

Univerzita Palackého v Olomouci

Prírodovedecká fakulta

Katedra fyzikálnej chémie



BAKALÁRSKA PRÁCA

Adsorpcia organických molekúl na povrchu hexagonálneho boron-nitridu

Autor: Katarína Skladanová

Študijný program: B1407 Chémia

Študijný odbor: 1407R023 Nanomateriálová chémia

Forma štúdia: Prezenčná

Vedúci práce: Mgr. Petr Lazar, PhD,

Termín odovzdania práce: júl 2020

Prehlásenie

Prehlasujem, že som predloženú bakalársku prácu vypracovala samostatne pod vedením Mgr. Petra Lazara, PhD. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré v práci citujem, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

V Olomouci dňa

.....

Katarína Skladanová

Podakovanie

V prvom rade by som sa chcela poďakovať vedúcemu svojej bakalárskej práce, Mgr. Petru Lazarovi, PhD. za veľkú trpezlivosť pri jej vypracovávaní, podporu a cenné pripomienky. Moja vďaka patrí rovnako rodine, ktorá ma v priebehu štúdia finančne a psychicky podporovala. Za psychickú podporu by som sa tiež chcela poďakovať spolubývajúcim zo spoločného bytu v Olomouci.

Bibliografická identifikácia:

| | |
|--------------------------|--|
| Meno a priezvisko autora | Katarína Skladanová |
| Názov práce | Adsorpcia organických molekúl na povrchu hexagonálneho boron-nitridu |
| Typ práce | Bakalárska |
| Pracovisko | Katedra fyzikálnej chémie, Univerzita Palackého v Olomouci |
| Vedúci práce | Mgr. Petr Lazar, PhD. |
| Rok obhajoby práce | 2020 |

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom adsorpcie vybraných malých organických molekúl na povrchu ideálnej monovrstvy hexagonálneho nitridu boritého (hBN). Adsorpciu trojice nepolárnych molekúl (benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu) a súboru polárnych molekúl (acetonitrilu, acetónu, etylacetátu a nitrometánu) simuluje výpočtovým programom Vienna Ab-initio Simulation Package, využívajúcim princípy teórie funkcionálu hustoty. Získané adsorpčné energie a rovnovážne vzdialenosti molekúl od povrchu hBN porovnáva s grafénom a s dostupnými experimentálnymi dátami. Jej prínos plynie tiež z doplnenia nedostatku teoretických informácií o difúzii vybraných molekúl po povrchu hBN a grafénu. Za týmto účelom je v práci počítaná výška energetických bariér, spojená s ich difúznym pohybom.

Vo všeobecnosti sa študované molekuly adsorbovali silnejšie na grafén, než na hBN. Poradie molekúl podľa klesajúcej adsorpčnej energie bolo však pre oba materiály totožné, najsilnejšie sa adsorboval etylacetát a najslabšie acetonitril. Interakcia mala nekovalentný charakter, čo dokumentovali malé adsorpčné energie a rovnovážne vzdialenosti, neodpovedajúce hodnotám typickým pre kovalentnú väzbu. Snaha molekúl zachovať paralelnú orientáciu voči povrchu oboch materiálov naznačovala prevažne disperzný charakter interakcie. Mierny náklon vybraných polárnych molekúl však upozornil na čiastočný vplyv elektrostatických interakcií. Ten sa odzrkadlil aj v nenulovej výške energetických bariér. Energetické bariéry boli nižšie na povrchu hBN, než na graféne a ani u jednej zo študovaných molekúl nepresiahli 1 kcal.mol^{-1} . Na hBN klesala výška energetickej bariéry počnúc benzénom po acetonitril. Na graféne bolo poradie molekúl podľa klesajúcej výšky bariér odlišné a najvyššej bariéry bolo dosiahnutej u molekuly cyklohexánu.

| | |
|---------------|--|
| Kľúčové slová | Funkcionalizácia hexagonálneho nitridu boritého, funkcionalizácia grafénu, adsorpcia, difúzia, benzén, cyklohexán, 1,4-dioxan, acetonitril, acetón, etylacetát, nitrometán, teória funkcionálu hustoty |
| Počet strán | 75 |
| Jazyk | Slovenský |

Bibliographical identification:

| | |
|---------------------------------|---|
| Author's first name and surname | Katarína Skladanová |
| Title | Adsorption of organic molecules on the surface of hexagonal boron-nitride |
| Type of thesis | Bachelor |
| Department | Department of Physical Chemistry, Palacký University Olomouc |
| Supervisor | Mgr. Petr Lazar, PhD. |
| The year of presentation | 2020 |

Abstract

This bachelor thesis deals with the study of the adsorption of selected small organic molecules on the surface of an ideal monolayer of hexagonal boron nitride (hBN). The adsorption of a set of non-polar molecules (benzene, cyclohexane and 1,4-dioxane) and small polar molecules (acetonitrile, acetone, ethyl acetate and nitromethane) is simulated by the Vienna Ab-initio Simulation Package, which uses the principles of the density functional theory. The obtained adsorption energies and equilibrium distances of the molecules are compared with graphene and available experimental data. This work also helps to solve a lack of theoretical information on the diffusion of selected molecules on the surface of hBN and graphene. For this purpose, the height of energy barriers associated with the diffusive motion of these molecules is calculated.

In general, the studied molecules adsorbed more strongly on graphene than on hBN. However, the order of molecules according to decreasing adsorption energy was identical for both materials, with the ethyl acetate as the most strongly and acetonitrile as the most weakly adsorbed molecule. The interaction was non-covalent, as documented by the small adsorption energies and equilibrium distances of the individual molecules, which did not correspond to the values typical for covalent bond. The effort of the molecules to maintain a parallel orientation to the surface of both materials indicated a predominantly dispersive nature of the interaction. However, the slight inclination of selected polar molecules pointed to a partial effect of electrostatic interaction. This was also reflected in the non-zero height of energy barriers. The energy barriers were lower on the surface of hBN than on graphene and did not exceed 1 kcal.mol^{-1} for any of the studied molecules. On hBN, the height of the energy barrier decreased in the order from benzene to acetonitrile. On graphene, the order of molecules was different, and the highest barrier was obtained for cyclohexane.

| | |
|-----------------|---|
| Keywords | Functionalization of hexagonal boron-nitride, functionalization of graphene, adsorption, diffusion, benzene, cyclohexane, 1,4-dioxane acetonitrile, acetone, ethyl acetate, nitromethane, density functional theory |
| Number of pages | 75 |
| Language | Slovak |

Vysoká škola: Univerzita Palackého v Olomouci Fakulta: přírodovědecká
Katedra: Katedra fyzikální chemie Školní rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno: **SKLADANOVÁ KATARINA**

Studijní obor: Nanomateriálová chemie

Název práce česky: Adsorpce organických molekul na povrchu hexagonálního boron-nitridu

Název práce anglicky: Adsorption of organic molecules on the surface of hexagonal boron-nitride

Zásady pro vypracování:

1. Studium odborné literatury podle přiloženého seznamu
2. Vypracování literární rešerše o 2D materiálech se zaměřením na hexagonální boron-nitrid (hBN)
3. Příprava struktury pro hBN, výpočet mřížkových parametrů a vazebné (exfoliační) energie metodou DFT s využitím různých DFT funkcionalů.
4. Testování vlivu výpočetních parametrů a zjištění konvergovaného nastavení.
5. Výpočty adsorpční energie a entalpie vybraných malých organických molekul na povrchu hBN, srovnání výsledků s dostupnými experimentálními daty.
6. Výpočet povrchové energie hBN pomocí vybraných polárních molekul.
7. Vypracování bakalářské práce
8. Příprava a prezentace bakalářské práce

Rozsah grafických prací: podle potřeby

Rozsah původní zprávy: 30-50 stran


Seznam odborné literatury:


- Sholl, D., Steckel, J. A., Density Functional Theory: A Practical Introduction. Wiley, 2009.
- Manuály použitých kvantově-chemických programů (VASP) a sdělení nalezená při vlastní literární rešerši.

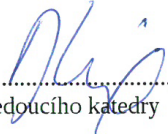
Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 27. 8. 2018

Termín odevzdání bakalářské práce: letní semestr 2018/2019


.....
podpis studenta


.....
podpis školitele


.....
podpis vedoucího katedry

Obsah

| | |
|---|----|
| 1. Úvod..... | 12 |
| 2. Teoretická časť | 14 |
| 2.1. Grafén..... | 14 |
| 2.2. Hexagonálny nitrid boritý (hBN) | 15 |
| 2.3. Funkcionalizácia grafénu a hBN | 17 |
| 2.3.1. Benzén a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN | 17 |
| 2.3.2. Cyklohexán a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN | 19 |
| 2.3.3. 1,4-dioxan a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN | 20 |
| 2.3.4. Acetonitril a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN | 21 |
| 2.3.5. Acetón a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN..... | 23 |
| 2.3.6. Etylacetát a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN | 25 |
| 2.3.7. Nitrometán a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN | 26 |
| 2.4. Riešenie bezčasovej Schrödingerovej rovnice | 27 |
| 2.5. Teória funkcionálu hustoty..... | 29 |
| 2.5.1. Aproximácie výmenne-korelačného funkcionálu..... | 30 |
| 2.5.2. Aproximácia výmenne-korelačného funkcionálu pre nekovalentné interakcie..... | 31 |
| 2.6. Riešenie pre pevnú látku | 33 |
| 3. Praktická časť | 35 |
| 3.1. Optimalizácia nastavenia výpočtu..... | 36 |
| 3.1.1. Optimalizácia počtu k-bodov a parametra ENCUT | 36 |
| 3.1.2. Optimalizácia mriežkových parametrov (a , c) | 36 |
| 3.2. Analýza symetrických polôh supercely hBN | 38 |
| 3.2.1. Adsorpcia benzénu | 40 |
| 3.2.2. Adsorpcia cyklohexánu | 41 |
| 3.2.3. Adsorpcia 1,4-dioxanu | 42 |
| 3.2.4. Adsorpcia acetonitrilu | 43 |
| 3.2.5. Adsorpcia acetónu | 44 |
| 3.2.6. Adsorpcia etylacetátu | 45 |
| 3.2.7. Adsorpcia nitrometánu | 46 |
| 3.3. Difúzia molekúl na povrchu hBN a grafénu..... | 48 |
| 3.3.1. Difúzia benzénu..... | 49 |
| 3.3.2. Difúzia cyklohexánu..... | 52 |
| 3.3.3. Difúzia 1,4-dioxanu..... | 54 |
| 3.3.4. Difúzia acetonitrilu..... | 56 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| 3.3.5. Difúzia acetónu..... | 58 |
| 3.3.6. Difúzia etylacetátu..... | 60 |
| 3.3.7. Difúzia nitrometánu..... | 62 |
| 4. Záver..... | 65 |
| 5. Summary | 67 |
| 6. Zoznam použitej literatúry | 69 |

1. Úvod

Grafit je ako termodynamicky najstabilnejšia alotropická modifikácia uhlíku známy od nepamäti. Jedná sa o takzvané van der Waalsovský materiál, a možno si ho preto predstaviť ako systém slabou väzbou interagujúcich rovín, pozostávajúcich z pravidelne usporiadaných atómov uhlíka. Atómy, viazané silnou kovalentnou väzbou, sú usporiadané v hexagonálnej mriežke, pripomínajúc tak včelí plást (honeycomb). Nekovalentné interakcie medzi rovinami sú pomerne slabé, čo v roku 2004 umožnilo tímu pod vedením A. K. Geima zisk samostatnej vrstvy grafitu za použitia lepiacej pásky, metódou mechanickej exfoliácie. Úspešná príprava tohto materiálu, známeho pod označením grafén, upútala značnú vedeckú pozornosť, nakoľko nielenže bola jeho existencia bez podpory substrátu dovtedy považovaná za nepravdepodobnú, grafén sa už v prvom článku prezentoval ako veľmi sľubný materiál s unikátnymi fyzikálne-chemickými vlastnosťami. Vlastnosti, medzi ktoré možno zaradiť aj vysokú mobilitu elektrónov už za laboratórnej teploty, či nulový zakázaný pás, poukázali na možné uplatnenie grafénu pri zdokonaľovaní logických tranzistorov, vo flexibilnej elektronike či ako zložka nových kompozitných materiálov. Cestu k novým vlastnostiam a možnostiam aplikácie by vďaka veľkej mernej ploche povrchu mohla tiež otvoriť jeho funkcionalizácia.

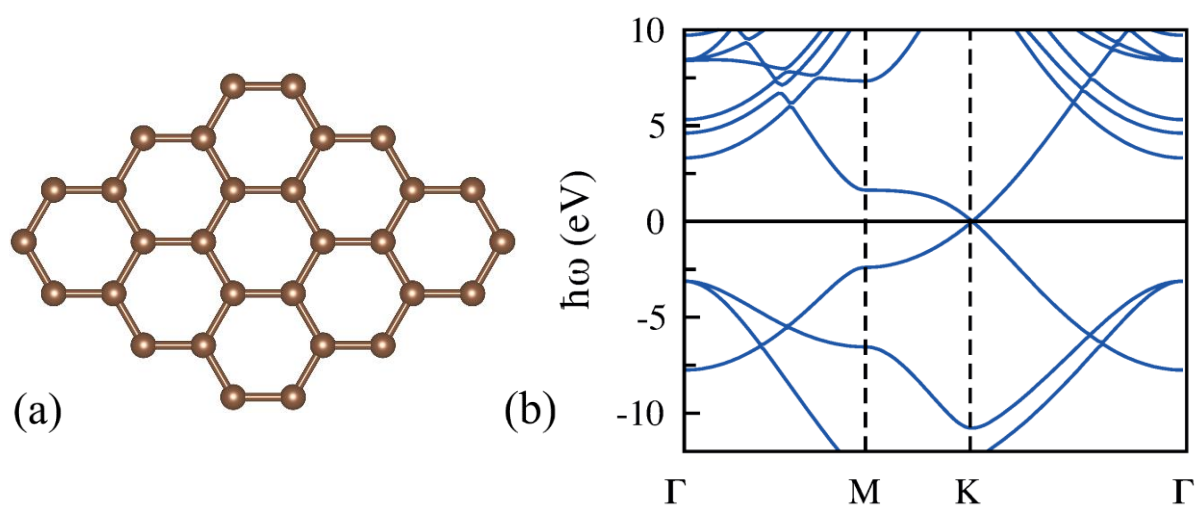
Alternatívou sú ďalšie van der Waalsové materiály ponúkajúce iné, rovnako však zaujímavé vlastnosti. Jedným z nich je aj hexagonálny nitrid boritý (hBN), označovaný pre biele zafarbenie a grafitickú štruktúru ako biely grafit. Na rozdiel od grafitu je však hexagonálny nitrid boritý tvorený dvoma prvkami (bórom a dusíkom) s odlišnou elektronegativitou. Nielenže sú preto kovalentné väzby v jednotlivých rovinách polarizované, je hBN optický a elektrický izolant so širokým zakázaným pásom. Tieto vlastnosti si ponecháva aj pri prechode na dvojdimenzionálnu štruktúru, čiže monovrstvu. Monovrstva hBN disponuje tiež dobrou tepelnou stabilitou a vodivosťou, odolnosťou voči oxidácii, či vplyvu vybraných chemikálií. Hľadanie a zisk ďalších vlastností je pre veľkú mernú plochu povrchu monovrstvy hBN umožnené, podobne ako u grafénu, jej funkcionalizáciou. Adsorpcia atómov, molekúl alebo iných entít silnými kovalentnými či slabými nekovalentnými interakciami ovplyvňuje do rôznej miery rozloženie elektrónovej hustoty, a umožňuje napríklad ladiť šírku zakázaného pásu a elektronické vlastnosti hBN. Interakcia s čistým, alebo funkcionalizovaným hBN môže tiež pomôcť pri detekcii vybraných zdraviu škodlivých chemikálií. V porovnaní s dobre známym grafénom je však počet publikácií, zaoberajúcich sa funkcionalizáciou monovrstvy hBN či už z pohľadu experimentálnych, alebo teoretických metód nepatrný, čo nevyhnutne limituje jeho využitie. Vzhľadom k tomu, že bolo v dobe výberu témy bakalárskej práce na Katedre Fyzikálnej chémie Univerzity Palackého v Olomouci vykonávané experimentálne meranie adsorpčnej entalpie siedmich malých organických molekúl na povrchu hBN, sa táto bakalárska práca zaoberala štúdiom sily a charakteru ich adsorpcie na monovrstve hBN z pohľadu vybranej teoretickej metódy.

Interakcia trojice nepolárnych molekúl (benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu) a súboru malých polárnych molekúl (acetonitrilu, acetónu, etylacetátu a nitrometánu) s povrchom ideálnej monovrstvy hBN bola študovaná výpočtovým programom VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), založenom na riešení Schrödingerovej rovnice metódami teórie funkcionálu hustoty. Sledovanými parametrami boli okrem optimálnej polohy a vzdialenosti molekúl od povrchu hBN hodnoty adsorpčnej energie, ktoré spoločne poukazovali na silu, a teda kovalentný či nekovalentný charakter interakcie. Bližší pohľad do charakteru ich interakcie potom umožnil výpočet rozdielu nábojovej hustoty. Pre možnosť zrovnania s monovrstvou hBN boli sila a charakter interakcie siedmich malých organických molekúl vyhodnotené aj pre jej izoštruktúrny a izoelektronický náprotivok v podobe grafénu.

2. Teoretická časť

2.1. Grafén

Úspešná príprava samostatnej vrstvy grafénu tímom pod vedením A. K. Geima metódou mechanickej exfoliácie a jeho pozorovanie na Si/SiO₂ substráte pod optickým mikroskopom umožnila po prvýkrát experimentálne vyhodnotiť a potvrdiť jeho unikátne fyzikálne-chemické vlastnosti [1]. Existencia grafénu bez podpory substrátu sa ukázala možná po miernom zvrásnení jeho povrchu, ktorý za nárastu elastickej energie viedol k poklesu energie tepelných vibrácií a stabilizácii výsledného systému [2]. Grafén (Obr. 1a) pozostáva z pravidelne usporiadaných atómov uhlíka v sp² hybridizácii, kde každý z atómov je v hexagonálnej mriežke viazaný s tromi susednými atómami jednoduchou kovalentnou väzbou. Posledný z valenčných elektrónov uhlíka sa nachádza v nehybridizovanom p_z orbitále kolmom na rovinu grafénu. Bočným prekrytím p_z orbitálu každého z atómov uhlíka grafénu s p_z orbitálmi troch susedných atómov dochádza ku vzniku tzv. vodivostného pásu obsadených π orbitálov a valenčného pásu prázdnych π* orbitálov. Najvyšší obsadený molekulový orbitál (HOMO) sa stýka s najnižším neobsadeným molekulovým orbitálom (LUMO) vo Fermiho bode, čím sa grafén stáva polovodičom s nulovou šírkou zakázaného pásu [3] (Obr. 1b).



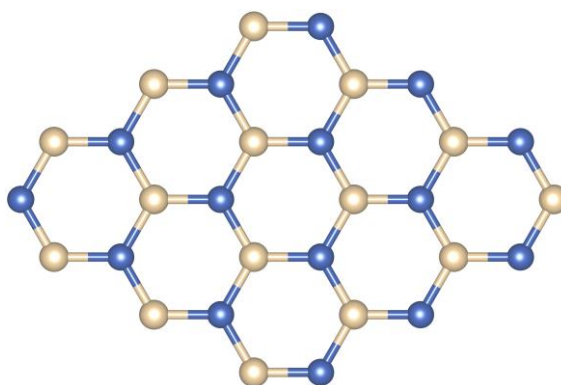
Obr. 1: a) Model grafénu s atómami uhlíka (sféry hnedej farby) usporiadanými v hexagonálnej mriežke. b) Pásová štruktúra grafénu s HOMO a LUMO stýkajúcimi sa vo vysoko-symetrickom bode K. Fermiho hladina odpovedá energii ($\hbar\omega$) 0 eV. Ilustrácia je prevzatá z [4].

Unikátne elektrické, optické a mechanické vlastnosti grafénu, medzi ktoré možno okrem iného zaradiť vysokú mobilitu elektrónov už za laboratórnej teploty, vysokú optickú priepustnosť (~97,7%) či vysokú mechanickú odolnosť a teplotnú vodivosť predpovedajú jeho možné uplatnenie napríklad v logických tranzistoroch a fotodetektoroch, vo flexibilnej elektronike či kompozitných materiáloch [5]. Priestor pre zisk nových vlastností prináša možnosť jeho chemickej funkcionálizácie. Chemisorpcia a fyzisorpcia vybraných atómov a molekúl vedie ku zvýšeniu alebo zníženiu koncentrácie voľných nosičov náboja

grafénu a k rozšíreniu jeho zakázaného pásu [6]. Z pôvodne semimetalického materiálu je tak možné získať polovodič s laditeľnou šírkou zakázaného pásu.

2.2. Hexagonálny nitrid boritý (hBN)

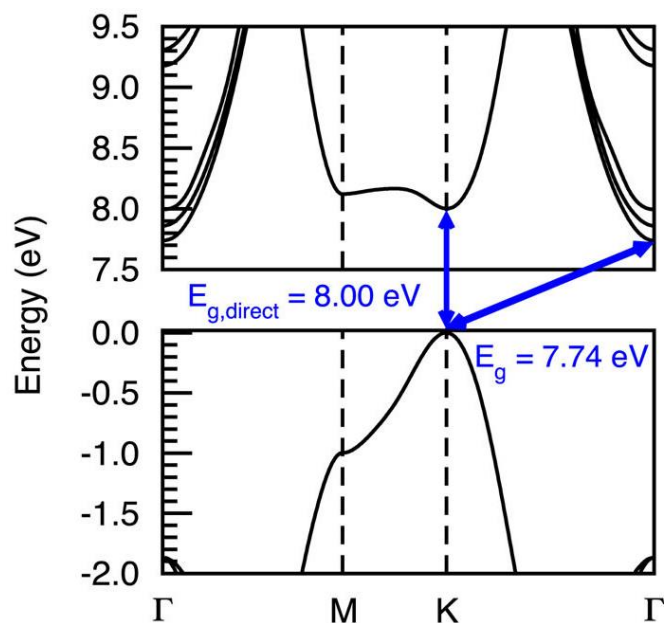
Úspech metódy mechanickej exfoliácie v podobe izolácie monovrstvy grafénu poukázal na možnosť zisku dvojdimenzionálnych ekvivalentov aj iných vrstevnatých materiálov. Hexagonálny nitrid boritý (Obr. 2), materiál tvorený prvkami stojacimi v čele III. a V. A. skupiny periodickej tabuľky prvkov, bol skupinou pod vedením A. K. Geima prvýkrát izolovaný v roku 2005, rok po prelomovej príprave a pozorovaní grafénu.



Obr. 2: Štruktúra hexagonálneho nitridu boritého s atómami bóru a dusíka znázorenými v podobe sfér lososovej a modrej farby.

Hexagonálny nitrid boritý (hBN) je spolu s kubickým (cBN) a wurtzitovým (wBN) nitridom boritým jednou z kryštalických modifikácií nitridu boritého. Podobne ako grafit je tvorený rovinami pravidelne usporiadaných atómov bóru a dusíka v sp^2 hybridizácii, viazaných v hexagonálnej mriežke jednoduchou kovalentnou väzbou. Pre rozdiel v elektronegativite, ktorý vyplýva z polohy atómov bóru a dusíka v periodickej tabuľke, sú však tieto väzby polarizované, s väzbovými elektrónmi koncentrovanými pri elektronegatívnejších atómoch dusíka [7]. Van der Waalsove interakcie pôsobiace medzi jednotlivými rovinami sú pre polaritu väzieb doplnené elektrostatickými interakciami, ovplyvňujúcimi vzájomné usporiadanie jednotlivých rovín a uprednostňujúce tzv. AA' vrstvenie s atómami bóru (dusíka) jednej roviny umiestnenými nad alebo pod atómami dusíka (bóru) druhej roviny. Energetický rozdiel medzi možnými usporiadaniami jednotlivých rovín pritom podľa teoretických výpočtov metódou lokálnej MP2 dosahuje maximálnej hodnoty $\sim 19,9$ meV na jeden atóm príslušnej objemovej štruktúry (bulk) [8].

Polarita väzieb ovplyvňuje okrem štruktúrnych vlastností aj elektronické vlastnosti hBN, ktorý je na rozdiel od izoštruktúrneho a izoelektronického grafítu izolant so širokým nepriamym zakázaným pásom ($\sim 6,1$ eV). Táto vlastnosť sa nemení ani pri prechode na dvojdimenzionálnu štruktúru, kedy sa šírka zakázaného pásu zvýši na $\sim 7,7$ eV [9] (Obr. 3).



Obr. 3: Pásová štruktúra monovrstvy hBN s HOMO a LUMO vo vysoko-symetrických bodoch K a Γ . Pre odlišnú polohu HOMO (K) a LUMO (Γ) je zakázaný pás hBN nepriamy so šírkou 7,74 eV. Ilustrácia je prevzatá z [9].

Monovrstva hBN si rovnako zachováva chemickú inertnosť a dobrú tepelnú vodivosť a stabilitu svojho objemového ekvivalentu (bulk hBN). Pre prítomnosť optického zakázaného pásu je hBN zdrojom žiarenia v ultrafialovej a hlbokoj ultrafialovej oblasti spektra. Teoretické štúdie poukázali tiež na elasticitu a mechanickú odolnosť monovrstvy, zrovnateľnú s experimentálne potvrdenými hodnotami grafénu. Pre svoje unikátne vlastnosti má monovrstva hBN predpoklad uplatnenia vo FET (field-effect) tranzistoroch, ako opakovateľne použiteľný substrát v Povrchom Vylepšenej Ramanovej Spektroskopii (SERS) alebo ako teplotne odolná a elektricky nevodivá ochranná vrstva [10]. Nových vlastností je u monovrstvy hBN, podobne ako u grafénu, možné dosiahnuť jej funkcionalizáciou. Chemisorpciou atómov vodíka, fluóru a vybraných funkčných skupín (OH, CH₃, CHO, CN, NH₂) je napríklad šírka zakázaného pásu hBN možné znížiť až na 0,3 eV [11]. Charakter a sila adsorpcie pritom závisia na polarite adsorbovaných molekúl, ako aj na zakrivení povrchu hBN. Ako vo svojej práci poukázali A. Rimola and M. Sodupe, vedie znižovanie priemeru nanotrubičiek hBN ku zvyšovaniu ich polárneho charakteru a ku zvyšovaniu sily interakcie s adsorbovanými polárnymi molekulami [12]. Chemisorpcia polárnej molekuly acetónu na povrchu nanotrubičky hBN (5,0) bola potvrdená v práci M. D. Ganjiho a M. Rezvaniho [13] a v práci H. Xua *et al.* [14]. V závislosti na použitej teoretickej metóde indukovala interakcia s nanotrubičkou prenos náboja na acetón o veľkosti 0,51 *e*, resp. 0,24 *e* a zmenšenie šírky zakázaného pásu o 0,2 eV, resp. 0,1 eV. Nepolárne molekuly preferovali naopak, za zvýšenia vplyvu disperznej interakcie, fyzisorpciu na povrch monovrstvy. Interakcia nevedla ku kontinuálnemu prenosu náboja (net charge transfer) medzi hBN a adsorbovanou molekulou a nemala ani výrazný vplyv na elektronickú štruktúru výsledného systému. Štúdium nekovalentnej funkcionalizácie monovrstvy hBN trojicou nepolárnych molekúl (benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu), ako aj súborom malých polárnych

molekul acetónu, acetonitrilu, etylacetátu a nitrometánu za využitia princípov teórie funkcionálu hustoty bolo predmetom tejto bakalárskej práce.

2.3. Funkcionalizácia grafénu a hBN

2.3.1. Benzén a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN

Benzén (C_6H_6) je číra bezfarebná kvapalina sladkej vône prirodzene sa vyskytujúca v rope. Priemyselne sa získava v procese katalytickej reformácie alkánov a cykloalkánov či spracovaním toluénu. Využitie nachádza pri výrobe iných organických chemikálií (styrénu, fenolu, cyklohexánu, anilínu, atď.) a ako prísada do bezolovnatého benzínu (1-2%) zvyšujúca jeho oktánové číslo. V minulosti bol benzén používaný aj ako rozpúšťadlo organických chemikálií, pre jeho dokázané karcinogénne účinky je však v súčasnosti jeho aplikácia obmedzovaná. Je prchavý a do organizmu preto v najväčšej miere vstupuje prostredníctvom pľúc (inhaláciou). Atmosférický benzén pochádza majoritne z antropogénnej činnosti, vyparovaním z čerpacích staníc alebo koksovaním uhlia. Je súčasťou výfukových plynov z dopravných prostriedkov a cigaretového dymu. Zdravotné následky expozície benzénu závisia na jeho množstve a dobe trvania expozície. Zatiaľ čo krátkodobé vystavenie sa nízkym koncentráciám benzénu má negatívny vplyv na fungovanie centrálnej nervovej sústavy, môže benzén vo vysokých koncentráciách zapríčiniť smrť. Dlhodobá expozícia môže znížiť tvorbu bielych krviniek, červených krviniek a krvných doštičiek či spôsobovať leukémiu [15].

Z hľadiska štruktúry je benzén cyklická aromatická molekula majúca atómy uhlíka umiestnené v rohoch pravidelného šesťuholníka. Je planárna, čo umožňuje bočné prekrytie p_z orbitálov susediacich atómov uhlíka a delokalizáciu šiestich π -elektrónov cez konjugovaný systém. V dôsledku delokalizácie elektrónov je väzba medzi atómami uhlíka skrátaná a nachádza sa na pomedzí väzby jednoduchéj a dvojitej.

Adsorpciu benzénu na grafén študovali metódou DFT s empirickým funkcionálom ω B97X-D E. Bichoutskaia *et al.* Benzén pri adsorpcii preferoval umiestnenie v tzv. „AB“ polohe, s tromi a tromi atómami uhlíka umiestnenými nad atómami uhlíka, resp. stredmi šesťuholníkových cyklov grafénu. Posunom po povrchu grafénu a prechodom cez energetické maximum prekonal benzén energetickú bariéru 9,4 meV/atóm. Výška energetickej bariéry bola pritom po počiatočnej optimalizácii geometrie nezávislá na použití funkcionálu s disperznými korekciami [16]. Možné vysvetlenie tohto chovania pramení z charakteru interakcie benzénu, ktorá je v rovnovážnej vzdialenosti výsledkom rovnováhy medzi disperznými a elektrostatickými interakciami. Ako poukázala práca M. Perssona *et al.*, ktorá sa štúdiom charakteru interakcie benzénu a ďalších 11 aromatických a 3 antiaromatických uhl'ovodíkov s grafénom zaoberala z pohľadu DFT metódy s funkcionálom revPBE, ako aj prostredníctvom štyroch empirických korekcií ku DFT a dvoch silových polí, je interakcia benzénu spočiatku sprostredkovaná čisto disperznými interakciami. So zmenšujúcou sa vzájomnou vzdialenosťou (pod 4,5 Å) narastá až do

rovnovážnej vzdialenosti vplyv príťažlivých krátko dosahových elektrostatických interakcií. Ďalším približovaním molekuly benzénu k povrchu grafénu narastá vplyv Pauliho repulzie a s ním kinetická energia systému [17]. Ak je však molekula benzénu už v počiatočnej polohe umiestnená vo vzdialenosti kratšej alebo rovnjej 1,6 Å, dochádza medzi atómami uhlíka pod sebou umiestnených šesťuholníkových cyklov benzénu a grafénu (v „atop“ polohe) ku vzniku kovalentnej väzby a k deformácii ich planárnej štruktúry. Zakázaný pás grafénu sa chemisorpciou molekuly rozšíri na 0,8 eV. V opačnom prípade, kedy je počiatočná vzdialenosť medzi benzénom a grafénom väčšia než 1,6 Å, sa uplatnia slabé nekovalentné interakcie a benzén sa adsorbuje vo vzdialenosti ~3,3 Å od grafénu. Adsorpcia molekuly na graféne indukuje zníženie nábojovej hustoty [18]. Vplyv benzénu na výslednú elektronickú štruktúru grafénu pritom závisí na jeho umiestnení. Ako prostredníctvom DFT výpočtov s LDA funkcionálom poukázali J. Kuo *et al.*, zatiaľ čo v preferovanej polohe so stredom šesťuholníkového cyklu benzénu nad atómom uhlíka grafénu zostala šírka zakázaného pásu grafénu nezmenená, viedla adsorpcia benzénu v ostatných symetrických polohách k jeho rozšíreniu až do 43,1 meV. Analýzou rozdielu nábojovej hustoty vo vzdialenosti 0,9 ~ 1,2 Å od roviny grafénu v ose z autori ďalej zistili, že kým v okolí atómov uhlíka grafénu obklopujúcej adsorbovanú molekulu došlo k zníženiu elektrónovej hustoty, sa v závislosti na umiestnení benzénu hustota elektrónov zvýšila buď na atóme uhlíka grafénu, alebo na väzbe medzi nimi. Zmena v šírke zakázaného pásu grafénu tak závisela na mieste zvýšenia a zníženia hustoty elektrónov a bola spojená so zmenami v symetrii povrchového potenciálu grafénu [19].

Adsorpciu benzénu spolu so siedmimi heterocyklickými aromatickými molekulami na povrch nanotrubičky hBN (8,0) v zig-zag konformácii študovali prostredníctvom DFT metódy a hybridného ω B97X-D funkcionálu X. Ch. Zheng *et al.* Benzén sa, podobne ako v prípade grafénu, preferenčne adsorboval stredom svojho hexagonálneho cyklu nad atóm dusíka hBN, s tromi a tromi atómami uhlíka nad atómami bóru a stredmi šesťuholníkových cyklov hBN. Toto chovanie autori pripísali ku snahe molekuly znížiť elektrostatickú repulziu medzi jej π elektrónovým oblakom a polarizovaným povrchom hBN. Adsorpcia benzénu viedla k prenosu náboja na nanotrubičku hBN o veľkosti 0,02 e , nemala však výrazný vplyv na šírku jej zakázaného pásu [20]. Na vplyv polomeru nanotrubičky hBN na jej interakciu s polárnymi a nepolárnymi molekulami poukázali M. Sodupe *et al.*, ktorí sa z pohľadu metódy DFT a B3LYP-D* funkcionálu zaoberali štúdiom adsorpcie benzénu, metánu a vybraných polárnych molekúl na povrch monovrstvy a nanotrubičiek hBN rôznych polomerov v zig-zag konformácii. Rozdielne polomery nanotrubičiek sú podľa autorov spojené s odlišným rozložením elektrostatického potenciálu a s prechodmi medzi kladne a záporne nabitými oblasťami nad atómami bóru a dusíka hBN. Adsorpčná energia nepolárnej molekuly benzénu, preferenčne adsorbovanej stredom šesťuholníkového cyklu nad atómom dusíka hBN, klesala s rastúcim polomerom nanotrubičky a najnižšej hodnoty -48,4 kJ.mol⁻¹ dosiahla jej adsorpciou na monovrstvu hBN. Interakcia benzénu mala disperzný charakter, na čo autori poukázali nárastom príspevku disperzných interakcií s rastúcim polomerom nanotrubičiek. Vplyv disperzných interakcií sa rovnako prejavil v takmer paralelnej orientácii molekuly voči povrchu hBN. Adsorpcia benzénu na monovrstvu hBN viedla k zmenšeniu šírky zakázaného pásu z 6,33 na 5,71 eV

(o 9,8%) a k prenosu Mullikenovho náboja z hBN na benzén $-0,04 e$ [12]. Na prenos Mullikenovho náboja $-0,06 e$ z monovrstvy hBN na benzén poukázala tiež práca Z. Wanga *et al.*, zaoberajúca sa z pohľadu DFT metódy a súboru DFT-D2 funkcionálov adsorpciou benzénu a vybraných organických polutantov na povrch monovrstvy hBN vo vodnom prostredí [21]. Interakciu benzénu s grafénom a monovrstvou hBN študovali metódami DFT s vybranými semi-empirickými a DFT funkcionálmi P. Hyldgaard *et al.* [22] a V. Caciuc *et al.* [23] Autori oboch prác poukázali na podobný charakter interakcie benzénu s oboma materiálmi, čo sa odzrkadlilo v blízkych hodnotách adsorpčnej energie a rovnovážnych vzdialenostiach molekuly. P. Hyldgaard *et al.* pripísal toto chovanie rýchleho poklesu elektrostatického potenciálu s rastúcou vzdialenosťou od monovrstvy hBN [24] a takmer dvojnásobnej hodnote disperzného koeficientu $C_{6,ij}$ hBN v porovnaní s grafénom [25].

2.3.2. Cyklohexán a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN

Cyklohexán je číra bezfarebná kvapalina sladkého zápachu. V malom množstve (0,1-1%) je prirodzenou súčasťou ropy a vzniká aj pri sopečnej činnosti a lesných požiaroch. Priemyselne sa vyrába katalytickou hydrogenáciou benzénu v plynnom alebo kvapalnom stave. Majoritná časť pripraveného cyklohexánu potom nachádza využitie pri výrobe kaprolaktamu a kyseliny adipovej, prekursorov prípravy nylonu. Slúži tiež ako rozpúšťadlo farieb a lakov [26]. Cyklohexán je prchavý a do organizmu môže vstupovať nie len v kvapalnom skupenstve prostredníctvom pokožky, ale aj inhaláciou jeho výparov. V závislosti na množstve, dobe trvania a spôsobe expozície pôsobí dráždivo a má negatívny vplyv na centrálnu nervovú sústavu [27].

Zo štruktúrneho hľadiska je cyklohexán cyklickou organickou molekulou sumárneho vzorca C_6H_{12} . Možno ho preto považovať za vodíkmi saturovaný ekvivalent benzénu. Uhlové, torzné a stericke pnutie spôsobuje, že planárna štruktúra nie je pre cyklohexán, na rozdiel od benzénu energeticky výhodná a primárne preto existuje v stoličkovej, vaničkovej, alebo skríženej konformácii. Tie sa líšia vo veľkosti pôsobiaceho torzného napätia. Najstabilnejšou je pre striedavo usporiadané atómy vodíka a takmer nulové vnútorné napätie vaničková konformácia. Atómy vodíka sa v tejto konformácii delia v závislosti na orientácii voči rovine molekuly na axiálne a ekvatoriálne. Štruktúrne sa tak cyklohexán zaraďuje medzi cyklické alifatické uhľovodíky [28].

Adsorpcia molekuly cyklohexánu na vonkajší povrch uhlíkových nanotrubičiek bola z pohľadu DFT metódy s GGA funkcionálom študovaná v práci J. Zhaa *et al.* Metóda predikovala fyzisorpciu molekuly vo vzdialenosti 3,9 Å a zníženie energie systému o $11,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [29]. S použitím disperzných korekcií študovali interakciu cyklohexánu s uhlíkovou nanotrubičkou (8,0) v zig-zag konformácii tiež X. Li *et al.* Aplikáciou funkcionálu M05-2X s bázovým setom cc-pVDZ zistili, že adsorpcia molekuly v plynnom, resp. kvapalnom stave vedie ku zníženiu celkovej energie systému na $-18,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, resp. $-34,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, čím poukázali na nekovalentný charakter ich interakcie, ako aj nezanedbateľný vplyv hydrofóbných interakcií pri adsorpcii molekuly v kvapalnom stave [30]. Z. Chen *et al.*, ktorí adsorpciu

cyklohexánu na povrch grafénu a uhlíkových nanotrubičiek analyzovali metódou DFT s funkcionálom PBE-D2 a teoretickým modelom pp-LFER zistili, že príspevok disperzných interakcií ku adsorpčnej energii molekuly (majúcej absolútnu hodnotu $9,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sa pohybuje v rozmedzí od 32 do 74%. Druhým najväčším prispievateľom ku adsorpčnej energii so zastúpením v jej hodnote od 2 do 23% boli potom elektrostatické interakcie. Štúdiom adsorpcie cyklohexánu na povrch uhlíkových nanotrubičiek autori ďalej poukázali, že s rastúcim priemerom nanotrubičiek rastie aj sila interakcie s cyklohexánom, a to bez ohľadu na typ ich konformácie. Silnejšia interakcia reprezentovaná nižšou hodnotou adsorpčnej energie mohla byť podľa nich spôsobená väčšou plochou, ktorou molekula s nanotrubičkou interaguje, a teda väčším vplyvom disperzných interakcií. Najnižšie hodnoty adsorpčnej energie dosiahol potom cyklohexán adsorpciou na povrch grafénu [31]. H. Ustunel *et al.*, ktorí adsorpciu cyklohexánu na grafén študovali metódou DFT s funkcionálom vdW-D2(C09), dosiahli adsorpčnej energie molekuly $0,32 \text{ eV}$. V preferovanej polohe bol cyklohexán orientovaný paralelne s povrchom grafénu s tromi axiálnymi atómami vodíka smerujúcimi ku stredom troch hexagonálnych cyklov grafénu. Adsorpcia cyklohexánu na grafén viedla k malému $0,001 e$ prenosu náboja na grafén, pásová štruktúra grafénu zostala však v okolí Fermiho bodu nezmenená [32].

Napriek obmedzenému množstvu informácií o charaktere a sile interakcie cyklohexánu na graféne neboli v dobe písania práce dostupné teoretické práce o jeho adsorpcii na povrch hBN. Na toto téma bolo vykonaných len niekoľko experimentálnych meraní metódami teplotou programovanej desorpcie [33], plynovej chromatografie [34] či inverznej plynovej chromatografie [35]. Výsledky týchto meraní sú s vypočítanými hodnotami adsorpčných energií a entalpií porovnané v experimentálnej časti bakalárskej práce.

2.3.3. 1,4-dioxan a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN

1,4-dioxan je bezfarebná kvapalina v nízkych koncentráciách jemného ovocného zápachu, rozpustná vo vode a mnohých organických rozpúšťadlách. Priemyselne sa vyrába dehydratáciou dietylenglykolu za prítomnosti katalytického množstva koncentrovanej kyseliny sírovej. Používa sa ako rozpúšťadlo, ako súčasť insekticídov a herbicídov, alebo pri extrakcii olejov a voskov. Výskyt 1,4-dioxanu v prírode je spojený s priemyselnou činnosťou. Do organizmu najčastejšie vstupuje inhaláciou jeho výparov, alebo požitím. Po expozícii je metabolizmom v krátkom čase degradovaný na HEAA a 1,4-dioxan-2-on, ktoré aj napriek vlastnej toxicite nemajú podiel na jeho zdravotných účinkoch a sú vylučované v moči. Krátkodobé vystavenie sa nízkym koncentráciám 1,4-dioxanu má za následok podráždenie očí a sliznic respiračného systému. Vystavenie sa 1,4-dioxanu vo vyšších koncentráciách v krátkom časovom období môže viesť k poškodeniu pečene a obličiek. Pre preukázané karcinogénne účinky na zvieracích modeloch sa 1,4-dioxan zaraďuje do skupiny látok pre človeka pravdepodobne karcinogénnych [36].

1,4-dioxan je heterocyklická organická molekula so sumárnym vzorcom $C_4H_8O_2$. Podobne ako cyklohexán zaujíma prednostne stoličkovú konformáciu s dvoma atómami kyslíka etherového typu v *para* polohe. Rozdielna elektronegativita atómov kyslíka a uhlíka má za následok polarizáciu väzieb molekuly s nábojovou hustotou zvýšenou na elektronegatívnejších atómoch kyslíka. Pre stred symetrie však molekula v stoličkovej konformácii permanentný dipólový moment nemá, a je preto nepolárna.

Vplyvom adsorpcie 1,4-dioxanu na štruktúrne a elektronické vlastnosti čistej, defektnej a hliníkom dopovanej uhlíkovej nanotrubičky v zig-zag konformácii sa metódami DFT s vdW-DF funkcionálom zaoberali A. Heydarinasab *et al.* Na uhlíkovú nanotrubičku (7,0) sa molekula adsorbovala v paralelnej orientácii vo vzdialenosti 2,99 Å. Interakcia viedla k poklesu celkovej energie systému o 0,50 eV a podľa Hirshfeldovej analýzy k prenosu náboja z nanotrubičky na 1,4-dioxan o veľkosti 0,05 *e*. Štruktúra interagujúcich molekúl zostala však spolu s elektronickou štruktúrou nanotrubičky nezmenená. Adsorpcia 1,4-dioxanu na uhlíkovú nanotrubičku (10,0) s menším zakrivením povrchu viedla k skráteniu ich vzájomnej vzdialenosti na 2,95 Å a zníženiu energie systému o 0,27 eV [37]. Interakcia molekuly s povrchom čistého a (Al, Ti, Mn, Fe) dopovaného grafénu, s koncovými atómami uhlíka saturovanými atómami vodíka, bola metódami DFT s PBE-D3 funkcionálom študovaná v práci D. Cortésa-Arriagady [38]. Rovnakou metódou študovali adsorpciu 1,4-dioxanu na povrch čistého a (Si) dopovaného grafénu a grafén oxidu aj A. Toro-Labbé *et al.* [39] 1,4-dioxan sa preferenčne adsorboval v polohe paralelnej s povrchom grafénu vo vzdialenosti atómu vodíka, resp. uhlíka molekuly 2,86 Å, resp. 3,6 Å. Interakcia bola disperzného charakteru, na čo okrem adsorpčnej energie 0,34 eV a príspevku disperzných interakcií k jej hodnote (0,44 eV) poukázal tiež slabý prenos náboja 0,01 *e* na 1,4-dioxan. Väzbové dĺžky a elektronická štruktúra grafénu zostali po adsorpcii molekuly nezmenené.

Napriek obmedzenému množstvu informácií o charaktere a sile interakcie 1,4-dioxanu na graféne neboli v dobe písania práce dostupné ani teoretické práce o jeho adsorpcii na povrch hBN. Málo bolo tiež relevantnej literatúry zaoberajúcej sa stanovením odpovedajúcej adsorpčnej entalpie z pohľadu experimentálnych techník. Dostupné nepublikované výsledky inverznej plynovej chromatografie [35] sú s vypočítanými hodnotami adsorpčnej entalpie porovnané v experimentálnej časti tejto práce.

2.3.4. Acetonitril a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN

Acetonitril je číra bezfarebná kvapalina dobre rozpustná vo vode a väčšine organických rozpúšťadiel. Je prchavý a vysoko horľavý. V malom množstve je prirodzenou súčasťou plyných produktov sopečnej činnosti. Majoritná časť atmosférického acetonitrilu má však pôvod v priemyselnej činnosti, zo syntézy a spracovania acetonitrilu, ako aj zo spaľovania fosílnych palív v plynových turbínach a dopravných prostriedkoch. Priemyselne sa získava ako vedľajší produkt syntézy akrylonitrilu tzv. SOHIO procesom, v ktorom spolu za vysokých teplôt a prítomnosti katalyzátora reagujú propylén a amoniak. Používa sa ako polárne aprotické rozpúšťadlo v organickej syntéze, ako mobilná fáza v plynovej chromatografii za vysokého tlaku s obrátenou fázou (RP-HPLC) alebo pri extrakcii butadiénu z frakcie C4 uhl'ovodíkov,

získaných v procese krakovania ropy. Vo farmaceutickom priemysle slúži k syntéze inzulínu, antibiotík a vitamínov. Acetonitril je organickým polutantom (VOC) bez preukázaných karcinogénnych účinkov [40]. Vystavením sa výparom acetonitrilu vo vysokých koncentráciách alebo expozíciou očí a pokožky dochádza však k prejavom akútnej toxicity v podobe podráždenia očí a slizníc. Pri dlhodobom pôsobení pôsobí negatívne na centrálnu nervovú sústavu a môže viesť k poškodeniu obličiek a pečene. Negatívne účinky acetonitrilu na organizmus sú spojené s jeho metabolizáciou na kyanovodík, ktorý sa reakciou s thiosíranom ďalej odbúrava na thiokyanatan. Zvýšenie hladiny kyanidov v krvi alebo thiokyanatanu v moči slúži preto k preukázaniu intoxikácie acetonitrilom [41].

Zo štruktúrneho hľadiska je acetonitril polárna organická molekula funkčného vzorca CH_3CN . Prostredný atóm uhlíka molekuly v sp hybridizácii je analogicky, ako v prípade karboxylových kyselín, naviazaný trojitou väzbou na elektronegatívnejší atóm dusíka. Odlišná hodnota elektronegativity oboch väzbových partnerov spôsobuje silnú polarizáciu väzby s elektrónovou hustotou práve na atóme dusíka. Dusík si tiež ako prvok V. A. skupiny periodickej tabuľky prvkov ponecháva vo svojich orbitáloch jeden neväzbový elektrónový pár. Dipólový moment molekuly je v dôsledku polarizácie väzby nenulový.

Interakciu dvojice redoxne-aktívnych organických molekúl, ako aj molekúl acetonitrilu a etylén karbonátu s povrchom čistého a defektného grafénu, študovali prostredníctvom DFT metódy a PBE-D3 funkcionálu L. A. Curtiss *et al.* Acetonitril sa na povrch čistého grafénu adsorboval paralelne vo vzdialenosti 3,5 Å a viedol k poklesu energie systému o 0,23 eV. S rastúcou veľkosťou študovaných molekúl adsorbovaných paralelne s povrchom čistého grafénu, rástla aj sila ich adsorpcie, čo poukázalo na nekovalentný charakter ich interakcie [42]. Na nekovalentný charakter interakcie acetonitrilu s povrchom grafénu poukázala tiež práca M. Otyepky *et al.* Podľa ich rozboru interakčných energií metódou SAPT sa slabé disperzné interakcie podieľajú na výslednej interakčnej energii acetonitrilu s viac než 60% zastúpením, zatiaľ čo takmer 30% interakčnej energie má pôvod v elektrostatických interakciách. Tie sú pravdepodobne dôsledkom prekrytia orbitálov adsorbovaných molekúl s orbitálmi grafénu, spôsobeného ich malou vzájomnou vzdialenosťou. K experimentálnemu a teoretickému štúdiu sily interakcie acetonitrilu s grafénom bola v práci aplikovaná inverzná plynová chromatografia, resp. súbor vybraných metód výpočtovej chémie. Interakčná energia acetonitrilu a modelového systému v podobe koronénu sa v závislosti od použitej teoretickej metódy pohybovala od -5,4 po -6,6 kcal.mol⁻¹ [43]. Nevalentný charakter interakcie acetonitrilu s grafénom potvrdil tiež prenos náboja -0,013 *e*, spočítaný metódou DFT v práci S. Ghosha *et al.* [44].

Napriek obmedzenému množstvu informácii o charaktere a sile interakcie acetonitrilu na graféne neboli v dobe písania práce dostupné teoretické práce o jeho adsorpcii na povrch hBN. Málo bolo aj relevantnej literatúry, zaoberajúcej sa stanovením odpovedajúcej adsorpčnej entalpie z pohľadu experimentálnych techník. Nepochybne výsledky inverznej plynovej chromatografie [35] sú s vypočítanými hodnotami adsorpčnej entalpie porovnané v experimentálnej časti tejto práce.

2.3.5. Acetón a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN

Acetón je bezfarebná organická zlúčenina, v menšom množstve sa prirodzene vyskytujúca v prírode. Je prchavá a vysoko horľavá. Pre jeho dobrú rozpustnosť vo vode a mnohých organických rozpúšťadlách sa používa ako rozpúšťadlo, prekursor pri výrobe metyl metakrylátu a vyšších polymérov (PMMA) či bisfenolu A (BPA). Priemyselne sa vyrába oxidáciou kuménu, získaného reakciou benzénu a propánu. Acetón sa podľa agentúry EPA zaraďuje medzi látky bez preukázaných karcinogénnych či mutagénnych účinkov. V nízkych koncentráciách je ako súčasť metabolizmu mastných kyselín prirodzenou súčasťou organizmu, a je preto dobre odbúrateľný pečeno. V niekoľkých štúdiách na zvieracích modeloch bola dokonca potvrdená schopnosť acetónu efektívne potlačiť epileptické záchvaty až na niekoľko hodín (~4h). Produkty jeho metabolizmu, ktorých antikonvulzívne účinky boli pozorované až pri vysokých dávkach, sa v organizme zúčastňujú glukoneogenézy a slúžia tak ako zdroje energie pre periférne tkanivá [45]. Vystavenie sa vysokým koncentráciám acetónu vedie však, podľa spôsobu a doby trvania expozície, od podráždenia pokožky a dýchacích ciest až k utlmeniu centrálnej nervovej sústavy [46].

Acetón je s funkčným vzorcom CH_3COCH_3 najjednoduchším z alifatických ketónov. Tvorí ho reťazec troch atómov uhlíka s prostredným atómom v sp^2 hybridizácii naviazaným dvojistou väzbou na atóm kyslíka. Pre rozdiel v elektronegativite atómov kyslíka a uhlíka karbonylovej skupiny je väzba medzi nimi polarizovaná s nábojovou hustotou na elektronegatívnejšom atóme kyslíka. Kyslík si ako prvok VI. A. skupiny periodickej tabuľky prvkov po vzniku väzby vo svojich orbitáloch ponecháva tiež dva neväzbové elektrónové páry. Dipólový momentu molekuly je v dôsledku polarizácie väzby nenulový.

Adsorpcia acetónu na koronén a uhlíkové nanotrubičky rôzneho polomeru, s koncovými atómami uhlíka saturovanými atómami vodíka, bola prostredníctvom teplotne programovanej desorpcie a vybranými teoretickými metódami (SCC-DFTB-D a MP2 s bázovými setmi SVP, TZVPP a QZVPP) študovaná v práci D. Kazakchina *et al.* Z testovaných polôh preferoval acetón adsorpciu v polohe takmer vodorovnej s rovinou koronénu, resp. osou nanotrubičiek, na čo poukázalo skrátenie vzdialenosti medzi atómom kyslíka acetónu a uhlíkom hexagonálnych cyklov, v porovnaní so vzdialenosťou atómov uhlíka molekuly. Adsorpcia acetónu mala pôvod v disperzných interakciách, na čo autori poukázali nulovým prenosom náboja a zanedbateľnou zmenou v rozložení elektrónovej hustoty. Sila interakcie acetónu s povrchom a vnútornou stranou nanotrubičiek pritom závisela na ich priemere, kedy pri adsorpcii na povrch (vnútornú stranu) nanotrubičky rástla (klesala) s jej rastúcim priemerom aj sila ich interakcie. Adsorpcia acetónu na povrch študovaných nanotrubičiek bola v porovnaní s jeho adsorpciou na koronén či na vnútornú stranu nanotrubičiek najslabšia, a podobne ako v prípade koronénu mala pôvod v slabých disperzných interakciách [47]. Na nekovalentný charakter interakcie acetónu a grafénu poukázala tiež práca M. Otyepky *et al.* Podľa ich rozboru interakčných energií metódou SAPT sa disperzné interakcie podieľajú na výslednej interakčnej energii acetónu takmer 60% zastúpením, zatiaľ čo 30% interakčnej energie má pôvod v elektrostatických interakciách. Tie sú pravdepodobne dôsledkom prekrytia orbitálov atómov adsorbovaných molekúl a grafénu, spôsobeného ich malou vzdialenosťou [43]. Štúdiu

vplyvu adsorpcie acetónu na štruktúrne a elektronické vlastnosti čistého a platinou dopovaného grafénu sa z pohľadu DFT metódy a vybraných vdW-DF funkcionálov venovali M. D. Ganji *et al.* Na povrch čistého grafénu sa molekula adsorbovala s adsorpčnou energiou -0,32 eV pri vzdialenosti atómov vodíka od grafénu 2,93 Å. Interakcia nevedla k výraznej zmene v štruktúrnych, či elektronických vlastnostiach grafénu, ktorého pásová štruktúra zostala na základe analýzy hustoty stavov nezmenená. Adsorpciou acetónu na grafén došlo však k preusporiadaniu ich nábojových hustôt a prenosu náboja z 0,07 *e* grafénu na acetón [48].

Adsorpciu acetónu na povrch jednovrstvových uhlíkových nanotrubičiek (5,0) a nanotrubičiek nitridu boritého (5,0 a 10,0) v zig-zag konformácii študovali za použitia DFT metódy a molekulovej dynamiky M. D. Ganji a M. Rezvani. Autori poukázali na odlišný charakter interakcie molekuly s oboma typmi nanotrubičiek (5,0), kedy na uhlíkovú nanotrubičku (5,0) sa acetón fyzisorboval vo vzdialenosti o 0,95 Å väčšej, než pri chemisorpcii na nanotrubičku nitridu boritého (5,0). Chemisorpcia na nanotrubičku nitridu boritého (5,0) mala za následok predĺženie vzdialenosti medzi atómom kyslíka a uhlíka molekuly acetónu o 0,03 Å a prenos náboja 0,51 *e*. Zakázaný pás nanotrubičky sa interakciou s acetónom zmenšil o 0,38 eV. Aplikácia molekulovej dynamiky mala u uhlíkovej nanotrubičky (5,0) za následok ďalšie skrátenie jej vzdialenosti s atómami uhlíka acetónu, ktorý bol tak umiestnený takmer paralelne s osou nanotrubičky. Podobne v prípade nanotrubičky nitridu boritého (5,0) viedla aplikácia molekulovej dynamiky k ďalšiemu zníženiu vzdialenosti acetónu od jej povrchu o 0,16 Å. Autori rovnako poukázali na nezanedbateľný vplyv zakrivenia nanotrubičky na adsorpciu acetónu. Efekt bol opačný, než bol pozorovaný u uhlíkových nanotrubičiek v práci D. Kazakchina *et al.* [47] Zväčšením priemeru nanotrubičky nitridu boritého z (5,0) na (10,0) sa sila jej interakcie s acetónom znížila o takmer 0,90 eV, pričom ich vzájomná vzdialenosť sa zväčšila o 0,90 Å [13]. K podobnému záveru dospeli tiež H. Xu *et al.*, ktorí sa prostredníctvom semiempirickej metódy (SCC-DFTTB-D) zaoberali štúdiom interakcie acetónu s nanotrubičkami nitridu boritého rôznych priemerov v zig-zag konformácii. Sila interakcie acetónu, preferenčne adsorbovaného s atómom kyslíka nad atómom bóru nanotrubičky, sa pri zvýšení jej priemeru z 3,9 na 7,8 Å znížila o takmer 67,7 kcal.mol⁻¹. Tomuto prechodu odpovedalo tiež zvýšenie vzdialenosti medzi molekulou acetónu a nanotrubičkou o 1 Å a pokles náboja, preneseného z nanotrubičky na acetón z 0,237 na 0,003 *e* [14]. Adsorpciu molekúl vody, etanolu a acetónu na povrch čistej a platinou dopovanej monovrstvy hBN študovali metódou DFT s revPBE-D3 funkcionálom R. Omidirad a K. Azizi. Acetón s povrchom hBN interagoval prostredníctvom slabej fyzisorpcie, čomu odpovedala pomerne veľká vzdialenosť 2,92 Å medzi atómom vodíka acetónu a dusíka hBN, adsorpčná energia -8,11 kcal.mol⁻¹ a prenos náboja na monovrstvu o veľkosti 0,033 *e* [49].

2.3.6. Etylacetát a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN

Etylacetát je číra bezfarebná kvapalina ovocnej vône, rozpustná v mnohých organických rozpúšťadlách. Je prirodzeným produktom fermentácie a v malých koncentráciách preto vzniká v pive, víne a iných liehovinách. Priemyselne sa získava Fischerovou esterifikáciou etanolu a etylacetátu pri katalytickom množstve anorganickej kyseliny či Tishchenkovou reakciou acetaldehydu za prítomnosti katalytického množstva etanolátu hlinitého. Etylacetát je polárne aprotické rozpúšťadlo nachádzajúce využitie pri výrobe umelých ovocných esencií a príchuťí, vo farmaceutickom priemysle pri extrakcii a výrobe liečiv, či pri výrobe parfumov [50]. Je prchavý a expozícia etylacetátu preto majoritne prebieha inhaláciou jeho výparov. V organizme sa rýchlo metabolizuje na kyselinu octovú a etanol, a je preto jedným z najmenej toxických prchavých organických zlúčenín (VOC). Krátkodobé vystavenie sa vysokým koncentráciám etylacetátu má za následok podráždenie očí a slizníc dýchacieho ústrojenstva. Dlhodobá expozícia vedie k utlmeniu centrálnej nervovej sústavy. Pre nízky prah detekcie a charakteristický zápach je však etylacetát možné detekovať už pri koncentráciách, ktoré nie sú zdraviu škodlivé [51].

Etylacetát je polárna organická molekula funkčného vzorca $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Ako napovedá jeho názov, je etylacetát funkčným derivátom kyseliny octovej, vznikajúcim nukleofilnou substitúciou jej hydroxylovej skupiny etanolom. Väzby medzi atómami kyslíka a uhlíka molekuly sú pre rozdiel v elektronegativite oboch väzbových partnerov polarizované, s nábojovou hustotou zvýšenou na elektronegatívnejších atómoch kyslíka. Tie si tiež ako prvky VI. A. skupiny periodickej tabuľky prvkov ponechávajú vo svojich orbitáloch dva neväzbové elektrónové páry. Dipólový moment molekuly je v dôsledku polarizácie väzby nenulový.

Interakcia etylacetátu a súboru šiestich malých organických molekúl s povrchom grafénu bola prostredníctvom inverznej plynovej chromatografie a metódami výpočtovej chémie študovaná v práci M. Otyepky *et al.* Etylacetát sa na konečný model grafénu v podobe korunénu adsorboval za zníženia celkovej energie systému o 9,1 kcal.mol⁻¹ až 10,5 kcal.mol⁻¹, v závislosti na použitej teoretickej metóde. Interakcia bola z veľkej časti disperzného pôvodu (~60%), na čo poukázalo rozloženie interakčnej energie na jednotlivé komponenty metódou SAPT. Druhým najväčším prispievateľom ku interakcii boli elektrostatické interakcie (~30%), ktoré pravdepodobne pochádzali z prekrytia orbitálov atómov grafénu a adsorbovaných molekúl, spôsobeného ich malou vzájomnou vzdialenosťou [43]. Bližšie informácie o vplyve etylacetátu na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu, akými sú napríklad vzdialenosť molekuly pri adsorpcii, rozloženie nábojovej hustoty či zmena v pásovej štruktúre neboli v dobe písania práce ešte dostupné.

Napriek obmedzenému množstvu informácií o charaktere a sile interakcie etylacetátu na graféne neboli v dobe písania práce dostupné ani teoretické práce o jeho adsorpcii na povrch hBN. Málo bolo tiež relevantnej literatúry, zaoberajúcej sa stanovením adsorpčnej entalpie molekuly experimentálnymi technikami. Dostupné nepublikované výsledky inverznej plynovej chromatografie [35] sú s hodnotami adsorpčnej entalpie, získanými teoretickým výpočtom, porovnané v experimentálnej časti tejto práce.

2.3.7. Nitrometán a jeho vplyv na štruktúrne a elektronické vlastnosti grafénu a hBN

Nitrometán je prchavá a vysoko horľavá bezfarebná olejovitá kvapalina silného zápachu. Je obmedzene rozpustná vo vode, dobre sa však mieša s niektorými organickými rozpúšťadlami (ako napr. s acetónom, či etanolom). Priemyselne sa získava nitráciou propánu kyselinou dusičnou v plynnom skupenstve za vysokých teplôt. Využitie nachádza ako polárne aprotické rozpúšťadlo a prekursor v organickej syntéze, k výrobe liečiv a výbušnín, či k stabilizácii halogenovaných uhlíkovodíkov. Zaraďuje sa medzi prchavé organické zlúčeniny (VOC) a do organizmu vstupuje v najväčšej miere inhaláciou výparov alebo jeho požitím. Preukázané karcinogénne účinky na zvieracích modeloch zaraďujú nitrometán do kategórie B2, látok pre človeka potenciálne karcinogénnych [52].

Nitrometán je polárna organická molekula funkčného vzorca CH_3NO_2 . Pre abnormálny počet väzieb atómu dusíka, ktorý sa na atóm uhlíka a dva atómy kyslíka viaže dvoma jednoduchými a jednou dvojitou kovalentnou väzbou, je molekula dipolárna, s formálnym kladným nábojom na atóme dusíka. Formálny záporný náboj vzniká potom pre zachovanie elektrickej neutrality molekuly na jednom z atómov kyslíka naviazanom na atóme dusíka jednoduchou kovalentnou väzbou. Druhý atóm kyslíka je na atóm dusíka naviazaný väzbou dvojitou. Pre rovnakú vzdialenosť od atómu dusíka sú si však oba atómy ekvivalentné a nitrometán existuje v stave, ležiacom medzi dvoma rezonančnými štruktúrami. Dipólový moment molekuly je v dôsledku rozdielnej elektronegativity jej atómov a výslednej polarizácie väzieb nenulový.

Interakcia molekuly benzénu, jej derivátov a vybraných funkčných skupín, vrátane nitrometánu, s povrchom uhlíkovej nanotrubičky (8,0) bola DFT metódou s LDA funkcionálom študovaná v práci T. L. Reinecka *et al.* Nitrometán pri adsorpcii preferoval orientáciu kolmú voči povrchu nanotrubičky, s atómami kyslíka nitroskupiny smerujúcimi k jej protiľahlým atómom uhlíka. Interakcia však nemala zásadný vplyv na elektronické vlastnosti nanotrubičky, ktorej pásová štruktúra zostala aj po adsorpcii nitrometánu v okolí Fermiho bodu nezmenená [53]. V uzavretom systéme medzi dvomi rovinami grafénu uprednostňoval nitrometán adsorpciu v polohe rovnobežnej s povrchom grafénu. Podľa práce Z. Ge *et al.*, zaoberajúcej sa adsorpciou nitrometánu metódou molekulovej dynamiky, bola kolmá orientácia pozorovaná len v prípade dvojvrstvy s medzirovinnou vzdialenosťou 9 Å [54].

Napriek obmedzenému množstvu informácií o charaktere a sile interakcie nitrometánu na povrchu grafénu neboli v dobe písania práce dostupné ani teoretické práce o jeho adsorpcii na povrch hBN. Málo bolo tiež relevantnej literatúry zaoberajúcej sa stanovením adsorpčnej entalpie nitrometánu z pohľadu experimentálnych techník. Nepublikované výsledky inverznej plynovej chromatografie [35] sú s adsorpčnou entalpiou, získanou vo vlastnom teoretickom výpočte, porovnané v experimentálnej časti tejto práce.

2.4. Riešenie bezčasovej Schrödingerovej rovnice

Teoretickou úvahou de Broglieho a experimentálnym pozorovaním rozptylu na kryštáloch niklu Davissonom a Germerom boli dokázané dualistické, inými slovami časticovo-vlnové vlastnosti voľného elektrónu. Vlnovú funkciu pre elektrón v potenciálovom poli, ako aj príslušnú vlnovú rovnicu následne odvodil Schrödinger [55]. V bezčasovej forme má Schrödingerova rovnica tvar:

$$\mathcal{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1)$$

kde \mathcal{H} predstavuje Hamiltonov operátor (Hamiltonián) celkovej kinetickej a potenciálovej energie elektrónov a atómových jadier a Ψ_i vlnovú funkciu i -tého stavu kvantovo-mechanického systému s energiou E_i . Zjednodušenie riešenia Schrödingerovej rovnice zmenšením počtu členov Hamiltoniánu umožňuje Born-Oppenheimerova aproximácia. Podľa nej sa elektróny pre menšiu hmotnosť pohybujú v porovnaní s atómovými jadrami niekoľkonásobne rýchlejšie a ich pohyb je možné prirovnať k pohybu v statickom potenciáli jadier. Celkový Hamiltonián je potom možné rozdeliť na jadrovú a elektronickú časť, v ktorej je kinetická energia jadier považovaná za nulovú a ich potenciálová energia za konštantnú. Riešením elektronickej Schrödingerovej rovnice sa získava elektronická vlnová funkcia Ψ_{elec} závislá na súradniciach elektrónov a elektronická energia, ktorá sa od celkovej energie líši o vplyv konštantnej repulzie atómových jadier. Príťažlivý vonkajší potenciál atómových jadier pôsobiaci na elektróny je spolu s počtom elektrónov pre každý študovaný systém špecifický a definuje Hamiltonián, ako aj jeho vlastné funkcie Ψ a hodnoty E .

Účelom Schrödingerovej rovnice je nájsť vlnovú funkciu Ψ všetkých stavov riešeného kvantovo-mechanického systému. Vlnovú funkciu základného stavu systému Ψ_0 je potom spomedzi ostatných vlnových funkcií, spĺňajúcich požadované vlastnosti, možné nájsť aplikáciou variačného princípu. Podľa neho totiž platí, že energia akejkoľvek vlnovej funkcie bude vyššia alebo rovná energii základného stavu (ak $\Psi = \Psi_0$). Pre veľký počet možných vlnových funkcií sa však variačný princíp aplikuje len na vybrané súbory a vo výsledku sa preto nemusí získať vlnová funkcia základného stavu Ψ_0 , ale jej najlepšia možná aproximácia Ψ . Aproximáciu viac-elektrónovej vlnovej funkcie lineárnou kombináciou jedoelektrónových vlnových funkcií $\chi_i(\vec{x}_i)$ v podobe Slaterovho determinantu umožňuje Hartree-Fockova metóda. Slaterov determinant

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

si na rozdiel od jednoduchého súčinu zachováva antisymetriu vlnovej funkcie elektrónov voči zámene ich priestorových alebo spinových súradníc, čo možno dokázať zmenou znamienka pri zámene dvoch

z jeho riadkov alebo stĺpcov. Normalizačnú podmienku, podľa ktorej musí byť druhá mocnina jednoelektrónovej vlnovej funkcie, a teda pravdepodobnosť nájdenia elektrónu s danou spinovou funkciou v objemovom elemente d \vec{x} rovná 1, splňa vďaka počiatočnému členu $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Jednoelektrónové vlnové funkcie, označované tiež pod termínom spin-orbitály sa skladajú z atómového orbitálu α (či β) spinovej funkcie. Dôležitou vlastnosťou spin-orbitálov je pritom ich ortonormalita, pretože iba v prípade rovnakej spinovej funkcie je výsledok ich skalárneho súčinu nenulový. To, či uvažované spin-orbitály túto podmienku splňajú alebo nie, vyjadruje Kroneckerovo delta δ_{ij}

$$\int \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x})d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3)$$

ktoré je rovné 1 len ak platí, že $i = j$. Vložením viac-elektrónovej vlnovej funkcie, v podobe Slaterovho determinantu, do Schrödingerovej rovnice sa pôsobením Hamiltoniánu získava Hartree-Fockova (HF) energia. Hartree-Fockova energia pozostáva z kinetickej energie elektrónov a potenciálovej energie, plynúcej z interakcie elektrónov s atómovými jadrami a interakcie elektrónov navzájom. Vzhľadom k tomu, že je závislá na voľbe spin-orbitálov sa súbor spin-orbitálov, vedúcich k čo najnižšej hodnote energie získava riešením jednoelektrónových Hartree-Fockových rovníc. Tie nahrádzujú Hamiltonián zo Schrödingerovej rovnice jednoelektrónovým Fockovým operátorom, ktorého vlastnými funkciami sú spin-orbitály χ_i a vlastnými hodnotami orbitálove energie ε_i . Interakcie medzi elektrónmi sú nahradené priemerným (Hartree-Fockovým) potenciálom, pocitovaný daným elektrónom v prítomnosti ostatných $N - 1$ elektrónov. Slaterov determinant sa tak stáva vlastnou funkciou Hamiltoniánu, ktorá popisuje systém navzájom neinteragujúcich elektrónov pohybujúcich sa v poli efektívneho potenciálu. Hartree-Fockov potenciál sa pritom skladá z príspevkov Coulombovho a výmenného integrálu, kde Coulombov integrál je definovaný ako potenciál, pocitovaný elektrónom v polohe \vec{x}_1 v dôsledku priemerného rozloženia náboja ostatných elektrónov v polohe \vec{x}_2 . Výmenný integrál je dôsledkom antisymetrie Slaterovho determinantu a definovať ho možno len jeho vplyvom na spin orbitály, u ktorých vedie k výmene ich spinových funkcií. Výmenný člen rieši chybnú interakciu elektrónu so sebou samým (samo-interakciu), spôsobenú použitím priemerného rozloženia náboja Coulombovým integrálom. Schopnosti Hartree-Fockovej metódy potlačiť vplyv samo-interakcie elektrónov uplatňujú tiež hybridné funkcionály, používané v teórii funkcionálu hustoty. Aproximácia viac-elektrónovej vlnovej funkcie Slaterovým determinantom sa pre zjednodušený prístup k popisu odpudivéj interakcie medzi elektrónmi zavedením efektívneho potenciálu líši od energie plnohodnotnej vlnovej funkcie základného stavu o tzv. korelačnú energiu. Podľa variačného princípu je energia základného stavu najnižšia dosiahnuteľná energia systému a korelačná energia má preto záporné znamienko. Zlepšenie popisu kvantovo-mechanického systému a zmenšenie rozdielu voči skutočnej energii základného stavu v podobe korelačnej energie umožňuje aplikácia ďalších metód, ktoré podobne ako metóda Hartreeho a Focka považujú za centrálnu kvantitu vlnovú funkciu.

2.5. Teória funkcionálu hustoty

Alternatívou týchto metód je aplikácia teórie funkcionálu hustoty (DFT) vychádzajúcej z predpokladu, že je stav systému zachytený nielen v komplikovanej vlnovej funkcii, ale aj v elektrónovej hustote $\rho(\vec{r})$. Elektrónová hustota ρ popisuje pravdepodobnosť, s akou sa v danom objemovom elemente priestoru \vec{r} s $N - 1$ elektrónmi, ktorých spin je daný vlnovou funkciou Ψ , môže nájsť akýkoľvek z N elektrónov ľubovoľného spinu. Na rozdiel od vlnovej funkcie je elektrónová hustota pozorovateľná, experimentálne merateľná a závislá len na troch priestorových súradniciach. Poskytuje tiež informácie unikátne pre daný systém, nevyhnutné pre zostavenie Hamiltoniánu, medzi ktoré patrí počet elektrónov a zložky externého potenciálu v podobe polohy a náboja atómových jadier. Umožňuje tak riešiť Schrödingerovu rovnicu. Medzi priekopníkov myšlienky o použití elektrónovej hustoty na miesto vlnovej funkcie patrili Thomas a Fermi, ktorí ako prví vyjadrili kinetickú energiu elektrónu prostredníctvom elektrónovej hustoty. Jej sčítaním s klasickými výrazmi pre potenciálovú energiu interakcie elektrónov s elektrónmi a atómovými jadrami následne zostavili Thomas-Fermiho rovnicu pre energiu atómu. K zjednodušeniu výmenného člena v Hartree-Fockovej metóde aplikoval elektrónovú hustotu rovnako Slater. Teoretické základy modernej teórie funkcionálu hustoty však na svojich dvoch teorémoch postavili až Hohenberg a Kohn. V prvom z teorémov dokázali, že keďže je vonkajší potenciál unikátnym funkcionálom elektrónovej hustoty a zároveň jedným z členov Hamiltoniánu, je rovnako základný stav úplného mnohočasticového systému jedinečným funkcionálom elektrónovej hustoty. Funkcionálom hustoty sa tak stávajú aj jednotlivé zložky elektronickej energie základného stavu, z ktorých len potenciálová energia, plynúca z interakcie elektrónov s atómovými jadrami je závislá na danom systéme. Kinetická energia elektrónov a ich potenciálová energia sú na počte elektrónov, polohe a náboji atómového jadra nezávislé a možno ich preto zlúčiť pod Hohenberg-Kohnov funkcionál. Významnou vlastnosťou Hohenberg-Kohnovho funkcionálu je, že pôsobením na akúkoľvek elektrónovú hustotu $\rho(\vec{r})$ vedie k zisku vlnovej funkcie Ψ_0 príslušného základného stavu. V prípade znalosti jeho presnej formy by tak bol Hohenberg-Kohnov funkcionál schopný presného riešenia Schrödingerovej rovnice a to bez ohľadu na typ, alebo veľkosť systému. Presný tvar oboch funkcionálov je však s výnimkou klasickej Coulombovej komponenty funkcionálu potenciálovej energie elektrónov neznámy a dostupné sú len jeho aproximácie. Možnosť zisku elektrónovej hustoty základného stavu potom ponúka druhý Hohenberg-Kohnov teorém. Tvrdí, že Hohenberg-Kohnov funkcionál, známy z prvého teorému, dospeje k energii základného stavu systému v prípade, že je vstupnou hodnotou elektrónová hustota základného stavu. Hohenberg-Kohnov funkcionál tak podobne, ako variačný princíp vedie pri pôsobení na ľubovoľnú elektrónovú hustotu k zisku energie vyššej, či odpovedajúcej energii základného stavu (ak $\rho = \rho_0$). Aby však bolo variačný princíp možné uplatniť musí elektrónová hustota spĺňať hraničné podmienky, byť spojená s nejakým vonkajším potenciálom a musí jej odpovedať antisymetrická vlnová funkcia. Postup pri hľadaní tvaru Hohenberg-Kohnovho funkcionálu a energie základného stavu systému ponúkajú Kohn-Shamove rovnice. V nich sa energia skutočného interagujúceho systému počíta ako súčet kinetickej energie

referenčného systému neinteragujúcich elektrónov a efektívneho lokálneho potenciálu, ktorý pochádza z potenciálovej energie atómových jadier, klasického Coulombovho potenciálu a výmenne-korelačnej komponenty. K popisu kinetickej energie systému sa aplikuje vlnová funkcia, ktorá je pre neinteragujúci systém elektrónov reprezentovaná Slaterovým determinantom. Slaterov determinant pozostáva z lineárnej kombinácie jednoelektrónových vlnových funkcií, Kohn-Shamových orbitálov, získaných iteratívnym riešením Kohn-Shamových rovníc. Pretože odpovedá systému navzájom neinteragujúcich elektrónov, je získaná kinetická energia v porovnaní s kinetickou energiou interagujúceho systému menšia. Rozdiel v kinetickej energii $T_C[\rho]$ nie je známy a spolu s príspevkami potenciálovej energie elektrónov v podobe korekcie samo-interakcie, výmeny a korelácie je súčasťou výmenne-korelačnej energie

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_{SD}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{nlc}[\rho] \quad (4)$$

kde $J[\rho]$ je klasický Coulombov potenciál známeho tvaru. Potenciál spojený s výmenne-korelačnou energiou je spolu s potenciálovou energiou atómových jadier a Coulombovým potenciálom súčasťou efektívneho lokálneho potenciálu, ktorého úlohou je zaistiť, aby elektrónová hustota neinteragujúceho referenčného systému odpovedala elektrónovej hustote skutočného systému interagujúcich elektrónov. Riešenie Kohn-Shamových rovníc tak pri znalosti presného tvaru jednotlivých výrazov vedie k energii základného stavu systému. Presný tvar výmenne-korelačného potenciálu je však neznámy a pri aplikácii teórie funkcionálu hustoty ho je nutné aproximovať.

2.5.1. Aproximácie výmenne-korelačného funkcionálu

Jednou z možností je využiť dobre známe vlastnosti homogénneho elektrónového plynu (HEG) a použiť výmenne-korelačnú energiu elektrónového plynu o danej hustote. Metóda, ktorá tohto modelu využíva, je známa pod názvom aproximácia lokálnej hustoty (LDA). Elektrónovú hustotu možno tiež vyjadriť v podobe dvojice spinových hustôt (α a β) a získať tak presnejšiu aproximáciu lokálnej spinovej hustoty (LSDA). Obe metódy považujú výmenne-korelačný potenciál za závislý len na lokálnej elektrónovej hustote v bodoch \vec{r} homogénneho elektrónového plynu s hustotou $\rho(\vec{r})$ a celkovú výmenne-korelačnú energiu počítajú sčítaním cez tieto príspevky. Príslušný integrál

$$\int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (5),$$

kde ε_{XC} predstavuje výmenne-korelačnú energiu vztiahnutú na jeden elektrón, zohľadňuje rovnako pravdepodobnosť, s akou sa elektrón v bode \vec{r} skutočne nachádza. Príspevky výmennej a korelačnej komponenty ku celkovej výmenne-korelačnej energii je možné riešiť samostatne, pričom ich tvar je vďaka základom na modeli homogénneho elektrónového plynu známy alebo odvodený z presných

simulácii homogénneho elektrónového plynu metódou Monte Carlo. Výraz pre výmennú komponentu výmenne-korelačnej energie, pomenovanú ako Slaterova výmena (S), odvodil Slater pri zjednodušení tvaru výmenného príspevku v Hartree-Fockovej metóde. Korelačná komponenta sa naopak získava spracovaním (interpoláciou) výsledkov presných simulácií homogénneho elektrónového plynu. Jeden z najpoužívanejších výrazov pre korelačnú komponentu, známu pod skratkou VWN takto odvodila aj trojica autorov Vosko, Wilk a Nusair. Celkový výmenne-korelačný funkcionál sa potom označuje skratkou SVWN. Úspech zaznamenali metódy LDA a LSDA pri popise kovových materiálov, ako aj niektorých z vlastností materiálov, napríklad rovnovážnych geometrií či dipólových momentov. Chybné chovanie výmennej komponenty pri popise systémov s gradientom elektrónovej hustoty však vedie k nadmernému zníženiu výmennej energie a k nadhodnoteniu väzbovej energie. Informácie o gradiente (raste, či poklese) elektrónovej hustoty dopĺňa ďalší známy výmenne-korelačný funkcionál, a to aproximácia zovšeobecneného gradientu (GGA). Táto metóda, odvodená od aproximácie rozšíreného gradientu (GEA), je na rozdiel od LDA schopná lepšie zachytiť zmeny v nábojovej hustote skutočného systému a aj napriek závislosti len na lokálnej elektrónovej hustote preto býva označovaná za nelokálnu. Tvar výmennej a korelačnej komponenty výmenne-korelačného funkcionálu je zložitejší, než u LDA a LSDA a pre čo najlepšiu zhodu s referenčnými dátami môže obsahovať nastaviteľné parametre. Medzi najznámejšie príklady výmenných a korelačných funkcionálov, doplnených o informácie o gradiente nábojovej hustoty patria Beckeho (B88 a B86), Perdewove (P), či Perdew, Burke a Ernzerhofove (PBE) výmenné funkcionály spolu s Perdewovými (P), Perdew, Wangovými (PW91), či Lee, Yang, Paarovými (LYP) korelačnými funkcionálmi. Ďalším krokom pri hľadaní presného tvaru výmenne-korelačného funkcionálu môže byť rozšírenie jeho výrazu o druhú deriváciu elektrónovej hustoty, čiže o funkcionál kinetickej energie neinteragujúceho systému metódou meta-GGA. Veľmi presných výsledkov možno tiež dosiahnuť využitím výpočtovo náročnejších hybridných funkcionálov, v ktorých je výmenný člen výmenne-korelačného funkcionálu doplnený o presnú Hartree-Fockovu výmennú energiu, získanú pre príslušný Slaterov determinant Kohn-Shamovej metódy. Príkladom hybridného funkcionálu je známy B3LYP funkcionál, pozostávajúci z Beckeho výmennej a Lee, Yang, Paarovej (LYP) korelačnej komponenty. Percentuálne zastúpenie presnej Hartree-Fockovej výmennej energie dosahuje pre tento funkcionál približne 20% [56].

2.5.2. Aproximácia výmenne-korelačného funkcionálu pre nekovalentné interakcie

Aplikácia teórie funkcionálu hustoty pri popise štruktúrnych a elektronických vlastností molekulových systémov a pevných látok sa v posledných desaťročiach teší veľkej obľube. Dostupné LSDA a GGA aproximácie výmenne-korelačného funkcionálu však pre nedostatočnú schopnosť výmennej komponenty zamedziť interakcii elektrónov so sebou samými (samo-interakcii) a hlavne pre chýbajúci popis ďalekodosahových interakcií korelačnou komponentou nedokážu presne zachytiť slabé nekovalentné (van der Waalove) interakcie. Medzi ne možno zaradiť Keesomove interakcie medzi

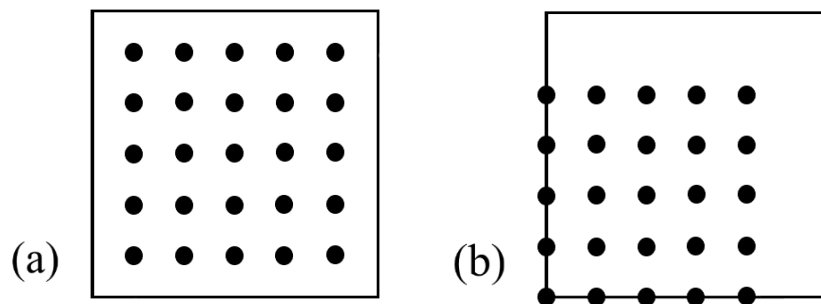
dvoma permanentnými dipólmi, Debyove interakcie medzi dipólom permanentným a indukovaným a Londonove disperzné interakcie medzi dvoma indukovanými dipólmi [57]. Riešenie tohoto problému ponúkla medzi inými skupina Langretha a Lundqvista, a to v podobe metódy nelokálneho van der Waalsovho funkcionálu hustoty (vdW-DF). Tá výmenne-korelačný funkcionál rozdelila na tri komponenty

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + E_c^{nlc} + E_C^{LDA} \quad (6).$$

Prvý z komponentov výrazu reprezentuje výmennú interakciu, plynúcu z antisymetrie vlnovej funkcie elektrónov. V originálnej metóde vdW-DF ju sprostredkováva revidovaná verzia PBE funkcionálu (revPBE). Druhý a tretí komponent reprezentuje korelačný funkcionál a pozostáva z nelokálnej časti, popisujúcej žiadané slabé nekovalentné (van der Waalsove) interakcie, a z lokálnej korelačnej energie, pochádzajúcej z metódy LDA. V originálnej podobe s výmenným revPBE funkcionálom je aplikácia metódy vdW-DF spojená s nahodnotením väzbovej vzdialenosti a následným podhodnotením sily interakcie. Vzhľadom k tomu, že jednou z príčin zlyhania tejto metódy je prevažne odpudivý charakter revPBE funkcionálu, poskytuje voľba inej výmennej komponenty výmenne-korelačného funkcionálu možnosť zvýšenia jej presnosti. Zvyšovaním presnosti metódy vdW-DF nahradením pôvodného revPBE funkcionálu iným z dostupných výmenných funkcionálov (B88, PBE, PW86, B86) sa zaoberali aj J. Klimeš *et al.* Vo svojej práci študovali tiež možnosť ďalšieho zvýšenia presnosti metódy vdW-DF optimalizáciou parametrov vybraných výmenných funkcionálov vzhľadom k referenčnému súboru dát S22 [58]. Výsledkom boli dva výmenné funkcionály typu PBE (PBE $\kappa=1$ a optPBE-vdW) a funkcionál optB88 so strednou absolútnou odchýlkou 10 meV [59]. V nasledujúcej štúdií predstavila trojica autorov J. Klimeš, D. R. Bowler a A. Michaelides výmenný funkcionál optB86b, ktorého parametre boli optimalizované tak, aby lepšie zachytili skutočné chovanie gradientu elektrónovej hustoty. Výkon tohto funkcionálu, ako aj ďalších dvoch výmenných funkcionálov s optimalizovanými parametrami (optPBE, optB88), autori vyhodnotili vzhľadom k pôvodným výmenným funkcionálom metód vdW-DF (revPBE) a vdW-DF2 (rPW86) pri výpočte parametrov mriežky, objemových modulov a atomizačných energií vybraných alkalických kovov, kovov alkalických zemín, či prechodných kovov. Ich výpočty potvrdili podhodnotenie interakcie výmennými funkcionálmi revPBE a rPW-86, spojenej so silnou repulziou počítanou oboma funkcionálmi pri kratších vzdialenostiach. K zlepšeniu výsledkov viedla aplikácia optimalizovaných verzií (opt) výmenných funkcionálov PBE, B88 a B86b, ktoré v spojení s korelačným funkcionálom metódy vdW-DF dosiahli podobnej odchýlky od experimentálne zmeraných hodnôt ako funkcionál PBE. Najmenšej strednej absolútnej odchýlky dosiahol pritom funkcionál s označením optB86b-vdW [60]. Tento výmenne-korelačný funkcionál bol po vyhodnotení výsledkov optimalizácie základnej bunky hBN zvolený aj pri vypracovávaní tejto bakalárskej práce.

2.6. Riešenie pre pevnú látku

Doteraz bolo predpokladané, že riešeným systémom je atóm či molekula. V prípade pevnej látky však počet uvažovaných elektrónov a ich vzájomných interakcií niekoľkonásobne vzrastie a aby bolo riešenie Kohn-Shamových jedoelektrónových rovníc možné, sú zapotreby ďalšie aproximácie. Grafén ako aj hBN sú periodické dvojdimenzionálne materiály, u ktorých najmenšia opakujúca sa jednotka, základná bunka, pozostáva z dvoch atómov. Vďaka periodickej štruktúre, a teda periodickému potenciálu, je pri riešení príslušných jedoelektrónových rovníc možné uplatniť Blochov teorém a energiu základného stavu počítať len pre základnú bunku. Výpočet prebieha v reálnom či k nemu zrkadlovom recipročnom priestore. K prechodu medzi reálnym (priamym) priestorom, v ktorom je základná bunka vyjadrená Wigner-Seitzovou celou, a recipročným (k-priestorom), znázorňujúcim základnú bunku v podobe prvej Brillouinovej zóny, sa využíva rýchlej Fourierovej transformácie (FFT). V ideálnom prípade sa energia systému získava sčítaním (integráciou) cez energie všetkých k-bodov základnej bunky. Pri praktickom riešení elektronickej štruktúry sa však všetkých k-bodov nevyužíva, ale používa sa len súbor mapujúci neredukovateľnú Brillouinovu zónu, prvú Brillouinovu zónu oprostenu o k-body spojené s operáciami symetrie bodovej grupy danej kryštalickej látky. K tvorbe siete pravidelne rozmiestnených k-bodov je možné aplikovať napríklad metódu Monkhorsta a Packa, ktorá ju v závislosti na symetrii riešeného systému sústreďuje do polohy vysoko symetrického bodu Γ (metóda Γ -Centred Grid) alebo ju posúva mimo osi a roviny symetrie (Obr. 4). Presný počet k-bodov, nutných k zmapovaniu neredukovateľnej Brillouinovej zóny sa potom určuje na základe výsledkov konvergencie energie s ich rastúcou hustotou.



Obr. 4: Súbor 5×5 k-bodov posunutý mimo osi a roviny symetrie (a) a sústredený v mieste Γ bodu (b).

Podľa Blochovho teorému je vlnovú funkciu elektrónu periodickej štruktúry možné vyjadriť ako súčin faktora $u(r)$, majúceho v každej základnej bunke štruktúry rovnaký tvar a rovinných vln e^{ikr} . Výhodou vyjadrenia vlnovej funkcie v podobe rozvoja rovinných vln je jednoduchý prechod medzi jej vyjadrením v priamom a recipročnom priestore, ako aj jednoduchá cesta k nájdeniu optimálneho počtu rovinných vln v konvergenčnom teste. Počet rovinných vln v bázi je daný jediným parametrom, a to maximálnou hodnotou kinetickej energie (energy cut-off). S počtom využívaných rovinných vln súvisí tiež aplikácia pseudopotenciálov, či presnejšej PAW (projector-augmented wave) metódy, ktoré ich počet znižujú zlepšením popisu interakcie elektrónov s jadrami [61; 62].

V tejto bakalárskej práci bol k výpočtu celkovej energie aplikovaný program VASP [63]. VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) je kvantovo-mechanický výpočtový program, ktorý celkovú energiu systému počíta riešením rovníc teórie funkcionálu hustoty (DFT). Elektronická vlnová funkcia bola vyjadrená v podobe rozvoja rovinných vln. K popisu interakcie medzi elektrónmi boli aplikované DFT funkcionály a k popisu interakcie elektrónov s atómovými jadrami PAW metóda. Súbor k-bodov bol generovaný automaticky metódou Monkhorsta a Packa, pričom počet k bodov, ako aj maximálna kinetická energia rovinných vln boli určené v konvergenčných testoch.

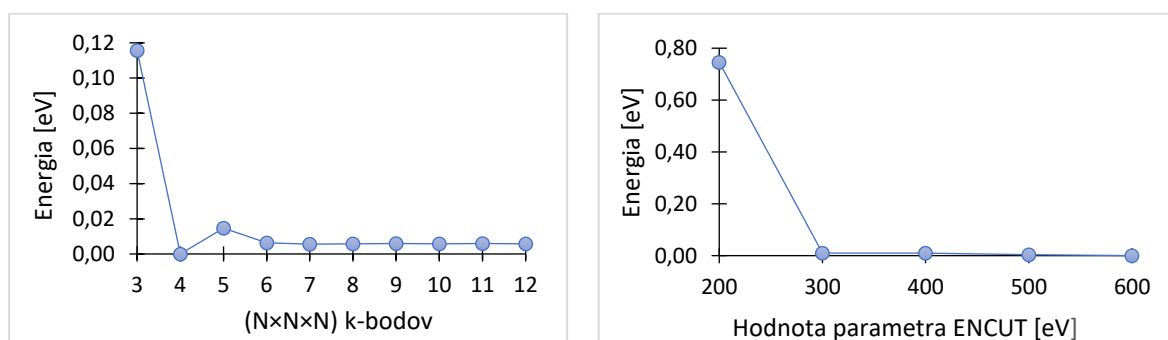
3. Praktická časť

Cieľom bakalárskej práce bolo s využitím metód teórie funkcionálu hustoty a súboru DFT funkcionálov optimalizovať mriežkové parametre základnej bunky hexagonálneho nitridu boritého (hBN) a vybraným DFT funkcionálom následne spočítať adsorpčné energie a entalpie súboru malých organických molekúl na povrchu monovrstvy hBN. Adsorbovanou bola trojica nepolárnych molekúl benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu a polárne molekuly acetonitrilu, acetónu, etylacetátu a nitrometánu. Výpočty celkovej energie boli uskutočnené prostredníctvom programu VASP. K popisu nekovalentnej interakcie medzi vybranými organickými molekulami a povrchom hBN boli pri výpočtoch aplikované funkcionály s korekciami pre ich popis (vdW-DF, optPBE-vdW, optB88-vdW, optB86b-vdW). Testovaný bol aj štandardný funkcionál GGA, využívaný k popisu kovalentných interakcií. Samotnému výpočtu adsorpčných energií molekúl predchádzala optimalizácia nastavenia jeho parametrov (t. j. počtu aplikovaných k-bodov a maximálnej hodnoty kinetickej energie rovinných vln) pre základnú bunku a monovrstvu (4×4), ako aj optimalizácia mriežkových parametrov (a , c) hBN. Následne bola počítaná celková energia systému malej organickej molekuly adsorbovanej na povrchu supercely hBN, z ktorej bola príslušná adsorpčná energia získaná odčítaním energie izolovanej supercely (4×4) hBN a izolovanej molekuly. Vzhľadom k tomu, že je hBN materiál izoštruktúrny a izoelektrónový so všeobecne známym grafénom, bola pri vypracovávaní práce počítaná aj sila interakcie vybraných molekúl s grafénom. Počítané boli tiež energie difúzných bariér, a pre bližší pohľad do charakteru interakcie rozdiely nábojových hustôt. Výsledné adsorpčné energie jednotlivých molekúl boli porovnané s experimentálnymi hodnotami z dostupnej literatúry.

3.1. Optimalizácia nastavenia výpočtu

3.1.1. Optimalizácia počtu k-bodov a parametra ENCUT

Súbor k-bodov, ktoré reprezentovali prvú Brillouinovu zónu, boli spolu s maximálnou hodnotou kinetickej energie rovinných vln, definovanou parametrom ENCUT, určené v konvergenčnom teste. Výpočet prebiehal na základnej bunke hBN s mriežkovými parametrami (a , c) rovnými 2,51 Å a 6,66 Å [64]. Určenie optimálneho súboru k-bodov predchádzalo určeniu parametra ENCUT a analýza k-bodov preto prebiehala pri ENCUT obmedzenom na 400 eV.



Obr. 5: Závislosť energie na počte k-bodov a hodnote parametra ENCUT.

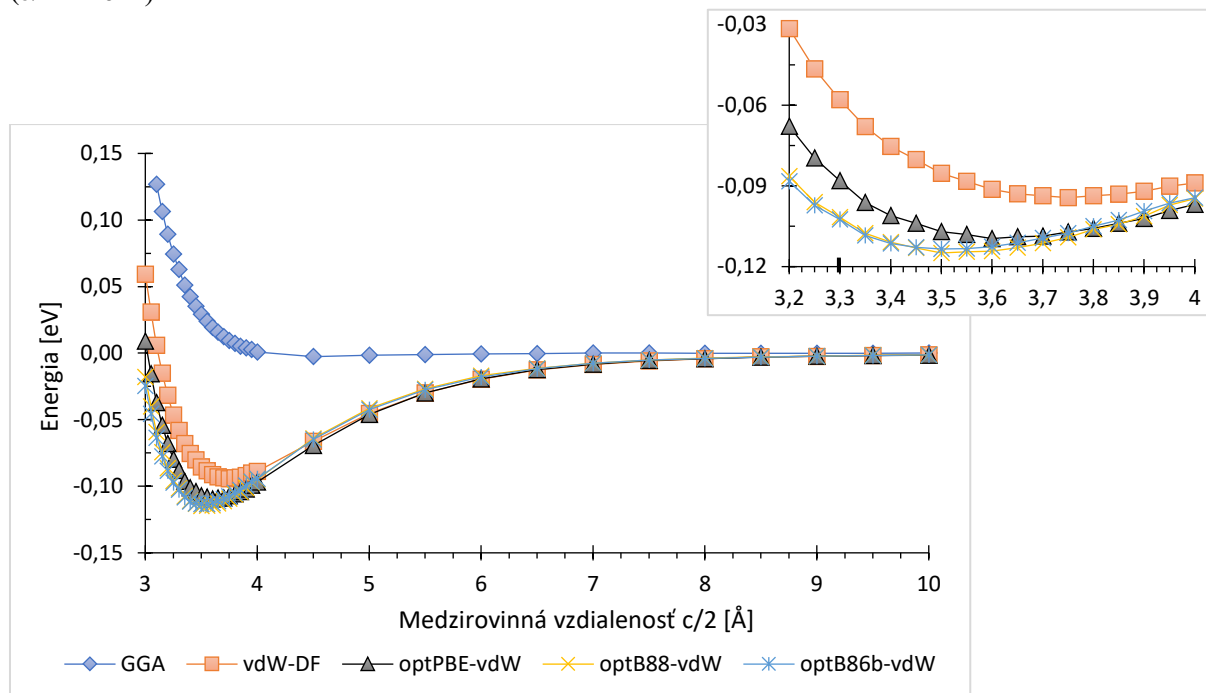
Konvergenca energie, kedy rozdiel voči jej nasledujúcim hodnotám nepresiahol 1 meV, začala súborom 6×6×6 k-bodov pri parametre ENCUT rovnom 300 eV (Obr. 5). V ďalších výpočtoch na základnej bunke hBN bol pri parametre ENCUT obmedzenom na 400 eV aplikovaný súbor 6×6×5 k-bodov, ktorý sa od súboru 6×6×6 k-bodov líšil nárastom energie o 0,6 meV.

3.1.2. Optimalizácia mriežkových parametrov (a , c)

Hexagonálny nitrid boritý je vrstevnatý materiál tvorený v rovine kovalentne a vo vrstvách nekovalentne viazanými atómami bóru a dusíka. Experimentálna hodnota mriežkových parametrov (a , c) hBN, zmeraná metódou práškovej RTG difrakcie, je pri teplote 297,5 K rovná $a = 2.50$ Å, resp. $c = 6.65$ Å [64]. Teoreticky získaná hodnota mriežkových parametrov závisí na kvalite popisu interakcií v základnej bunke hBN, a teda na kvalite použitého výmenne-korelačného funkcionálu. Vo vlastnej práci boli parametre a , c optimalizované súborom funkcionálov, medzi ktoré patrili GGA, vdW-DF [65], optPBE-vdW, optB88-vdW a optB86b-vdW [59; 60]. Optimalizácia pozostávala z pohybu hodnoty mriežkového parametra a v rozmedzí od 2,450 Å do 2,545 Å, resp. medzi rovinnej vzdialenosti $c/2$ od 3 Å do 20 Å. Sledovaným parametrom bola v každom kroku zmena hodnoty energie.

Prehľad mriežkových parametrov (a , c), optimalizovaných z pohľadu vybraných funkcionálov a hodnôt exfoliačnej energie vztiahnutých na jeden atóm, poskytuje Tab. 1. Exfoliačná energia, ktorá predstavuje energiu, nutnú k oddeleniu jednej vrstvy hBN z povrchu príslušnej objemovej štruktúry

(bulk hBN) do nekonečnej vzdialenosti, bola získaná odčítaním energie základnej bunky hBN s optimalizovanými mriežkovými parametrami od energie základnej bunky v izolovanom stave ($c/2 = 20 \text{ \AA}$).



Obr. 6: Grafická závislosť energie na vzdialenosti medzi dvoma rovinami ($c/2$) hBN, kde jednotlivé krivky odpovedajú aplikovaným výmenne-korelačným funkcionálom GGA, vdW-DF, optPBE-vdW, optB88-vdW a optB86b-vdW. Oblasť minima energie kriviek je približená v ilustrácii v pravom hornom rohu grafickej závislosti. Experimentálne získaná hodnota mriežkového parametra $c \sim 6,6 \text{ \AA}$ je na x -ovej osi zvýraznená hrubou čiarou čiernej farby. Pre dobrú zhodu s experimentálne získanou hodnotou mriežkových parametrov a , c a rýchlu konvergenciu hodnôt energie bol pre ďalšie výpočty zvolený funkcionál optB86b-vdW.

Ako znázorňuje Obr. 6, dosiahli najlepšej zhody s experimentálne zmeranými hodnotami mriežkových parametrov funkcionály optB88-vdW a optB86b-vdW. Pre rýchlejšiu konvergenciu hodnôt energie sa pritom v nasledujúcich výpočtoch aplikoval funkcionál optB86b-vdW. Funkcionály optPBE-vdW a vdW-DF hodnotu mriežkových parametrov (a , c) nadhodnotili, kedy v porovnaní s experimentálnymi hodnotami činil rozdiel v parametre a (medzirovinnnej vzdialenosti $c/2$) $0,15 \text{ \AA}$ ($0,27 \text{ \AA}$) pre funkcionál optPBE, a $0,20 \text{ \AA}$ ($0,42 \text{ \AA}$) pre vdW-DF. Mriežkový parameter a dosiahnutý aplikáciou funkcionálu GGA sa od experimentálnej hodnoty $2,51 \text{ \AA}$ líšil o $0,1 \text{ \AA}$. Absencia výraznejšieho minima energie pri určovaní hodnoty mriežkového parametra c poukázala na nedostatočnú schopnosť tohto funkcionálu popísať nekovalentné interakcie medzi jednotlivými vrstvami hBN. Exfoliačná energia hBN sa pri vztiahnutí na jeden atóm pohybovala v rozmedzí od $23,59 \text{ meV}$ pre funkcionál vdW-DF po $28,73 \text{ meV}$ pre optB88-vdW (Tab. 1). Najlepšej zhody s hodnotou získanou v teoretickom DFT výpočte lokálnym LDA funkcionálom (25 meV/atóm) [66] dosiahol pritom funkcionál vdW-DF.

Tab. 1: Porovnanie mriežkových parametrov (a , c) základnej bunky hBN v [Å] a exfoliačnej energie E_{Exfol} v [meV/atóm], vypočítaných funkcionálmi GGA, vdW-DF, optPBE, opB88-vdW a opB86b-vdW, s mriežkovými parametrami experimentálne zmeranými práškovou RTG difrakciou [64] a exfoliačnou energiou získanou v teoretickom DFT výpočte LDA funkcionálom [66].

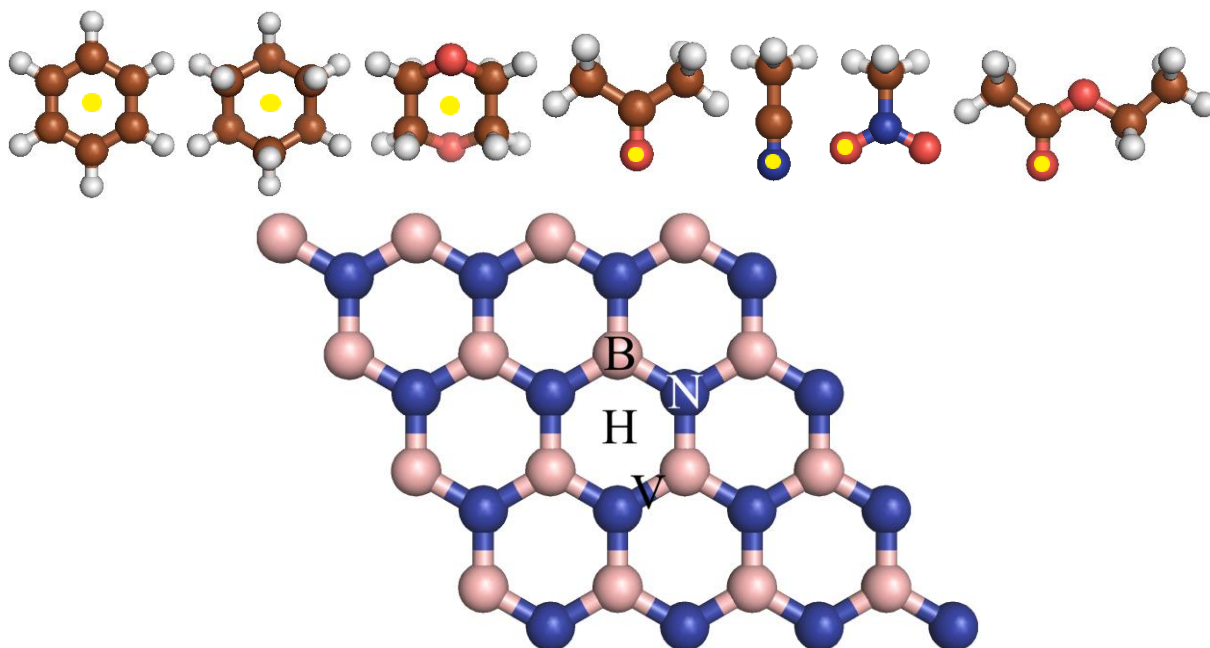
| | Ref. | GGA | vdW-DF | optPBE-vdW | optB88-vdW | optB86b-vdW |
|--------------------|-------|-------|--------|------------|------------|-------------|
| A | 2,505 | 2,515 | 2,525 | 2,520 | 2,510 | 2,515 |
| C | 6,65 | 9,00 | 7,50 | 7,20 | 7,00 | 7,00 |
| c/a | 2,66 | 3,58 | 2,97 | 2,86 | 2,79 | 2,78 |
| E_{Exfol} | 25,00 | -0,66 | 23,59 | 27,40 | 28,73 | 28,36 |

3.2. Analýza symetrických polôh supercely hBN

Analýza stabilných pozícií pre adsorpciu siedmich organických molekúl prebiehala v symetrických polohách supercely hBN, čiže nad atómami bóru (B), dusíka (N), väzbou medzi nimi (V) a stredom šesťuholníka hBN. Každá z molekúl s výnimkou acetónu bola vzhľadom k supercele vo vodorovnej polohe a ich počiatočná vzdialenosť činila 3,5 Å. Zatiaľ čo cyklické molekuly benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu sa do požadovaných polôh umiestňovali stredom svojho cyklu, poslúžil k umiestneniu molekúl ostatných polárnych molekúl ich najelektronegatívnejší atóm. Molekuly acetónu, etylacetátu a nitrometánu sa tak nad symetrické polohy umiestňovali vzhľadom k ich atómu kyslíka a acetonitril vzhľadom k atómu dusíka (Obr. 7). V každej zo symetrických polôh sa uvažovala možnosť rotácie molekúl voči supercele v ose z . V prípade molekúl benzénu a cyklohexánu sa uvažovala rotácia o uhol 0° a 30° , u molekúl acetónu, acetonitrilu, nitrometánu a etylacetátu rotácia o 0° a 60° a pri molekule 1,4-dioxanu rotácia o 0° , 60° , 90° , 120° a 180° . Uhol, o ktorý boli jednotlivé molekuly pri adsorpcii na hBN pootočené je vo výsledných grafických závislostiach energie na polohe molekúl uvedený pod skratkami rot 0° , rot 30° , rot 60° , rot 90° , rot 120° a rot 180° .

Supercela hBN, ktorá bola k tomuto účelu vytvorená pozostávala z 16 atómov bóru a 16 atómov dusíka, a od periodických opakovaní v ose z bola oddelená približne 20 Å vrstvou vákuu. Geometria súboru adsorbovaných molekúl benzénu, cyklohexánu, 1,4-dioxanu, acetonitrilu, acetónu, etylacetátu a nitrometánu bola optimalizovaná vzhľadom k funkcionálu optB86b-vdW a odpovedala izolovanému stavu. Pri výpočte bol aplikovaný súbor $3 \times 3 \times 1$ k-bodov, ktorý vyplynul z výsledkov konvergenčného testu pre supercelu hBN. Maximálna hodnota kinetickej energie rovinných vln bola obmedzená na 400 eV. Relaxácia pozícií iónov prebiehala metódou quazi-Newton a bola ukončená až keď rozdiel v energii medzi dvoma iónovými krokmi nebol menší, než 10^{-5} eV. Adsorpčná energia E_{Ads} bola počítaná ako rozdiel energie izolovanej molekuly E_{mol} a supercely hBN s optimalizovanou geometriou E_{hBN} od energie systému molekuly adsorbovanej na povrchu supercely $E_{\text{mol@hBN}}$ ako

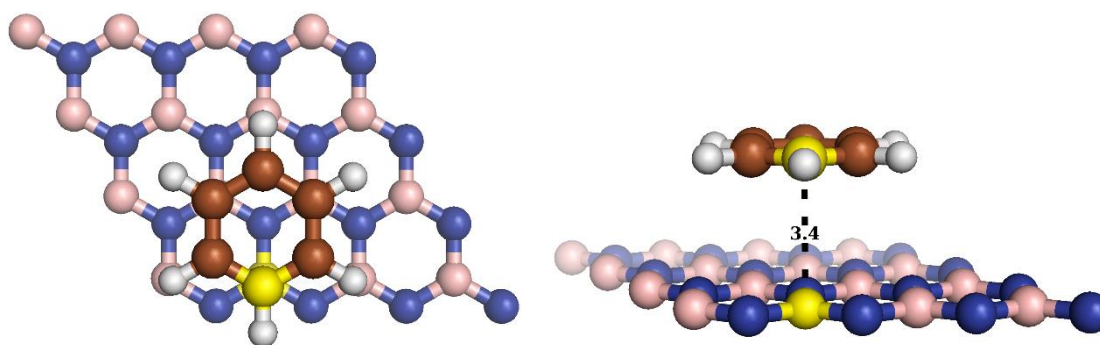
$$E_{\text{Ads}} = E_{\text{mol@hBN}} - (E_{\text{mol}} - E_{\text{hBN}}) \quad (7).$$



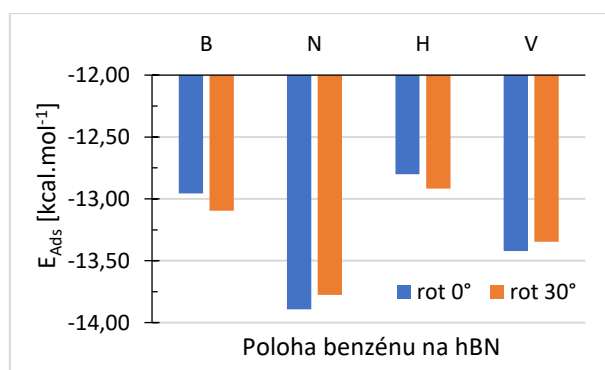
Obr. 7: Molekuly benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu s vyznačeným stredom hexagonálneho cyklu a molekuly acetónu, acetonitrilu, nitrometánu a etylacetátu s vyznačenými atómami kyslíka či dusíka, prostredníctvom ktorých sa umiestňovali nad atóm bóru (B), dusíka (N), väzbu medzi nimi (V) a stred šesťuholníka (H) hBN. Atómy B, N, C, H a O sú znázornené ako sféry lososovej, modrej, hnedej, bielej a červenej farby.

3.2.1. Adsorpcia benzénu

Molekula benzénu preferovala v oboch orientáciách (rot 0° aj rot 30°) adsorpciu nad atóm dusíka hBN (Obr. 8). Najvýraznejšieho zníženia energie ($-13,89 \text{ kcal.mol}^{-1}$) dosiahla pritom adsorpciou v rot 0° , kedy vzdialenosť medzi atómami uhlíka molekuly umiestnenými nad atómami bóru hBN poklesla na $3,4 \text{ \AA}$. Adsorpciou nad väzbu medzi atómami bóru a dusíka (V) hBN vzrástla adsorpčná energia molekuly v priemere o $0,45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a adsorpcii nad atóm bóru (B) hBN odpovedalo jej zvýšenie v priemere o $0,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Maximum adsorpčnej energie bolo v oboch orientáciách (rot 0° a rot 30°) dosiahnuté pri adsorpcii molekuly nad stred šesťuholníka (H) hBN. Rozdiely medzi adsorpčnou energiou benzénu v orientácii rot 0° a rot 30° pritom neboli výrazné a pohybovali v rozmedzí od $0,08 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad väzbou medzi atómom bóru a dusíka (V) po $-0,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad atómom bóru (B) hBN (Obr. 9).



Obr. 8: Vrchný a bočný pohľad na molekulu benzénu adsorbovanú v minime adsorpčnej energie nad atómom dusíka hBN. Vzdialenosť žltou farbou vyznačeného atómu uhlíka molekuly od vyznačeného atómu bóru hBN bola rovná $3,4 \text{ \AA}$.



Obr. 9: Grafická závislosť adsorpčnej energie (E_{Ads}) na polohe molekuly benzénu nad atómom bóru (B), dusíka (N), väzbou medzi nimi (V) a stredom šesťuholníka (H) hBN. Modré a oranžové stĺpce odpovedajú adsorpčnej energii molekuly po rotácii v ose z o 0° (rot 0°), alebo 30° (rot 30°). Minimum ($-13,89 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a maximum ($-12,80 \text{ kcal.mol}^{-1}$) adsorpčnej energie bolo dosiahnuté adsorpciou molekuly v orientácii rot 0° nad atóm dusíka (N), resp. stred šesťuholníka (H) hBN.

Preferencia benzénu pre adsorpciu nad atóm dusíka (N) hBN bola potvrdená v práci K. Berlanda a P. Hyltdgaard [22]. Adsorpcia molekuly na povrch hBN bola v práci študovaná teoretickým DFT

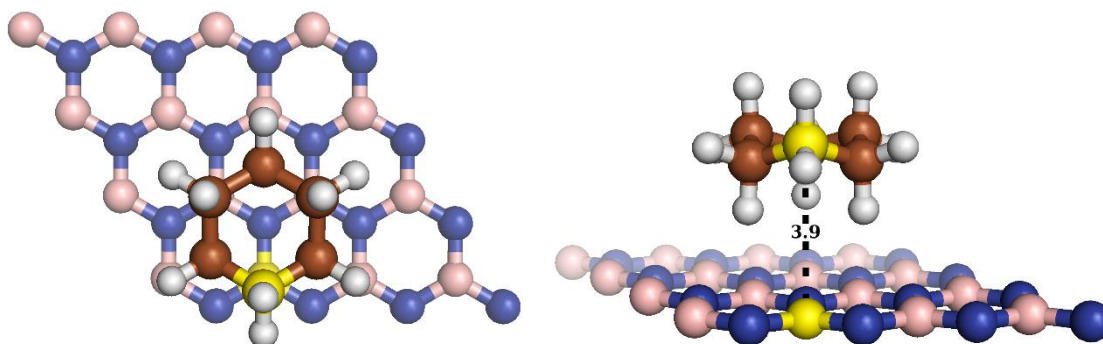
výpočtom, s použitím vybraných funkcionálov metód vdW-DF a vdW-DF2. Najlepšej zhody s vlastnou hodnotou adsorpčnej energie ($-13,89 \text{ kcal.mol}^{-1}$) dosiahli u metódy vdW-DF výmenné funkcionály C09 a optPBE. K podobným záverom dospela práca V. Caciuca et. al. [23], v ktorej pre dvojicu výmenných funkcionálov PBE a revPBE metódy vdW-DF, dosiahla adsorpčná energia benzénu $-15,84 \text{ kcal.mol}^{-1}$, resp. $-11,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Odhadovaná vzdialenosť benzénu od povrchu hBN sa v oboch publikáciách pohybovala v rozmedzí od $3,20 \text{ \AA}$ a $3,50 \text{ \AA}$. Prehľad hodnôt adsorpčnej energie a vzdialeností molekuly benzénu od povrchu hBN pri adsorpcii nad jeho atómom dusíka (N) poskytuje z pohľadu vlastnej práce a dostupnej literatúry Tab. 2.

Tab. 2: Vzdialenosti h a hodnoty adsorpčnej energie E_{Ads} molekuly benzénu na povrchu hBN z pohľadu rôznych výmenných funkcionálov metódy vdW-DF. Vlastnej práci odpovedá funkcionál optB86b-vdW. Práci K. Berlanda a P. Hyldgaard [22] odpovedá druhý riadok a práci V. Caciuca et. al. [23] tretí riadok tabuľky.

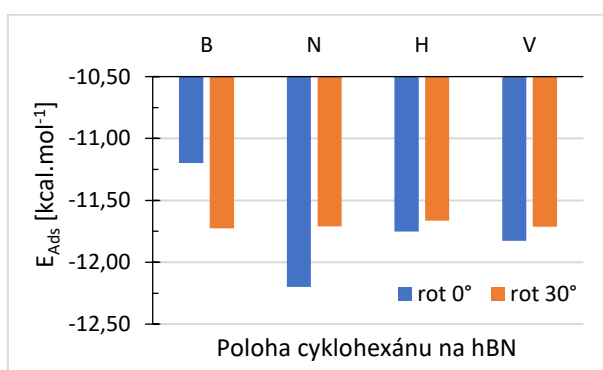
| | h [Å] | E_{Ads} [kcal.mol⁻¹] |
|--------------------|---------------------------|--|
| <i>optB86b-vdW</i> | 3,40 | -13,97 |
| <i>revPBE-vdW</i> | 3,50 | -11,07 |
| <i>optPBE-vdW</i> | 3,35 | -13,37 |
| <i>C09-vdW</i> | 3,20 | -13,61 |
| <i>PW86r-vdW</i> | 3,35 | -15,22 |
| <i>revPBE-vdW</i> | 3,49 | -11,32 |
| <i>PBE-vdW</i> | 3,29 | -15,84 |

3.2.2. Adsorpcia cyklohexánu

Molekula cyklohexánu preferovala, podobne ako benzén, adsorpciu nad atóm dusíka (N) hBN (Obr. 10). Adsorpčná energia molekuly poklesla v tejto polohe na $-12,20 \text{ kcal.mol}^{-1}$, pričom vzdialenosť atómov uhlíka cyklohexánu v stoličkovej konformácii bola od povrchu hBN rovná $3,5 \text{ \AA}$ a $3,9 \text{ \AA}$. Adsorpciou cyklohexánu nad atóm dusíka (N) hBN v orientácii rot 0° , atóm bóru (B) v orientácii rot 30° a v oboch orientáciách (rot 0° a rot 30°) nad väzbu medzi atómami bóru a dusíka (V) a stred šesťuholníka (H) hBN kolísala adsorpčná energia molekuly v rozmedzí hodnôt od $-11,83 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pre adsorpciu v polohe (H) a orientácii rot 0° po $-11,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$ v orientácii rot 30° . V porovnaní s adsorpciou v preferovanej polohe vzrástla v týchto polohách adsorpčná energia cyklohexánu v priemere o $0,49 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Maximum adsorpčnej energie bolo pritom dosiahnuté adsorpciou molekuly v orientácii rot 0° nad atóm bóru (B) hBN. Rozdiely medzi adsorpčnou energiou cyklohexánu v orientácii rot 0° a rot 30° dosiahli pri adsorpcii molekuly nad atómy bóru (B) a dusíka (N) hBN v priemere $0,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pri adsorpcii nad väzbu medzi atómami bóru a dusíka (V) a stred šesťuholníka (H) hBN dosiahli rozdiely medzi adsorpčnou energiou molekuly v orientácii rot 0° a rot 30° v priemere $0,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Obr. 11).



Obr. 10: Vrchný a bočný pohľad na molekulu cyklohexánu v stoličkovej konformácii adsorbovanú v minime adsorpčnej energie nad atómom dusíka hBN. Vzďialenosť žltou farbou vyznačeného atómu uhlíka molekuly od vyznačeného atómu bóru hBN bola 3,9 Å. Vzďialenosť atómov uhlíka cyklohexánu, nachádzajúcich sa nad stredom hexagonálneho cyklu hBN činila približne 3,5 Å.

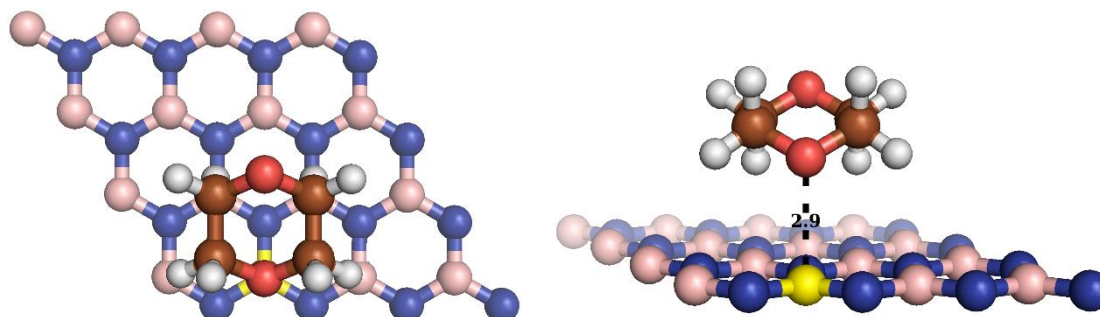


Obr. 11: Grafická závislosť adsorpčnej energie (E_{Ads}) na polohe molekuly cyklohexánu nad atómom bóru (B), dusíka (N), väzbou medzi nimi (V) a stredom šesťuholníka (H) hBN. Modré a oranžové stĺpce odpovedajú adsorpčnej energii molekuly po rotácii v ose z o 0° (rot 0°), alebo 30° (rot 30°). Adsorpčná energia molekuly dosiahla pritom minima ($-12,20 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a maxima ($-11,20 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pri adsorpcii v orientácii rot 0° nad atóm dusíka (N), resp. atóm bóru (B) hBN.

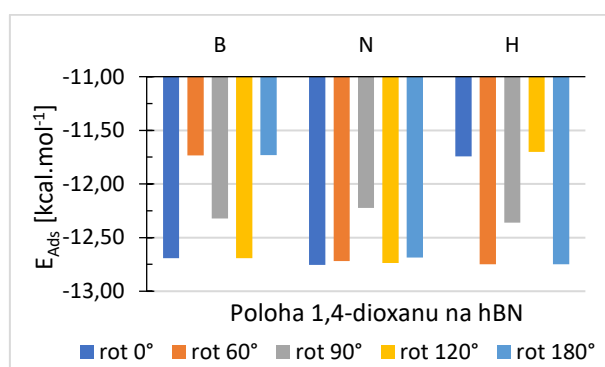
3.2.3. Adsorpcia 1,4-dioxanu

Molekula 1,4-dioxanu preferovala adsorpciu v orientáciách rot 0° a rot 120° nad atómom bóru (B), rot 0° , rot 60° , rot 120° a rot 180° nad atómom dusíka (N) a v orientáciách rot 60° a rot 180° nad stredom šesťuholníka (H) hBN. Spoločnou vlastnosťou bolo pre všetky preferované polohy skrátenie vzdialenosti bližšieho z atómov kyslíka 1,4-dioxanu od atómu bóru hBN na približne 2,9 Å. Najväčšieho poklesu adsorpčnej energie na $-12,75 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dosiahol pritom 1,4-dioxan adsorpciou v orientácii rot 0° do polohy (N) hBN (Obr. 12). Adsorpcia v ostatných preferovaných polohách sa viedla ku zvýšeniu adsorpčnej energie v rozmedzí od $0,01 \text{ kcal.mol}^{-1}$ v orientácii rot 180° polohy H po $0,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$ v orientácii rot 180° polohy N. Adsorpciou molekuly 1,4-dioxanu nad jednotlivé symetrické pozície hBN v orientácii rot 90° vzrástla hodnota adsorpčnej energie vzhľadom k jej minimálnej hodnote v rozmedzí od $0,40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad stredom šesťuholníka (H) po $0,53 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad atómom dusíka (N) hBN. Najvyššie hodnoty adsorpčnej energie boli dosiahnuté adsorpciou 1,4-dioxanu v orientáciách rot 60° a rot 180° polohy (B) a v orientáciách rot 0° a rot 120° polohy (H) hBN. Rozdiely

v adsorpčnej energii sa medzi jednotlivými orientáciami (rot 0°, rot 60°, rot 90°, rot 120° a rot 180°) sa a polohami 1,4-dioxanu na povrchu hBN pohybovali v rozmedzí od 1,02 kcal.mol⁻¹ v orientácii rot 180° nad atómom bóru (B) hBN po 1,05 kcal.mol⁻¹ v orientácii rot 120° nad stredom šesťuholníka (H) u hBN (Obr. 13).



Obr. 12: Vrchný a bočný pohľad na molekulu 1,4-dioxanu v stoličkovej konformácii, adsorbovanú v minime adsorpčnej energie nad atómom dusíka hBN. Vzdialenosť atómu kyslíka molekuly od žltou farbou vyznačeného atómu bóru hBN bola rovná 2,9 Å. Vzdialenosť druhého atómu kyslíka molekuly nachádzajúceho sa nad stredom šesťuholníka hBN činila približne 4,2 Å.

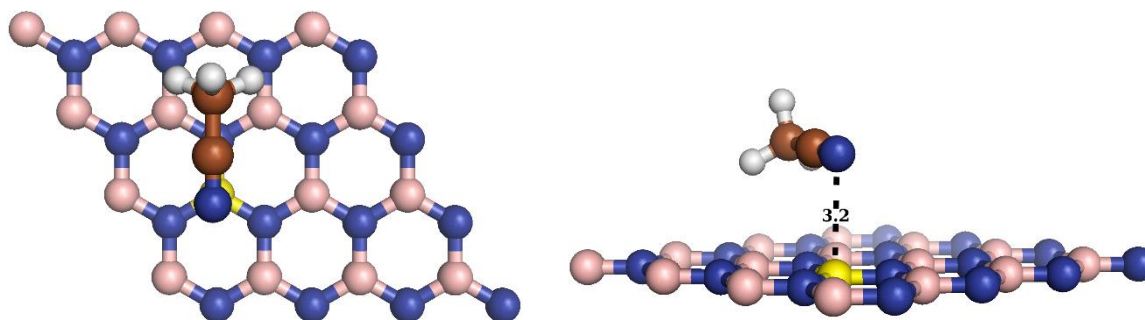


Obr. 13: Grafická závislosť adsorpčnej energie (E_{Ads}) na polohe molekuly 1,4-dioxanu nad atómom bóru (B), dusíka (N) a stredom šesťuholníka (H) hBN. Farebne odlišené stĺpce odpovedajú adsorpčnej energii molekuly po rotácii v ose z o 0° (rot 0°), 60° (rot 60°), 90° (rot 90°), 120° (rot 120°), a 180° (rot 180°). Minimum adsorpčnej energie (-12,75 kcal.mol⁻¹) bolo zaznamenané pri adsorpcii v orientácii rot 0° nad atóm dusíka (N) hBN. Maximum energie (-11,70 kcal.mol⁻¹) bolo dosiahnuté pri adsorpcii molekuly v orientácii rot 120° nad stred šesťuholníka (H) hBN. Rozdiel medzi hodnotami adsorpčnej energie blízkyminimu sa pohyboval v desiatkach mkcal.mol⁻¹.

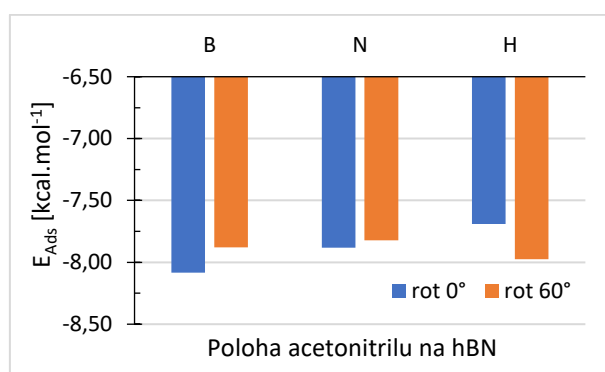
3.2.4. Adsorpcia acetonitrilu

Molekula acetonitrilu preferovala adsorpciu v orientácii rot 0° nad atóm bóru hBN (Obr. 14). Adsorpčná energia molekuly sa v tejto polohe znížila na -8,08 kcal.mol⁻¹ a vzdialenosť medzi atómom dusíka acetonitrilu a bórom hBN skrátila na 3,2 Å. Adsorpciou v orientácii rot 60° nad stred šesťuholníka (H) vzrástla adsorpčná energia molekuly acetonitrilu o 0,11 kcal.mol⁻¹, adsorpcii nad atóm bóru (B) a dusíka (N) hBN v oboch orientáciách (rot 0° aj rot 60°) odpovedalo zvýšenie adsorpčnej energie o v priemere 0,20 kcal.mol⁻¹. Maximum adsorpčnej energie dosiahla pritom molekula adsorpciou v orientácii rot 0° nad stred šesťuholníka (H) hBN. Rozdiely medzi adsorpčnými energiami v orientáciách rot 0° a rot 60°

sa pohybovali v rozmedzí od $0,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad atómom dusíka (N) po $-0,28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad stredom šesťuholníka (H) hBN (Obr. 15).



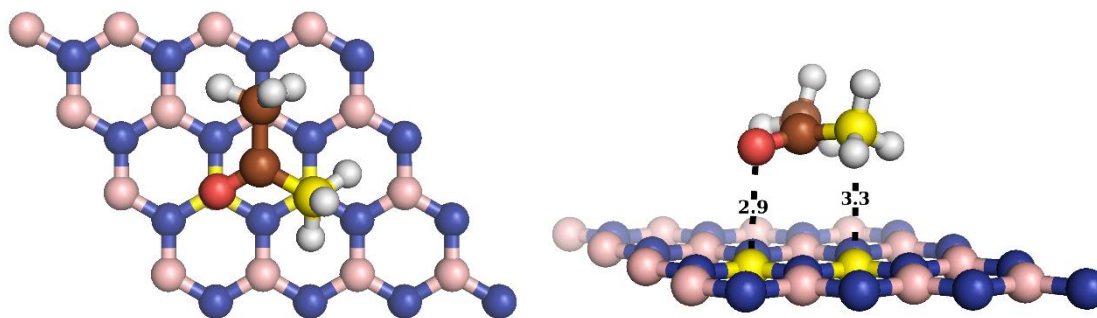
Obr. 14: Vrchný a bočný pohľad na molekulu acetonitrilu adsorbovanú v minime adsorpčnej energie nad atómom bóru hBN. Vzďialenosť atómu dusíka molekuly od žltou farbou vyznačeného atómu bóru hBN bola rovná $3,2 \text{ \AA}$.



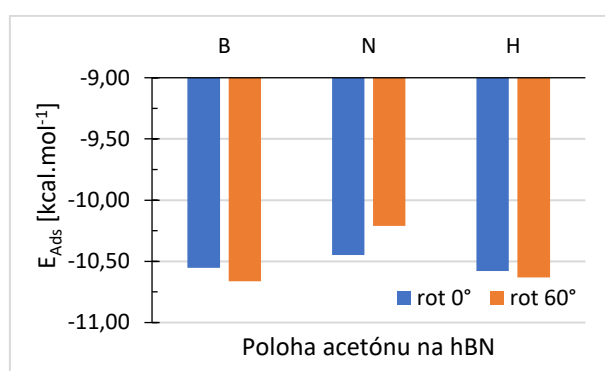
Obr. 15: Grafická závislosť adsorpčnej energie (E_{Ads}) na polohe molekuly acetonitrilu nad atómom bóru (B), dusíka (N) a stredom šesťuholníka (H) hBN. Modré a oranžové stĺpce odpovedajú adsorpčnej energii molekuly po rotácii v ose z o 0° (rot 0°) a 60° (rot 60°). Minimum ($-8,08 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a maximum ($-7,69 \text{ kcal.mol}^{-1}$) adsorpčnej energie bolo pritom dosiahnuté adsorpciou acetonitrilu v orientácii rot 0° nad atóm bóru (B), resp. stred šesťuholníka (H) hBN.

3.2.5. Adsorpcia acetónu

Molekula acetónu preferovala adsorpciu v orientácii rot 60° nad atóm bóru hBN (Obr. 16). Pri adsorpcii sa mierne naklonila, čomu odpovedalo skrátenie vzdialenosti medzi atómom kyslíka molekuly a bóru hBN na $2,9 \text{ \AA}$. Adsorpčná energia sa v preferovanej polohe znížila na $-10,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Adsorpciou nad atóm bóru (B) a dusíka (N) hBN v orientácii rot 0° a v oboch orientáciách (rot 0° aj rot 30°) nad stred šesťuholníka (H) hBN kolísala adsorpčná energia acetónu v rozmedzí hodnôt od $-10,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pre adsorpciu v polohe H a orientácii rot 60° po $-10,45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ v orientácii rot 60° polohy N. V porovnaní s adsorpciou v preferovanej polohe vzrástla adsorpciou v týchto polohách adsorpčná energia molekuly v priemere o $0,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Maximum adsorpčnej energie bolo pritom dosiahnuté jej adsorpciou nad atóm dusíka (N) hBN v orientácii rot 60° . Rozdiely medzi adsorpčnou energiou molekuly acetónu v orientácii rot 0° a rot 60° sa pohybovali v rozmedzí od $-0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad stredom šesťuholníka (H) po $0,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad atómom dusíka (N) hBN (Obr. 17).



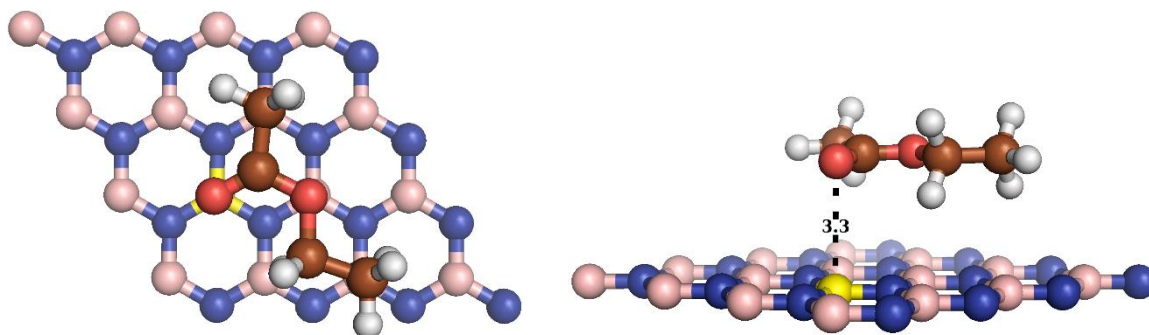
Obr. 16: Vrchný a bočný pohľad na molekulu acetónu adsorbovanú v minime adsorpčnej energie nad atómom bóru hBN. Molekula nebola vzhľadom k povrchu hBN vo vodorovnej polohe, čomu svedčil rozdiel vo vzdialenosti jej atómov kyslíka a uhlíka od atómov bóru hBN. Vzdialenosť atómu kyslíka molekuly od žltou farbou vyznačeného atómu bóru hBN bola rovná 2,9 Å. Vzdialenosť žltou farbou vyznačeného atómu uhlíka molekuly od vyznačeného atómu bóru hBN činila približne 3,3 Å.



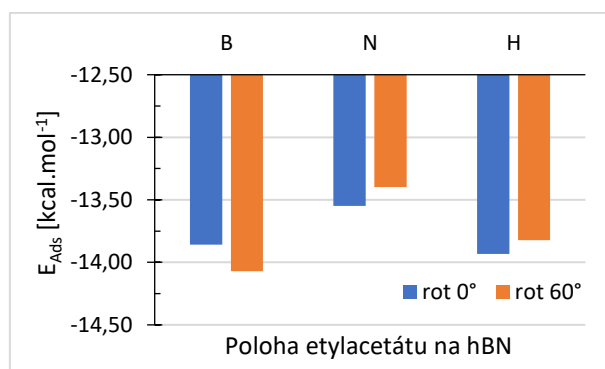
Obr. 17: Grafická závislosť adsorpčnej energie (E_{Ads}) na polohe molekuly acetónu nad atómom bóru (B), dusíka (N) a stredom šesťuholníka (H) hBN. Modré a oranžové stĺpce odpovedajú adsorpčnej energii molekuly po rotácii v ose z o 0° (rot 0°), alebo 60° (rot 60°). Minimum ($-10,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a maximum ($-10,21 \text{ kcal.mol}^{-1}$) adsorpčnej energie bolo dosiahnuté adsorpciou molekuly v orientácii rot 60° nad atóm bóru (B), resp. nad atóm dusíka (N) hBN.

3.2.6. Adsorpcia etylacetátu

Molekula etylacetátu preferovala, podobne ako acetón, adsorpciu v orientácii rot 60° nad atóm bóru (B) hBN (Obr. 18). Adsorpčná energia molekuly sa pri vzdialenosti atómov kyslíka 3,3 Å a 3,4 Å od atómov bóru hBN znížila v tejto polohe na $-14,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Adsorpciou nad atóm bóru (B) v orientácii rot 0° a nad stred šesťuholníka (H) hBN v oboch orientáciách (rot 0° aj rot 30°) kolísala adsorpčná energia molekuly v rozmedzí hodnôt od $-10,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pre adsorpciu v polohe H orientácie rot 0° , po $-10,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pre jej adsorpciu v orientácii rot 0° polohy B hBN. V porovnaní s adsorpciou v preferovanej polohe sa pritom v týchto polohách zvýšila adsorpčná energia molekuly etylacetátu o v priemere $0,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Maximum adsorpčnej energie bolo dosiahnuté adsorpciou molekuly v orientácii rot 60° nad atóm dusíka (N) hBN. Rozdiely v adsorpčnej energii medzi orientáciami rot 0° a rot 60° sa pohybovali v rozmedzí od $0,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad stredom šesťuholníka (H) po $-0,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nad atómom bóru (B) hBN (Obr. 19).



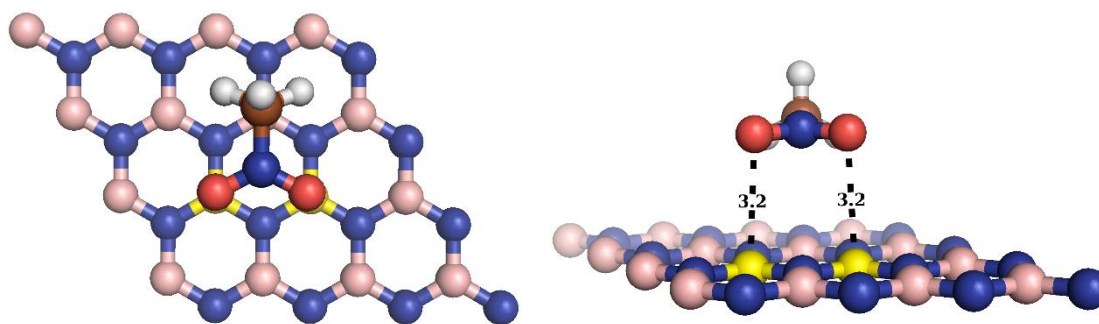
Obr. 18: Vrchný a bočný pohľad na molekulu etylacetátu adsorbovanú v minime adsorpčnej energie nad atómom bóru hBN. Vzďialenosť atómu kyslíka molekuly od žltou farbou vyznačeného atómu bóru hBN bola 3,3 Å. Vzďialenosť druhého atómu kyslíka molekuly od povrchu hBN činila 3,4 Å.



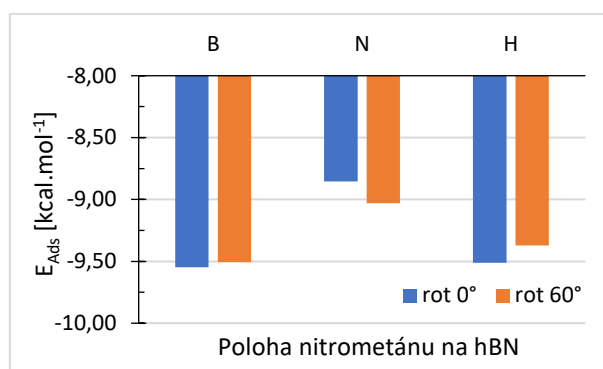
Obr. 19: Grafická závislosť adsorpčnej energie (E_{Ads}) na polohe molekuly etylacetátu nad atómom bóru (B), dusíka (N) a stredom šesťuholníka (H) hBN. Modré a oranžové stĺpce odpovedajú adsorpčnej energii molekuly po rotácii v ose z o 0° (rot 0°), resp. 60° (rot 60°). Minimum (-14,07 kcal.mol⁻¹) a maximum (-13,40 kcal.mol⁻¹) adsorpčnej energie bolo dosiahnuté adsorpciou etylacetátu v orientácii rot 60° nad atóm bóru (B) a atóm dusíka (N) hBN.

3.2.7. Adsorpcia nitrometánu

Molekula nitrometánu preferovala adsorpciu v oboch orientáciách (rot 0° aj rot 60°) nad atóm bóru (B) a stred šesťuholníka (H) hBN (Obr. 20). Najväčšieho poklesu energie pritom nitrometán dosiahol adsorpciou v orientácii rot 0° do polohy (B) hBN, v ktorej vzďialenosť medzi atómami kyslíka molekuly a atómami bóru hBN bola skrátaná na 3,2 Å. Adsorpcia v ostatných preferovaných polohách sa viedla ku zvýšeniu hodnoty adsorpčnej energie v rozmedzí od 0,04 kcal.mol⁻¹ v polohe H a orientácii rot 0° po 0,18 kcal.mol⁻¹ v orientácii rot 60° rovnakej polohy hBN. Maximum adsorpčnej energie bolo dosiahnuté adsorpciou molekuly v orientácii rot 0° polohy (N) hBN. Rozdiely v adsorpčnej energii nitrometánu medzi orientáciami rot 0° a rot 60° sa pohybovali v rozmedzí od 0,04 kcal.mol⁻¹ nad atómom bóru (B) po -0,18 kcal.mol⁻¹ nad atómom dusíka (N) hBN (Obr. 21).



Obr. 20: Vrchný a bočný pohľad na molekulu nitrometánu adsorbovanú v minime adsorpčnej energie nad atómom bóru hBN. Vzďialenosť atómu kyslíka molekuly od žltou farbou vyznačeného atómu bóru hBN bola 3,2 Å. Vzďialenosť atómu uhlíka molekuly umiestneného nad atómom bóru hBN činila 3,4 Å.



Obr. 21: Grafická závislosť adsorpčnej energie (E_{Ads}) na polohe molekuly nitrometánu nad atómom bóru (B), dusíka (N) a stredom šesťuholníka (H) hBN. Modré a oranžové stĺpce odpovedajú adsorpčnej energii molekuly po rotácii v ose z o 0° (rot 0°) a 60° (rot 60°). Minimum ($-9,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a maximum ($-8,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$) dosiahla molekula pri adsorpcii v orientácii rot 0° nad atóm bóru (B), resp. atóm dusíka (N) hBN.

3.3. Difúzia molekúl na povrchu hBN a grafénu

Adsorpciou do symetrických polôh hBN bolo umožnené odhadnúť silu interakcie a chovanie jednotlivých molekúl za teploty rovnej absolútnej nule ($T = 0$ K). Z výpočtov vyplynulo, že rozdiely v hodnote adsorpčnej energie sú pri adsorpcii do vybraných symetrických polôh malé, a možno preto predpokladať, že už za nízkych teplôt bude dochádzať k ich difúzii. Energetické bariéry, spojené s difúznym pohybom, boli vypočítané ako rozdiel adsorpčnej energie molekúl v maxime a minime kriviek difúzie. Tie predstavovali súbor adsorpčných energií získaných posunom jednotlivých molekúl z preferovanej symetrickej polohy v 0,25 Å intervaloch po povrchu hBN a následnou relaxáciou geometrie. Prehľad energií difúzných bariér molekúl benzénu, cyklohexánu, 1,4-dioxanu, acetonitrilu, acetónu, etylacetátu a nitrometánu adsorbovaných na hBN poskytuje Obr. 22. Adsorpčné energie molekúl v minime krivky difúzie boli porovnané s nepublikovanými výsledkami inverznej plynovej chromatografie [35] a s dostupnou experimentálnou literatúrou. Porovnané boli rovnako s adsorpčnými energiami odpovedajúcimi ich adsorpcii na grafén. Za týmto účelom bola vytvorená supercela grafénu (4×4) pozostávajúca z 32 atómov uhlíka oddelená od periodických opakovaní v ose z približne 20 Å vrstvou vákua. Geometria supercely bola optimalizovaná pri nastavení odpovedajúcim optimalizácii supercely hBN s výnimkou hustejšieho súboru k -bodov $4 \times 4 \times 1$.

Porovnaniu vypočítaných adsorpčných energií ΔE molekúl s experimentálne zmeranými adsorpčnými entalpiami predchádzalo pričítanie korekčného člena (Rov. 8), ktorý zastupoval korekciu ΔE voči energii nulových kmitov $\Delta \Delta E_0$ a energii tepelných vibrácií $\Delta \Delta E_T$, ako aj korekciu ku entalpii $\Delta \Delta E_H$. Prevodu adsorpčnej energie ΔE na adsorpčnú entalpiu ΔH potom odpovedala rovnica:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta \Delta E_0 + \Delta \Delta E_T + \Delta \Delta E_H \quad (8).$$

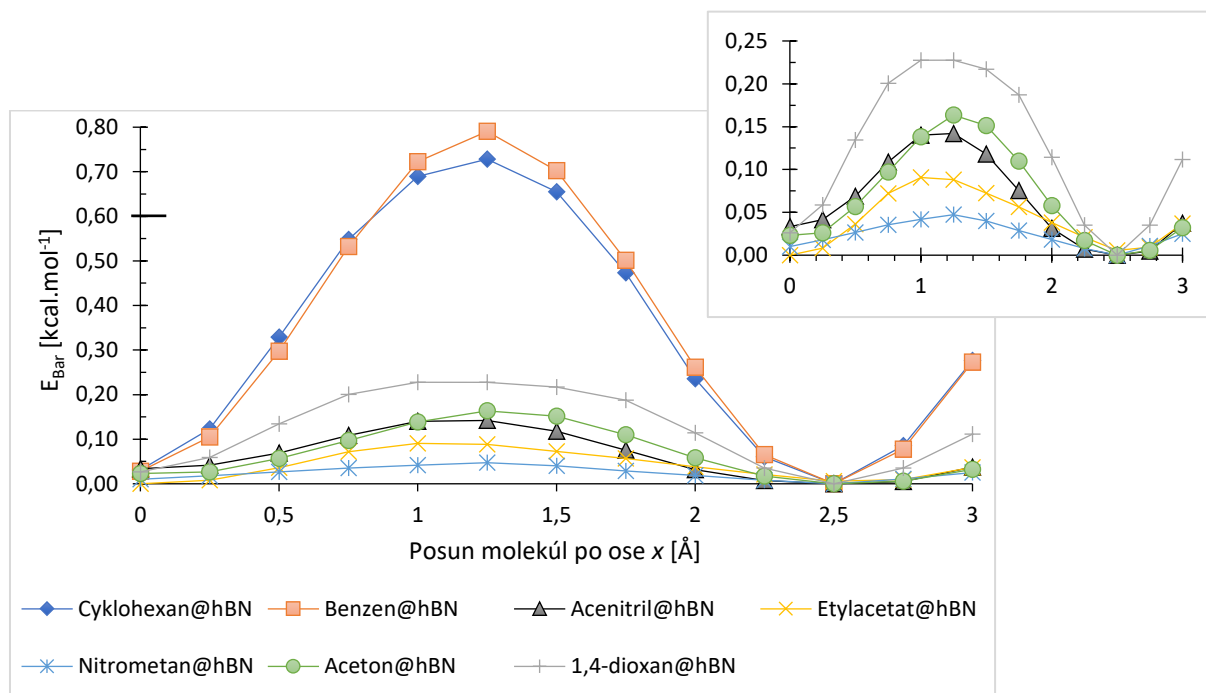
Korekčný člen bol v predchádzajúcich prácach vypočítaný pre adsorpciu na grafén [43] a pre jednotlivé molekuly dosahoval hodnôt v rozmedzí od 1,2 do 1,8 kcal.mol⁻¹. Bližší pohľad do charakteru interakcie študovaných molekúl v minime adsorpčnej energie umožnil rozdiel nábojovej hustoty $\Delta \rho$, počítaný podľa rovnice

$$\Delta \rho = \rho_{sys} - (\rho_{mol} + \rho_{hBN/G}) \quad (9)$$

ako rozdiel nábojovej hustoty izolovanej molekuly ρ_{mol} a izolovanej supercely hBN, či grafénu $\rho_{hBN/G}$ od nábojovej hustoty systému molekuly adsorbovanej na hBN ρ_{sys} . V podobe ilustrácie znázorňoval $\Delta \rho$ rozloženie nábojovej hustoty, indukovanej interakciou jednotlivých molekúl s povrchom hBN a grafénu.

Pri výpočte adsorpčných energií a rozdielu nábojových hustôt boli aplikované súbory $3 \times 3 \times 1$ ($4 \times 4 \times 1$) k -bodov, ktoré vyplynuli z výsledkov konvergenčného testu pre supercelu hBN (a grafénu). Maximálna hodnota kinetickej energie rovinných vln bola obmedzená na 400 eV. Relaxácia pozícií iónov prebiehala pri výpočte energie difúzných bariér metódou quazi-Newton a bola ukončená, keď

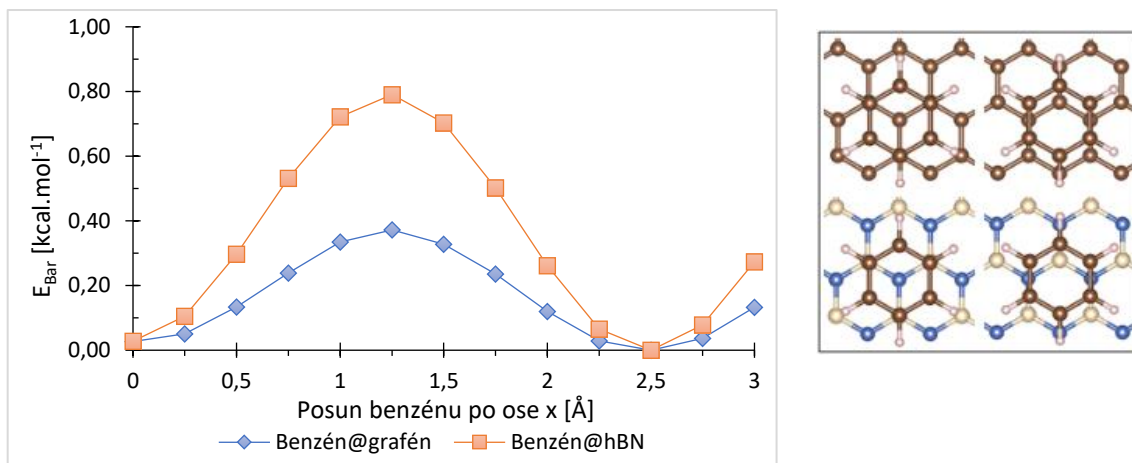
energetický rozdiel medzi dvoma iónovými krokmi dosiahol hodnoty menšej, než 10^{-5} eV. Pri relaxácii boli zachované konštantné hodnoty x -ovej súradnice atómov adsorbovaných molekúl. Výpočet rozdielu nábojových hustôt bol uskutočnený len v pre molekuly adsorbované v minime krivky difúzie a bol statický. K popisu nekovalentných interakcií medzi adsorbovanými molekulami a povrchom hBN slúžil DFT funkcionál optB86b-vdW.



Obr. 22: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune študovaných molekúl po povrchu hBN, v smere osi x . Energia dodaná molekule pri laboratórnej teplote ($E = 0,59$ kcal.mol $^{-1}$) je zvýraznená hrubou čiarou čiernej farby. Ilustrácia v pravom hornom rohu je priblížením oblasti pod krivkou difúzie molekuly 1,4-dioxanu.

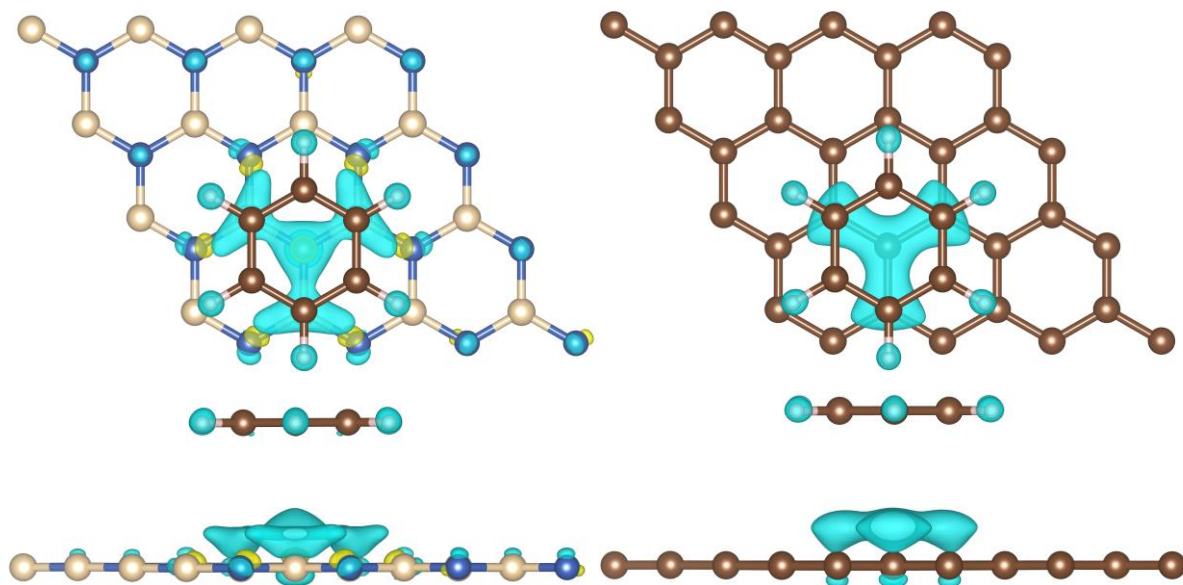
3.3.1. Difúzia benzénu

Ako poukazuje Obr. 23, preferoval benzén pri adsorpcii na hBN umiestnenie nad atómom dusíka. Adsorboval sa vo vodorovnej polohe s atómami uhlíka vzdialenými 3,4 Å od atómov bóru, respektíve stredú šesťuholníka hBN. V minime krivky difúzie bola adsorpčná energia molekuly -13,97 kcal.mol $^{-1}$. Posunom v smere osi x prekonal benzén energetickú bariéru o veľkosti 0,79 kcal.mol $^{-1}$ a dosiahol maxima adsorpčnej energie. Podobne, ako na hBN, sa aj na grafén benzén adsorboval vo vodorovnej polohe. Pri adsorpcii preferoval umiestnenie nad atómom uhlíka grafénu, kde pri vzdialenosti 3,4 Å dosiahla adsorpčná energia molekuly -14,01 kcal.mol $^{-1}$. Pri posune v smere osi x prekonal benzén energetickú bariéru 0,37 kcal.mol $^{-1}$.



Obr. 23: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune benzénu po povrchu hBN a grafénu. Prechodom medzi najnižším a najvyšším bodom kriviek, ktoré predstavovali minimum a maximum adsorpčnej energie na hBN a graféne, prekonal molekula energetickú bariéru 0,79 a 0,37 kcal.mol⁻¹. Presné umiestnenie molekuly v prvom a šiestom bode kriviek, ktoré odpovedali minimu a maximu adsorpčnej energie na hBN (graféne) je znázornené v ilustrácii na pravej strane grafu. Atómy bóru, dusíka, uhlíka, vodíka sú reprezentované sférami lososovej, modrej, hnedej a bielej farby.

S malým rozdielom v hodnote adsorpčnej energie (0,04 kcal.mol⁻¹) a o 0,045 Å dlhšou vzdialenosťou, preferoval benzén adsorpciu na grafén. Interakcia s hBN a grafénom mala charakter fyzisorpcie, na čo poukázali malé adsorpčné energie, ako aj vzdialenosť molekuly od oboch materiálov, prevyšujúca dĺžku typickú pre kovalentnú väzbu. Pri posune molekuly sa zväčšoval vplyv elektrostatických interakcií, čo malo za následok predĺženie jej vzdialenosti od povrchu hBN a grafénu o 0,01 Å a prekonanie energetickej bariéry. Takmer dvojnásobná výška energetickej bariéry benzénu na hBN, v porovnaní s bariérou na graféne, mohla byť potom dôsledkom výraznejšej repulzie nábojových hustôt. Pre bližší pohľad do charakteru interakcie benzénu s hBN a grafénom bol pre polohu, odpovedajúcu minimu adsorpčnej energie vypočítaný rozdiel nábojových hustôt (Rov. 9). Zvýšenie a zníženie hustoty náboja spôsobenej adsorpciou molekuly benzénu znázorňujú na Obr. 24 izokontúry nábojovej hustoty žltej a modrej farby. Zvýšenie hustoty náboja možno pozorovať len pri adsorpcii na povrch hBN, kde sa nábojová hustota indukovala v orbitáloch atómov dusíka, ležiacich pod adsorbovanou molekulou. Ku zníženiu nábojovej hustoty došlo na elektropozitívnejších atómoch bóru hBN, rovnako ako aj na atómoch uhlíka grafénu, nachádzajúcich sa pod atómami uhlíka a stredom hexagonálneho cyklu benzénu. Na adsorbovanej molekule benzénu sa nábojová hustota znížila na jej šiestich atómoch vodíka. K prekrytiu nábojových hustôt však adsorpciou nedošlo, čo potvrdilo nekovalentný charakter interakcie molekuly s oboma materiálmi. Rozdielna miera polarizácie, potvrdená absenciou indukovanej nábojovej hustoty na graféne v porovnaní s elektrónovým oblakom nad atómami dusíka hBN, poukázala tiež na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Pri podobnej vzdialenosti benzénu od povrchu hBN a grafénu mohol byť preto rozdiel vo výške energetickej bariéry spôsobený výraznejšou repulziou elektrónových hustôt na povrchu hBN.

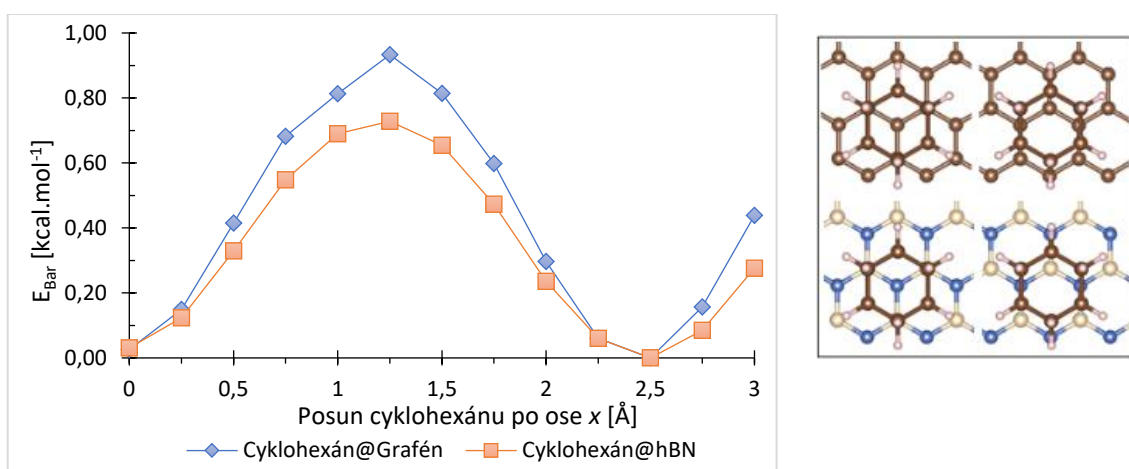


Obr. 24: Vrchný a bočný pohľad na rozloženie nábojovej hustoty po adsorpcii molekuly benzénu na povrch hBN a grafénu v minime adsorpčnej energie. Farebne odlišené izokontúry odpovedajú zvýšeniu (žltá farba), resp. zníženiu nábojovej hustoty (modrá farba). Izopovrch má hodnotu $0,002 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Pre overenie presnosti aplikovanej metódy v popise adsorpcie benzénu na povrch hBN a grafénu, boli získané adsorpčné energie prevedené pričítaním korekcií (Rov. 8) na adsorpčné entalpie a porovnané s dostupnou literatúrou. Adsorpcii molekúl vybraných uhl'ovodíkov na povrch hBN sa metódou plynovej chromatografie zaoberala práca G. Curthoysa a P. A. Elkingtona [34]. Experimentálne zmeraná adsorpčná entalpia benzénu na heterogénnom povrchu hBN ($11,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) sa od vlastnej, teoretickým výpočtom získanej hodnoty $-12,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ líšila o $0,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. V porovnaní s nepublikovanými výsledkami inverznej plynovej chromatografie ($-6,3 \pm 0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [35] dosiahla aplikovaná teoretická metóda rozdielu $-5,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Na postačujúcu kvalitu použitej metódy však poukázalo porovnanie vypočítanej adsorpčnej energie benzénu na graféne s experimentálne zmeranými hodnotami z dostupnej literatúry. Dobrej zhody bolo dosiahnutej s výsledkami práce M. Otyepky *et al.*, kedy sa adsorpčná entalpia benzénu ($-11,9 \pm 0,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), experimentálne zmeraná metódou iGC pri 2 až 10% pokrytí povrchu grafénu [67], a vlastná, teoreticky vypočítaná hodnota adsorpčnej entalpie ($-12,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), líšili o $-0,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Malého rozdielu bolo tiež dosiahnutého pri porovnaní s hodnotami aktivačnej energie desorpcie, zmeranými metódou teplotou programovanej desorpcie v prácach B. D. Kaya *et al.* a T. Hertela *et al.* Aktivačné energie desorpcie benzénu, zmerané v prácach B. D. Kaya *et al.* pri 0,5 ML pokrytí povrchu grafénu sa od vlastnej vypočítanej hodnoty adsorpčnej energie ($-14,01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) líšili o $1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($12,91 \pm 0,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [33], resp. $2,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($12,02 \pm 0,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [68]. Rozdielu v adsorpčnej entalpii $-2,48 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bolo dosiahnutého pri porovnaní s aktivačnou energiou desorpcie submonovrstvy benzénu z povrchu vysoko orientovaného pyrolitického grafitu ($11,53 \pm 1,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) v práci T. Hertela *et al.* [69].

3.3.2. Difúzia cyklohexánu

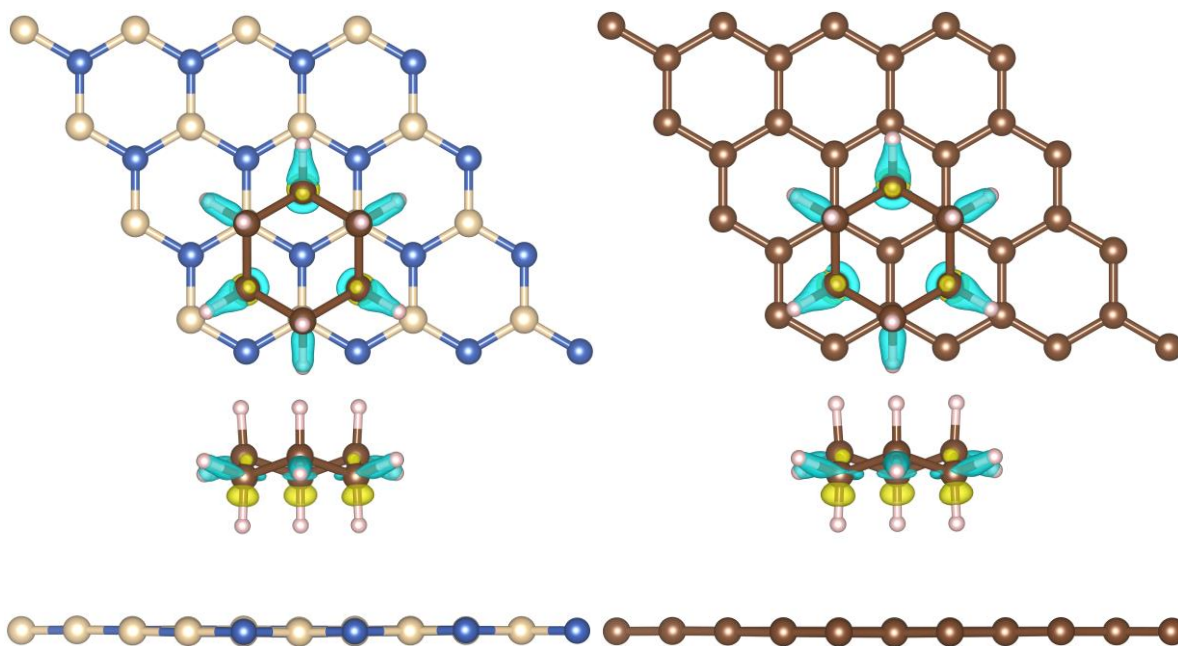
Ako poukazuje Obr. 25, preferovala molekula cyklohexánu v stoličkovej konformácii adsorpciu nad atómom dusíka hBN. Adsorbovala sa vo vodorovnej polohe s atómami uhlíka vzdialenými 3,4 a 3,9 Å od atómov bóru, respektíve stredu šesťuholníka hBN. V minime krivky difúzie bola adsorpčná energia molekuly rovná $-12,33 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Posunom v smere osi x dosiahol cyklohexán maxima adsorpčnej energie a prekonal energetickú bariéru $0,79 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Podobne, ako na hBN, preferoval cyklohexán aj na graféne adsorpciu vo vodorovnej polohe vo vzdialenosti 3,4 Å nad atómami uhlíka. Pri adsorpcii v minime krivky difúzie dosiahla adsorpčná energia molekuly $-12,77 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Posunom v smere osi x prekonal cyklohexán energetickú bariéru $0,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Obr. 25: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune cyklohexánu po povrchu hBN a grafénu. Prechodom medzi najnižším a najvyšším bodom kriviek, ktoré predstavovali minimum a maximum adsorpčnej energie na hBN a graféne, prekonal molekula energetickú bariéru $0,73$ a $0,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Presné umiestnenie molekuly v prvom a šiestom bode kriviek, ktoré odpovedali minimu a maximu adsorpčnej energie na hBN (graféne) je znázornené v ilustrácii na pravej strane grafu. Atómy bóru, dusíka, uhlíka, vodíka sú reprezentované sférami lososovej, modrej, hnedej a bielej farby.

S rozdielom v hodnote adsorpčnej energie $0,44 \text{ kcal.mol}^{-1}$ preferoval cyklohexán adsorpciu na grafén. Interakcia s hBN a grafénom mala charakter fyzisorpcie, na čo poukazovali malé adsorpčné energie ako aj vzdialenosť cyklohexánu od oboch rovín, prevyšujúca dĺžku typickú pre kovalentnú väzbu. Pri posune po povrchu hBN a grafénu prekonal cyklohexán energetickú bariéru $0,73 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a $0,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$, čo poukázalo na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií na výslednú silu adsorpcie. S výškou energetickej bariéry korelovalo predĺženie vzdialenosti molekuly od povrchu hBN ($0,02 \text{ Å}$) a grafénu ($0,04 \text{ Å}$) v maxime adsorpčnej energie. Pre bližší pohľad do charakteru interakcie cyklohexánu s hBN a grafénom bol pre polohu, odpovedajúcu minimu adsorpčnej energie vypočítaný rozdiel nábojových hustôt (Rov. 9). Zvýšenie a zníženie nábojovej hustoty spôsobenej adsorpciou cyklohexánu znázorňuje v podobe izokontúr nábojovej hustoty žltej a modrej farby Obr. 26. Zmenu v rozložení nábojovej hustoty je pre absenciu indukovaného náboja na hBN a graféne možné pozorovať len na atómoch adsorbovanej molekuly cyklohexánu. Ku zvýšeniu nábojovej hustoty došlo na axiálnych atómoch uhlíka molekuly,

orientovaných v smere povrchu oboch materiálov a umiestnených vo vzdialenosti 3,4 Å nad stredmi ich šesťuholníkových cyklov. Zníženie nábojovej hustoty je viditeľné na väzbách medzi atómami uhlíka a vodíka v ekvatoriálnej polohe. Pre absenciu indukovanej nábojovej hustoty na hBN a graféne nedošlo adsorpciou cyklohexánu na ich povrchy ku prekrytiu nábojových hustôt, čo potvrdilo nekovalentný charakter ich interakcie. Absencia indukovaného náboja na hBN a graféne ďalej poukazuje na len slabý vplyv polarizovaných väzieb hBN a delokalizovaného oblaku elektrónov grafénu, a umožňuje tak vysvetliť podobnú výšku energetických bariér adsorbovanej molekuly na oboch povrchoch.



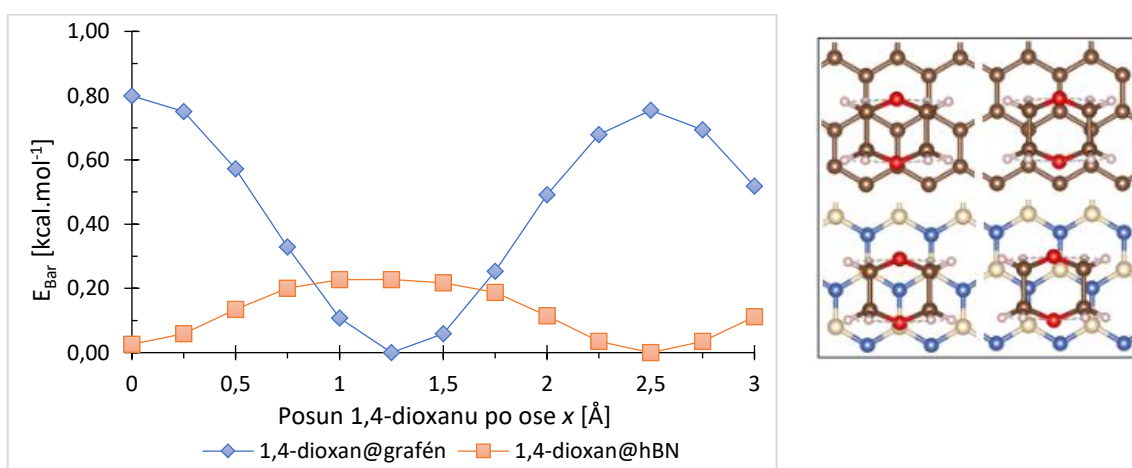
Obr. 26: Vrchný a bočný pohľad na rozloženie nábojovej hustoty po adsorpcii molekuly cyklohexánu na povrch hBN a grafénu v minime adsorpčnej energie. Žlto a modro zafarbené izokontúry odpovedajú zvýšeniu, resp. zníženiu nábojovej hustoty. Izopovrch má hodnotu $0,002 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Získané adsorpčné energie cyklohexánu, adsorbovaného na povrchu hBN a grafénu, boli po pričítaní korekcií (Rov. 8) a prevedení na entalpie porovnané s dostupnou literatúrou. Adsorpcii molekúl vybraných uhl'ovodíkov na povrch hBN sa prostredníctvom plynovej chromatografie zaoberala práca G. Curthoysa a P. A. Elkingtona [34]. Experimentálne zmeraná adsorpčná entalpia cyklohexánu na heterogénnom povrchu hBN ($10,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) sa od vlastnej hodnoty ($-10,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), získanej v teoretickom výpočte líšila o $0,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. V porovnaní s nepublikovanými výsledkami inverznej plynovej chromatografie ($-9,1 \pm 0,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [35] bol dosiahnutý rozdiel $-0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. S dostupnou literatúrou bola porovnaná aj adsorpcia cyklohexánu na grafén. Veľmi dobrej zhody dosiahla aplikovaná teoretická metóda s výsledkami teplotou programovanej desorpcie. B. D. Kay *et al.*, ktorí sa vo svojej práci zaoberali štúdiom kinetiky desorpcie cyklohexánu z povrchu grafénu na Pt (111) substráte dospeli pri 0,5 ML pokrytí povrchu grafénu k aktivačnej energii desorpcie ($12,79 \pm 0,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) líšiacej sa od vlastnej, teoreticky získanej hodnoty energie ($-12,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) o $0,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [33]. Podobne aplikácia inverznej plynovej chromatografie viedla pri 2 až 10% pokrytí povrchu grafénu k adsorpčnej entalpii

$-11,4 \pm 0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [67], od ktorej sa vypočítaná hodnota entalpie cyklohexánu ($-11,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) líšila o $0,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

3.3.3. Difúzia 1,4-dioxanu

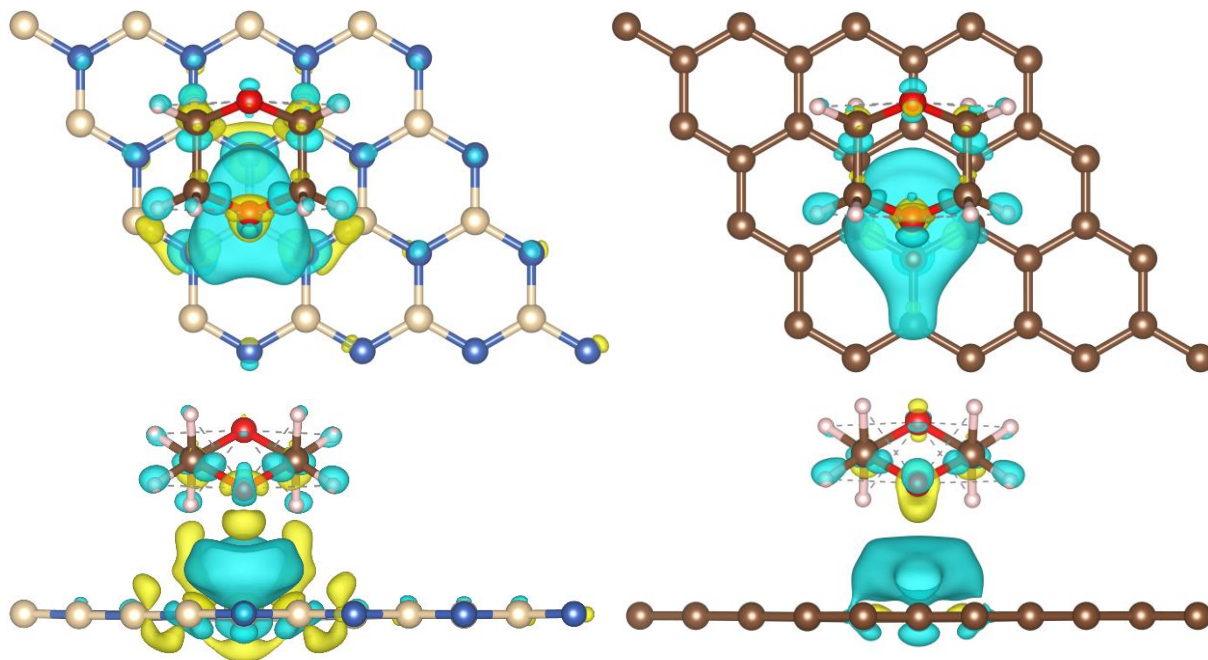
Ako poukazuje Obr. 27, preferovala molekula 1,4-dioxanu v stoličkovej konformácii adsorpciu nad atómom dusíka hBN. Adsorbovala sa vo vodorovnej polohe s atómami kyslíka (v *para* polohe) vzdialenými 2,9 a 4,2 Å od atómu bóru, respektíve stredú šesťuholníka hBN. V minime krivky difúzie bola adsorpčná energia molekuly rovná $-12,80 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Posunom v smere osi *x* dosiahol 1,4-dioxan maxima adsorpčnej energie a prekonal energetickú bariéru $0,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Podobne, ako na hBN, sa aj na grafén 1,4-dioxan adsorboval vo vodorovnej polohe. Pri adsorpcii však preferoval umiestnenie, odpovedajúce maximu krivky difúzie na hBN, s atómom kyslíka umiestneným vo vzdialenosti 2,9 Å od povrchu grafénu. V minime krivky difúzie dosiahla adsorpčná energia molekuly $-13,12 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pre posun v smere osi *x* prekonal 1,4-dioxan energetickú bariéru o veľkosti $0,80 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Obr. 27: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune 1,4-dioxanu po povrchu hBN a grafénu. Prechodom medzi najnižším a najvyšším bodom kriviek, ktoré predstavovali minimum a maximum adsorpčnej energie na hBN a graféne, prekonal molekula energetickú bariéru $0,05$ a $0,42 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Adsorpcia molekuly na povrch hBN a grafénu sa pritom líšila v jej polohe v minime adsorpčnej energie. Presné umiestnenie molekuly 1,4-dioxanu v prvom a šiestom bode kriviek, ktoré odpovedalo minimu (maximu) a maximu (minimu) adsorpčnej energie na hBN (graféne) je znázornené ilustráciou na pravej strane grafu. Atómy bóru, dusíka, uhlíka, vodíka a kyslíka sú reprezentované sférami lososovej, modrej, hnedej, bielej a červenej farby.

S rozdielom v hodnote adsorpčnej energie $0,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a o $0,04 \text{ Å}$ dlhšou vzdialenosťou, preferoval 1,4-dioxan adsorpciu na grafén. Interakcia s hBN a grafénom mala charakter silnej fyzisorpcie, na čo poukazovali malé adsorpčné energie, ako aj vzdialenosť 1,4-dioxanu od oboch povrchov, prevyšujúca s výnimkou bližšieho z atómov kyslíka dĺžku kovalentnej väzby. Posunom po povrchu hBN a grafénu prekonal 1,4-dioxan energetickú bariéru o veľkosti $0,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$, resp. $0,80 \text{ kcal.mol}^{-1}$, čo poukázalo na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií na výslednú silu adsorpcie. S výškou energetickej

bariéry korelovalo predĺženie vzdialenosti bližšieho z atómov kyslíka molekuly od povrchu hBN (0,003 Å) a grafénu (0,007 Å) v maxime adsorpčnej energie. Energetická bariéra molekuly na graféne pritom v porovnaní s výškou bariéry na hBN dosiahla takmer 3,5-násobnej hodnoty. Pre bližší pohľad do charakteru interakcie 1,4-dioxanu s hBN a grafénom bol pre polohu, odpovedajúcu minimu adsorpčnej energie vypočítaný rozdiel nábojových hustôt (Rov. 9). Zvýšenie a zníženie nábojovej hustoty spôsobené adsorpciou molekuly znázorňuje v podobe izokontúr nábojovej hustoty žltej a modrej farby Obr. 28. Zvýšenie hustoty náboja je vo väčšej miere možné pozorovať po adsorpcii na hBN, kde sa nábojová hustota zvýšila na atómoch dusíka nachádzajúcich sa pod adsorbovaným 1,4-dioxanom. K malému zvýšeniu nábojovej hustoty došlo tiež graféne, ale len atómoch uhlíka ležiacich pod bližším z atómov kyslíka molekuly. Na atóme bóru hBN a uhlíka grafénu ležiacich pod bližším z atómov kyslíka molekuly 1,4-dioxanu sa nábojová hustota znížila. Polarizovaná bola rovnako molekula 1,4-dioxanu, s nábojovou hustotou zníženou na atómoch vodíka, uhlíka a v menšej miere na atómoch kyslíka. Ku zvýšeniu nábojovej hustoty došlo na atómoch kyslíka molekuly. Adsorpciou 1,4-dioxanu na povrch hBN a grafén nedošlo ku prekrytiu nábojových hustôt, čo potvrdilo nekovalentný charakter interakcie. Preusporiadanie hustoty náboja, ktoré adsorpcia indukovala ďalej poukázalo na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Polarizácia spôsobená adsorpciou molekuly je pritom výraznejšia u hBN, než u grafénu. Takmer štvornásobná výška energetickej bariéry 1,4-dioxanu môže byť preto spôsobená výraznejšou repulziou nábojových hustôt na graféne.



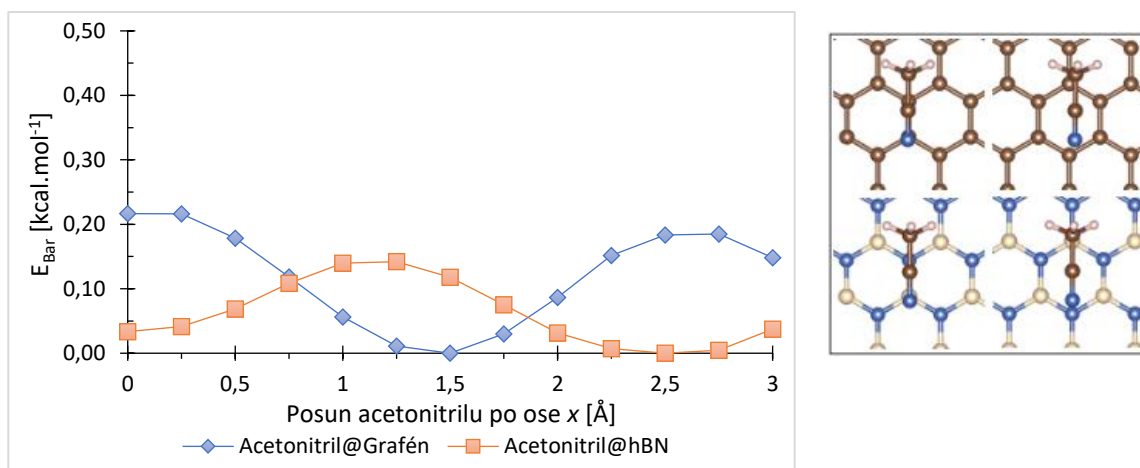
Obr. 28: Vrchný a bočný pohľad na rozloženie nábojovej hustoty po adsorpcii molekuly 1,4-dioxanu na povrch hBN a grafénu v minime adsorpčnej energie. Žltá a modro zafarbené izokontúry odpovedajú zvýšeniu, resp. zníženiu nábojovej hustoty. Izopovrch má hodnotu $0,002 \text{ e.Å}^{-3}$.

Získané adsorpčné energie 1,4-dioxanu, adsorbovaného na povrchu hBN a grafénu, boli po pričítaní korekcií (Rov. 8) a prevedení na entalpie porovnané s dostupnou literatúrou. Adsorpčná entalpia

1,4-dioxanu na hBN ($-11,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) bola porovnaná s nepublikovanými výsledkami inverznej plynovej chromatografie ($-11,1 \pm 1,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [35], voči ktorým bolo dosiahnutého malého rozdielu $-0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. S dostupnou literatúrou bola porovnaná aj adsorpčná entalpia 1,4-dioxanu na graféne. Veľmi dobrej zhody dosiahla aplikovaná teoretická metóda tiež s výsledkami práce M. Otyepky *et al.*, kedy sa adsorpčná entalpia 1,4-dioxanu ($-10,08 \pm 0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), experimentálne zmeraná metódou iGC pri 2 až 10% pokrytí povrchu grafénu [67] a vlastná, teoretickým výpočtom získaná hodnota entalpie ($-11,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) líšili o $-0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

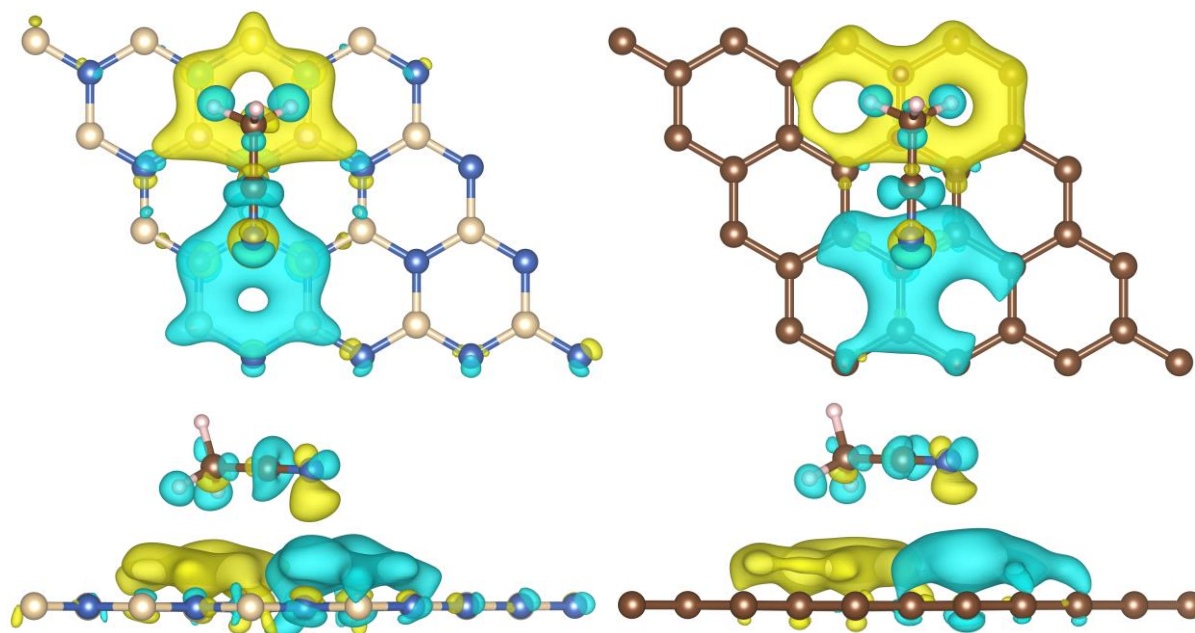
3.3.4. Difúzia acetonitrilu

Ako poukazuje Obr. 29, preferoval acetonitril pri adsorpcii na hBN umiestnenie nad atómom bóru. Adsorboval sa v takmer vodorovnej polohe, čomu svedčil malý rozdiel vo vzdialenosti atómu dusíka kyanoskupiny ($3,1 \text{ \AA}$) a uhlíka metylovej skupiny ($3,2 \text{ \AA}$) molekuly od atómu bóru, respektíve stredú šesťuholníka hBN. V minime krivky difúzie bola adsorpčná energia rovná $-8,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pri posune v smere osi x prekonal acetonitril energetickú bariéru $0,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a dosiahol maxima adsorpčnej energie. Podobne, ako na hBN, sa aj na grafén acetonitril adsorboval vo vodorovnej polohe. Pri adsorpcii však preferoval umiestnenie, ktoré odpovedalo maximu krivky difúzie na hBN, s atómom uhlíka kyanoskupiny umiestneným vo vzdialenosti $3,2 \text{ \AA}$ nad stredom šesťuholníka grafénu. V minime krivky difúzie dosiahla adsorpčná energia acetonitrilu $-8,42 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pre posun v smere osi x prekonal acetonitril energetickú bariéru o veľkosti $0,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Obr. 29: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune acetonitrilu po povrchu hBN a grafénu. Prechodom medzi najnižším a najvyšším bodom kriviek, ktoré predstavovali minimum a maximum adsorpčnej energie na hBN a graféne, prekonal molekula energetickú bariéru $0,14$ a $0,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Adsorpcia na povrch hBN a grafénu sa pritom líšila v polohe molekuly v minime adsorpčnej energie. Presné umiestnenie molekuly acetonitrilu v prvom a šiestom (siedmom) bode kriviek, ktoré odpovedalo minimu (maximu) a maximu (minimu) adsorpčnej energie na hBN (graféne) je znázornené v ilustrácii na pravej strane grafu. Atómy bóru, dusíka, uhlíka, vodíka a kyslíka sú reprezentované sférami lososovej, modrej, hnedej, bielej a červenej farby.

S rozdielom v hodnote adsorpčnej energie $0,27 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a o $0,03 \text{ \AA}$ dlhšou vzdialenosťou, preferoval acetonitril adsorpciu na grafén. Interakcia s hBN a grafénom mala charakter fyzisorpcie, na čo poukazovali malé adsorpčné energie, ako aj vzdialenosť acetonitrilu od oboch rovín, prevyšujúca dĺžku typickú pre kovalentnú väzbu. Posunom po povrchu hBN a grafénu prekonala molekula energetickú bariéru $0,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$, resp. $0,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$, čo poukázalo na pomerne malý vplyv elektrostatických interakcií na výslednú silu adsorpcie. Vzdialenosť atómu dusíka molekuly od povrchu hBN a grafénu sa pritom v maxime adsorpčnej energie zvýšila o $0,01 \text{ \AA}$, resp. $0,004 \text{ \AA}$. Pre bližší pohľad do charakteru interakcie acetonitrilu s hBN a grafénom bol pre polohu, odpovedajúcu minimu adsorpčnej energie vypočítaný rozdiel nábojových hustôt (Rov. 9). Zvýšenie a zníženie nábojovej hustoty, indukované adsorpciou acetonitrilu na hBN a grafén, znázorňuje v podobe izokontúr nábojovej hustoty žltej a modrej farby Obr. 30. Delokalizovaný oblak elektrónov možno pozorovať na šesťuholníkových cykloch hBN a grafénu, umiestnených pod metylovou skupinou adsorbovanej molekuly acetonitrilu. Na atómoch hBN a grafénu, ktoré ležali pod atómom dusíka molekuly, sa naopak nábojová hustota znížila. Výnimkou boli atómy dusíka hBN, na ktorých sa nábojová hustota rovnako indukovala. S nábojovou hustotou zníženou na metylovej skupine a zvýšenou na atóme dusíka bola polarizovaná aj molekula acetonitrilu. K prekrytiu nábojových hustôt však adsorpciou nedošlo, čo potvrdilo nekovalentný charakter interakcie. Výrazná polarizácia indukovaná adsorpciou acetonitrilu na hBN a grafén však poukázala na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Pomerne malý rozdiel vo výške energetických bariér acetonitrilu na hBN a graféne mohol byť potom dôsledkom jeho prechodu cez lokálne energetické minimá, alebo polohy s nimi susediace.

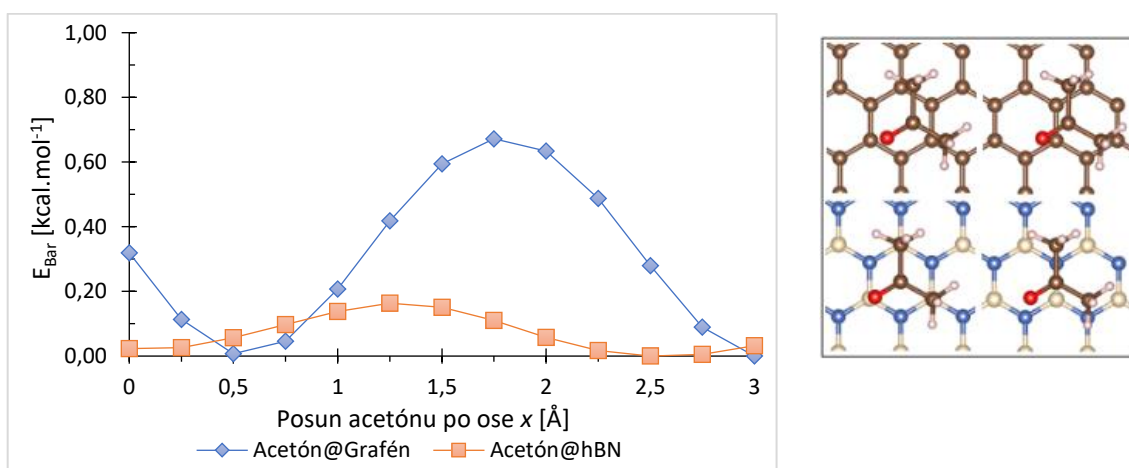


Obr. 30: Vrchný a bočný pohľad na rozloženie nábojovej hustoty po adsorpcii molekuly acetonitrilu na povrch hBN a grafénu v minime adsorpčnej energie. Žlto a modro zafarbené izokontúry odpovedajú zvýšeniu, resp. zníženiu nábojovej hustoty. Izopovrch má hodnotu $0,002 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

Získané adsorpčné energie acetonitrilu, adsorbovaného na povrchu hBN a grafénu, boli po pričítaní korekcií (Rov. 8) a prevedení na entalpie porovnané s dostupnou literatúrou. Objem dostupnej literatúry bol podobne ako u 1,4-dioxanu menší, a adsorpčná entalpia acetonitrilu na hBN ($-7,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) bola preto porovnaná len s dostupnými výsledkami inverznej plynovej chromatografie [35]. Vzhľadom ku experimentálne zmeranej hodnote entalpie ($-5,4 \pm 0,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) dosiahla aplikovaná teoretická metóda rozdielu $-1,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. S dostupnou literatúrou bola porovnaná aj adsorpčná entalpia acetonitrilu na graféne. Dobrej zhody dosiahla aplikovaná teoretická metóda s výsledkami práce M. Otyepky *et al.*, kedy sa adsorpčná entalpia acetonitrilu ($-7,6 \pm 0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$), experimentálne zmeraná metódou iGC pri 2% pokrytí povrchu grafénu [43] a vlastná, teoreticky získaná hodnota entalpie ($-8,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) líšili o $-1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

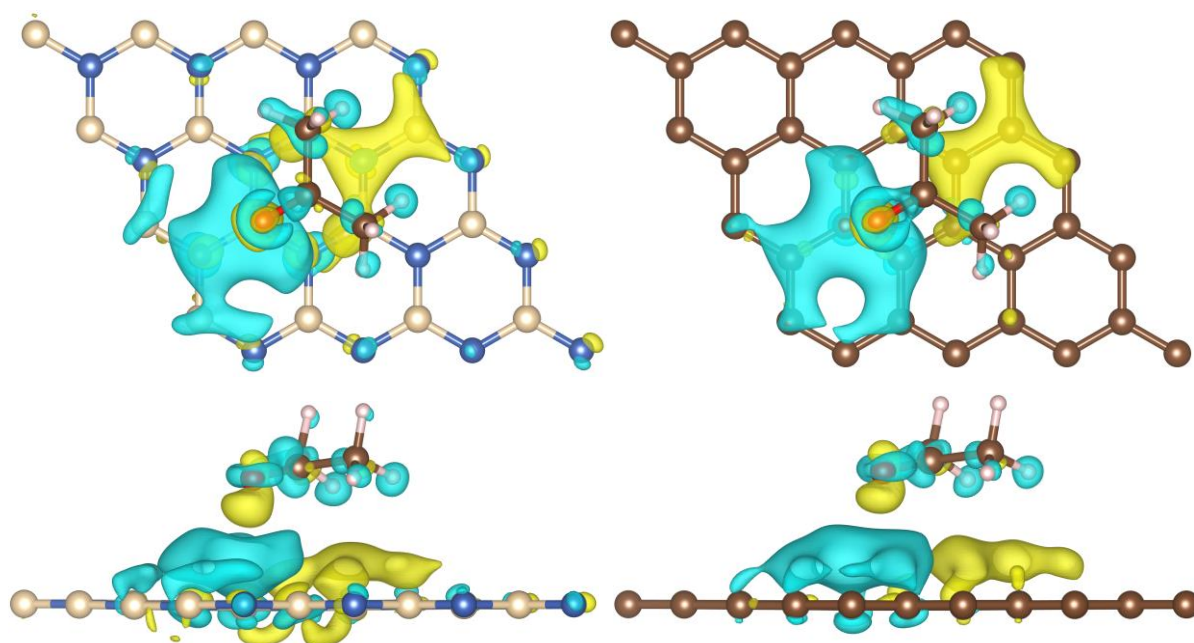
3.3.5. Difúzia acetónu

Ako poukazuje Obr. 31, preferoval acetón pri adsorpcii na hBN umiestnenie nad atómom bóru. Adsorboval sa v mierne naklonenej polohe, čomu svedčila menšia vzdialenosť atómu kyslíka ($2,8 \text{ \AA}$), v porovnaní s atómami uhlíka ($3,3 \text{ \AA}$) metylových skupín molekuly. V minime krivky difúzie bola adsorpčná energia acetónu rovná $-10,71 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pri posune v smere osi x prekonal energetickú bariéru $0,17 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a dosiahol maxima adsorpčnej energie. Rovnako na grafén sa acetón adsorboval v mierne naklonenej polohe s atómom kyslíka ketónovej skupiny vo vzdialenosti $2,9 \text{ \AA}$. Pri adsorpcii však preferoval umiestnenie, ktoré bolo voči počiatočnej symetrickej polohe (nad atómom uhlíka grafénu) posunutú v ose x o $0,5 \text{ \AA}$. Adsorpčná energia acetónu dosiahla v minime krivky difúzie $-11,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pre posun v smere osi x prekonal molekula energetickú bariéru $0,67 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Obr. 31: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune acetónu po povrchu hBN a grafénu. Prechodom medzi najnižším a najvyšším bodom kriviek, ktoré predstavovali minimum a maximum adsorpčnej energie na hBN a graféne, prekonal molekula energetickú bariéru $0,17$ a $0,67 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Presné umiestnenie molekuly acetónu v prvom (tretom) a šiestom (ôsmom) bode kriviek, ktoré odpovedalo minimum a maximum adsorpčnej energie na povrchu hBN (grafén) znázorňuje ilustrácia na pravej strane grafu. Atómy bóru, dusíka, uhlíka, vodíka a kyslíka sú reprezentované sférami lososovej, modrej, hnedej, bielej a červenej farby.

S rozdielom v hodnote adsorpčnej energie $0,51 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a o $0,06 \text{ \AA}$ dlhšou vzdialenosťou preferoval acetón adsorpciu na grafén. Interakcia s hBN a grafénom mala charakter fyzisorpcie, na čo poukazovali malé adsorpčné energie, ako aj vzdialenosť molekuly od oboch materiálov, prevyšujúca dĺžku typickú pre kovalentnú väzbu. Mierny náklon molekuly acetónu, sprevádzaný skrátením vzdialenosti atómu kyslíka od povrchu hBN a grafénu, poukázal na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Takmer štvornásobná výška energetickej bariéry acetónu na graféne, v porovnaní s jej výškou na povrchu hBN môže byť preto dôsledkom odlišného zastúpenia repulzie nábojových hustôt vo výslednej sile adsorpcie. Pre bližší pohľad do charakteru interakcie molekuly acetónu s povrchmi hBN a grafénu bol pre polohu, odpovedajúcu minimu adsorpčnej energie, vypočítaný rozdiel nábojových hustôt (Rov. 9). Zvýšenie a zníženie nábojovej hustoty indukované adsorpciou acetónu na hBN a grafén znázorňuje v podobe izokontúr nábojovej hustoty žltej a modrej farby Obr. 32. Delokalizovaný oblak elektrónov možno pozorovať na atómoch hBN a grafénu, umiestnených pod metylovými skupinami adsorbovanej molekuly acetónu. Na atómoch hBN a grafénu, nachádzajúcich sa pod ketónovou skupinou molekuly sa nábojová hustota naopak znížila. Výnimkou boli atómy dusíka hBN, na ktorých bola nábojová hustota zvýšená pod celou plochou adsorbovanej molekuly. S nábojovou hustotou zníženou na metylových skupinách a zvýšenou na atóme kyslíka bola pritom polarizovaná aj molekula acetónu. K prekrytiu nábojových hustôt však adsorpciou nedošlo, čo potvrdilo nekovalentný charakter interakcie. Výrazná polarizácia indukovaná adsorpciou acetónu na hBN a grafén ďalej potvrdila nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Takmer štvornásobná výška energetickej bariéry acetónu na graféne, v porovnaní s jej výškou na hBN, môže byť potom dôsledkom výraznejšej repulzie nábojových hustôt.

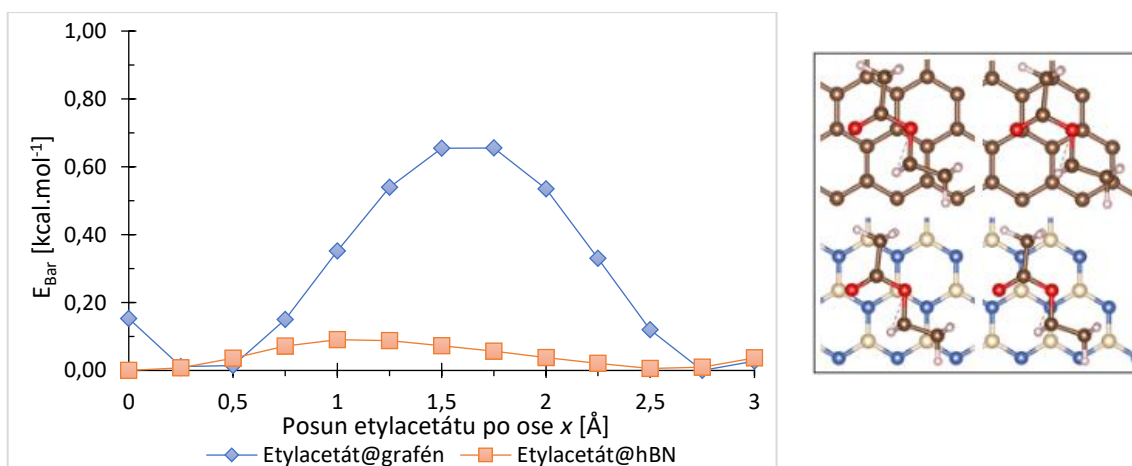


Obr. 32: Vrchný a bočný pohľad na rozloženie nábojovej hustoty po adsorpcii molekuly acetónu na povrch hBN a grafénu v minime adsorpčnej energie. Žlto a modro zafarbené izokontúry odpovedajú zvýšeniu, resp. zníženiu nábojovej hustoty. Izopovrch má hodnotu $0,002 e.\text{\AA}^{-3}$.

Získané adsorpčné energie acetónu, adsorbovaného na povrchu hBN a grafénu, boli po pričítaní korekcií (Rov. 8) a prevedení na entalpie porovnané s dostupnou literatúrou. Adsorpčná entalpia acetónu na hBN ($-9,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) bola porovnaná s nepublikovanými výsledkami inverznej plynovej chromatografie ($-7,3 \pm 2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [35], voči ktorým bol dosiahnutý rozdiel $-1,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$. S dostupnou literatúrou bola porovnaná aj adsorpčná entalpia molekuly na graféne. Dobrej zhody dosiahla aplikovaná teoretická metóda s výsledkami práce M. Otyepky *et al.*, kedy sa adsorpčná entalpia acetónu ($-8,2 \pm 0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$), experimentálne zmeraná metódou iGC pri 2% pokrytí povrchu grafénu [43] a vlastná, teoreticky získaná hodnota entalpie ($-9,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$), líšili o $-1,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

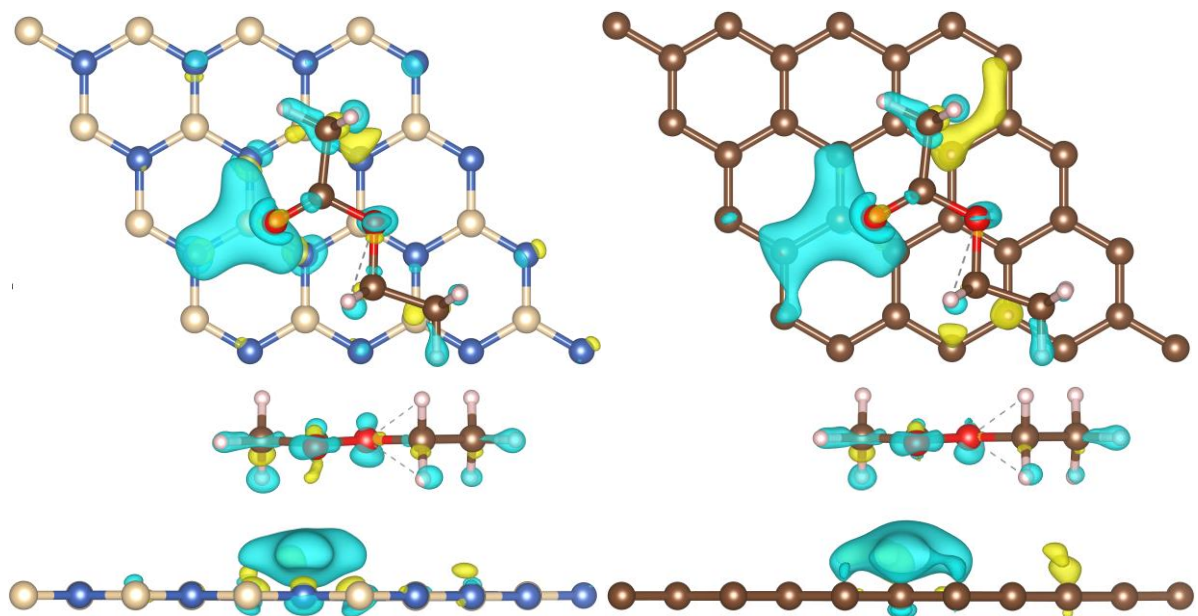
3.3.6. Difúzia etylacetátu

Ako poukazuje Obr. 33, preferoval etylacetát pri adsorpcii na povrchu hBN umiestnenie, ktoré bolo od symetrickej polohy nad atómom bóru posunuté v ose x o $0,5 \text{ \AA}$. Adsorboval sa v takmer vodorovnej polohe, čomu svedčil malý rozdiel vo vzdialenosti atómov kyslíka karbonylovej ($3,3 \text{ \AA}$) a esterovej skupiny molekuly ($3,5 \text{ \AA}$) od povrchu hBN. V minime krivky difúzie bola adsorpčná energia etylacetátu rovná $-14,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pri posune v smere osi x prekonal etylacetát energetickú bariéru $0,09 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a dosiahol maxima adsorpčnej energie. Podobne na grafén sa etylacetát adsorboval v mierne vychýlenej polohe, posunutej od symetrickej polohy nad atómom uhlíka v ose x o $0,75 \text{ \AA}$. Adsorboval sa v takmer vodorovnej polohe s atómami kyslíka karbonylovej a esterovej skupiny vo vzdialenosti $3,4$ a $3,5 \text{ \AA}$. Adsorpčná energia molekuly dosiahla v minime krivky difúzie hodnoty $-14,72 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pre posun v smere osi x prekonal etylacetát energetickú bariéru $0,65 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Obr. 33: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune etylacetátu po povrchu hBN a grafénu. Prechodom medzi najnižším a najvyšším bodom kriviek, ktoré predstavovali minimum a maximum adsorpčnej energie na hBN a graféne, prekonal molekula energetickú bariéru $0,09$ a $0,65 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Presné umiestnenie molekuly v prvom (druhom) a piatom (ôsmom) bode kriviek, ktoré odpovedalo minimu a maximu jej adsorpčnej energie na povrchu hBN (grafénu) je znázornené v ilustrácii na pravej strane grafu. Atómy bóru, dusíka, uhlíka, vodíka a kyslíka sú reprezentované sférami lososovej, modrej, hnedej, bielej a červenej farby.

S rozdielom v hodnote adsorpčnej energie $0,61 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a o $0,04 \text{ \AA}$ dlhšou vzdialenosťou, preferoval etylacetát adsorpciu na grafén. Interakcia s hBN a grafénom mala charakter silnej fyzisorpcie, na čo poukázali malé adsorpčné energie, ako aj vzdialenosť etylacetátu od oboch rovín, prevyšujúca dĺžku typickú pre kovalentnú väzbu. Mierny náklon molekuly etylacetátu v smere povrchu oboch materiálov, sprevádzaný skrátením vzdialenosti atómu kyslíka karbonylovej skupiny vzhľadom ku kyslíku esterovej skupiny molekuly o $\sim 0,1 \text{ \AA}$, poukazuje na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Takmer sedemnásobná výška energetickej bariéry molekuly adsorbovanej na graféne môže byť preto dôsledkom odlišného zastúpenia repulzie nábojových hustôt vo výslednej sile adsorpcie. Pre bližší pohľad do charakteru interakcie molekuly etylacetátu s hBN a grafénom bol pre polohu, odpovedajúcu minimu adsorpčnej energie, vypočítaný rozdiel nábojových hustôt (Rov. 9). Zvýšenie a zníženie nábojovej hustoty indukované adsorpciou etylacetátu na hBN a grafén znázorňuje v podobe izokontúr nábojovej hustoty žltej a modrej farby Obr. 34. Oblak delokalizovaných elektrónov možno pozorovať na atómoch bóru hBN a uhlíka grafénu, nachádzajúcich sa pod metylovou a etylovou skupinou adsorbovanej molekuly etylacetátu. Zníženie nábojovej hustoty možno naopak pozorovať na atómoch hBN a grafénu, umiestnených pod karbonylovou skupinou molekuly. Výnimkou boli atómy dusíka hBN, na ktorých sa nábojová hustota rovnako zvýšila. Pri adsorpcii sa náboj indukoval aj na molekule etylacetátu, s nábojovou hustotou zníženou na atómoch vodíka metylovej a etylovej skupiny a zvýšenou na atóme kyslíka karbonylovej skupiny. Mierne zvýšenie nábojovej hustoty možno pozorovať aj na atómoch uhlíka molekuly s vodíkmi orientovanými smerom k povrchu hBN a grafénu. K prekrytiu nábojových hustôt však pri adsorpcii etylacetátu nedošlo, čo potvrdilo nekovalentný charakter interakcie molekuly s oboma rovinami. Preusporiadanie hustoty náboja, ktoré adsorpcia indukovala poukázalo tiež na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. V minimách adsorpčnej energie etylacetátu bola hustota indukovaného náboja pomerne malá a takmer deväťnásobná výška energetickej bariéry mohla byť preto spôsobená výraznejšou repulziou nábojových hustôt na graféne.

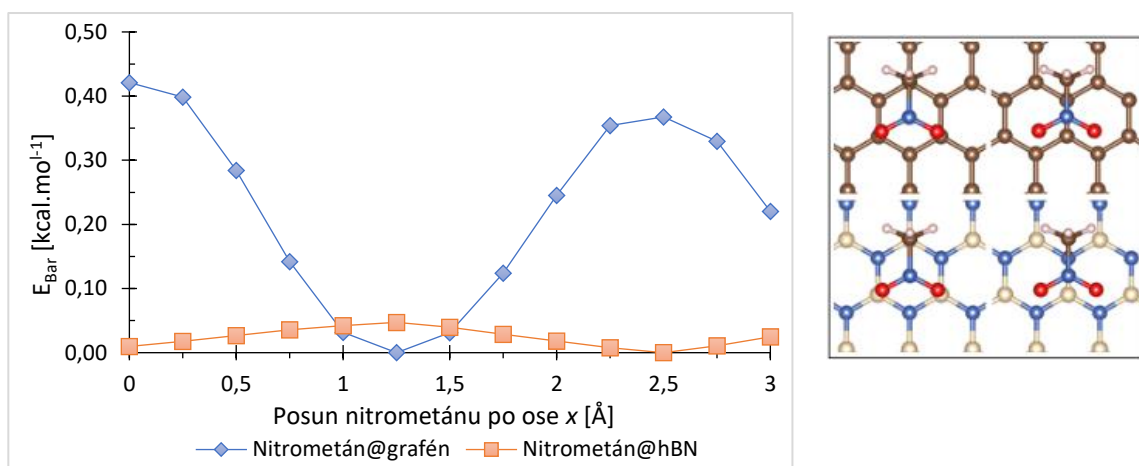


Obr. 34: Vrchný a bočný pohľad na rozloženie nábojovej hustoty po adsorpcii molekuly etylacetátu na povrch hBN a grafénu v minime adsorpčnej energie. Žlto a modro zafarbené izokontúry odpovedajú zvýšeniu, resp. zníženiu nábojovej hustoty. Izopovrch má hodnotu $0,002 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Získané adsorpčné energie etylacetátu, adsorbovaného na povrchu hBN a grafénu, boli po pričítaní korekcií (Rov. 8) a prevedení na entalpie porovnané s dostupnou literatúrou. Adsorpčná entalpia etylacetátu na povrchu hBN ($-12,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) bola porovnaná s nepublikovanými výsledkami inverznej plynovej chromatografie ($-9,1 \pm 4,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [35], voči bolo dosiahnutého rozdielu $-3,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. S dostupnou literatúrou bola porovnaná aj adsorpčná entalpia etylacetátu na graféne. Pomerne dobrej zhody dosiahla aplikovaná teoretická metóda s výsledkami práce M. Otyepky *et al.*, kedy sa adsorpčná entalpia etylacetátu ($-11,5 \pm 0,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), experimentálne zmeraná metódou iGC pri 2% pokrytí povrchu grafénu [43] a vlastná, teoreticky výpočtom získaná hodnota entalpie ($-13,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) líšili o $-1,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.3.7. Difúzia nitrometánu

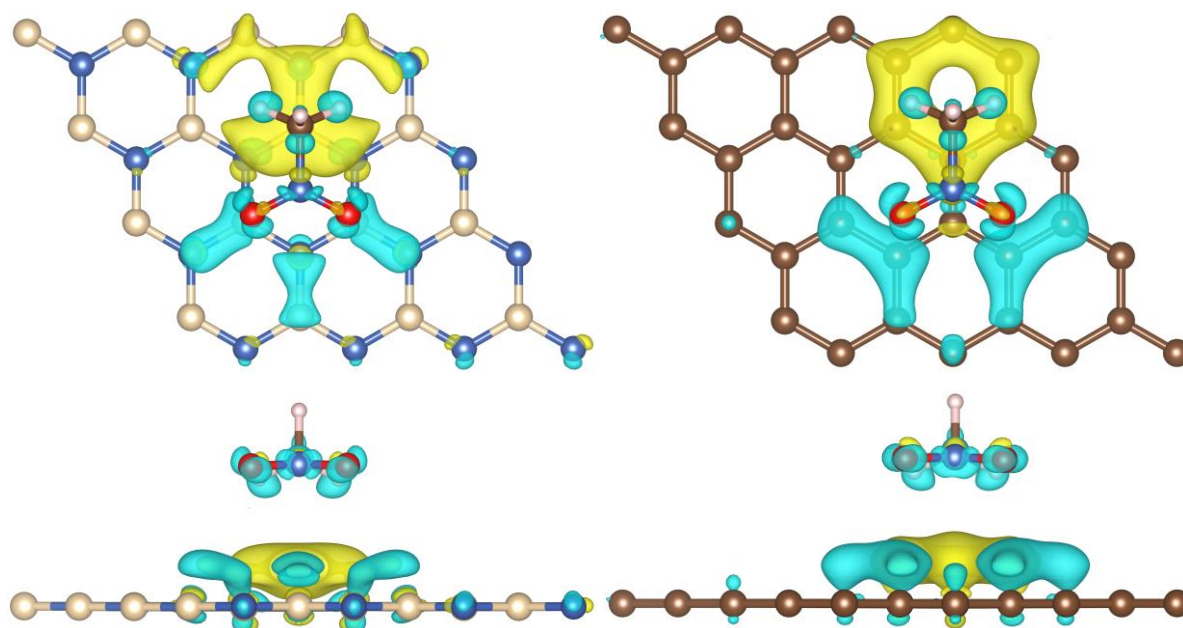
Ako poukazuje Obr. 35, preferoval nitrometán pri adsorpcii na hBN umiestnenie nad atómom bóru. Adsorboval sa v mierne naklonenej polohe, čomu svedčil malý rozdiel vo vzdialenosti atómov uhlíka ($3,4 \text{ Å}$) a kyslíka nitroskupiny ($3,2 \text{ Å}$) molekuly. V minime krivky difúzie bola adsorpčná energia rovná $-9,57 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Posunom v smere osi x prekonal nitrometán energetickú bariéru $0,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a dosiahol maxima adsorpčnej energie. Na graféne sa nitrometán, podobne ako na hBN, adsorboval v mierne naklonenej polohe. Pri adsorpcii však preferoval umiestnenie odpovedajúce maximu krivky difúzie na hBN, s atómom dusíka nitroskupiny umiestneným vo vzdialenosti $3,3 \text{ Å}$ nad stredom väzby medzi atómami uhlíka grafénu. V minime krivky difúzie dosiahla adsorpčná energia nitrometánu $-10,06 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pre posun v smere osi x prekonal molekula energetickú bariéru $0,42 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Obr. 35: Závislosť výšky energetickej bariéry E_{Bar} na posune nitrometánu po povrchu hBN a grafénu. Prechodom medzi najnižším a najvyšším bodom kriviek, ktoré predstavovali minimum a maximum adsorpčnej energie na hBN a graféne, prekonal molekula energetickú bariéru 0,05 a 0,42 kcal.mol⁻¹. Adsorpcia na povrch hBN a grafénu sa pritom líšila v polohe molekuly v minime adsorpčnej energie. Presné umiestnenie molekuly nitrometánu v prvom a šiestom bode kriviek, ktoré odpovedalo minimu (maximu) a maximu (minimu) adsorpčnej energie na povrchu hBN (grafénu) je znázornené v ilustrácii na pravej strane grafu. Atómy bóru, dusíka, uhlíka, vodíka a kyslíka sú reprezentované sférami lososovej, modrej, hnedej, bielej a červenej farby.

S rozdielom v hodnote adsorpčnej energie 0,49 kcal.mol⁻¹ preferoval nitrometán adsorpciu na grafén. Interakcia s hBN a grafénom mala charakter fyzisorpcie, na čo poukazovali malé adsorpčné energie, ako aj vzdialenosť nitrometánu od oboch rovín, prevyšujúca dĺžku typickú pre kovalentnú väzbu. Posunom po povrchu hBN a grafénu prekonal molekula energetickú bariéru o veľkosti 0,05 kcal.mol⁻¹, resp. 0,47 kcal.mol⁻¹, čo poukázalo na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií na výslednú silu adsorpcie. S výškou energetickej bariéry korelovalo tiež predĺženie vzdialenosti atómov kyslíka molekuly od povrchu hBN (0,003 Å) a grafénu (0,052 Å) v maxime adsorpčnej energie. Energetická bariéra molekuly na graféne dosiahla pritom v porovnaní s výškou bariéry na hBN takmer deväťnásobnej hodnoty. Pre bližší pohľad do charakteru interakcie nitrometánu s povrchom hBN a grafénu bol pre polohu, odpovedajúcu minimu adsorpčnej energie vypočítaný rozdiel nábojových hustôt (Rov. 9). Zvýšenie a zníženie nábojovej hustoty indukované adsorpciou molekuly nitrometánu znázorňuje v podobe izokontúr nábojovej hustoty žltej a modrej farby Obr. 36. Oblak delokalizovaných elektrónov možno pozorovať na atómoch bóru hBN a uhlíka grafénu nachádzajúcich sa pod metylovou skupinou adsorbovanej molekuly. Ku zníženiu nábojovej hustoty došlo naopak na atómoch hBN a grafénu ležiacich pod atómami kyslíka nitroskupiny. Polarizovaná bola tiež molekula nitrometánu, s nábojovou hustotou zníženou na atómoch vodíka a uhlíka metylovej skupiny, ako aj atómoch kyslíka a dusíka nitroskupiny. Na atómoch nitroskupiny sa nábojová hustota v menšej miere rovnako zvýšila. K prekrytiu nábojových hustôt však pri adsorpcii nitrometánu nedošlo, čo potvrdilo nekovalentný charakter interakcie s hBN a grafénom. Preusporiadanie hustoty náboja, ktoré adsorpcia indukovala, ďalej poukázalo na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Pre pomerne výraznú polarizáciu

môže byť preto takmer deväťnásobná výška energetickej bariéry nitrometánu spôsobená výraznejšou repulziou nábojových hustôt na graféne.



Obr. 36: Vrchný a bočný pohľad na rozloženie nábojovej hustoty po adsorpcii molekuly nitrometánu na povrch hBN a grafénu v minime adsorpčnej energie. Žltá a modrá zafarbené izokontúry odpovedajú zvýšeniu, resp. zníženiu nábojovej hustoty. Izopovrch má hodnotu $0,002 e \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Získané adsorpčné energie nitrometánu, adsorbovaného na povrchu hBN a grafénu, boli po pričítaní korekcií (Rov. 8) a prevedení na entalpie porovnané s dostupnou literatúrou. Adsorpčná entalpia molekuly na hBN ($-8,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) bola porovnaná s nepublikovanými výsledkami inverznej plynovej chromatografie ($-11,6 \pm 1,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [35], voči ktorým bolo dosiahnutého rozdielu $-3,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. S dostupnou literatúrou bola porovnaná aj adsorpčná entalpia nitrometánu na graféne. Vzhľadom k výsledkom práce M. Otyepky *et al.*, v ktorej adsorpčná entalpia nitrometánu, experimentálne zmeraná metódou iGC pri 2 až 10% pokrytí povrchu grafénu, dosiahla $-6,3 \pm 0,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [67], sa teoretickým výpočtom získaná adsorpčná entalpia molekuly ($-8,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) líšila o $-2,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo za využitia princípov teórie funkcionálu hustoty (DFT) vypočítať adsorpčnú energiu vybraných polárnych a nepolárnych organických molekúl na povrchu monovrstvy hexagonálneho nitridu bóru (hBN), ako aj povrchovú energiu tohto materiálu. Výmenne-korelačný funkcionál optB86b-vdW, použitý pri vypracovávaní práce, bol zo súboru piatich funkcionálov zvolený pri optimalizácii mriežkových parametrov základnej bunky hBN. Adsorpčná energia trojice nepolárnych molekúl benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu a polárnych molekúl acetonitrilu, acetónu, etylacetátu a nitrometánu sa porovnávala s dostupnými experimentálnymi dátami. Využilo sa aj príležitosti porovnať interakčnú silu molekúl s grafénom, izoštruktúry a izoelektronickým náprotivkom hBN, a adsorpčnú energiu organických molekúl vypočítať aj na povrchu tohto materiálu. Počítané boli tiež energie difúznej bariéry pre pohyb študovaných molekúl po povrchu hBN a grafénu, a pre bližší pohľad do charakteru interakcie rozdiely nábojových hustôt.

Malé adsorpčné energie a rovnovážne vzdialenosti, ktoré v priemere prekračovali 3 Å, potvrdili nekovalentný charakter interakcie vybraných malých organických molekúl s povrchom hBN. Interakcia mala prevažne disperzný charakter, na čo poukázala snaha molekúl o zachovanie paralelnej orientácie voči obom materiálom. V miernom náklone sa za skrátenej vzdialenosti atómu so záporným parciálnym nábojom adsorbovali acetonitril, etylacetát, nitrometán a acetón. Poukázali tak na nezanedbateľný vplyv elektrostatických interakcií. Nárast vplyvu elektrostatiky je tiež znateľný z výraznejšej indukcie náboja polárnymi molekulami, v porovnaní s nepolárnymi molekulami benzénu a cyklohexánu. Výnimkou je nepolárna molekula 1,4-dioxanu, u ktorej bola indukcia náboja pre polaritu jej väzieb výraznejšia.

Z výsledkov vyplynulo, že sa súbor študovaných molekúl adsorboval silnejšie na grafén než na hBN, a to aj napriek dlhšej rovnovážnej vzdialenosti. Usporiadanie molekúl podľa klesajúcej hodnoty adsorpčnej energie v poradí etylacetát \approx benzén > 1,4-dioxan \approx cyklohexán > acetón > nitrometán a acetonitril bolo však pre oba materiály totožné. Najsilnejšie sa adsorboval etylacetát a najslabšie acetonitril. Je však nutné poznamenať, že aj napriek tomu, že bola u väčšiny molekúl poloha minima a maxima adsorpčnej energie pre oba materiály rovnaká, preferovali molekuly acetonitrilu, nitrometánu a 1,4-dioxanu pri adsorpcii na grafén polohu, v ktorej ich adsorpčná energia dosiahla na povrchu hBN svojho maxima.

Difúzia trojice nepolárnych molekúl (benzénu, cyklohexánu a 1,4-dioxanu) a súboru polárnych molekúl po povrchu hBN bola spojená s prekonávaním malých energetických bariér, rastúcich počnúc molekulou nitrometánu v poradí etylacetát < acetonitril < acetón < 1,4-dioxan < cyklohexán a benzén. Posun adsorbovaných molekúl po povrchu hBN a grafénu bol spojený s prechodom cez oblasti zvýšenej a zníženej indukovanej nábojovej hustoty, čomu odpovedal nárast, resp. pokles elektrostatickej repulzie. S výnimkou nepolárnej molekuly benzénu boli energetické bariéry molekúl vyššie na graféne, kde najväčšieho, takmer deväťnásobného rozdielu voči výške svojej bariéry na hBN dosiahol nitrometán.

Vo všeobecnosti možno však povrch hBN a grafénu považovať za homogénny, nakoľko výška energetických bariér molekúl neprekročila ani na jednom z materiálov 1 kcal.mol^{-1} . Pri laboratórnej teplote je preto možné predpokladať, že v polohe odpovedajúcej minimu adsorpčnej energie bude zotrvať len benzén a cyklohexán. Polárne molekuly budú naopak za rovnakých podmienok schopné voľnej difúzie po povrchu hBN.

Je nutné dodať, že uvedené výsledky odpovedajú adsorpcii vybraných organických molekúl na ideálne povrchy hBN a grafénu. Pri experimentálnom meraní môže dôjsť k neočakávaným procesom, a to či už k adsorpcii molekúl nad nečistoty a do vysoko-energetických polôh (steps, edges) adsorbentu, alebo pri jeho rastúcom pokrytí ku vzájomnej interakcii adsorbovaných molekúl a tvorbe molekulových klastrov. Napriek pomerne dobrej zhode medzi teoreticky vypočítanými a experimentálne zmeranými adsorpčnými energiami a entalpiami molekúl na graféne možno preto nezanedbateľné rozdiely v ich adsorpčných energiách a entalpiách na povrchu hBN prisúdiť ďalšiemu deju, ktorý nie je prítomný pri adsorpcii na graféne. Identifikácia tohto deja, či adsorpcia súboru molekúl na povrch funkcionalizovanej monovrstvy hBN by preto mohla byť vhodnou témou nadväzujúcej diplomovej práce.

5. Summary

The aim of this bachelor thesis was to calculate the adsorption energy of a set of small polar and nonpolar molecules on the surface of a hexagonal boron nitride (hBN) monolayer, as well as the surface energy of this material using the principles of density functional theory. The exchange-correlation functional optB86b-vdW was selected from a set of five functionals by the optimization of the lattice parameter of the hBN unit cell. The adsorption energies of a set of nonpolar molecules of benzene, cyclohexane and 1,4-dioxane and polar molecules of acetonitrile, acetone, ethyl acetate and nitromethane were compared with available experimental data. We also took opportunity to compare the interaction strength of the molecules with graphene, isostructural an isoelectronic counterpart of hBN and calculated adsorption energy of organic molecules on the surface of this material. The energy barriers for the diffusive motion of the studied molecules on the surface of hBN and graphene were also calculated, as well as differences in charge density allowing a closer look at the nature of the interaction.

Small adsorption energies and equilibrium distances exceeding 3 Å on average confirmed the noncovalent nature of the interaction of selected molecules to the surface of hBN. The interaction was predominantly dispersive in nature, as indicated by the molecules' efforts to maintain a parallel orientation to both surfaces. The acetonitrile, ethyl acetate, nitromethane and acetone were adsorbed with a slight inclination due to shortening the distance of the atom with a negative partial charge. That suggested partial impact of electrostatic interactions. The increased effect of electrostatics is also noticeable from the more pronounced induction of charge density by a set of polar molecules, compared to nonpolar molecules of benzene and cyclohexane. An exception was the non-polar molecule of 1,4-dioxane, in which the induction of charge density was more pronounced due to the polarity of its bonds.

The results showed that the set of studied molecules adsorbed more strongly on graphene than on hBN, despite the longer equilibrium distance. However, the arrangement of the molecules according to the decreasing value of the adsorption energy in the order ethyl acetate \approx benzene $>$ 1,4-dioxane \approx cyclohexane $>$ acetone $>$ nitromethane and acetonitrile was identical for both materials. Ethyl acetate was the most strongly and acetonitrile the most weakly adsorbed molecule. The position of the adsorption energy minimum and maximum was the same on both materials except acetonitrile, nitromethane and 1,4-dioxane which adsorbed on graphene at the position in which the adsorption energy would reach on hBN the maximum.

The diffusion of benzene, cyclohexane, 1,4-dioxane and selected polar molecules across the surface of hBN was associated with overcoming small energy barriers, increasing with the nitromethane in the order of ethyl acetate, acetonitrile, acetone, 1,4-dioxane, cyclohexane and benzene. The shift of the adsorbed molecules on the surface of hBN and graphene was characterized by the passage through the areas of increased and decreased induced charge density, which corresponded to the increase and

decrease in electrostatic repulsion, respectively. Except for benzene, the energy barriers of the adsorbed molecules were higher on graphene, where the largest, almost nine-fold difference from the height of its barrier on hBN was obtained for the nitromethane. In general, the surfaces of hBN and graphene can be considered homogeneous, as the height of the energy barriers of the molecules did not exceed 1 kcal.mol^{-1} on either material. It can be therefore assumed that only the molecules of benzene and cyclohexane will remain in the position corresponding to their adsorption energy minimum at room temperature. Conversely, selected polar molecules will be able to diffuse freely over the surface of hBN under the same conditions.

It should be noted that the above results correspond to the adsorption of selected organic molecules on ideal hBN and graphene surfaces. In experimental measurements, unexpected processes may occur. The molecules may adsorb on impurities and to high-energy positions (steps, edges) of the surface of the adsorbent. The mutual interaction of adsorbed molecules and the formation of molecular clusters may occur with increasing coverage of the adsorbent surface. Therefore, despite the relatively good agreement between theoretically calculated and experimentally measured adsorption energies and enthalpies of molecules on graphene, significant differences in their adsorption energies and enthalpies on the surface of hBN may indicate another event that is not present on graphene. Identification of this event and the adsorption of selected molecules on the surface of the functionalized hBN monolayer could therefore be a suitable topic of the subsequent master thesis.

6. Zoznam použitej literatúry

- [1] Novoselov, K., A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubnos, I. Grigorieva a A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, **306**(5696), 666-669 [cit. 2020-03-28]. DOI: 10.1126/science.1102896. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1102896>
- [2] Geim, A. a K. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials* [online]. 2007, **6**(3), 183-191 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1038/nmat1849. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nmat1849>
- [3] Allen, M., V. Tung a R. Kaner. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews* [online]. 2010, **110**(1), 132-145 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1021/cr900070d. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr900070d>
- [4] Torbatian, Z. a R. Asgari. Plasmonic Physics of 2D Crystalline Materials. *Applied Sciences* [online]. 2018, **8**(2), 238 [cit. 2020-06-27]. DOI: 10.3390/app8020238. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/8/2/238>
- [5] Novoselov, K., V. Fal'ko, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab a K. Kim. A roadmap for graphene. *Nature* [online]. 2012, **490**(7419), 192-200 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1038/nature11458. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature11458>
- [6] Lv, R. a M. Terrones. Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons. *Materials Letters* [online]. 2012, **78**, 209-218 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.04.033. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X12005228>
- [7] Weng, Q., X. Wang, X. Wang, Y. Bando a D. Golberg. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews* [online]. 2016, **45**(14), 3989-4012 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1039/C5CS00869G. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00869G>
- [8] Constantinescu, G., A. Kuc a T. Heine. Stacking in Bulk and Bilayer Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review Letters* [online]. 2013, **111**(3), 036104 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.036104. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.036104>
- [9] Mengle, K. a E. Kioupakis. Impact of the stacking sequence on the bandgap and luminescence properties of bulk, bilayer, and monolayer hexagonal boron nitride. *APL Materials* [online]. 2019, **7**(2), 021106 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1063/1.5087836. ISSN 2166-532X. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5087836>
- [10] Li, L. a Y. Chen. Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications. *Advanced Functional Materials* [online]. 2016, **26**(16), 2594-2608 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1002/adfm.201504606. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201504606>

- [11] Bhattacharya, A., S. Bhattacharya a G. Das. Band gap engineering by functionalization of BN sheet. *Physical Review B* [online]. 2012, **85**(3), 035415 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.035415. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.035415>
- [12] Rimola, A. a M. Sodupe. Physisorption vs. chemisorption of probe molecules on boron nitride nanomaterials: the effect of surface curvature. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2013, **15**(31), 13190-13198 [cit. 2020-04-25]. DOI: 10.1039/c3cp51728d. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp51728d>
- [13] Ganji, M. a M. Rezvani. Boron nitride nanotube based nanosensor for acetone adsorption: a DFT simulation. *Journal of Molecular Modeling* [online]. 2013, **19**(3), 1259-1265 [cit. 2020-05-04]. DOI: 10.1007/s00894-012-1668-9. ISSN 1610-2940. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00894-012-1668-9>
- [14] Fan, G., S. Zhu, X. Li, K. Ni a H. Xu. Ab initio investigation of pristine and doped single-walled boron nitride nanotubes as acetone sensor. *Computational and Theoretical Chemistry* [online]. 2017, **1115**, 208-216 [cit. 2020-05-04]. DOI: 10.1016/j.comptc.2017.06.024. ISSN 2210271X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2210271X17303183>
- [15] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Benzene [online]. 2007, 1-288 [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=40&tid=14>
- [16] Ershova, O., T. Lillestolen a E. Bichoutskaia. Study of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on graphene using density functional theory with empirical dispersion correction. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2010, **12**(24), 6483-6491 [cit. 2020-05-23]. DOI: 10.1039/c000370k. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c000370k>
- [17] Björk, J., F. Hanke, C. Palma, P. Samori, M. Cecchini a M. Persson. Adsorption of Aromatic and Anti-Aromatic Systems on Graphene through π - π Stacking. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2010, **1**(23), 3407-3412 [cit. 2020-04-19]. DOI: 10.1021/jz101360k. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz101360k>
- [18] Krasnenko, V., J. Kikas a M. Brik. Modification of the structural and electronic properties of graphene by the benzene molecule adsorption. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2012, **407**(23), 4557-4561 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1016/j.physb.2012.08.019. ISSN 09214526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452612008022>
- [19] Chang, Ch., X. Fan, L. Li a J. Kuo. Band Gap Tuning of Graphene by Adsorption of Aromatic Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2012, **116**(25), 13788-13794 [cit. 2020-04-19]. DOI: 10.1021/jp302293p. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp302293p>
- [20] Zhao, Y., X. Wu, J. Yang a X. Cheng Zeng. Ab initio theoretical study of non-covalent adsorption of aromatic molecules on boron nitride nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2011, **13**(24) [cit. 2020-04-25]. DOI: 10.1039/c1cp20534j. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cp20534j>

- [21] Chen, X., S. Jia, N. Ding, J. Shi a Z. Wang. Capture of aromatic organic pollutants by hexagonal boron nitride nanosheets: density functional theoretical and molecular dynamic investigation. *Environmental Science: Nano* [online]. 2016, **3**(6), 1493-1503 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1039/C6EN00378H. ISSN 2051-8153. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EN00378H>
- [22] Berland, K. a P. Hyldgaard. Analysis of van der Waals density functional components: Binding and corrugation of benzene and C₆₀ on boron nitride and graphene. *Physical Review B* [online]. 2013, **87**(20), 205421 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.205421. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.205421>
- [23] Caciuc, V., N. Atodiresei, M. Callsen, P. Lazic a S. Blügel. Ab initio and semi-empirical van der Waals study of graphene–boron nitride interaction from a molecular point of view. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2012, **24**(42) [cit. 2020-01-13]. DOI: 10.1088/0953-8984/24/42/424214. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=42/a=424214?key=crossref.418dcaed6e75ea720d2918d815027929>
- [24] Hod, O. Graphite and Hexagonal Boron-Nitride have the Same Interlayer Distance. Why?. *Journal of Chemical Theory and Computation* [online]. 2012, **8**(4), 1360-1369 [cit. 2020-03-28]. DOI: 10.1021/ct200880m. ISSN 1549-9618. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ct200880m>
- [25] Lee, J., Y. Choi, H. Kim, R. Scheicher a J. Cho. Physisorption of DNA Nucleobases on h-BN and Graphene: vdW-Corrected DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2013, **117**(26), 13435-13441 [cit. 2020-04-25]. DOI: 10.1021/jp402403f. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp402403f>
- [26] Chevron Philips Chemical. Product Stewardship Summary: Cyclohexane [online]. 2014 [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: <https://www.cpchem.com/sites/default/files/2020-04/Cyclohexane%20PPS%202014%20update%20final.pdf>
- [27] Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Cyclohexane [online]. 2003, 1-87 [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/1005tr.pdf
- [28] Dragojlovic, V. Conformational analysis of cycloalkanes. *ChemTexts* [online]. 2015, **1**(3) [cit. 2020-04-27]. DOI: 10.1007/s40828-015-0014-0. ISSN 2199-3793. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40828-015-0014-0>
- [29] Zhao, J., J. Lu, J. Han a Ch. Yang. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules. *Applied Physics Letters* [online]. 2003, **82**(21), 3746-3748 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1063/1.1577381. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1577381>
- [30] Zou, M., J. Zhang, J. Chen a X. Li. Simulating Adsorption of Organic Pollutants on Finite (8,0) Single-Walled Carbon Nanotubes in Water. *Environmental Science & Technology* [online]. 2012, **46**(16), 8887-8894 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1021/es301370f. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es301370f>

- [31] Wang, Y., J. Chen, X. Wei, A. Hernandez Maldonado a Z. Chen. Unveiling Adsorption Mechanisms of Organic Pollutants onto Carbon Nanomaterials by Density Functional Theory Computations and Linear Free Energy Relationship Modeling. *Environmental Science & Technology* [online]. 2017, **51**(20), 11820-11828 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1021/acs.est.7b02707. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b02707>
- [32] Sayin, C., D. Toffoli a H. Ustunel. Covalent and noncovalent functionalization of pristine and defective graphene by cyclohexane and dehydrogenated derivatives. *Applied Surface Science* [online]. 2015, **351**, 344-352 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.123. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215012519>
- [33] Smith, R. a B. Kay. Desorption Kinetics of Benzene and Cyclohexane from a Graphene Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2017, **122**(2), 587-594 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05102. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b05102>
- [34] Curthoys, G. a P. Elkington. Heats of adsorption on boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1967, **71**(5), 1477-1483 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1021/j100864a045. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100864a045>
- [35] Otyepková, E. Nепublikované adsorpčné entalpie molekul benzénu, cyklohexánu, 1,4-dioxanu, acetonitrilu, acetónu, etylacetátu a nitrometánu. Olomouc.
- [36] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for 1,4-Dioxane [online]. 2012, 1-184 [cit. 2020-07-10]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=955&tid=199>
- [37] Izakmehri, Z., M. Ardjmand, M. Ganji, E. Babanezhad a A. Heydarinasab. Removal of dioxane pollutants from water by using Al-doped single walled carbon nanotubes. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(59), 48124-48132 [cit. 2020-07-16]. DOI: 10.1039/C5RA07611K. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA07611K>
- [38] Cortés-Arriagada, D.. Expanding the environmental applications of metal (Al, Ti, Mn, Fe) doped graphene: adsorption and removal of 1,4-dioxane. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2016, **18**(47), 32281-32292 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1039/C6CP07311E. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP07311E>
- [39] Cortés-Arriagada, D., S. Miranda-Rojas, D. Ortega a A. Toro-Labbé. Oxidized and Si-doped graphene: emerging adsorbents for removal of dioxane. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2017, **19**(27), 17587-17597 [cit. 2020-03-06]. DOI: 10.1039/C7CP03076B. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CP03076B>
- [40] European Chemicals Agency. European Union Risk Assessment Report: Acetonitrile [online]. 2002, 1-126 [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/documents/10162/764c8da5-79e2-418d-bf1f-ab59592f8cc6>
- [41] Michigan Department of Community Health Toxics. Acetonitrile: Information for the Public [online]. 2005, 1-3 [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: https://www.michigan.gov/documents/MDCH_Acetonitrile_fact_sheet_approved_4-19-05_122749_7.pdf

- [42] Howard, J., R. Assary a L. Curtiss. Insights into the Interaction of Redox Active Organic Molecules and Solvents with the Pristine and Defective Graphene Surfaces from Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2020, **124**(5), 2799-2805 [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10403. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.9b10403>
- [43] Lazar, P., F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová a M. Otyepka. Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2013, **135**(16), 6372-6377 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1021/ja403162r. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja403162r>
- [44] Srivastava, P., P. Yadav, V. Rani a S. Ghosh. Controlled Doping in Graphene Monolayers by Trapping Organic Molecules at the Graphene–Substrate Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, **9**(6), 5375-5381 [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.1021/acsami.6b13211. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b13211>
- [45] Gasior, M., A. French, M. Joy, R. Tang, A. Hartman a M. Rogawski. The Anticonvulsant Activity of Acetone, the Major Ketone Body in the Ketogenic Diet, Is Not Dependent on Its Metabolites Acetol, 1,2-Propanediol, Methylglyoxal, or Pyruvic Acid. *Epilepsia* [online]. 2007, **48**(4), 793-800 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1111/j.1528-1167.2007.01026.x. ISSN 0013-9580. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1528-1167.2007.01026.x>
- [46] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for acetone [online]. 1994, 1-243 [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=5&tid=1>
- [47] Kazachkin, D., Y. Nishimura, S. Irle, K. Morokuma, R. Vidic a E. Borguet. Interaction of Acetone with Single Wall Carbon Nanotubes at Cryogenic Temperatures: A Combined Temperature Programmed Desorption and Theoretical Study. *Langmuir* [online]. 2008, **24**(15), 7848-7856 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1021/la800030y. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la800030y>
- [48] Ganji, M., H. Mazaheri a A. Khosravi. Acetone Adsorption on Pristine and Pt-doped Graphene: A First-Principles vdW-DF Study. *Communications in Theoretical Physics* [online]. 2015, **64**(5), 576-582 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1088/0253-6102/64/5/576. ISSN 0253-6102. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0253-6102/64/i=5/a=576?key=crossref.4fbaedc6cb0317b2e49e366a50dd9c4a>
- [49] Omidirad, R. a K. Azizi. Theoretical study of adsorption of ethanol and acetone molecules by perfect and defected h-BN nanosheet. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2020, **139** [cit. 2020-05-04]. DOI: 10.1016/j.spmi.2020.106403. ISSN 07496036. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603619320373>
- [50] Pattanaik, B. a H. Mandalia. Ethylacetate: properties, production processes and applications – a review. *International Journal of Current Research and Review* [online]. 2011, **03**(12), 1-18 [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: https://www.ijcrr.com/uploads/2017_pdf.pdf
- [51] The MAK-Collection for Occupational Health and Safety [online]. Wiley, 1999 [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1002/3527600418. ISBN 9783527600410. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb14178e0012>

- [52] International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans [online]. 2000, **77**, 487-501 [cit. 2020-07-10]. Dostupné z: <http://europepmc.org/books/n/iarcmono77/pdf/>
- [53] Woods, L., Ş. Bădescu a T. Reinecke. Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes. *Physical Review B* [online]. 2007, **75**(15), 155415 [cit. 2020-07-16]. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.155415. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.155415>
- [54] Liu, Y., T. Yu, W. Lai, Y. Kang a Z. Ge. Ordered and layered structure of liquid nitromethane within a graphene bilayer: toward stabilization of energetic materials through nanoscale confinement. *Journal of Molecular Modeling* [online]. 2015, **21**(3), 40 [cit. 2020-07-16]. DOI: 10.1007/s00894-015-2588-2. ISSN 1610-2940. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00894-015-2588-2>
- [55] Skála, L.. Úvod do kvantové mechaniky. Vyd. 2., v nakl. Karolinum 1. Praha: Karolinum, 2011. ISBN 9788024620220.
- [56] Koch, W. a M. Holthausen. A Chemist's Guide to Density Functional Theory [online]. Second Edition. Weinheim: Wiley, 2001 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1002/3527600043. ISBN 9783527303724. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527600043>
- [57] Ramalho, J., J. Gomes a F. Illas. Accounting for van der Waals interactions between adsorbates and surfaces in density functional theory based calculations: selected examples. *RSC Advances* [online]. 2013, **3**(32), 13085-13100 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1039/c3ra40713f. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra40713f>
- [58] Jurečka, P., J. Šponer, J. Černý a P. Hobza. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2006, **8**(17), 1985-1993 [cit. 2020-07-29]. DOI: 10.1039/B600027D. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B600027D>
- [59] Klimeš, J., D. Bowler a A. Michaelides. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2010, **22**(2), 022201 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1088/0953-8984/22/2/022201. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/2/022201>
- [60] Klimeš, J., D. Bowler a A. Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Physical Review B* [online]. 2011, **83**(19), 195131 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195131. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.195131>
- [61] Kratzer, P. a J. Neugebauer. The Basics of Electronic Structure Theory for Periodic Systems. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2019, **7**, 106 [cit. 2020-07-10]. DOI: 10.3389/fchem.2019.00106. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00106/full>
- [62] Hafner, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 2008, **29**(13), 2044-2078 [cit. 2020-07-10]. DOI: 10.1002/jcc.21057. ISSN 01928651. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jcc.21057>
- [63] About VASP. VASP [online]. [cit. 2020-07-10]. Dostupné z: <https://www.vasp.at/about/>

- [64] Paszkowicz, W., J. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko a S. Podsiadlo. Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10-297.5 K temperature range. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* [online]. 2002, **75**(3), 431-435 [cit. 2020-01-13]. DOI: 10.1007/s003390100999. ISSN 0947-8396. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s003390100999>
- [65] Dion, M., H. Rydberg, E. Schröder, D. Langreth a B. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters* [online]. 2004, **92**(24) [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.246401. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>
- [66] Kaloni, T. a S. Mukherjee. Comparative study of electronic properties of graphite and hexagonal boron nitride (h-BN) using pseudopotential plane wave method. *Modern Physics Letters B* [online]. 2011, **25**(22), 1855-1866 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1142/S0217984911027182. ISSN 0217-9849. Dostupné z: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984911027182>
- [67] Otyepková, E., P. Lazar, K. Čépe, O. Tomanec a M. Otyepka. Organic adsorbates have higher affinities to fluorographene than to graphene. *Applied Materials Today* [online]. 2016, **5**, 142-149 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1016/j.apmt.2016.09.016. ISSN 23529407. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352940716301275>
- [68] Smith, R. a B. Kay. Desorption of Benzene, 1,3,5-Trifluorobenzene, and Hexafluorobenzene from a Graphene Surface: The Effect of Lateral Interactions on the Desorption Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018, **9**(10), 2632-2638 [cit. 2020-02-05]. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b00986. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.8b00986>
- [69] Zacharia, R., H Ulbricht a T. Hertel. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Physical Review B* [online]. 2004, **69**(15), 155406 [cit. 2020-01-20]. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.155406. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.155406>