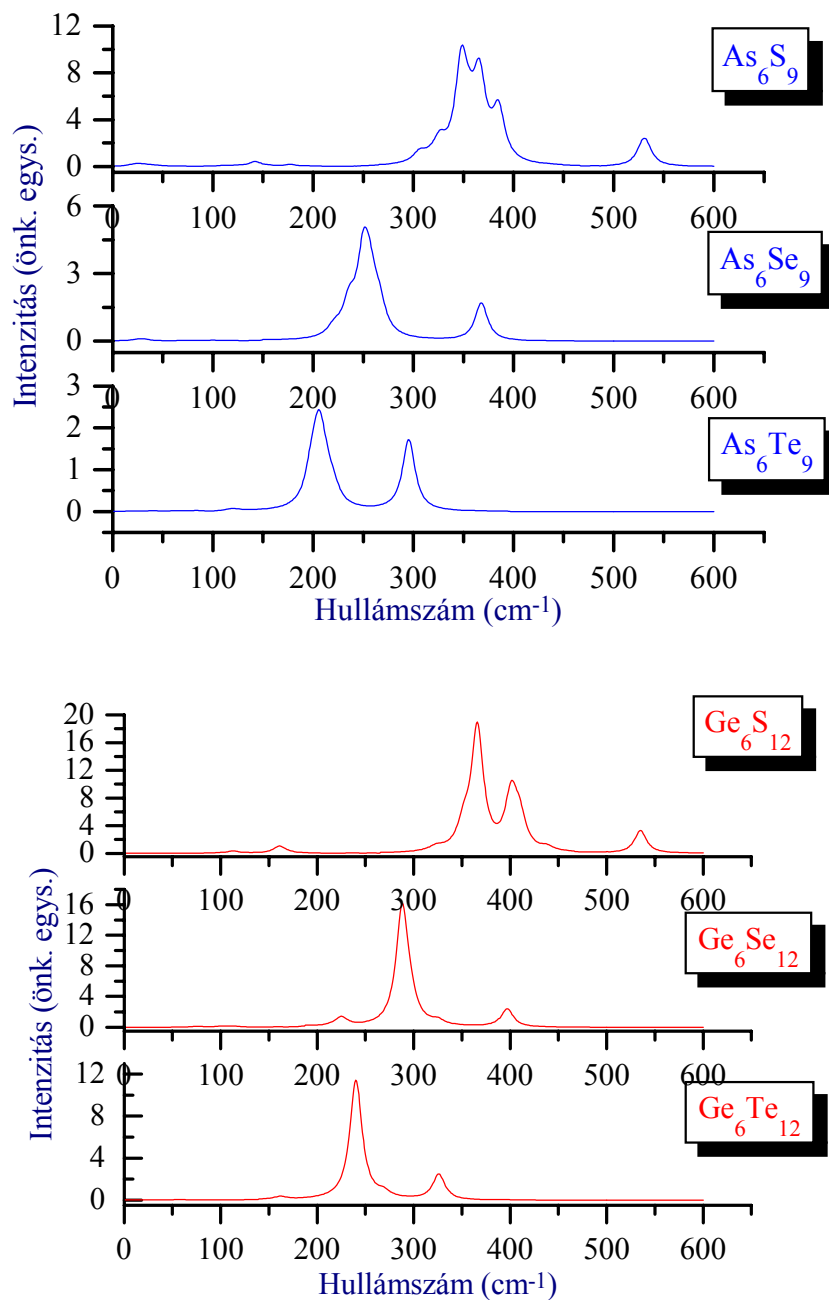
6.2 Alkalmazási lehetőségek

A száloptikai valamint optoelektronikai felhasználhatóság tekintetében jelentős segítséget nyújthat, ha összevetjük a különböző szerkezetű és összetételű klaszterek szimulált rezgési színeit. Az 12. ábrán néhány kb. azonos méretű arzén- és germánium-klaszter szimulált infravörös spektrumát hasonlítjuk össze. Jól látható, hogy ezekben az esetekben, ahol is mindkét üvegben azonos szubsztituensek szerepelnek, az infravörös elnyelési sávok vagy egybeesnek vagy erősen átfednek. Az ilyen keverékek egyes esetekben sávszűrőként alkalmazhatóak.



12. ábra. Arzén- és germánium üvegek klasztereinek szimulált IR színeke

Ha az adott feladat azt kívánja meg, hogy az általunk használt anyag, anyagok egy bizonyos frekvenciatartományban átereszenek, ahhoz segítséget nyújthat az 13. ábra. Itt az azonos méretű de különböző szubsztituensű arzén- illetve germánium-klaszterek szimulált spektrumait ábrázoltuk.



13. ábra. *Különböző szubsztituensű arzén és germánium klaszterek spektrumainak összehasonlítása*

Észrevehetjük, hogy ezek az anyagok olyan rendszert alkothatnak, hogy ha a kérdéses frekvenciánál az egyik anyag elnyel, és a másik anyag átérésztése sem teljes, akkor a harmadikat vehetjük igénybe, mivel annak ott nincs elnyelése. Jó példa erre a germánium-szulfid esetében már 390 cm^{-1} környéki rész, ahol a germánium-szelenid elnyel, a –szulfidnál két csúcs közötti minimum van, viszont germánium-tellurid itt átérészt. Ez a megállapítás tulajdonképpen érvényes az egész vizsgált frekvenciatartományra.

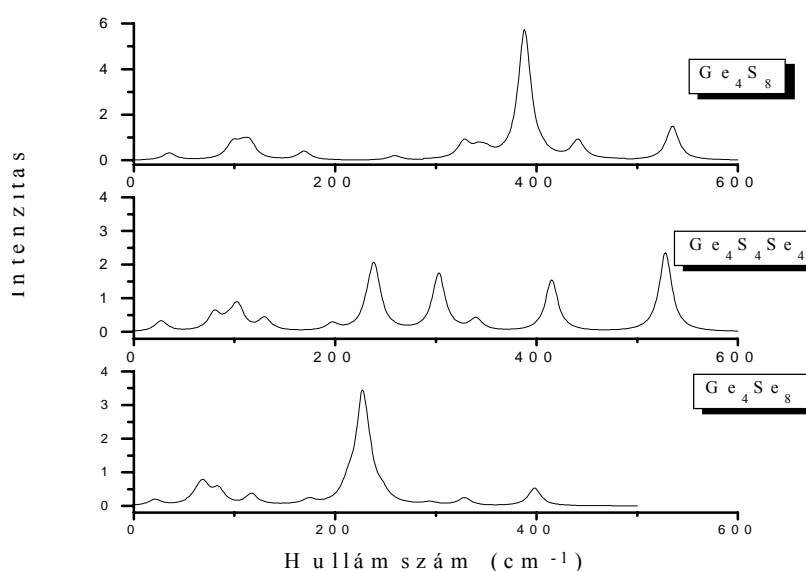
VII. As-S-Se és Ge-S-Se hármasrendszerek vizsgálata.

Az optoelektronikai iparban igen széleskörűen alkalmazzák nemcsak a bináris arzén- és germánium-kalkogenideket, hanem azok keverékeit és a többkomponensű üvegeket is [60-63]. Mi is vizsgálatnak vetettünk alá - a teljesség igénye nélkül - néhány arzén- és germánium-szulfid-szelenid klasztert.

Első lépésben a legkisebb szerkezeti egységgel kezdtük, mégpedig az As_2X_5 klasztertípusokkal [64]. Fokozatosan növelve a szelén részarányát a szulfidéhoz képest, modelleztünk minden lehetséges szubsztitúciós variációt (számszerint 19). Ennek eredményeit a 18-23. táblázatok foglalják össze (az izomerek és ezáltal az adatok túlzottan nagy mennyiségére való tekintettel, csak a legszimmetrikusabb izomereket választottam ki).

A szelén részarányának növekedtével az a megállapításunk látszik igazolódni, hogy a szubsztituens atomtömegének növekedtével a rezgési módok letisztulnak, mivel jól láthatóan a rezgésekben egyre inkább csak egy adott típusú belső koordináta dominál, és az As_2Se_5 szerkezetnél szinte már csak ilyenek találhatók.

Ebben megerősítést nyerhetünk, ha szemügyre vesszük néhány terner (-szulfid, -szelenid) klaszter normálkoordináta-analízisének eredményeit (l. a Függelékben), valamint a $\text{Ge}_4\text{S}_4\text{Se}_4$ klaszter szimulált Raman színeképét [65] (14. ábra).



14. ábra Germánium-szulfid, -szelenid és -szulfid-szelenid szimulált Raman spektruma.

Ezekből kitűnik, hogy egy adott rezgési módban többnyire csak egy, vagy kénhez vagy szelénhez tartozó belső koordinátatípus dominál, azok különválnak As-S és As-Se rezgési módokra.

A kétkomponensű (bináris) üvegek vizsgálatakor tett megállapításunkat, miszerint az a jelenség, hogy egy belsőkoordináta-típus dominanciájának eltűnése egy rezgési módon belül a szerkezeti egységet alkotó atomok atomtömegének a növekedtével, az atomok ionizációs energiájával hozható összefüggésbe, megvizsgáltuk háromkomponensű klaszterek esetében is. Vizsgáltuk az $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$, $\text{As}_4\text{S}_3\text{Te}_3$, $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$ és Ge-S-Se hármasszusztruktúrákat. Az $\text{As}_4\text{X}_3\text{Y}_3$ (X, Y=S, Se, Te) klasztereknél egy sztöchiometriai képletre kétféle lehetséges szerkezetet vizsgáltunk a szimmetria megőrzése mellett. Az egyik, ha az X-típusú atom a piramis csúcsát adó arzénatom mellett helyezkedik el, a másik pedig ha lánclezárásként funkcionál. Hasonló, bár nem ennyire teljes volt az eljárás a germánium klasztereknél is.

Az figyelhető meg, hogy abban az esetben, ha a könnyebbik atom (S, Se) a lezárásokban vesz részt, akkor mind a rezgések frekvenciái, mind a nyújtási koordinátái által meghatározott rezgési módok elkülönülnek.

Viszont, ha a helyén a nehezebb atom szerepel, a rezgési módokban már korántsem fedezhető fel ilyen egyértelmű dominanciája egyetlen belső koordinátának sem. Gyakorlatilag minden rezgési módban több belsőkoordináta csoport szerepel. Nem beszélhetünk tisztán a szelén vagy a tellúr nyújtási koordinátájának rezgési módjáról. A 22-26 táblázatok ezen szerkezetek analízisének eredményét mutatják be.

24. táblázat $As_4Se_3S_3$ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

$As_4Se_3S_3$				
No.	számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	522.4	vAsS3 99		
2	519.6	vAsS3 99		
3	519.6	vAsS3 99		
4	262.8	vAsSe2 69		
5	257.4	vAsSe1 78	vAsSe2 10	
6	257.4	vAsSe1 78		
7	239.6	vAsSe1 12	vAsSe2 74	
8	239.5	vAsSe1 12	vAsSe2 74	
9	216.9	vAsSe1 74	β SA3 18	
10	167.4	vAsSe2 25	β SA1 28	β SA2 26
11	139.8	vAsSe2 12	β SA3 69	
12	139.8	vAsSe2 12	β SA3 69	
13	108.6	vAsSe1 14	β SA1 26	β SA3 54
14	86.7	β SA1 64		
15	86.7	β SA1 64		
16	51.8	β SA1 10	β SA2 64	δ AS1 17
17	51.8	β SA1 10	β SA2 64	δ AS1 17
18	42.1	β SA1 23	δ AS1 34	δ AS2 23
19	40.9	β SA1 12	β SA2 41	δ AS1 41
20	31.1	β SA1 12	δ AS1 63	δ AS2 14
21	31.1	β SA1 12	δ AS1 63	δ AS2 14
22	17.4	δ AS1 21	δ AS2 71	
23	14.5	δ AS1 10	δ AS2 80	
24	14.5	δ AS1 11	δ AS2 80	

25. táblázat $As_4S_3Se_3$ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

$As_4S_3Se_3$				
No.	számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	384.8	vA1 31	vA2 41	vASe3 20
2	379.3	vA1 14	vASe3 75	
3	379.2	vA1 13	vASe3 75	
4	372.6	vA2 12	vASe3 76	
5	351.6	vA1 54	vA2 18	vASe3 21
6	351.5	vA1 54	vA2 18	vASe3 20
7	318.0	vA1 19	vA2 59	
8	318.0	vA1 19	vA2 58	
9	313.1	vA1 46	vA2 23	β SA3 14
10	194.4	vA2 22	β SA1 47	β SA2 19
11	147.2	β SA1 55	β SA3 14	
12	147.0	β SA1 55	β SA3 14	
13	98.7	β SA1 25	β SA3 56	
14	98.7	β SA1 25	β SA3 56	
15	91.5	β SA1 12	β SA3 75	
16	62.0	β SA2 69		
17	62.0	β SA2 69		
18	57.5	β SA1 22	β SA2 58	
19	28.1	δ AS1 66	δ AS2 28	
20	19.3	δ AS1 64	δ AS2 20	
21	19.0	δ AS1 65	δ AS2 19	
22	13.6	β SA2 10	δ AS1 25	δ AS2 61
23	10.8	δ AS1 15	δ AS2 71	
24	10.6	δ AS1 14	δ AS2 72	

26. táblázat $As_4S_3Te_3$ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

$As_4S_3Te_3$				
No.	Számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	382.0	vA1 36	vA2 56	
2	364.5	vA1 71	vA2 23	
3	364.5	vA1 71	vA2 23	
4	316.3	vA1 30	vAT3 25	β SA2 14
5	311.2	vA1 14	vA2 38	vAT3 28
6	311.2	vA1 14	vA2 38	vAT3 28
7	302.5	vA1 17	vA2 10	vAT3 68
8	301.1	vA2 28	vAT3 66	
9	301.1	vA2 28	vAT3 66	
10	195.5	vA2 24	β SA1 42	β SA2 21
11	156.1	β SA1 76		
12	156.1	β SA1 76		
13	87.5	β SA1 13	β SA3 66	
14	87.5	β SA1 13	β SA3 66	
15	76.0	β SA1 12	β SA3 74	
16	46.4	β SA2 62		
17	46.4	β SA2 62		
18	28.9	δ AS2 77		
19	28.9	δ AS2 77		
20	27.1	δ AS1 90		
21	23.8	β SA1 28	β SA2 61	
22	9.0	β SA1 11	δ AS1 74	
23	8.9	β SA1 11	δ AS1 74	
24	8.6	δ AS2 90		

27. táblázat $As_4Te_3S_3$ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

$As_4Te_3S_3$				
No.	számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	513.6	$\nu AS3$ 99		
2	510.9	$\nu AS3$ 99		
3	510.9	$\nu AS3$ 99		
4	222.3	$\nu AT1$ 84		
5	222.3	$\nu AT1$ 84		
6	217.9	$\nu AT2$ 68	$\beta SA3$ 16	
7	204.1	$\nu AT2$ 73	$\beta SA3$ 13	
8	204.1	$\nu AT2$ 73	$\beta SA3$ 13	
9	164.6	$\nu AT1$ 77	$\beta SA3$ 11	
10	143.2	$\nu AT2$ 29	$\beta SA2$ 27	$\beta SA3$ 25
11	125.4	$\nu AT2$ 19	$\beta SA3$ 70	
12	125.4	$\nu AT2$ 19	$\beta SA3$ 70	
13	95.0	$\nu AT1$ 17	$\beta SA1$ 34	$\beta SA3$ 39
14	67.4	$\beta SA1$ 66		
15	67.4	$\beta SA1$ 66		
16	50.6	$\delta AS1$ 64	$\delta AS2$ 30	
17	43.4	$\beta SA2$ 35	$\delta AS1$ 53	
18	43.4	$\beta SA2$ 35	$\delta AS1$ 53	
19	36.7	$\beta SA1$ 17	$\beta SA2$ 38	$\delta AS2$ 24
20	36.7	$\beta SA1$ 17	$\beta SA2$ 38	$\delta AS2$ 24
21	29.5	$\beta SA1$ 33	$\beta SA2$ 50	
22	19.6	$\delta AS1$ 31	$\delta AS2$ 64	
23	16.1	$\delta AS1$ 18	$\delta AS2$ 72	
24	16.1	$\delta AS1$ 18	$\delta AS2$ 72	

A 24-27 táblázatok jelöléseinek magyarázatához az 5-6 táblázat nyújt segítséget

28. táblázat $Ge_4S_4Se_4$ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

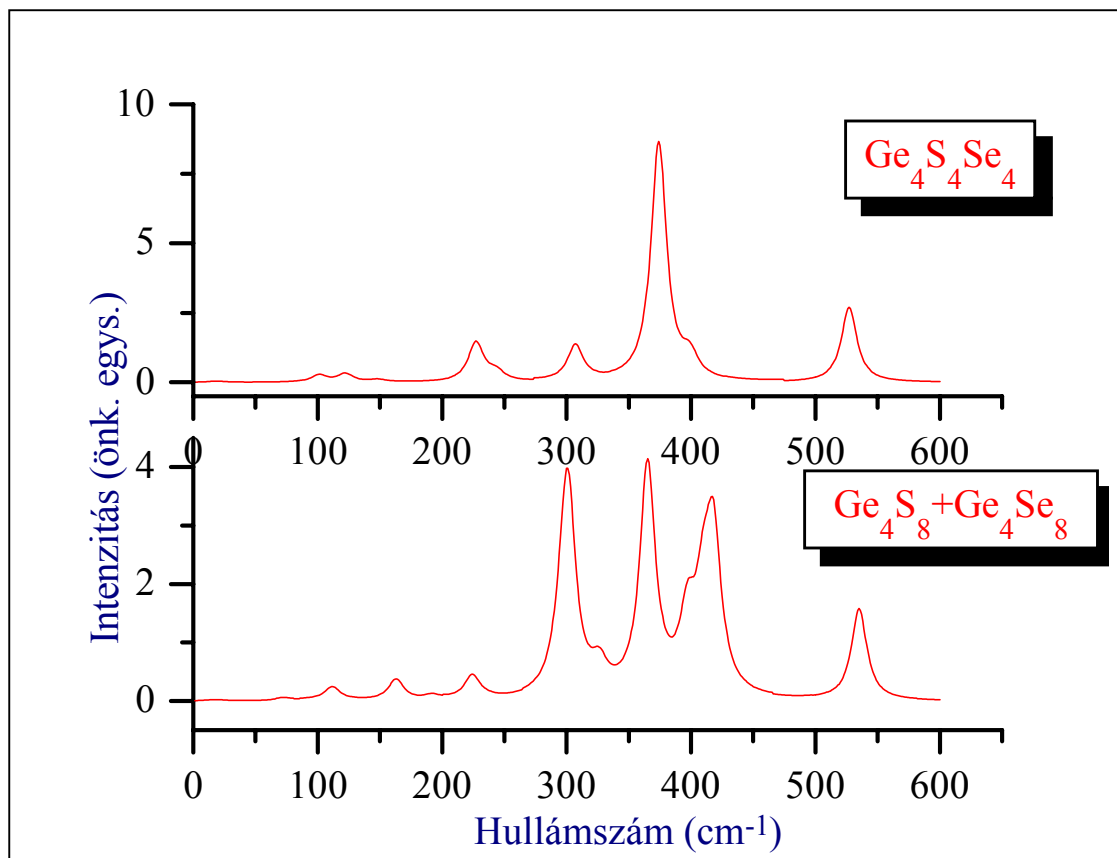
$Ge_4S_4Se_4$				
No.	számított frekvenciák (cm^{-1})	PED (típus%)		
1	529.1	vGS3	92	
2	528.3	vGS3	92	
3	415.3	vGS1	84	
4	399.4	vGS1	88	
5	374.9	vGS1	84	vGSe2 13
6	340.4	vGS1	97	
7	309.3	vGSe2	40	vGSe4 33
8	304.4	vGSe2	45	β G4 51
9	303.6	vGSe2	42	vGSe4 39
10	244.8	vGSe2	36	vGSe4 47
11	240.7	vGSe4	86	
12	237.7	vGSe2	42	vGSe4 55
13	236.1	vGSe2	46	vGSe4 50
14	228.0	vGSe2	47	vGSe4 45
15	197.9	vGSe2	25	β SG2 53
16	165.7	β SG2	90	
17	147.7	β SG3	33	δ GS2 17 δGS4 21
18	130.9	τ A3	69	
19	122.6	τ A3	69	
20	103.7	β SG1	90	
21	103.7	β SG3	10	δ GS1 56 δGS2 25
22	101.4	β SG1	85	
23	94.4	δ GS3	49	δ GS4 49
24	83.8	δ GS1	57	
25	80.3	vG2	19	β G4 32 βSG2 34
26	66.9	β SG3	28	δ GS3 58
27	39.0	β SG3	36	δ GS2 30 δGS3 32
28	27.5	δ GS1	56	δ GS2 27
29	18.7	δ GS1	30	δ GS2 57
30	14.6	δ GS3	76	δ GS4 11

*a táblázat jelöléseinek magyarázatához l. a 14. táblázatot

Ha megvizsgáljuk az egyes szerkezetek töltéeloszlását, ez alátámasztja a fenti megállapításainkat. Az egyes atomokra jutó parciális töltések kb. úgy oszlanak meg, hogy a legnagyobb negatív töltéssel a kénatomok rendelkeznek, a szelénatomoké kb. ennek a fele, míg a telluratomok már pozitív parciális töltést kapnak. Ez azt jelenti, hogy a kénatomok mintegy "elszívják" az elektronokat, ezáltal erősítve saját kötéseiket. Ezt bizonyítják a nyújtási erőállandók is, melyek a kénatom kötéseiben a legnagyobbak, különösképpen a lánclezárás kettős kötésénél ($3,7 \cdot 10^2$ N/m), míg ugyanez szelén esetében $2,1 \cdot 10^2$ N/m, telluróban $1,5 \cdot 10^2$ N/m. Ez is magyarázat arra, hogy miért gyengül a kötésben szereplő atomok tömegének növekedtével a lezárás kettőskötés jellege.

Összefoglalva a háromkomponensű szerkezeti egységeken végzett normálkoordináta-analízis eredményeit bebizonyosodott, hogy ha egy szerkezeti egység lezárásaként könnyű atom szerepelt, a hozzá tartozó belső koordináták által meghatározott rezgési módok külön csoportot alkotnak. Ezenkívül ezeknek az atomoknak elektronelszívó hatásuk van, és - bár a geometriai paraméterek, valamint az atomok parciális töltései megegyeznek a kétkomponensű rendszer megfelelő adataival - a rezgési módok frekvenciái között eltérések tapasztalhatók. Ezért nem tekinthetjük úgy, mint a megfelelő As(Ge)-X illetőleg As(Ge)-Y üvegek fizikai keverékét.

Ezt igazolja a 15. ábra, ahol a $\text{Ge}_4\text{S}_4\text{Se}_4$ klaszter szimulált infravörös színeképét hasonlítottuk össze a Ge_4S_8 és Ge_4Se_8 klaszterek színeképéből azonos súllyal kikevert spektrummal. Ezzel a kevert spektrummal próbáltuk modellezni az üvegek optoelektronikában előszeretettel alkalmazott fizikai keverékét.



15. ábra "Fizikailag" és "kémiaailag" kevert háromkomponensű rendszerek szimulált IR spektruma

Látható, hogy az egyes sávok intenzitása is jelentősen különbözik. Ez az összehasonlítás a kalkogenid üvegek felhasználásának újabb lehetőségeihez nyújthat információt.

Végül azt a megállapítást tehetjük, hogy igazoltuk a bináris üvegek esetében megfigyelt tendencia magyarázatát.

Összefoglalás

Munkánk keretében vizsgálatnak vetettük alá a lézer- és száloptikában használatos kalkogenid üvegek egy csoportját, mégpedig az arzén- és germánium-szulfid, -szelenid és tellurid üvegeket. Ezek az anyagok az ipari felhasználás szempontjából számos lehetőséget rejtenek magukban. Ezért tartottuk érdemesnek bővíteni a róluk szerzett információkat, megpróbálva minél teljesebb képet adni az üvegeknek erről a családjáról.

Az irodalomból ismertek voltak a kalkogenid üvegek szerkezetére jellemző általános elképzelések. Ezek szerint a kalkogenid üvegek köztes helyet foglalnak el a kristályok és az amorf anyagok között, melyekben csak rövidtávú rendezettséget biztosító egységelem található meg. Ezzel szemben az általunk vizsgált üvegek szerkezetében bizonyos fokú korreláció tapasztalható az első koordinációs szférán túl is. Ez elvezetett a középtávú rendezettség feltételezéséhez, és azon keresztül a klasztermodellhez, mely szerint ezeknek az üvegeknek a szerkezetét a kb. 15-20 Å méretű szerkezeti egységek, a “klaszterek” alkotják, és amelyek a rövidtávú rendezettség egységelemeinek az összessége. Ez az egységelem az arzén-szulfid, -szelenid és -tellurid esetében ezek az AsX_3 piramis, a germánium-szulfid, -szelenid és tellurid esetében pedig a GeX_4 tetraéder. Ebből, és néhány kezdeti irodalmi adatról kiindulva kezdtük el vizsgálatainkat.

Célunk az volt, hogy kvantumkémiai módszerekkel modellezzük a különböző lehetséges klaszter típusok szerkezetét, és számítsuk rezgési spektrumaikat, majd a kapott adatokat összevetve a kísérletileg mértekkel megállapítsuk, melyek azok a szerkezeti egységek, amelyek valóban összetevői lehetnek az adott üveg szerkezetének.

Az így kapott lehetséges klaszter típusok az arzén-kalkogenidek esetére a következők: As_2X_5 , As_4X_6 , As_6X_9 [$X=S, Se$]. A germánium-kalkogenideknél ezek pedig a Ge_3X_6 , a Ge_4X_8 , a Ge_5X_{10} , valamint a Ge_6X_{12} klaszterek.

A kapott számítási eredményeket normálkoordináta-analízis, valamint spektrumszimuláció útján dolgoztuk fel. Így sikerült azonosítanunk az egyes rezgési módok frekvenciáját és jellegét (azt, hogy az adott normálrezgésben az egyes koordinátatípusok milyen súllyal vesznek részt), valamint az egyes üvegek erős elnyelési sávjait. Ez lényeges információkkal szolgálhat a jövőbeni felhasználás tekintetében.

Tapasztalhattuk, hogy egy adott klaszter típuson belül, ha klasztert alkotó atomokat magasabb rendszámú elemekkel helyettesítünk, a kötéstávolságok növekednek (azonban a szerkezet ugyanaz marad), és a rezgési frekvenciák az alsóbb régiókba tolódnak el. Ugyanekkor megfigyelhető az is, hogy a szubsztituens atom rendszámának növekedtével a rezgési módok jellege megváltozik, mégpedig úgy, hogy egy rezgési módon belül csak egy (nyújtási vagy kötésszög) belső koordinátatípus dominál. Viszont az adott rezgési módban az azonos típusú koordináták súlya kezd kiegyenlítődni, ami azzal magyarázható, hogy a nehéz atomok könnyebben eresztik el a külső elektronhéjon lévő elektronjaikat, amelyek ezáltal a rendszer közös elektronjaivá válnak.

Összevetettük a vizsgált üvegek infravörös színeket különböző aspektusokból vizsgálva, és megállapíthattuk, hogy ezek az anyagok egymást jól kiegészítik, mivel elnyelési és áteresztési tartományaik eltérnek egymástól.

Vizsgáltunk az optoelektronikában előszeretettel alkalmazott háromkomponensű anyagok közül néhányat. Ezek során azt tapasztaltuk, hogy jelentős eltérések lehetnek a különböző izomerek között, attól függően, hogy egyes atomok hol helyezkednek el. Azt, hogy az összetettebb üvegek nem egyszerű fizikai keverékek, az a kísérletünk is alátámasztotta, amikor két üveg spektrumának keverékét összehasonlítottuk a megfelelő “kémiai keverék”

szinképével.

Reményeink szerint az általunk végzett kutatások eredményei segítséget nyújtanak a vizsgált üvegek mind széleskörűbb alkalmazásához, hiszen tudjuk, hogy a kutatások újabb és újabb felhasználási lehetőségekre vetnek fényt, és az optikai szálak és egyéb eszközök mindennapjaink aktív szereplőivé válnak.

Irodalomjegyzék

1. *Dan Hewak*, <http://www.chemsoc.org/gateway/chembyte/cib/cibcurr.htm>.
2. *M. F. Churbanov*, *J. Non-Cryst. Solids*, *184*, 25, 1995.
3. *K. Yang, P. Wu, G. Wei*, *J. Non-Cryst. Solids*, *184*, 40, 1995
4. *A. I. Stetsun, I. Z. Indutnyi, V. G. Kravets*, *J. Non-Cryst. Solids*, *202*, 113-121 1996
5. *Z. Wachtl, M. Matusek*, *Czech. CS 263739 B1* 20 Jan 1992, 5 pp.
6. *G. Pfeiffer, M. A. Paesler, S. C. Agarwal*, *J. Non-Crystalline Solids*, *130*, 111-143, 1991
7. *J. M. Saiter, A. Hamou, C. Vautier* *J. Non-Crystalline Solids*, *172&174*, 580-583, 1991
8. *Y. Wang, M. Nakamura, O. Matsuda, K. Inoue, K. Murase*, *J. Non-Cryst. Solids*, *202* 198-200, 1996
9. *R. M. Almeida, J. Xu*, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, *3943*(Sol-Gel Optics V), 58-66
10. *Kökényesi S., Beszedá I., Mitsa V., Hadházy T.* : Nemkristályos anyagok szerkezete és spektroszkópiai vizsgálata. MTA Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei Tudományos Testületének Közleményei 23. Patent Kiadó, Ungvár, 1994.
11. *W. N. Zachariassen*, *J. Am. Chem. Soc.* *54.*, N10, 3441-3451, 1932
12. *V. M. Mitsa*, *Kolebatelnoje szpektri i sztrukturnije korrelacii v beszkiszlorodnih sztekloobraznih szplavah*, Kijev, UMK VO 1992.
13. *Yu. G. Poltavcev*, *Sztruktura poluprovodnyikovih raszplavov*, Moszkva, Metallurgija, 1984
14. *J. Leszczynski, J. S. Kwiatkowski*, *J. Phys. Chem.*, *97*, 12189-12192, 1993
15. *A. M. Efimov*, *J. Non-Cryst. Sol.*, *253*, 95-118, 1999
16. *A. N. Lazarev, A. P. Mirgorodski, I. S. Ignatev*: *Vibrational spectra of complex oxids*, Nauka, Leningrad, 1975.
17. *A. M. Efimov*, *J. Non-Cryst. Sol.*, *232&234*, 99, 1998
18. *K. Tanaka*, *J. Non-Cryst. Sol.*, *59&60*, 925-928, 1983
19. *A. A. Kikineshi, T. N. Melnichenko*, *Proc. XV Int. Congress on Glass*, Leningrad, 1989.-Vol 1, 66-69
20. *A. A. Kökényesi*, *Oszobennosztyi fotofiziceszkih processzov v regisztrujuscsh szredah na osznove halkogenyidnih sztyokol*, *Kvantovaja Elektronika*, Kijev, *37*, 31-41, 1987
21. *P Boolchand, J. Grthaus*, *Phys. Rew. B*, *33*, N8, 5421, 1986

22. O. Matsuda, K. Inoue, K. Murase, *Solid State Com.* 75, 303-308, 1990
23. K. Inoue, O. Matsuda, K. Murase, *Solid State Com.* Vol. 79, No 11, 905-910, 1991
24. L. Cervinka, J. Bergerova, *J. Non-Cryst. Sol.*, 150, 132-135, 1992
25. P. Armand, A. Ibanez, H. Dexpert, E. Phillipot, *J. Non-Cryst. Sol.*, 139, 137-145, 1992
26. L. Cervinka, *J. Non-Cryst. Sol.*, 106, 291-300, 1988
27. Q. Ma, D. Raoux, S. Benazeth, *J. Non-Cryst. Sol.*, 150, 366-370, 1992
28. R. J. Nemanich, F. L. Galeener, I. C. Mikkelsen, G. A. N. Connel, *Physica*, 117&118, 989, 1983
29. G. Lucovsky, *Phys. Rev. B*, 6, 1480, 1972
30. Z. V. Popovic, *Physics Letters*, 94A, 242, 1982
31. T. P. Martin, *Solid State Com.*, 47, No 11, 111-114, 1983
32. V. M. Mitsa, I. Fejsa, *J. Mol. Structure*, 410&411, 263-265, 1997
33. Dr. Billes Ferenc: *Kémiai anyagszerkezettan*, Műegyetem Kiadó, 1993
34. Dr. Veszprémi Tamás: *Elméleti kémia*, Műegyetem Kiadó, 1996
35. Dr. Billes Ferenc: *A normálkoordináta-analízis néhány problémájáról*, Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1968
36. Brabec C. J., *Phys. Rev. B*, 44 N24 13 332-13 342, 1991
37. P. M. Bridenbraugh, *Phys. Rev. B*, 20, 4140, 1979
38. Julien, C.; Barnier, S.; Massot, M.; Chbani, N.; Cai, X.; Loireau-Lozach, A. M.; Guittard, M., *Mater. Sci. Eng., B*, B22(2-3), 191-200, 1994.
39. C. Y. Yang, M. A. Paesler, D. E. Sayers, *Phys. Rev. B*, 36, 9160, 1987
40. Zhou W., Paesler M. A., Saeyers D. E, *Phys. Rev. B*, 4,6 N7, 3817-3825, 1992
41. C. Y. Yang, M. A. Paesler, D. E. Sayers, *Phys. Rev. B*, 39, 10342, 1988
42. W. Zhou, M. A. Paesler, D. E. Sayers, *Phys. Rev. B*, 46, 7, 1992
43. J. Li, D. A. Drabold, *Phys. Rev. B*, 61, No 18, 11998, 1999
44. F. Billes, V. Mitsa, I. Fejes, N. Mateleshko, I. Fejsa, *J. Mol. Structure*, 513, 109, 1999
45. Gaussian 98, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, 1995
46. P. J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, 270, 1985

47. *W.R. Wadt, P. J. Hay*, J. Chem. Phys., 82, 284, 1985
48. *P. J. Hay, W.R Wadt*, J. Chem. Phys., 82 299, 1985
49. *S. Hosokawa, K. Tamura, M. Inui, M. Endo*, J. Non-Cryst. Solids, 156-158, 712-15 1993
50. *H. J. Whitfield*, Aust. J. Chem., 24, 697, 1971
51. *A. Jha, P. Sapp, G. Kakarantzas*, Adv. Sci. Technol., 11, 391-398, 1995
52. *A. Vidourek, L. Tichy, M. Vlcek*, Mater. Lett., 22(1,2), 59-64, 1995
53. *O. Matsuda, K. Inoue, T. Nakane, K. Murase*, J. Non-Cryst. Sol., 150, 202-206, 1992
54. *O. Uemura, Y. Nagata, T. Usuki, Y. Kameda*, J. Non-Cryst. Sol., 192&193, 74-78, 1995
55. *A. M. Loireau-Lozac'h, F. Keller-Besrest, S. Benazeth*, J. Solid State Chem., 123(1), 60-7, 1996
56. *J. Heo, J. D. Mackenzie*, J. Non-Cryst. Sol., 113, 1-13, 1989
57. *Fejes I. Billes F.:* J. Quantum Chemistry, 85, 85-91, (2001)
58. *O. Matsuda, K. Inoue, K. Murase*, Solid State Commun., 75(4), 303-8, 1990
59. *Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 58th edition, 1977-1978*
60. *A. V. Stronski, M. Vlcek*, Opt. El. Rev. 8(3), 263-267, 2000
61. *M. Vlcek, A. V. Stronski, A. Sklenar, T. Wagner, S. O. Kasap*, J. Non-Cryst. Sol., 266&269, 964-968, 2000
62. *A. V. Stronski, M. Vlcek, A. Sklenar, P. E. Shepeljavi, S. A. Kostyukevich, T. Wagner*, J. Non-Cryst. Sol., 266&269, 973-978, 2000
63. *Nagata, Yoriko; Kokai, Satomi; Uemura, Osamu; Kameda, Yasuo*, J. Non-Cryst. Solids, 169(1-2), 104-110, 1994
64. *Fejes, I., Billes, F., Mitsa, V.*, J. Mol. Structure (THEOCHEM) 531, 407-414 (2000)
65. *Fejes, I., Billes:* Magyar Kémiai Folyóirat, 107/9, 375-384, (2001)

Függelék

A Függelékben szereplő táblázatok jelöléseinek magyarázatát l. az 5., 6., és 14. táblázatokban.

As₂Te₅ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

As ₂ Te ₅						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	305.6	νA2	63	νA3	21	
2	298.7	νA2	70	νA3	23	
3	258.8	νA1	41	νA2	38	νA3 12
4	245.3	νA1	33	νA2	37	νA3 12
5	153.0	νA1	44	νA2	24	
6	151.8	νA1	37	νA2	25	
7	103.2	βSA4	25	βSA5	25	
8	78.3	βSA3	40	βSA2	13	
9	70.3	βSA3	71			
10	69.8	βSA4	27	βSA5	27	
11	67.7	βSA3	41	βSA2	13	
12	50.5	βSA3	81	βSA2	12	
13	23.9	βSA1	17	βSA4	23	βSA5 23
14	8.0	δAS1	81			
15	5.8	βSA2	28	δAS1	39	

As₄Se₆ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

<u>As₄Se₆</u>							
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)					
1	369.4	vA2	97				
2	367.3	vA2	97				
3	367.3	vA2	97				
4	260.1	vA1	11	vA3	71		
5	256.6	vA1	83				
6	256.6	vA1	83				
7	237.1	vA3	80				
8	237.0	vA3	80				
9	213.3	vA1	77	βSA3	12		
10	161.8	vA3	18	βSA1	39	βSA2	31
11	113.8	βSA1	26	βSA2	12	βSA3	47
12	113.8	βSA1	26	βSA2	12	βSA3	47
13	83.9	βSA1	18	βSA3	65		
14	79.1	βSA1	52	βSA3	30		
17	46.7	βSA2	67	δAS1	10		
18	38.3	δAS1	40	δAS2	52		
19	34.7	βSA1	23	βSA2	53	δAS1	14
20	27.9	δAS1	47	δAS2	44		
21	27.8	δAS1	47	δAS2	44		
22	15.8	δAS1	43	δAS2	44		
23	12.5	δAS1	35	δAS2	54		
24	12.5	δAS1	35	δAS2	54		

As₄Te₆ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

<u>As₄Te₆</u>							
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)					
1	292.7	vA2	92				
2	269.5	vA2	13	βSA2	54		
3	250.7	βSA2	70	βSA3	13		
4	233.3	vA1	47	δAS1	12		
5	226.9	vA1	79				
6	216.7	vA3	44	βSA2	25		
7	206.7	vA3	54	βSA1	24		
8	197.3	vA3	66	βSA3	20		
9	193.5	vA1	13	vA3	53	βSA3	16
10	174.7	vA1	22	βSA1	44		
11	124.6	βSA1	32	βSA2	18	δAS2	24
12	104.4	βSA1	57				
13	85.7	βSA2	20	δAS1	28	δAS2	28
14	79.6	βSA1	44	βSA3	19		
15	70.1	δAS1	66				
16	32.8	δAS2	73				

Ge₃Se₆klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₃ Se ₆						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	400.5	vG2	20	vG3	73	
2	383.7	vG2	35	vG3	51	
3	317.2	vG1	91			
4	298.0	vG1	44	vG2	39	
5	298.0	vG1	44	vG2	39	
6	237.6	vG1	45	vG2	52	
7	237.6	vG1	45	vG2	52	
8	228.5	vG1	28	vG2	36	βSA1 30
9	218.8	vG2	43	βSA1	45	
10	188.5	vG1	45	vG2	30	vG3 11
11	141.3	vG2	16	vG3	36	βSA1 41
12	139.4	vG1	19	vG2	15	βSA1 51
13	114.4	τSA3	72			
14	114.4	τSA3	64			
15	87.3	βG4	16	βSA2	29	δAS2 32
16	87.3	βSA2	29	δAS1	24	δAS2 32
17	67.1	βSA2	35	δAS2	32	
18	67.1	βSA2	36	δAS2	33	
19	54.3	βG4	37	δAS1	62	
20	17.8	βG4	11	δAS1	34	δAS2 45
21	17.8	δAS1	46	δAS2	45	

Ge₃Te₆klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₃ Te ₆						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	330.0	vG2	24	vG3	65	
2	322.9	vG2	33	vG3	53	βSA1 11
3	261.7	vG1	86			
4	246.0	vG1	38	vG2	44	
5	246.0	vG1	38	vG2	44	
6	207.7	vG1	50	vG2	46	
7	207.7	vG1	50	vG2	46	
8	163.6	vG1	26	vG2	37	βSA1 29
9	158.0	vG2	40	βSA1	46	
10	132.4	vG1	44	vG2	29	βSA1 12
11	117.2	vG1	23	vG2	15	βSA1 46
13	90.0	τSA3	68			
14	90.0	τSA3	72			
12	71.43	vG2	16	vG3	35	βSA1 43
15	70.1	βG4	19	βSA2	19	δAS2 33
16	70.1	βSA2	19	δAS1	27	δAS2 33
17	49.4	βSA2	43	δAS2	26	

18	49.4	β SA2	46	δ AS2	28
19	39.6	β G4	38	δ AS1	61
20	12.3	δ AS1	43	δ AS2	48
21	12.3	δ AS1	34	δ AS2	48

Ge₅Se₁₀ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₅ Se ₁₀						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	400.6	vG4	21	vG5	73	
2	400.1	vG4	20	vG5	72	
3	336.3	vG1	49	vG2	20	vG3 19
4	320.8	vG2	48	vG3	45	
5	299.1	vG1	32	vG2	35	
6	299.1	vG1	32	vG2	35	vGS1 11
7	296.6	vG3	34	vG4	35	
8	296.6	vG3	37	vG4	38	
9	295.6	vG1	45	vG2	24	vG3 27
10	247.2	vG1	50	vG2	45	
11	247.2	vG1	49	vG2	47	
12	235.7	vG3	48	vG4	49	
13	235.7	vG3	48	vG4	48	
14	228.2	vG2	10	vG3	14	vG4 39 β SG2 22
15	226.3	vG2	11	vG3	10	vG4 44 β SG2 25
16	218.4	vG1	43	vG4	13	β SG4 28
17	211.3	vG2	25	vG3	10	vG4 13 β SG4 43
18	192.0	vG1	20	vG2	18	vG3 27 vG4 19
19	179.8	vG3	18	vG4	18	β SG2 20 β SG4 26
20	148.9	vG1	20	β SG2	42	β SG4 13
21	115.9	β SG3	10	τ GO1	72	
22	115.9	τ GO1	61			
23	107.0	β SG2	46	β SG4	18	
24	105.2	β SG5	33	δ GS1	40	
25	105.2	β SG3	26	τ GO1	45	
26	86.6	β SG1	18	β SG3	11	δ GS1 58
27	86.6	β SG1	18	β SG3	34	β SG5 24
28	75.0	β SG1	45	β SG3	14	δ GS1 22
29	75.0	β SG1	24	δ GS1	40	
30	66.6	β SG3	23	δ GS1	47	
31	58.6	β SG1	19	β SG3	15	δ GS1 47
32	58.5	β SG3	27	β SG5	29	
33	56.0	β SG2	18	β SG4	50	
34	53.7	β SG3	99			
35	30.2	β SG3	18	δ GS1	51	
36	18.5	δ GS1	86			
37	18.5	δ GS1	85			
38	8.1	δ GS1	90			
39	8.0	β SG5	21	δ GS1	57	

Ge₅Te₁₀klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

<u>Ge₅Te₁₀</u>				
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)		
1	325.4	vG4 39	βSG2 17	
2	307.6	vG2 31	vG3 17	δGS1 19
3	292.4	vG1 26	vG2 25	vG4 26
4	272.1	vG1 14	vG2 40	βSG3 23
5	267.8	vG1 18	vG2 23	τGO1 12
6	249.5	vG1 11	vG3 21	βSG3 25
7	243.7	vG1 40	vG3 10	vG4 16
8	239.4	vG3 14	βSG2 28	δGS1 11
9	215.3	vG1 28	βSG5 32	δGS1 13
10	203.7	βSG2 14	βSG3 15	δGS1 25
11	188.3	vG3 25	δGS1 42	
12	185.4	vG2 20	δGS1 25	
13	169.4	vG2 19	vG4 14	δGS1 26
14	162.9	βSG1 10	βSG3 21	βSG4 18
15	154.8	βSG2 23	δGS1 23	
16	145.9	vG3 22	vG4 11	βSG3 21
17	144.9	vG4 14	βSG3 11	βSG4 19
18	134.9	vG2 18	βSG3 15	βSG4 15
19	131.2	vG2 22	vG4 14	δGS1 28
20	112.6	vG1 17	βSG2 17	δGS1 24
21	84.0	βSG5 21	τGO1 30	δGS1 25
23	56.2	βSG3 14	τGO1 21	δGS1 34
24	21.2	βSG3 14	βSG4 11	δGS1 37

Ge₆Se₁₂ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

		Ge ₆ Se ₁₂							
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)							
1	400.4	vG5	25	vG6	72				
2	400.1	vG5	25	vG6	72				
3	338.5	vG1	32	vG2	25	vG3	15		
4	327.9	vG1	14	vG2	11	vG3	36	vG4	26
5	312.9	vG1	13	vG2	11	vG3	35	vG4	31
6	299.4	vG2	38	vG3	40				
7	298.7	vG1	58	vG4	13	vG5	11		
8	298.0	vG2	34	vG3	44				
9	296.8	vG4	43	vG5	44				
10	296.1	vG1	26	vG4	29	vG5	32		
11	290.1	vG1	32	vG2	33	vG3	13	vG4	17
12	247.8	vG2	49	vG3	48				
13	246.0	vG2	54	vG3	43				
14	245.8	vG1	97						
15	235.6	vG4	48	vG5	48				
16	235.6	vG4	48	vG5	49				
17	227.9	vG4	22	vG5	23	βSG3	10	δGS4	19
18	226.6	vG4	20	vG5	25	δGS4	23		
19	220.1	vG1	27	vG2	33	βSG1	15		
20	215.6	vG2	32	δGS2	26				
21	209.2	βSG1	21	δGS2	34				
22	191.1	vG1	13	vG2	16	vG3	14	vG4	25
23	182.7	vG4	23	vG5	21				
24	159.4	vG1	19	vG5	14	βSG2	17	δGS2	16
25	128.8	vG2	11	vG3	11	βSG1	19	βSG3	18
26	116.7	βSG2	12	βSG3	20	τA3	27	δGS3	10
27	115.0	βSG3	20	τA3	40	δGS4	12		
28	110.2	βSG2	47	δGS2	32				
29	104.6	τA3	20	δGS1	54				
30	101.7	βSG2	23	βSG3	15	βSG4	11	δGS2	17
31	90.6	vG3	20	βSG2	12	βSG3	23	δGS2	14
32	87.6	βSG2	14	βSG3	26	τA3	28	δGS3	10
33	85.0	βSG4	46	δGS3	17	δGS4	17		
34	77.3	βSG3	21	τA3	14	δGS1	23	δGS4	10
35	76.9	βSG2	13	βSG4	70				
36	68.1	βSG2	34	βSG3	19	δGS2	36		
37	64.8	βSG4	38	δGS3	31				
38	60.6	βSG2	12	δGS2	51				
39	60.0	βSG3	48	δGS2	21	δGS4	21		
40	54.2	βSG2	10	βSG3	11	βSG4	14	δGS3	17
41	46.9	vG3	10	βSG1	24	βSG2	23	δGS2	12
42	45.4	βSG2	23	βSG3	50	δGS4	20		

43	24.7	β SG2	58	β SG3	21
44	20.2	δ GS2	24	δ GS5	45
45	16.2	δ GS5	80		

Ge₆Te₁₂ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₆ Te ₁₂						
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)				
1	329.4	vG5	30	vG6	65	
2	285.7	vG4	12	vG5	44	
3	283.9	vG1	20	vG2	17	vG3 19
4	275.8	vG1	15	vG2	13	vG3 28
5	262.1	vG1	14	vG2	12	vG3 35
6	250.4	vG1	48			
7	246.2	vG2	22	vG3	44	
8	245.3	vG2	24	vG3	28	
9	244.5	vG1	26	vG2	31	vG3 16
10	230.5	vG2	44			
11	226.1	vG4	60			
12	219.1	vG1	70			
13	214.0	vG2	50	vG3	43	
14	211.3	vG4	48	β SG3	10	
15	194.8	vG5	28	δ GS2	12	
16	185.1	vG4	23	β SG3	17	
17	181.3	vG4	17	vG5	20	β SG4 23
18	171.0	vG4	18	vG5	25	β SG4 13
19	168.2	β SG3	16	δ GS2	11	δ GS4 26
20	159.6	vG1	25	vG2	29	β SG2 20
21	151.6	vG1	24	β SG1	40	
22	141.9	β SG2	24	β SG3	13	β SG4 21
23	132.4	β SG2	24	δ GS4	13	
24	123.8	vG1	18	vG4	10	β SG3 15
25	120.0	vG1	10	β SG2	22	β SG3 14
26	116.6	vG4	12	vG5	23	β SG3 10
27	99.0	vG2	10	β SG1	12	β SG3 14
28	88.6	τ A3	67	δ GS5	20	
29	84.3	β SG2	18	β SG3	10	δ GS3 16
30	77.0	β SG2	15	δ GS2	17	δ GS3 14
31	75.8	δ GS1	28	δ GS3	23	δ GS4 32
32	72.3	β SG2	38	δ GS2	33	
33	59.7	β SG1	12	β SG2	44	β SG3 10
34	58.4	β SG3	14	δ GS2	18	δ GS3 36
35	55.7	β SG2	21	δ GS1	41	δ GS2 13
36	51.3	β SG3	28	δ GS2	19	δ GS4 23
37	41.6	β SG2	10	δ GS2	34	δ GS5 19
38	32.3	β SG3	57	δ GS4	24	

39	22.5	$\tau A3$	14	$\delta GS3$	15	$\delta GS5$	44
40	21.0	$\tau A3$	23	$\delta GS2$	37		

Ge₅S₆Se₄ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₅ S ₆ Se ₄							
No.	számitott frekvencia (cm ⁻¹)	PED (típus%)					
1	535.5	vG4	12	vG5	86		
2	534.6	vG4	12	vG5	86		
3	406.4	vG3	65	vG4	13	$\beta SG2$	10
4	406.0	vG3	62	vG4	15	$\beta SG2$	10
5	401.1	vG3	42	vG4	48		
6	401.1	vG3	41	vG4	47		
7	361.2	vG3	17	vG4	55	$\beta SG2$	11
8	361.0	vGSE1	10	vG3	13	vG4	49
9	327.2	vG3	53	vG4	44		
10	327.2	vG3	53	vG4	45		
11	314.5	vGSE1	77				
12	309.1	vGSE1	28	vGSE2	44	$\delta GS1$	13
13	309.1	vGSE1	28	vGSE2	43	$\beta SG5$	11
14	274.5	vGSe2	50	vG4	12	$\beta SG2$	27
15	270.7	vGSE2	51	$\beta SG2$	27		
16	251.3	vGSE1	55	vGSE2	37		
17	251.3	vGSE1	58	vGSE2	41		
18	223.6	vGSE1	51	$\beta SG4$	35		
19	212.7	vGSE2	14	$\beta SG2$	13	$\beta SG4$	64
20	171.0	vGSE1	32	vGSE2	22	$\beta SG2$	29
21	159.6	$\tau GO1$	68				
22	159.5	$\tau GO1$	68				
23	129.8	vG2	18	$\beta SG2$	35	$\beta SG4$	28
24	121.3	$\beta SG1$	43	$\beta SG3$	36	$\tau GO1$	11
25	121.3	$\beta SG1$	48	$\beta SG5$	15	$\delta GS1$	28
26	106.2	$\beta SG1$	30	$\beta SG3$	22	$\tau GO1$	30
27	106.1	$\beta SG1$	21	$\beta SG5$	31	$\tau GO1$	19
28	94.2	$\beta SG3$	48	$\tau GO1$	25	$\delta GS1$	16
29	94.2	$\delta GS1$	65				
30	79.3	$\beta SG3$	60	$\delta GS1$	23		
31	74.5	$\beta SG3$	99				
32	72.5	vG1	15	$\beta SG2$	14	$\beta SG4$	57

33	71.3	δ GS1	71				
34	71.1	β SG3	18	β SG5	32		
35	43.3	δ GS1	62				
36	26.9	β SG3	11	δ GS1	82		
37	26.9	δ GS1	92				
38	10.6	δ GS1	96				
39	10.0	β SG5	20	τ GO1	14	δ GS1	45

Ge₅S₄Se₆ klaszter normálkoordináta-analízisének eredménye

Ge ₅ S ₄ Se ₆							
No.	számított frekvenciák (cm ⁻¹)	PED (típus%)					
1	434.2	vGS1	73	vGS2	21		
2	411.6	vGS2	41	vG5	33		
3	406.9	vG4	18	vG5	66		
4	402.7	vGS1	44	vGS2	38		
5	402.7	vGS1	43	vGS2	37		
6	398.1	vGS2	32	vG4	10	vG5	40
7	368.5	vGS1	21	vGS2	58	vG5	10
8	353.9	vGS1	59	β SG4	19		
9	338.8	vGS1	45	vGS2	53		
10	338.8	vGS1	47	vGS2	51		
11	306.8	vG3	47	vG4	35		
12	306.8	vG3	48	vG4	35		
13	301.5	vG3	35	β SG4	62		
14	258.6	vGS1	12	vG3	65		
15	239.0	vG3	41	vG4	56		
16	239.0	vG3	41	vG4	56		
17	232.9	vG3	12	vG4	44	β SG2	29
18	226.4	vG4	59	β SG2	24		
19	197.0	vG3	32	vG4	32	β SG4	14
20	171.2	vG4	17	vG5	13	β SG2	45
21	157.5	β SG3	42	δ GS1	35		
22	157.5	β SG5	72	δ GS1	11		
23	127.6	β SG2	61	β SG4	11		
24	121.7	τ GO1	72				
25	121.7	β SG3	13	τ GO1	64		
26	107.9	β SG3	11	δ GS1	56		
27	93.2	δ GS1	84				
28	93.2	β SG3	19	τ GO1	34		
29	82.0	β SG1	21	δ GS1	39		
30	82.0	β SG1	38	δ GS1	36		
31	74.5	β SG3	99				
32	65.1	β SG1	12	β SG5	20	δ GS1	18

33	65.1	β SG1	28	β SG3	16	δ GS1	40
34	61.1	vG3	11	β SG2	23	β SG4	44
35	32.3	β SG3	33	δ GS1	40		
36	20.4	δ GS1	82				
37	20.4	δ GS1	76				
38	9.8	β SG5	22	τ GO1	22	δ GS1	35
39	9.6	δ GS1	96				