

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta



Diplomová práce

Simulace Ramanových spekter jako nástroj pro  
strukturní identifikaci nových nanomateriálů

Simulation of Raman spectra as a tool for structural  
identification of new nanomaterials

Vypracovala: Bc. Katarína Skladanová

Vedoucí práce: Mgr. Petr Lazar, PhD.

## Prohlášení o samostatném vypracování práce

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Petra Lazara, PhD. Všechny literární prameny a informace, které v práci cituji, jsou uvedené v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne .....

.....

Bc. Katarína Skladanová

## Poděkování:

V první řadě bych chtěla poděkovat svému školiteli, Mgr. Petru Lazarovi, PhD. za odborné vedení a cenné připomínky, které mi byly nejen podporou při tvorbě této práce ale i motivací a stimulem k rozvoji tvořivého myšlení. Poděkovat bych chtěla i své rodině, která mi byla v době studia i psaní práce psychickou oporou.

## Bibliografická identifikace a abstrakt

Jméno a přímení autora:	Bc. Katarína Skladanová
Název práce:	Simulace Ramanových spekter jako nástroj pro strukturní identifikaci nových nanomateriálů
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Lazar, PhD.
Rok obhajoby práce:	2022

### Abstrakt:

Nanomateriály jsou v současné době společensky významným tématem, neboť disponují vlastnostmi uplatnitelnými jak v technologických odbořech, tak v medicíně a biomedicíně. Zřejmě nejznámějším příkladem nanomateriálů je grafen, 2D materiál nacházející pro své unikátní optické nebo elektrické vlastnosti uplatnění jak v elektronice tak v senzorce nebo energetice. Klíčovou pro efektivní využití tohoto i dalších typů nanomateriálů je však jejich rychlá a přesná charakterizace, proveditelná jak v laboratorních tak ve výrobních podmínkách. Ramanova spektroskopie je metodou vibrační spektroskopie, umožňující nedestruktivní analýzu materiálů na základě jejich neelastické odezvy na dopadající záření. Jedná se proto o perspektivní techniku i k charakterizaci nanomateriálů, aktivních v Ramanově spektru.

Tato diplomová práce se zabývala simulací Ramanových spekter jako nástroje pro přesnou strukturní charakterizaci nanomateriálů. Aktivita v Ramanově spektru byla simulována pro černý fosfor, ortorombický 2D nanomateriál s jedinečnou zvrásněnou topologií. Předmětem studia byl vliv nastavení simulace na vývoj aktivity vibrací ve spektru černého fosforu s narůstajícím počtem vrstev od monovrstvy po bulk (tj. objemový krystal). Všechny simulace byly prováděny ab-initio programem VASP s využitím několika typů DFT funkcionalů, lišících se stupněm korekce vůči disperzním interakcím.

### Klíčová slova:

Nanomateriály, 2D materiály, černý fosfor, Ramanova spektroskopie

Počet stran:	54
Jazyk	Český

## Bibliographical identification and abstract

Author's first name and surname:	Bc. Katarína Skladanová
Title:	Simulation of Raman spectra as a tool for structural identification of new nanomaterials.
Type of thesis:	Master
Department:	Department of Physical Chemistry, Palacký University Olomouc
Supervisor:	Mgr. Petr Lazar, PhD.
The year of presentation:	2022

### Abstract:

Nanomaterials are currently socially important, as they have properties applicable in both technological fields as well as in medicine and biomedicine. Perhaps the most famous example of nanomaterials is graphene, a 2D material which has unique optical, electrical and mechanical properties. However, the key to the effective use of this nanomaterials is their rapid and accurate characterization, feasible in both laboratory and production conditions. Raman spectroscopy is a method of vibration spectroscopy, allowing non-destructive analysis of materials based on their non-elastic response to incident radiation. It is therefore a prospective technique also for characterization of nanomaterials active in the Raman spectrum.

This diploma thesis focuses on the simulation of Raman spectra as a tool for structural characterization of new nanomaterials. Activity in Raman spectrum was simulated for black phosphorus, an orthorhombic 2D nanomaterial with a unique wrinkled topology. The main subject of the study was the influence of simulation settings on the development of vibration activity in the black phosphorus spectrum as a function of the number of layers from monolayer to bulk (i.e. volume crystal). All simulations were performed by the ab-initio program VASP using several types of DFT functionals, varying the degree of correction against dispersion interactions.

### Keywords:

Nanomaterials, 2D materials, black phosphorus, Raman spectroscopy

Number of pages: 54

Language: Czech

## Seznam použitých zkratk

2D	dvoudimenzionální
3D	třidimenzionální
ARPRS	angular resolved polarized Raman spectroscopy
BL	dvojvrstva
bP	černý fosfor
DFT	teorie funkcionálu hustoty
DFPT	perturbační teorie funkcionálu hustoty
FDM	metoda konečných rozdílů
g	gerade (sudý)
GGA	aproximace zobecněného gradientu
HEG	homogenní elektronový plyn
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
IR	infračervená
LDA	aproximace lokální hustoty
ML	monovrstva
PAW	projector-augmented wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
RD	relative deviation
SCAN	strongly constrained and appropriately normed
TL	trojvrstva
u	ungerade (lichý)
VASP	vienna ab-initio simulation package
vdW	van der Waals

# Obsah

Poděkování.....	iii
Bibliografická identifikace a abstrakt.....	iv
Bibliographical identification and abstract.....	v
Seznam použitých zkratk.....	vi
<b>1 Úvod.....</b>	<b>3</b>
1.1 Motivace práce.....	3
1.2 Simulace Ramanových spekter jako nástroj pro strukturní identifikaci nanomateriálů.....	3
<b>2 Ramanova spektroskopie molekul a pevnolátkových systémů.....</b>	<b>4</b>
2.1 Princip IR a Ramanovy spektroskopie.....	5
2.1.1 Aproximace kvantového harmonického oscilátoru.....	5
2.1.2 Výběrová pravidla.....	7
2.2 Vibrace víceatomových molekul a teorie grup.....	10
2.2.1 Symetrie vibrací a teorie grup.....	11
2.3 Ramanova spektroskopie pevnolátkových systémů.....	13
<b>3 Černý fosfor.....</b>	<b>16</b>
3.1 Struktura a základní vlastnosti.....	16
3.2 Ramanova spektroskopie černého fosforu.....	18
3.2.1 Vliv počtu vrstev.....	19
3.2.2 Vliv orientace na substrátu.....	20
3.2.3 Vliv mechanického napětí.....	20
<b>4 Možnosti DFT modelovat Ramanova spektra pevných látek.....</b>	<b>22</b>
4.1 Kohn-Shamova DFT.....	22
4.1.1 Aproximace funkcionálu hustoty.....	25
4.2 Vibrace pevných látek z pohledu DFT.....	27
4.2.1 Metoda konečných rozdílů.....	28
4.2.2 Poruchová teorie funkcionálu hustoty.....	28
4.3 Aktivita v Ramanově spektroskopii z pohledu DFT.....	29

<b>5 Metody</b> .....	31
<b>6 Výsledky a diskuse</b> .....	33
6.1 Strukturní parametry černého fosforu .....	33
6.2 Vibrační charakteristiky bulk, monovrstvy, dvojevrstvy a trojevrstvy černého fosforu.....	36
6.3 Ramanova spektroskopie černého fosforu .....	41
6.3.1 Vliv počtu vrstev a funkcionálu na aktivitu charakteristických vibrací.....	41
6.3.2 Vliv počtu vrstev a funkcionálu na aktivitu dalších vibrací.....	44
<b>7 Závěr</b> .....	47
<b>8 Summary</b> .....	48
<b>9 Použitá literatura</b> .....	49
<b>10 Přílohy</b> .....	55



# 1 Úvod

## 1.1 Motivace práce

Nanomateriály jsou v současnosti celospolečensky významným tématem, neboť disponují vlastnostmi atraktivními jak pro technologické odbory, tak v medicíně a biomedicíně. Ukázkovým příkladem může být černý fosforen, monoatomární 2D materiál nacházející pro své anizotropní elektrické, optické nebo termické vlastnosti uplatnění jak v termoelektronice, tak v energetice nebo sensorice. Klíčovou pro efektivní využití tohoto i dalších nanomateriálů je ale jejich charakterizace, jednoduše proveditelná jak v laboratorních, tak ve výrobních podmínkách. Jednou z možností je měření neelastického rozptylu záření Ramanovou spektroskopií. Měření Ramanova jevu se zakládá na dvoufotonovém procesu, při kterém absorpcí fotonu dochází před jeho emisí k vibrační excitaci a vzniku fononu. Emitované záření má proto energii jinou než záření absorbované, což se projeví Stokesovým a anti-Stokesovým frekvenčním posunem ve výsledném spektru. Energie vzbuzeného fononu, a tedy i Ramanovo spektrum je pro danou látku charakteristické, a umožňuje proto nejen identifikaci, nýbrž i strukturní charakterizaci nanomateriálů.

## 1.2 Simulace Ramanových spekter jako nástroj pro strukturní identifikaci nanomateriálů

Vývoj vlnočtu a intenzity fononových módů v Ramanově spektru vypovídá o chemických a strukturních změnách, probíhajících ve zkoumaném materiálu v průběhu jeho syntézy a měření. Nezbytným doplňkem experimentálního měření zejména nových nanomateriálů je proto teoretická simulace očekávatelných výsledků. Tato diplomová práce se zabývá simulací Ramanových spekter černého fosforu. Cílem práce je prozkoumat vliv výpočetního nastavení na vývoj vlnočtu a aktivity fononových módů při snižování počtu vrstev až na monovrstvu. Všechny simulace jsou prováděné ab-initio programem VASP s využitím několika typů DFT funkcionalů, lišících se stupněm korekce vůči disperzním interakcím.

## 2 Ramanova spektroskopie molekul a pevnolátkových systémů

Ramanova spektroskopie je dnes úzce spjata se spektroskopií v infračervené oblasti spektra, se kterou podává kompletní informaci nejen o obsahu funkčních skupin, nýbrž i o molekulární struktuře látek v pevném, kapalném a plynném skupenství.

Úspěch obou spektrálních metod je přitom výsledkem mnoha vědeckých objevů sahajících u IR spektroskopie až do počátku 19. století, kdy byla W. Herschlem objevena infračervená oblast elektromagnetického spektra záření [1]. Po tomto objevu následoval asi 100 let trvající rozvoj, jednak zdrojů IR záření, v té době ještě tepelných, jednak materiálů a technologie k filtraci a detekci prošlého záření. Výsledkem tohto bádání bylo postupné rozšiřování spektra použitelného IR záření z oblasti blízké (NIR), přes střední (MIR) až po vzdálenou oblast IR (FIR), do které spadají právě vibrace krystalové mřížky. Zvýšení citlivosti detektorů záření umožnilo získat spektra s vysokým rozlišením, a otevřelo tak možnost pozorování charakteristických vibrací funkčních skupin a využití IR záření k analýze a identifikaci materiálů. Ke zjednodušení záznamu spekter, a tím i zavedení IR spektroskopie jako běžné analytické techniky, došlo v období po 2. světové válce, a to díky pokrokům v oblasti detekce a elektronickému zesílení detekovaného signálu.

Ramanova spektroskopie je ve srovnání se spektroskopií v IR oblasti mladší technikou, jejíž objev (nebo spíše experimentální potvrzení) se datuje až do roku 1928. To však nebylo dáno ani tak experimentální složitostí, nýbrž velmi malou pravděpodobností průběhu Ramanova jevu ( $1:10^6$ ), neelastického rozptylu fotonů viditelného až IR záření na zkoumaném materiálu. Ten se zpočátku kompenzoval dlouhou expozicí detektoru (fotografických desek) při měření, později však bylo umožněno zkrátit dobu měření aplikací intenzivnějších zdrojů záření, rtuťových výbojek a od 70. let minulého století laserů. Rozšíření Ramanovy spektroskopie do oblasti průmyslu umožnil však až vývoj Fourierovy transformace, která umožnila získat spektra i u vzorků, které byly ve snaze snížit pravděpodobnost nežádoucí fluorescence nečistot měřené laserem v NIR oblasti spektra.

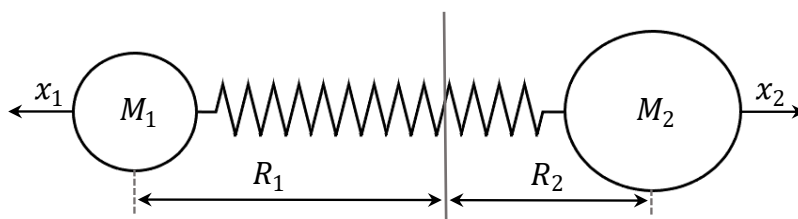
Následující kapitola nastiňuje průběh interakce molekul se zářením, vedoucí k pozorování aktivity vibrace v IR nebo Ramanově spektru, společně s jevy, které ho podmiňují. Výklad začíná představením vibračního pohybu jednoduché dvouatomové molekuly a jeho aproximace modelem klasického a kvantového harmonického oscilátoru. Tento základní pohled je dále rozšířen o jevy, ke kterým při interakci s elektromagnetickým zářením dochází, jejich princip a pravidla, známé jako výběrová pravidla. Ve druhé podkapitole přechází výklad k popisu vibrace víceatomových systémů, původu, významu a symetrie fundamentálních vibračních módů, jako i možnosti jejich predikce na základě analýzy grupy symetrie. Poslední podkapitola je věnována úvodu do vibrační spektroskopie pevných látek a specifik plynoucích z translační symetrie krystalové mřížky.

## 2.1 Princip IR a Ramanovy spektroskopie

IR i Ramanovu spektroskopii lze z hlediska probíhajících jevů řadit mezi techniky vibrační spektroskopie [2; 3; 4]. Jejich zařazení do této kategorie je podmíněno procesem interakce molekul s elektrickou složkou záření, které u obou spektrálních metod vede k přechodům mezi sousedními vibračními hladinami. Výsledkem je vibrační spektrum, tedy závislost intenzity záření na jeho vlnové délce. V čem se obě techniky liší a co je činí vzájemně komplementárními, jsou podmínky průběhu interakce se zářením zakotvené ve výběrových pravidlech. Ty v případě IR spektroskopie podmiňují interakci současnou změnou dipólového momentu molekuly, zatímco pro pozorování aktivity molekuly v Ramanově spektroskopii musí při dopadu záření dojít k současné změně v její polarizabilitě, tedy míře polarizovatelnosti. Rozdílné jevy podmiňující interakci vedou i k rozdílům v experimentálním uspořádání, a zatímco u IR spektroskopie se měří záření molekulou pohlčené, měří se u Ramanovy spektroskopie záření rozptýlené.

### 2.1.1 Aproximace kvantového harmonického oscilátoru

Pro detailnější pohled do jednotlivých okamžiků interakce molekuly se zářením, důležitým k pochopení a interpretaci spekter, lze popis IR a Ramanovy spektroskopie rozdělit do několika komponent. V první řadě je důležité přiblížit vibrační pohyb atomů v molekule a podmínku kvantování energie vibračních hladin, která se uplatňuje při počáteční absorpci záření. To bude v následujícím textu vysvětleno na příkladu jednoduché dvouatomové molekuly, které dva atomy o hmotnostech  $M_1$  a  $M_2$  vibrují s výchylkou  $x_1$  a  $x_2$  od svých rovnovážných pozic, nacházejících se ve vzdálenosti  $R_1$  a  $R_2$  od těžiště molekuly (viz. Obr. 1).



**Obr. 1:** Model dvouatomové molekuly.

Nutno podotknout, že se při vibraci poloha těžiště nemění, a platí rovnost:

$$M_1 R_1 = M_2 R_2, \quad 2-1$$

$$M_1 (R_1 + x_1) = M_2 (R_2 + x_2), \quad 2-2$$

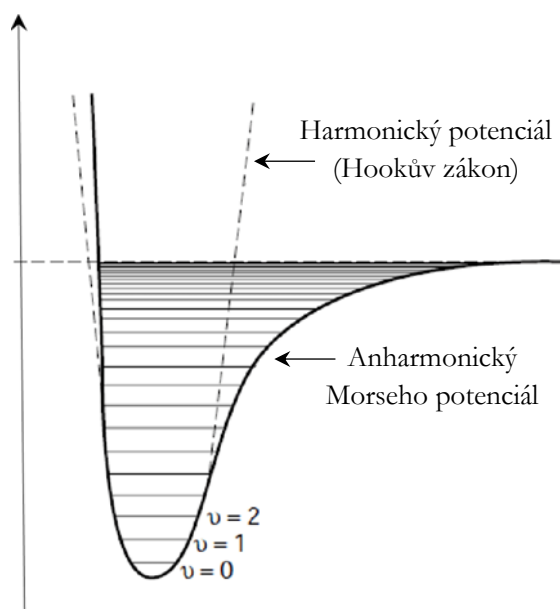
ze které lze výchylku atomů při vibraci vyjádřit jako:

$$x_1 = \left(\frac{M_2}{M_1}\right) x_2 \quad \text{resp.} \quad x_2 = \left(\frac{M_1}{M_2}\right) x_1 \quad 2-3$$

Periodické výchylky atomů z rovnovážné polohy při vibraci vedou ke změnám ve velikosti silového působení, které lze v lineární aproximaci udát na velikosti výchylky lineárně závislé:

$$f = -k(x_1 + x_2) \quad 2-4$$

Tento vztah popisuje v klasické fyzice Hookův zákon, který jako konstantu úměrnosti mezi oběma veličinami zavádí silovou konstantu  $k$ . Záporné znaménko na levé straně rovnice naznačuje opačný směr působení obou veličin. Vztah potenciální energie systému k velikosti výchylky lze znázornit jako obrácenou parabolu, na které se energie systému vibrujících atomů spojitě mění s atomovou výchylkou (přerušovaná konvexní křivka na Obr. 1). Jelikož se vibrační pohyb atomů kolem rovnovážné polohy řídí v tomto přiblížení klasickým Hookovým zákonem, nese tento model označení harmonický oscilátor.



**Obr. 2.:** Diagram potenciální energie v závislosti na meziatomové vzdálenosti, znázorňující rozdíl mezi harmonickým (klasickým, kvantovým) a anharmonickým oscilátorem.

Popis vibračního pohybu klasickým Hookovým oscilátorem s sebou nese několik výhod, ze kterých asi nejvýznamnější je jeho jednoduchost. Ve svém klasickém přiblížení však tento model nedokáže vysvětlit absorpční a emisní spektra atomů a molekul [1] vykazující nespojitou změnu v energii při interakci s elektromagnetickým zářením nebo poznatek, že i při teplotě absolutní nuly je energie systému nenulová [4]. Důležitým mezníkem v rozvoji IR a Ramanovy spektroskopie do podoby, ve které je známe dnes, byl proto rozvoj kvantové mechaniky, zejména teorií o kvantování energie absolutně černého tělesa a vlnově-částicovém dualismu. Tyto poznatky vnáší do popisu vibračního pohybu atomů v molekule kvantovou povahu vibrací harmonického oscilátoru.

V modelu kvantového oscilátoru nedochází ke změně energie vibrujícího systému spojitě, ale po kvantech. Systém se díky tomu může nacházet jenom na určitých diskrétních energetických hladinách (viz. Obr. 1), které v případě harmonického oscilátoru splňují podmínku:

$$E_i - E_{i-1} = h\nu, \quad 2-5$$

kde

$$E_i = \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad 2-6$$

je energie  $i$  té vibrační hladiny plynoucí z řešení Schrödingerovy rovnice,  $\nu_i$  vibrační kvantové číslo, nabývající celočíselných hodnot od 0 až po  $n$ ,  $h$  Planckova konstanta a  $\nu$  frekvence vibrace, kterou lze s využitím Hookova zákona vyjádřit jako:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad 2-7$$

kde  $k$  symbolizuje silovou konstantu a  $\mu$  redukovanou hmotnost. Podmínka uvedená rovnicí 2-5 vede k předpokladu ekvidistantního rozložení vibračních hladin, které se mezi sebou liší o energii rovnou celočíselnému násobku  $h\nu$ .

V dalším zpřesňování popisu vibrace molekul lze harmonický Hookův potenciál nahradit Morseho anharmonickým potenciálem, který na rozdíl od Hookova potenciálu respektuje rozdíl ve velikosti silového působení při snižování a zvyšování výchylky atomu z rovnovážné polohy, a lépe tak aproximuje asymetrický průběh vazební/disociační křivky skutečných molekul. Kvantový oscilátor v provedení s Morseho anharmonickým potenciálem (spojitá křivka Obr. 1) ekvidistanci hladin předpokládá jen na několika nejnižších vibračních hladinách, zatím co s rostoucím vibračním kvantovým číslem dochází ke snižování vertikální vzdálenosti mezi následujícími hladinami, a tedy i rozdílu v jejich energii. Jelikož však v běžných aplikacích vibrační spektroskopie dochází zejména k přechodům mezi nejnižšími vibračními hladinami, pro které je harmonický potenciál dostatečnou aproximací, bude v dalším textu uvažováno pouze přiblížení harmonického kvantového oscilátoru. Se známým průběhem vibračního pohybu atomů molekuly, tradičně aproximovaného kvantovým harmonickým oscilátorem s diskrétními energetickými hladinami, lze v dalším kroku přiblížit jevy probíhající v molekule při interakci s elektromagnetickým zářením.

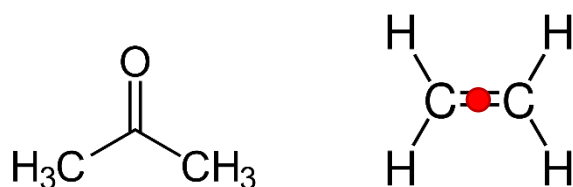
### 2.1.2 Výběrová pravidla

Za normálních podmínek (v tepelné rovnováze) vibruje molekula na nejnižší energetické hladině mající nejnižší hlavní kvantové číslo ( $n = 1$ ). Preference existence molekuly na této hladině je dána Maxwell-Boltzmannovou statistikou (resp. Bose-Einsteinovou za nízkých teplot). Energie

základní vibrační hladiny, označované v odborném textu jako energie nulových kmitů (zero point energy), je podle vztahu 2-6 rovná:

$$E_i = \frac{1}{2} h\nu, \quad 2-8$$

čímž odlišuje kvantový oscilátor od klasického, ve kterém je energie vibrující molekuly v základním stavu rovna nule. Pohlcením kvanta elektromagnetického záření (tj. fotonu) odpovídajícího rozdílu energie mezi zúčastněnými vibračními hladinami (viz. rov. 2-5) dochází k přechodu, neboli excitaci molekuly na vyšší vibrační hladinu, která proto nese označení jako excitovaná. Přechody mezi základní a vyššími vibračními (excitovanými) hladinami jsou u IR a Ramanovy spektroskopie spjaty s výběrovými pravidly podmiňujícími průběh interakce změnou v dipólovém momentu, respektive v polarizabilitě molekuly při vibraci.

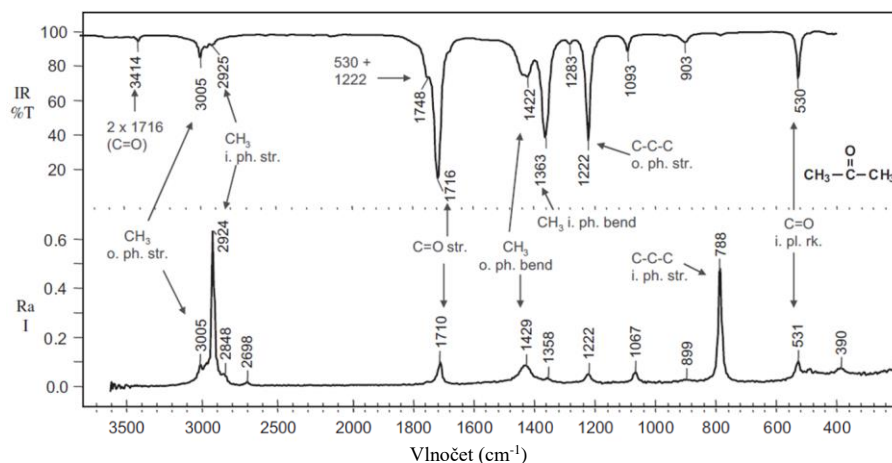


**Obr. 3:** Příklad molekuly bez (vlevo) a se středem symetrie (vpravo).

Permanentní dipólový moment ( $\mu$ ) je vektorová veličina charakteristická pro téměř všechny molekuly s nerovnoměrným rozložením elektronové hustoty. Výjimkou jsou některé molekuly se středem symetrie (Obr. 3), kterých celkový dipólový moment je v důsledku vektorového vyrušení dipólových momentů jednotlivých vazeb nulový. Význam permanentního dipólového momentu v IR spektroskopii plyne z jeho přímé závislosti na velikosti ( $e_i$ ) a poloze ( $r_i$ ) náboje v molekule:

$$\mu = \sum e_i r_i \quad 2-9$$

Důvodem pro to je lokalizace náboje na vibrujících atomech vedoucí podle vztahu 2-9 k oscilaci dipólového momentu molekuly s frekvencí danou frekvencí vibrace. Při dopadu elektrické složky záření, oscilující v rezonanci s dipólovým momentem molekuly, dochází k repulzi elektronů atomů od záporně nabitého elektrického pole, mající za následek změnu ve frekvenci oscilace dipólového momentu. Interakcí se zářením o vhodné energii dochází tedy k přechodu molekuly ze základní na vyšší vibrační (excitovanou) hladinu projevující se navenek pohlcením určité složky dopadajícího záření. Frekvence absorbovaného záření je pro každou molekulu charakteristická a je předmětem měření IR spektroskopie. Vibrace, u které se při interakci se zářením mění dipólový moment a je pozorovatelná v IR spektru (Obr. 4), se označuje jako IR aktivní. Intenzita vibrace je přitom funkcí druhé mocniny změny dipólového momentu.



**Obr. 4:** IR a Ramanovo spektrum molekuly acetonu. Převzato z [3].

Působení elektrického pole na molekulu bez permanentního dipólového momentu může při splnění podmínky dané rovnicí 2-6 dipólový moment v molekule indukovat. Velikost indukovaného dipólového momentu je přímo úměrná intenzitě působícího elektrického pole ( $\epsilon$ ):

$$\mu_{ind} = \alpha \epsilon, \quad 2-10$$

kde ochotu nabitých částic molekuly (jader a elektronů) podléhat deformaci kvantifikuje konstanta úměrnosti nazývaná polarizabilita ( $\alpha$ ). Tato reakce molekulárního systému na externí působení je závislá na aktuální výchylce atomů z jejich rovnovážné polohy, a polarizabilita proto není vlastností statickou nýbrž dynamickou oscilující s vibrační frekvencí molekuly. V důsledku toho dochází při interakci vibrace s oscilujícím elektrickým polem k zeslabení indukovaného dipólu, kterého velikost je v klasickém přiblížení rovna

$$\mu_{ind} = \alpha_0 \epsilon_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \epsilon_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_0)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_0)t], \quad 2-11$$

kde  $q$  symbolizuje součet atomových výchylek a symboly  $\nu$ ,  $(\nu + \nu_0)$  a  $(\nu - \nu_0)$  frekvence fotonů, které bude dipól při své oscilaci produkovat. Ke změně dipólového momentu dochází díky elastickému (Rayleighovu) rozptylu dopadajícího záření, při kterém se frekvence záření nezmění ( $\nu$ ), a také díky rozptylu neelastickému (Ramanovu jevu), vedoucímu ke snížení  $(\nu - \nu_0)$  nebo zvýšení  $(\nu + \nu_0)$  frekvence rozptýleného záření (Stokesovu nebo anti-Stokesovu posunu). Pozorování Ramanova jevu je základním principem Ramanovy spektroskopie. Vibrace, v průběhu které dojde ke změně v polarizabilitě molekuly, se označuje jako Raman aktivní. Jelikož je rozptyl záření méně pravděpodobný než jeho absorpce (řádově jeden foton z tisíce a neelastický rozptyl daleko méně pravděpodobný než rozptyl elastický (1 foton :  $10^6$ ), používají se při měření převážně intenzivní zdroje koherentního záření (lasery). Z dvojice frekvencí neelasticky rozptýleného záření se ve většině případů vychází z intenzivnějších Stokesových spektrálních čar, kterých vyšší intenzita

plyne z větší populace základní vibrační hladiny, ze které pocházejí. Populaci základní a excitované vibrační hladiny v tepelné rovnováze popisuje i klasický Maxwell-Boltzmannův statistický zákon:

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{e^{-\epsilon_j/k_B T}}{e^{-\epsilon_i/k_B T}} = e^{-\Delta\epsilon/k_B T}, \quad 2-12$$

kde poměr  $n_j/n_i$  symbolizuje poměr počtu molekul ve stavech  $i$  a  $j$ ,  $k_B$  Boltzmannovu konstantu a  $T$  termodynamickou teplotu. Závislost intenzity Ramanova záření ( $I_R$ ) ve spektru shrnuje rovnice:

$$I_R \propto I_0 \nu^4 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2, \quad 2-13$$

kde  $I_0$  značí intenzitu zdroje záření,  $\nu$  jeho frekvenci,  $N$  počet molekul na dané vibrační hladině účastnících se Ramanova jevu,  $\alpha$  polarizabilitu molekuly a  $Q$  amplitudu vibrace.

Z uvedeného vyplývá, že i když se IR a Ramanova spektroskopie řadí do jedné, a té samé kategorie spektroskopických technik, liší se v podmínkách aktivity molekulární vibrace ve spektru, a tím i v informaci, kterou lze na jejich základě získat. Zatímco IR spektroskopii lze s výhodou využít ke studiu asymetrických vibrací heteronukleárních molekul, lze Ramanovu spektroskopii využít ke studiu symetrických vibrací molekul bez permanentního dipólového momentu. Z toho vyplývá i známé využití Ramanovy spektroskopie ke studiu vzorků ve vodném prostředí, které v IR spektroskopii silně absorbuje záření a snižuje tak efektivitu měření.

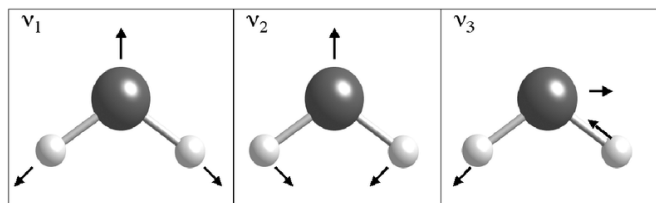
## 2.2 Vibrace víceatomových molekul a teorie grup

Doposud byl při popisu vibračního pohybu použit model jednoduché dvouatomové molekuly vibrující pouze ve směru chemické vazby mezi atomy. Pozorování pouze jediné vibrace je způsobeno omezeným počtem vibračních stupňů volnosti molekuly ve tří-dimenzionálním (3D) prostoru, závislých na počtu atomů  $N$  vztahem  $3N - 5$ , kde hodnota odečítaného čísla symbolizuje součet tří stupňů volnosti pro translační pohyb a dvou stupňů volnosti pro rotační pohyb molekuly. Omezení na pouze dvě rotace je u dvouatomové molekuly důsledkem její symetrie kolem spojnice atomů, rotace kolem které ponechává souřadnice zúčastněných atomů nezměněné. Počet  $3N - 6$  vibračních stupňů volnosti lze očekávat u víceatomových nelineárních molekul, u kterých se rotace uplatňuje kolem všech tří os kartézského prostoru.

Jak napovídá jejich označení, čítají víceatomové molekuly větší počet atomů než molekuly dvouatomové, což má v kontextu vibračních stupňů volnosti za následek zvýšení počtu vzájemně nezávislých vibrací (tzv. fundamentálních módů), a tím i komplexity výsledného vibračního pohybu molekuly, který je jejich superpozicí. Tyto nezávislé oscilace atomů mohou zahrnovat symetrickou



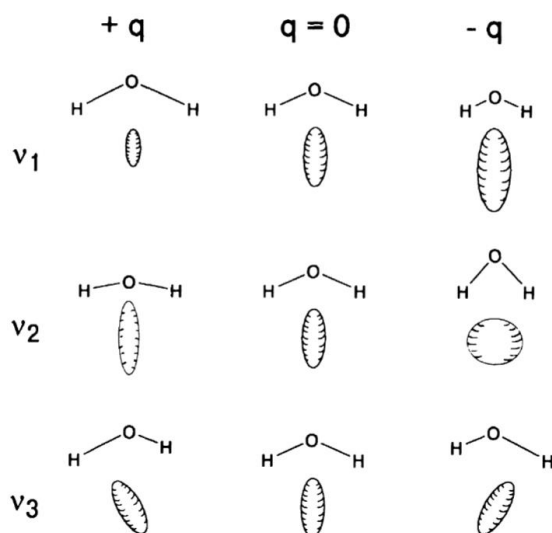
(Obr. 5  $\nu_1, \nu_2$ ) nebo asymetrickou (Obr. 5  $\nu_3$ ) změnu v délce vazby (Obr. 5  $\nu_1, \nu_3$ ) nebo vazebném úhlu (Obr. 5  $\nu_2$ ), na základě čehož je dělíme na valenční a deformační.



Obr. 5: Valenční ( $\nu_1, \nu_3$ ) a deformační ( $\nu_2$ ) fundamentální módy molekuly vody. Převzato z [5].

### 2.2.1 Symetrie vibrací a teorie grup

Jak již bylo nastíněno při popisu principu IR a Ramanovy spektroskopie, je aktivita vibrace ve spektru podmíněna současnou změnou v permanentním dipólovém momentu resp. některé ze složek tensoru polarizability. To lze na příkladu jednoduché tříatomové molekuly vody znázornit pomocí polarizačního elipsoidu (Obr. 6), ve kterém je změna polarizability při vibraci  $\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_i}}\right)$ , a tedy aktivita valenčních a deformačních fundamentálních módů v Ramanově spektru, spjata se změnou ve velikosti, tvaru nebo prostorové orientaci elipsoidu v mezních stavech existence molekuly při vibraci ( $+q$  a  $-q$ ).



Obr. 6: Změny ve velikosti, tvaru nebo prostorové orientaci polarizačního elipsoidu v průběhu valenčních a deformačních módů molekuly vody. Převzato z [4].

U víceatomových molekul lze tento přístup z důvodu narůstajícího počtu a komplexity vibračních módů rozšířit o poznatky teorie grup, na základě které lze jako IR/Raman aktivní označit pouze ty vibrace, při kterých má složka dipólového momentu/polarizability ve třídimenziálním prostoru

stejnou symetrií jako některá z ireducibilních reprezentací operací symetrie v charakterové tabulce (viz. Obr. 7 pro ilustraci charakterové tabulky molekuly vody).

**Tab. 1:** Ilustrativní charakterová tabulka bodové grupy  $C_{2v}$  molekuly vody. Indexy v prvním řádku tabulky značí operace symetrie grupy: identitu ( $E$ ), 2-četní rotační osu ( $C_2$ ) a dvojici vertikálních rovin symetrie ( $\sigma_v$ ), zatím co indexy v prvním sloupci vypovídají o počtu tříd, do kterých lze na základě vlastností ireducibilní maticové reprezentace tyto operace symetrie zařadit. O aktivitě molekuly v IR nebo Ramanově spektru podávají informaci poslední dva sloupce tabulky, uvádějící přehled komponent dipólového momentu a polarizability, které se působením operací symetrie změň. Převzato z [4].

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$T_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$R_z$	$\alpha_{xy}$
$B_1$	+1	+1	+1	-1	$T_x, R_x$	$\alpha_{xz}$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$T_y, R_y$	$\alpha_{yz}$

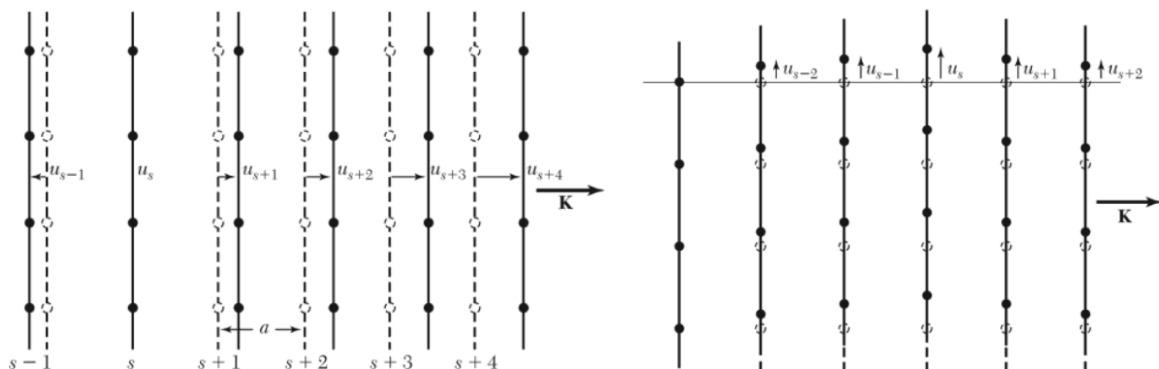
Operace symetrie, pro které je každá charakterová tabulka sestavená, a které jsou uvedené v jejím prvním řádku, mění prostorové uspořádání molekuly, na kterou působí tak, aby v novém uspořádání byla její geometrie nerozlišitelná od počátečního stavu. K tomu mohou využít mimo jiné inverzi, rotaci nebo zrcadlení, na základě čehož se rozlišuje pět operací symetrie: inverze ( $i$ ),  $n$ -četná rotační osa ( $C_n$ ), rotačně-reflexní osa ( $S_n$ ), rovina zrcadlení ( $\sigma$ ) a identita ( $E$ ), které při svém působení mění polohu atomů molekuly skrze bod, přímku nebo rovinu, označované jako prvky symetrie. Většina molekul může podléhat kolektivnímu působení i většího počtu operací symetrie, které lze v případě, že splňují několik základních matematických podmínek, řadit do grup, a jejich výsledné působení reprezentovat charakteristickými multiplikačními tabulkami. Příkladem těchto grup jsou bodové grupy, kterých působením zůstává pozice aspoň jednoho bodu molekuly nezměněná.

Tradičnějším, a v mnoha ohledech praktičtějším způsobem zápisu operací symetrie a jejich grup je maticová reprezentace. Blokovou diagonalizací reducibilní maticové reprezentace je totiž možné získat menší a jednodušší reprezentace ireducibilní, které podobně jako matice reducibilní podléhají pravidlům matematických grup a principům působení symetrických operací, zakotvených v multiplikačních tabulkách. Charakterové tabulky, které se běžně využívají při symetrické analýze molekulových vibrací lze z matic ireducibilní reprezentace zkonstruovat sečtením prvků matice na diagonále, v odborné literatuře označovaných jako charakter nebo stopa (trace) matice, vypovídající o symetrii (+1) nebo asymetrii (-1) operace vůči prvku symetrie. Počet řádků charakterové tabulky je dán počtem tříd, do kterých lze operace symetrie bodové grupy, uvedené v prvním řádku tabulky,

zařadit. V Mullikenově reprezentaci jsou tyto třídy značeny symboly  $A$ ,  $B$ ,  $E$  nebo  $T$  v závislosti na dimenzionalitě (počtu řádků a sloupců) matic ireducibilní reprezentace dané třídy operací symetrie, a jejich symetrii vůči rotaci kolem hlavní osy symetrie, osy s nejvyšší četností. Oba symboly ( $A$  i  $B$ ) v charakterové tabulce molekuly vody (viz. Tab. 1) značí matice jednodimenzionální, lišící se však v symetrii vůči hlavní ose symetrie, na základě čehož je lze označit za symetrické, resp. asymetrické vůči této transformaci. Symetrii tříd operací symetrie, a tedy i molekulárních vibrací stejné symetrie, vůči dalším prvkům symetrie (rotační ose, středu a rovině symetrie) určují indexy v pravém dolním rohu Mullikenova symbolu. Z těchto indexů jsou pro popis IR/Ramanovy aktivity molekulárních vibrací asi nejvýznamnější číselné indexy 1 a 2 značící symetrii a asymetrii třídy vůči rotaci kolem rotační osy, kolmé k hlavní ose, nebo odpovídající roviny symetrie, a indexy  $g$  a  $u$  vypovídající o její symetrii nebo asymetrii vůči inverzi. O aktivitě vibrace v IR a Ramanově spektru vypovídají i poslední dva sloupce charakterové tabulky podávající informace jednak o translačním pohybu ( $T$ ) při transformaci tříd symetrie a s ním spjatými změnami ve složkách dipólového momentu, jednak o změnách ve složkách tensoru polarizability ( $\alpha$ ). Analýza charakterové tabulky dané grupy podává tak veškeré informace potřebné ke kompletnímu popisu aktivity vibrace v IR/Ramanově spektru i u složitějších víceatomových molekul.

### 2.3 Ramanova spektroskopie pevnolátkových systémů

Absorpce záření pevnou (krystalickou) látkou s sebou nese několik specifik. Pevná látka se ve srovnání s víceatomovými molekulami skládá z většího počtu atomů pravidelně uspořádaných do  $n$  primitivních buněk krystalové mřížky [6]. Absorpce kvanta záření proto vede k excitaci velkého počtu vibračních pohybů ( $3np$ ) zahrnujících kolektivní oscilaci všech atomů ( $p$ ) všech primitivních buněk kolem své rovnovážné polohy, které se celým objemem krystalu šíří v podobě mřížkových vln polarizovaných podélně (longitudinálně) nebo příčně (transverzálně) vůči směru dopadajícího záření (viz. Obr. 7 pro případ dvoudimenzionálního atomového řetízku).

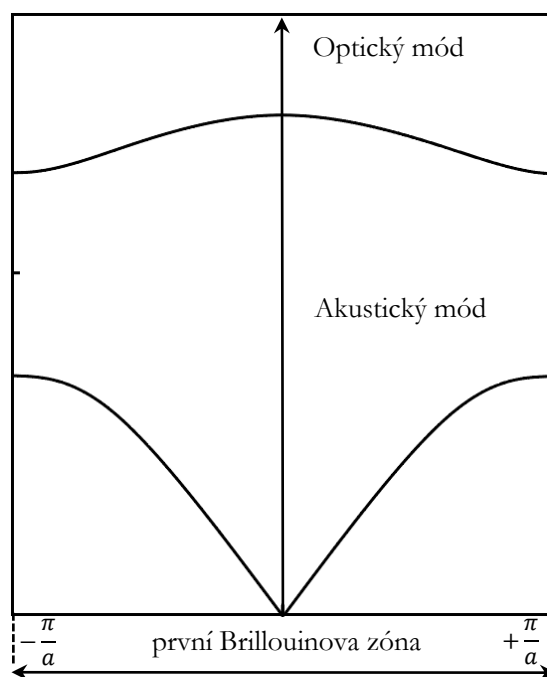


**Obr. 7:** Ilustrativní znázornění podélných a příčných vibrací 2D řetízku atomů. Převzato z [6].

Energie těchto vln je podobně jako energie fotonu dopadajícího záření kvantována, s kvantem excitace mřížové vibrace fononem. Frekvence vibrace atomů ( $\nu$ ), podílejících se na vzniku fononu závisí jednak na jejich hmotnosti ( $M$ ), jednak na prvku  $p$  matice silových konstant  $C_p$  a mřížovém vektoru ( $a$ ) krystalu ve směru polarizace mřížové vlny a pro záření o různém směru šíření, a tedy různém vlnovém vektoru ( $K$ ), se tak bude lišit. Závislost úhlové frekvence ( $\omega$ ), která je s frekvencí vibrace spjata vztahem  $\nu = \hbar\omega^{-1}$ , na vlnovém vektoru vyjadřuje pro nejjednodušší případ řetízku s jedním atomem v primitivní buňce disperzní relace:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>1} C_p (1 - \cos pKa), \quad 2-14$$

podle které je úhlová frekvence nenulová pouze pro vlnové vektory v rozmezí  $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ . To lze graficky vyjádřit parabolou (Obr. 8), protínající osu  $x$  pouze bodech  $K = 0$  a  $K = \pm \frac{\pi}{a}$ , tedy ve středu a okrajích první Brillouinovy zóny (BZ), nejmenší strukturní jednotky krystalu v reciprokém prostoru vlnových vektorů. Z toho vyplývá významné postavení první BZ při popisu fononových vibračních módů krystalických látek, jelikož jakékoliv vibrační módy vymezené vlnovými vektory mimo první BZ lze považovat za násobky módů vlnových vektorů ležících v první BZ.



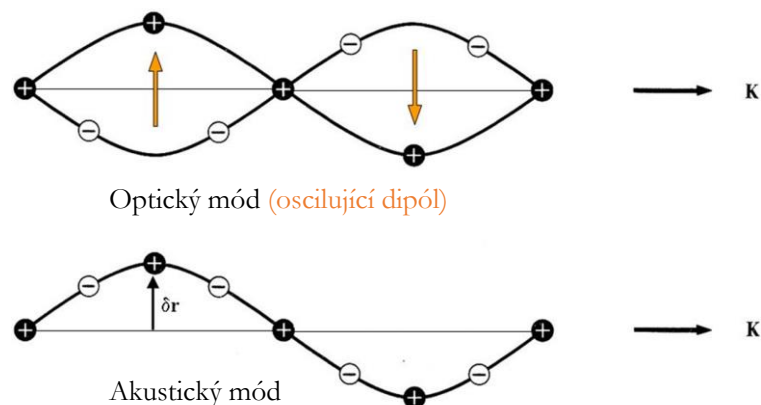
**Obr. 8:** Disperzní relace krystalické látky s jedním a dvěma atomy v primitivní buňce. S nárůstem počtu atomů dochází ke vzniku stavů, excitovatelných elektrickou složkou záření, které proto můžou být IR/Raman aktivní. V disperzní relaci dvouatomového řetízku jsou proto pozorovatelné jak akustické, tak optické módy.

U víceatomového řetízku vzrůstá počet vibračních stavů o módy excitovatelné vysokofrekvenčním zářením v optické oblasti spektra, které tak mohou být IR nebo Raman aktivní. Nárůst počtu stavů je dán řešením disperzní relace, která má pro dvouatomární řetízek dvě možná řešení:

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1+M_2} K^2 a^2, \quad 2-15$$

$$\omega^2 = 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right), \quad 2-16$$

příslušející akustickému (2-15) a optickému (2-16) fononovému módu. Počet obou typů vibračních stavů podléhá počtu atomů v primitivní buňce ( $p$ ) vztahem  $3p - 3$ , v grafickém vyjádření disperzní relace dvouatomového řetízku (Obr. 8) bude tak pro každý vlnový vektor možné pozorovat až 3 akustické a 6 optických módů v podélné a příčné polarizaci (viz. Obr. 9 pro ilustrativní znázornění akustických a optických módů řetízku v příčné polarizaci). Aktivita optických módů krystalické pevné látky v Ramanově spektru bude ale podmíněna zachováním hybnosti fotonu absorbovaného záření, která se zachovává pouze u módů o malém vlnovém vektoru. Ze všech optických módů, plynoucích z řešení disperzní relace, budou proto v Ramanově spektru pozorovatelné pouze ty, jejichž vlnové vektory ( $K$ ) leží v blízkosti středu první BZ (s  $K = 0$ ). O tom, které z těchto módů budou aktivní v IR, a které v Ramanově spektru, bude rozhodovat symetrie prostorové grupy krystalu, analýza které se řídí podobnými pravidly jako analýza bodových grup molekul. Nutno však počítat s rozšířením počtu operací symetrie o rovinu skluzu a šroubovou osu, které se objevují díky translační symetrii krystalu.



**Obr. 9:** Výchylky atomů dvouatomového řetízku v příčně polarizovaném optickém a akustickém módu. Zatímco akustický mód vedoucí k jednotné vibraci všech atomů řetízku v daném směru lze indukovat absorpcí kvanta záření v radiofrekvenční oblasti spektra, je aktivita optického módu spjata s absorpcí v optické oblasti a oscilací atomů sousedních řetízků v opačné fázi, při které se poloha těžiška zachovává. V případě, že při vibraci dochází k separaci elektronové hustoty a indukci oscilujícího dipólového momentu, může být vibrace pozorovatelná v IR nebo Ramanově spektru.

### 3 Černý fosfor

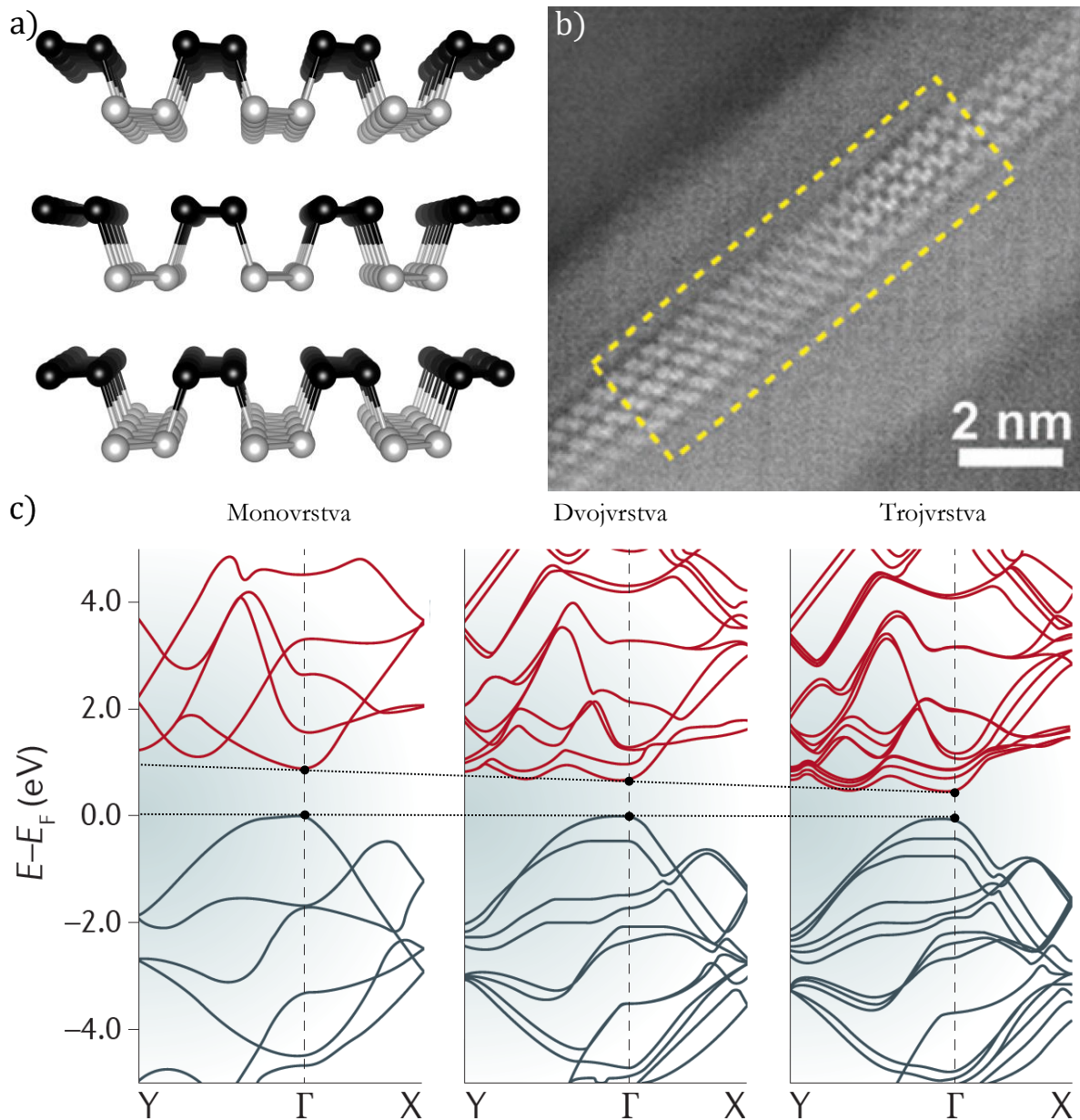
Nanomateriály jsou v současnosti ohniskem zájmu jak vědecké tak nevědecké veřejnosti, za což vděčí mnohým unikátním a technologicky atraktivním vlastnostem plynoucím z omezení alespoň jednoho z jejich rozměrů pod 100 nm. Z mnoha tvarově různých nanomateriálů se mezi nejvýznamnější řadí dvoudimenzionální nanomateriály, vznikající mechanickou nebo chemickou exfoliací vrstevnatých krystalů – pevných látek, jejichž kovalentně vázané vrstvy jsou vzájemně propojené slabými ne vazebnými interakcemi. Asi nejstarším a nejznámějším zástupcem tohoto typu materiálů je grafen [7], monoatomární uhlíkový nanomateriál nacházející pro své unikátní optické, elektrické nebo mechanické vlastnosti uplatnění jak v elektronice, tak v senzorce, energetice nebo v medicíně a zobrazovacích technikách [8; 9]. Výhodou i nevýhodou grafenu je však nulová šířka zakázaného pásu, která činí jeho aplikaci v mnoha oblastech problematickou [10; 11]. Úspěšná syntéza grafenu z grafitu, jako i nadějně výsledky jeho charakterizace měly však významný dopad na směřování odboru nanotechnologie a vedly k intenzivnímu zkoumání celé řady dalších vdW krystalů [12]. Jedním z nejnovějších přírůstků třídy 2D materiálů je fosforen [13], monovrstva černého fosforu. Vlastnosti fosforenu jsou anizotropní a závislé na počtu vrstev, čímž otevírají potenciál v mnohých technologicky zajímavých oblastech, jako je oblast optoelektroniky, energetiky nebo termoelektroniky [14].

Budoucí uplatnění černého fosforu, fosforenu a jistě i dalších 2D materiálů je limitované možnostmi jejich charakterizace při syntéze nebo dalším zpracování. Jednou z dostupných metod charakterizace jsou techniky vibrační spektroskopie. Ramanova spektroskopie umožňuje rychlé a nedestruktivní měření jak orientace a počtu vrstev černého fosforu, tak působícího mechanického napětí, k čemu využívá rozdílů ve frekvenci a intenzitě několika vysoko- a nízkofrekvenčních fononových módů. Strukturu černého fosforu a Ramanovy charakteristiky z ní plynoucí přibližuje následující kapitola.

#### 3.1 Struktura a základní vlastnosti

Ortorombický černý fosfor je jednou ze čtyř základních alotropních modifikací fosforu, nekovového prvku ležícího v páté hlavní skupině periodické soustavy prvků, vznikající strukturálním přeuspořádáním čtyř atomových stavebních jednotek reaktivního bílého fosforu za vysokých tlaků a teplot [15; 16]. Výsledkem je vrstevnatá struktura, která se podobně jako grafit skládá z vertikálně uspořádaných rovin fosforu (z analogie ke grafenu fosforenů, nebo taky 2D fosfanů [17]), vzájemně propojených převážně van der Waalsovými interakcemi (viz. Obr. 10) [18]. Ve vrstvách jsou atomy fosforu vázány kovalentními vazbami, které jsou ale z důvodu dvojice ne vazebních elektronů, a z ní

plynoucí zvrásněné topologie, dvojitá délky (2,22 Å pro atomy vázané ve stejné rovině a 2,24 Å pro vazby mezi atomy obou rovin monovrstvy). Na rozdíl od  $sp^2$  hybridizovaných atomů grafenu neleží proto atomy fosforu v jedné rovině nýbrž ve dvou, dávající tak vzniku zigzag konformaci v jednom směru, a zvrásněné armchair konformaci ve druhém.



**Obr. 10:** a) Model černého fosforu ilustrující jeho zvrásněnou topologii. b) Snímek ze skenovací transmisní elektronové mikroskopie ve tmavém poli, znázorňující černý fosfor v krystalografické rovině [100]. Převzato z [19]. c) Pásová struktura černého fosforu v závislosti na počtu vrstev [16].

Zvrásněná topologie s vazebními úhly  $96,34^\circ$  a  $103,09^\circ$  [16] dává černému fosforu na jednu stranu termodynamickou stabilitu za normálních podmínek, na druhou stranu má však za následek značnou anizotropii v jeho optických, elektrických, magnetických nebo mechanických vlastnostech [16; 20]. V závislosti na polarizaci záření a orientaci v magnetickém poli lze tak u černého fosforu

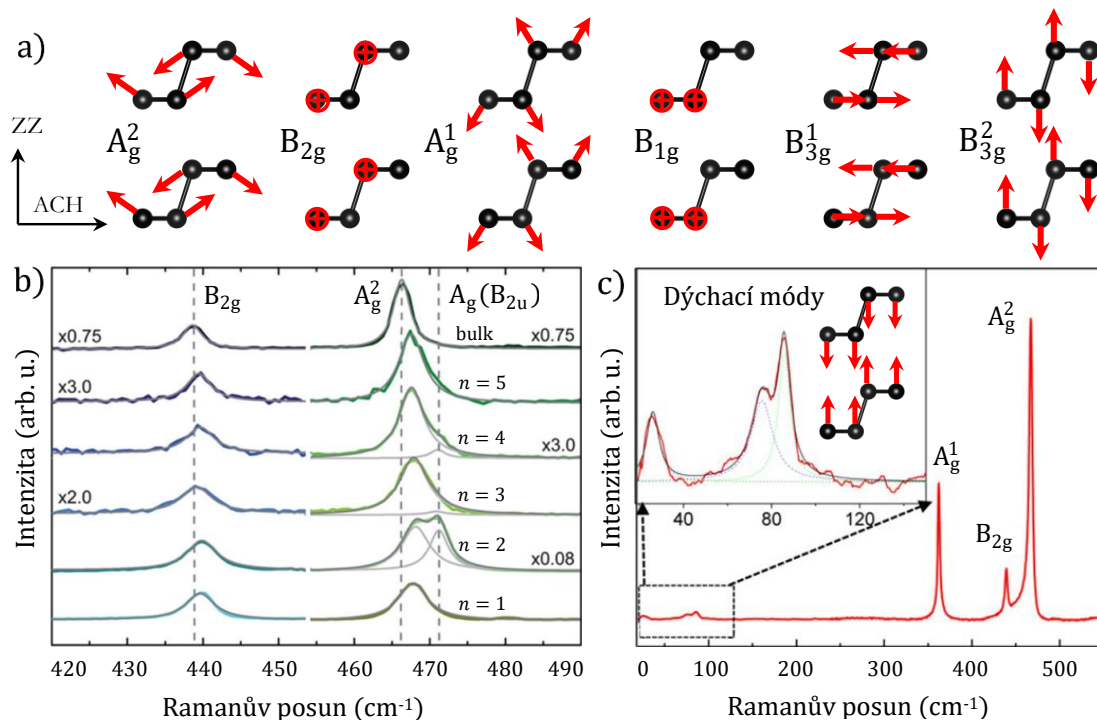
pozorovat jevy jako je dvojlom, lineární dichroismus [21; 22], směrově závislou mobilitu elektronů a děr [21], diamagnetické i paramagnetické chování [23; 24]. Zájem vědecké veřejnosti o černý fosfor zvyšují i vlastnosti plynoucí z vrstevnaté struktury, která na jednu stranu umožňuje jeho exfoliaci na fosforen, na druhou stranu laditelnost šířky zakázaného pásu v závislosti na počtu vrstev [22]. Černý fosfor i jeho monovrstva, fosforen, jsou polovodiče s přímým zakázaným pásem (Obr. 10), jehož šířka se v závislosti na počtu vrstev pohybuje od 0,3 eV pro bulk po asi 2 eV pro monovrstvu. Z hlediska aplikačního potenciálu v nanoelektronice a nanofotonice se tak černý fosfor staví na rozmezí grafenu a dichalkogenidů přechodných kovů [25]. Samotný fosforen nachází uplatnění i v dalších oblastech jako v optoelektronice, sensorice nebo termoelektrických zařízeních díky dobré optické vodivosti, velkému měrnému povrchu nebo ortogonalitě v maximální tepelné a elektrické vodivosti [14; 16]. Příznivý poměr mobility elementárních nosičů náboje a vysoký "on/off" poměr nabízí k využití fosforenu i v tranzistorech nebo tenkovrstvé elektronice [25]. Důležitou pro uplatnění v budoucích technologiích může být i jeho flexibilita s anizotropním Youngovým modulem a Poissonovým poměrem [26; 27], nebo pásová struktura závislá na vnějším mechanickém napětí. Netřeba však připomínat, že významným faktorem, podmiňujícím uplatnění 2D černého fosforu ve všech zmiňovaných oblastech, je znalost jak jeho orientace na substrátu, tak přesného počtu vrstev nebo efektů vnějšího mechanického napětí.

### 3.2 Ramanova spektroskopie černého fosforu

Strukturu černého fosforu lze, podobně jako i u jiných 2D materiálů, charakterizovat buď prostřednictvím metod mikroskopických (elektronovou mikroskopií nebo mikroskopií rastrovací sondou) nebo některou z mnoha experimentálně dostupnějších metod spektroskopických [28; 29]. Z nich mezi nejvyužívanější v současnosti patří vibrační Ramanova spektroskopie, která v rychlém a nedestruktivním měření neelastického rozptylu záření (tj. Ramanova jevu) umožňuje měření jak počtu, vertikálního uspořádání a orientace vrstev 2D materiálů, tak okrajových efektů, defektů, nebo velikosti a orientace vnějšího mechanického napětí [30]. Podmínkou pro uplatnění Ramanovy spektroskopie je však aktivita vibračních módů nanomateriálu v Ramanově spektru. Černý fosfor je ortorombický krystal se čtyřmi atomy v primitivní buňce, pro který lze na základě analýzy symetrie prostorové ( $C_{mce}$ , č. 64) a bodové grupy ( $D_{2h}$ ) očekávat Ramanovu aktivitu u šesti z devíti optických módů v  $\Gamma$ -bodu ( $\Gamma_R = 2A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g}$ ). Další dva módy jsou IR-aktivní ( $\Gamma_{IR} = B_{1u} + B_{2u}$ ) a poslední mód je opticky inaktivní ( $A_u$ ). V nejběžnějším experimentálním uspořádání se zpětným rozptylem záření lze přitom z šesti aktivních fononových módů pozorovat tři (viz. Obr. 11), a to dvojici  $A_g^2$  a  $A_g^1$  aktivní ve směru armchair resp. zigzag konformace a mód



$B_{2g}$  aktivní ve směru kolmém k rovině vrstvy. Tyto módy se v experimentálním Ramanově spektru nacházejí na vlnočtech  $\sim 470$ ,  $\sim 363$  a  $\sim 442 \text{ cm}^{-1}$  [31; 32; 33] a jsou pro černý fosfor charakteristické. Měření změny jejich vlnočtu, šířky (FWHM) a intenzity umožňuje proto nejen identifikaci, ale taky zmíněnou strukturní charakterizaci tohoto významného materiálu.



**Obr. 11:** a) Atomové výchylky Raman-aktivních módů černého fosforu; b) Ramanovo spektrum černého fosforu s vyznačenými Davydovými módy [34]; c) Ramanovo spektrum s přiblížením oblasti nízkofrekvenčních módů [33].

### 3.2.1 Vliv počtu vrstev

Jedním z nejdůležitějších strukturních parametrů černého fosforu, měřitelný Ramanovou spektroskopií, je počet jeho vrstev. Různý počet vrstev černého fosforu vede v důsledku různého zastoupení mezivazebních interakcí ke změnám v elektronové struktuře [35; 18], díky čemuž lze u černého fosforu jako u jednoho z mála materiálů pozorovat zvyšování šířky zakázaného pásu při exfoliaci na monovrstvu. Identifikaci počtu vrstev umožňuje podobně jako i u jiných 2D materiálů změna v prostorové grupě symetrie ( $Pmna$  pro sudý a  $Pbcm$  pro lichý počet vrstev) způsobená ztrátou translační symetrie v ose kolmé na rovinu vrstev. Ztráta translační symetrie má dále za následek nárůst počtu atomů v primitivní buňce, a tedy i módů aktivních v Ramanově spektru [36]. Bodová grupa udávající symetrii fononových módů se při poklesu počtu vrstev nemění a Raman-aktivní módy se sudým, lichým i nekonečným počtem vrstev černého fosforu mají stejnou symetrii. Vývoj Ramanova spektra od monovrstvy po bulk černého fosforu znázorňuje Obr. 11. Nárůst

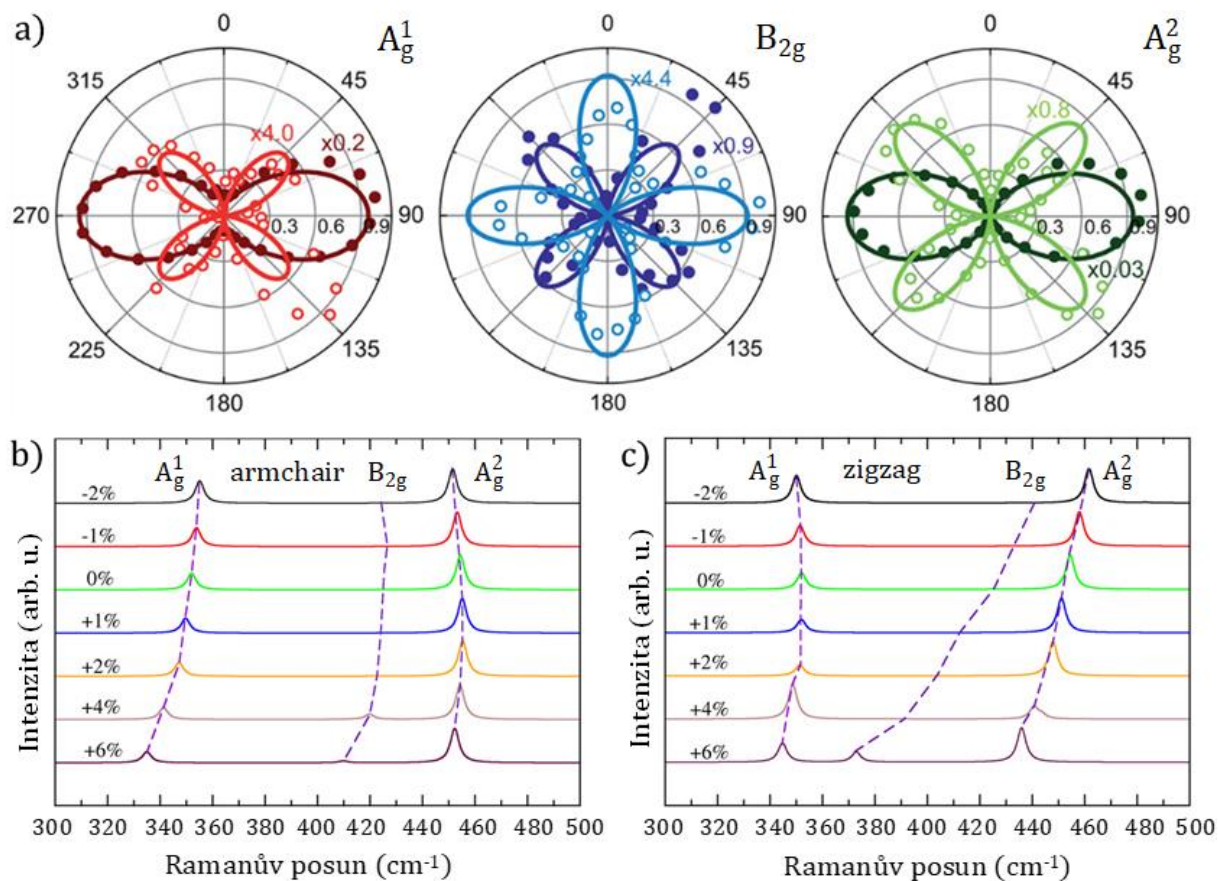
počtu optických, a tedy i Raman-aktivních módů, patrný od dvojvrstvy černého fosforu, je zde důsledkem navýšení počtu vibračních pohybů o vibrace mezi dvěma a vícero vrstvami primitivní buňky ve fázi nebo v protifázi vedoucí ke štěpení módů obou monovrstev, označovaném jako Davydovo štěpení [34; 33]. Obzvláště významným je Davydovo štěpení akustických módů, vedoucí k vývoji nízkofrekvenčních dýchacích (breathing) módů ( $A_g$ ), vypovídajících o síle mezivazební interakce [37]. Stejně tak důležitým je ale i frekvenční posun trojice vysokofrekvenčních módů na 470, 363 a 442  $\text{cm}^{-1}$  způsobený změnami v zastoupení mezirovinných interakcí, a tedy i v geometrii černého fosforu [38].

### 3.2.2 Vliv orientace na substrátu

Další z charakteristik černého fosforu, klíčová pro jeho uplatnění zejména v elektronických a termoelektrických aplikacích, je orientace roviny vrstev na substrátu. Stanovení orientace vrstev spočívá v anizotropii optických vlastností černého fosforu, mající za následek rozdíl v intenzitě trojice vysokofrekvenčních módů při ozáření vzorku lineárně polarizovaným zářením ve směru jedné z krystalových os [34]. Obr. 12 ukazuje vývoj intenzit Raman-aktivních módů černého fosforu při změně úhlu dopadajícího záření z 0 na 360°, měřený metodou ARPRS. Jak je z obrázku patrné, intenzity vysokofrekvenčních  $A_g^2$ ,  $B_{2g}$  a  $A_g^1$  módů se při zvyšování úhlu dopadu periodicky mění, s maximem závislým jak na symetrii vibračního módu ( $A_g$  nebo  $B_{2g}$ ) tak na experimentálním uspořádání, s paralelní nebo příčnou polarizací dopadajícího a detekovaného záření.

### 3.2.3 Vliv mechanického napětí

V neposlední řadě lze prostřednictvím Ramanovy spektroskopie změřit i velikost vnějšího mechanického napětí mající podobně jako počet vrstev zásadní roli v elektronických vlastnostech černého fosforu [39], a tedy i v jeho aplikačním spektru. Měření velikosti vnějšího mechanického napětí Ramanovou spektroskopií je založené na změně vlnočtu trojice vysokofrekvenčních módů, ke které dochází při natahování nebo kontrakci vrstev černého fosforu ve směru armchair nebo zigzag konformace [40]. Vývoj Ramanova spektra černého fosforu pod uniaxiálním mechanickým napětím znázorňuje Obr. 12. Jak je z obrázku patrné, je směr posunu módů závislý jak na velikosti a směru působícího napětí, tak na ose výchylek, s opačnými charakteristikami pozorovanými pro tažné a kompresní napětí působící ve směru armchair a zigzag konformace.



**Obr. 12:** a) Polarizační diagramy trojice vysokofrekvenčních fononových módů dvojvrstvy černého fosforu měřené v paralelním (plné body) a příčném uspořádání polarizátoru a analyzátoru (prázdné body) [34]; b) vývoj Raman-aktivních módů černého fosforu při narůstajícím tažném a kompresním napětí v osách armchair a c) zigzag [40].

## 4 Možnosti DFT modelovat Ramanova spektra pevných látek

Informace o chování za ideálních podmínek jsou zejména u nových materiálů jistě důležitou součástí vyhodnocování experimentálních měření. Výjimkou nejsou ani spektroskopická stanovení, nacházející uplatnění kromě identifikace i v strukturální analýze [29; 33]. K predikci vlastností široké škály materiálů slouží dnes velký počet metod kvantové mechaniky, z nichž však asi nejvýznamnější je Kohn-Shamova teorie funkcionálu hustoty (KS-DFT). Za úspěchem KS-DFT na poli výpočetní chemie lze hledat kontinuálně se zvyšující přesnost jejích závěrů nebo možnost modelovat chování i rozsáhlých systémů jen na základě známé geometrie a chemického složení. Aplikaci proto nachází i ve fyzice pevných látek při popisu rovnovážné geometrie, elektronové struktury nebo energetiky vazebných a nevazebných interakcí. Inkorporací myšlenek DFT s jinými kvantově-chemickými metodami, jako např. poruchovou teorií, lze získat také informace o odezvě pevnolátkových systémů na externí působení [41].

Možnosti KS-DFT modelovat dynamické vlastnosti pevných látek a aktivitu fononových módů v Ramanově spektru nastiňuje následující kapitola. Výklad začíná představením základních myšlenek, teorémů a aproximací, které v průběhu let přispěly k vývoji KS-DFT v rychlou a přesnou metodu aproximativního řešení Schrödingerovy stavové rovnice. Ve druhé podkapitole se výklad zaměřuje na přístup metody k popisu dynamiky krystalové mříže při vibraci, a to z pohledu metody konečných rozdílů a poruchové teorie funkcionálu hustoty, obou dostupných v programu VASP. Poslední podkapitola je pak věnována úvodu do metod vyhodnocování Ramanovy aktivity pevných látek ve spektru založených na výpočtu makroskopického dielektrického tensoru.

### 4.1 Kohn-Shamova DFT

Kohn-Shamova (KS) teorie funkcionálu hustoty slouží podobně jako jiné metody kvantové chemie k přibližnému řešení Schrödingerovy rovnice a zisku vlnové funkce ( $\Psi_i$ ), která v závislosti na působícím operátoru podává všechny dostupné informace o daném systému [42]. V bezčasové Schrödingerově rovnici:

$$\mathcal{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad 4-1$$

je tímto operátorem Hamiltonův operátor celkové kinetické a potenciální energie (Hamiltonián  $\mathcal{H}$ ) skládající se z příspěvků kinetické energie  $M$  atomových jader a  $N$  elektronů a potenciální energie plynoucí z přitažlivých a odpudivých elektrostatických interakcí mezi nimi. Při zápisu v atomových jednotkách nabývá výraz pro Hamiltonián tvar:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad 4-2$$

V případech, kdy lze ale pohyb atomových jader na základě Bohr-Oppenheimerovy aproximace zanedbat, nabývá tento operátor jednoduššího tvaru, ve kterém je pohyb elektronů v okolí statických jader aproximován pohybem v externím poli jejich kladného potenciálu. Jak počet elektronů, tak poloha ( $\mathbf{r}_A$ ) a náboj ( $Z_A$ ) atomových jader se proto stávají pro Hamiltonián i energie z něho plynoucí parametry pro každý kvantově-mechanický systém unikátní.

Toho využívá KS-DFT, která vlnovou funkci nahrazuje při determinaci vlastností systému z velké části elektronovou hustotou  $\rho(\vec{r})$ . Důvodem pro to je na jednu stranu komplikovaná práce s vlnovou funkcí, kterou v experimentu nelze změřit, na druhou stranu skutečnost, že kromě vlnové funkce lze všechny parametry potřebné k sestavení systémově specifického Hamiltoniánu získat i z jednodušší a experimentálně měřitelné pravděpodobnostní hustoty nalezení elektronu o daném spinu v objemovém elementu  $\vec{r}_1$ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 dr_1 ds_1 d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N. \quad 4-3$$

Význam elektronové hustoty jako jedinečné charakteristiky základního stavu systému dokazuje první Hohenberg-Kohnův (HK) teorém, který tvrdí, že: „externí potenciál  $v_{ext}(\vec{r})$  je (až na konstantu) unikátním funkcionálem  $\rho(\vec{r})$ ; jelikož  $v_{ext}(\vec{r})$  definuje  $\mathcal{H}$  je vidět, že základní stav vícečásticového systému je unikátním funkcionálem  $\rho(\vec{r})$ .“ Jak celkovou energii základního stavu kvantově-mechanického systému, tak i všechny její příspěvky plynoucí z rovnice (4-2) pro Hamiltonián, lze proto v KS-DFT vyjádřit jako funkcionál hustoty elektronů:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0], \quad 4-4$$

která je pro každé atomové uspořádání dané externím potenciálem  $v_{ext}(\vec{r})$  jedinečná. Podobně, jak tomu bylo u Hamiltoniánu (4-2), lze i u celkové energie rozlišit v jejích příspěvcích složky na daném systému závislé ( $E_{Ne}$ ) a nezávislé ( $T$ ,  $E_{ee}$ ), které jsou v teorii DFT sdružované do jediného univerzálního Hohenberg-Kohnova funkcionálu  $F[\rho_0]$ :

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]. \quad 4-5$$

Univerzální charakter HK funkcionálu sehrává v KS-DFT důležitou roli, jelikož umožňuje po vložení elektronové hustoty základního stavu v principu přesné řešení Schrödingerovy rovnice (4-1) a získ energie základního stavu libovolného systému. Získání nejnižší dosažitelné energie až po vložení elektronové hustoty základního stavu přitom plyne z druhého HK teorému:

$$E[\rho_0] \geq E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho], \quad 4-6$$

podle kterého jakákoliv jiná platná elektronová hustota poskytne energii vyšší nebo rovnou energii základního stavu (i to jen v případě, že sama základnímu stavu odpovídá). V pojmání klasické DFT, vymezené dvojicí HK teorémů, je však z celého HK funkcionálu (4-5) exaktně známý jen výraz pro elektrostatickou repulzi dvou částic o stejném náboji ( $J[\rho_0]$ ), zatím co výraz pro kinetickou energii elektronů ( $T[\rho_0]$ ) a neklasické příspěvky k potenciální energii ( $E_{Ne}[\rho_0]$ ) plynoucí z korekcí vůči interakci elektronů se sebou samými (self-interakci), výměnným a korelačním efektům klasická DFT neudává.

Zavedení obou teorémů do výpočetní praxe proto umožnil až přístup Kohna se Shamem v KS-DFT, která pro vyjádření příspěvku kinetické energie v (4-5) využívá jeho tvar z teorie Hartreeho a Focka (HF):

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle. \quad 4-7$$

V ní je vztah pro kinetickou energii (4-7) odvozený pro systém neinteragujících elektronů, kterých stav je úplně popsán Slaterovým determinantem  $\Psi_S$ :

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1) \ \chi_2(\vec{x}_2) \ \cdots \ \chi_N(\vec{x}_N)\}, \quad 4-8$$

antisymetrickým součinem jednoelektronových spinových funkcí (spin orbitalů  $\chi_1(\vec{x}_1)$ ), získaných iterativním řešením  $N$ -jednoelektronových rovnic. V teorii KS-DFT jsou těmito funkcemi Kohn-Shamovy orbitály ( $\varphi_i(\vec{x}_1)$ ), které se získávají iterativním řešením Kohn-Shamových rovnic:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad 4-9$$

kde  $\hat{f}^{KS}$  představuje jednoelektronový Hamiltonián, tzv. Kohn-Shamův operátor celkové energie:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}), \quad 4-10$$

sestavující se z příspěvku kinetické energie elektronů a efektivního externího potenciálu ( $v_{ef}(\vec{r})$ ). Ten je ve srovnání s efektivním potenciálem metody HF vybrán tak, aby zaručoval, že po vložení do rovnice (4-9) bude elektronová hustota, popsaná Slaterovým determinantem (4-8) odpovídat té, která přísluší skutečnému interagujícímu systému elektronů. Řešením (4-7) se tak získává skutečná kinetická energie neinteragujícího systému elektronů ( $T_S$ ), která se od energie systému interagujícího liší pouze o minoritní příspěvek ( $T_C = T - T_S$ ).

Neklasické příspěvky k potenciální energii, plynoucí z korekcí vůči self-interakci elektronů, výměnným a korelačním efektům ( $E_{nkl}$ ) sdružuje KS-DFT spolu se zbývajícím částí kinetické energie skutečného interagujícího systému ( $T_C$ ) do výměnně-korelačního (XC) funkcionálu ( $E_{XC}$ ):

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = T_C[\rho(\vec{r})] + (E_{ee}[\rho_0] - J[\rho_0]) = T_C[\rho(\vec{r})] + E_{nkl}[\rho(\vec{r})] \quad 4-11$$

a řeší je aproximativně.

### 4.1.1 Aproximace funkcionálu hustoty

Jednou z prvních aproximací XC funkcionálu byla aproximace lokální hustoty (LDA):

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad 4-12$$

kteřá při popisu výměnné a korelační složky celkové energie systému  $\varepsilon_{XC}$  používá informace pouze o lokální elektronové hustotě  $\rho(\vec{r})$  v místě nalezení elektronu. Tento jednoduchý pohled na efekty elektronové interakce je založen na předpokladu přiblížení chování systému elektronů a atomových jader modelem homogenního elektronového plynu (HEG). I když se zdá tato aproximace pro atomy a molekuly nevhodná, vede LDA k poměrně přesnému popisu některých vlastností molekul, zejména jejich rovnovážné geometrie nebo harmonických frekvencí. Velkou výhodou přiblížení HEG je i existence přibližného výrazu pro výměnnou ( $\varepsilon_X = \varepsilon_{XC} - \varepsilon_C$ ) a korelační složku ( $\varepsilon_C$ ) XC funkcionálu nebo alespoň možnost jejich vyjádření. Výměnná energie částice HEG, kterou ve svém vztahu popisuje již Slater, nabývá v přiblížení LDA aproximace tvaru:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}}, \quad 4-13$$

zatím co analytický výraz pro příspěvek korelační energie lze v pojmání LDA získat matematickým zpracováním výsledků přesných simulací HEG numerickými algoritmy kvantového Monte-Carla.

Popis vlastností a zejména energetiky stavů kvantově-mechanických systémů za hranicemi rovnovážné vzdálenosti atomů zlepšuje aproximace zevšeobecněného gradientu (GGA), která informaci o lokální nábojové hustotě v místě nalezení elektronu doplňuje o informaci o gradientu elektronové hustoty. Informaci o nehomogenitě elektronové hustoty vnáší GGA do vztahů pro výměnnou a korelační složku XC funkcionálu prostřednictvím funkce  $F$  redukovaného gradientu hustoty ( $s_\sigma$ ):

$$s_\sigma(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})}, \quad 4-14$$

kteřého hodnota závisí jak na velikosti lokální nábojové hustoty, tak na jejím gradientu. Výrazy pro výměnnou či korelační složku XC funkcionálu jsou však ve srovnání s čistě lokální LDA složitější. Mezi příklady výměnné a korelační složky aproximativního GGA XC funkcionálu lze zařadit Beckeho výměnné funkcionály B88 [43] a B86b [44] s empirickou parametrizací, Perdew, Burke a Ernzerhofův ab-initio výměnný funkcionál PBE [45] nebo známý Lee, Yang a Paarův korelační funkcionál LYP [46].

K dalšímu zpřesnění popisu neklasických efektů elektronové interakce dochází zahrnutím laplaciánu (druhé mocniny gradientu) elektronové hustoty a/nebo hustoty kinetické energie neinteragujícího systému elektronů (do výrazu pro  $E_{XC}^{GGA}[\rho]$ ) funkcionály meta-GGA. Příkladem,

kteřý bude využit i v této práci, je semilokální neempirický meta-GGA funkcionál SCAN [47], který respektuje matematické a fyzikální limity kladené na přesný XC funkcionál, a díky své obecné konstrukci je vhodný jak k popisu silných vazebných interakcí tak některých interakcí nevazebných.

Popis slabých nevazebných (disperzních) interakcí umožňuje speciální skupina nelokálních van der Waalsových funkcionálů, která dalekodosahovou korelaci elektronového pohybu vyjadřuje jako funkci lokální hustoty elektronů v různých bodech prostoru a jejího gradientu [48; 49]. Aby nedocházelo k dvojitému započtení některých příspěvků k nelokálním interakcím, plynoucích ze závislosti GGA na gradientu nábojové hustoty nahrazuje se korelační složka aproximativního XC funkcionálu ( $E_C^{GGA} = E^{GGA} - E_X^{GGA}$ ) lokální korelací LDA aproximace ( $E_C^{LDA}$ ). Celkovou XC energii ( $E_{XC}$ ) systému vázaného slabými disperzními interakcemi lze proto v přiblížení vdW-DF funkcionálu vyjádřit vztahem:

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + E_C^{nlk}, \quad 4-15$$

kde  $E_X^{GGA}$  představuje výměnnou složku zvoleného GGA funkcionálu. Tím je v originálním článku Langretha a Lundqvista [50] revidovaný PBE (revPBE) funkcionál [51], který byl v době jeho volby znám úplnou absencí popisu vdW interakcí jak korelační tak výměnnou částí [52]. V dalších pracech došlo ale z důvodu jeho limitované přesnosti k aplikaci i jiných výměnných GGA funkcionálů, jako např. revidovaného Perdew-Wangova PW91 funkcionálu v metodě vdW-DF2 [53] nebo PBE, B88 a B86 funkcionálů s optimalizovanými parametry  $F$ -funkce ve funkcionálech třídy optPBE-vdW, optB88-vdW [54] a optB86b-vdW [55]. Ty byly při své konstrukci optimalizované vzhledem k S22 datasetu přesných interakčních energií 22 biologicky významných dimerů [56], ve srovnání s kterým dosáhly odchylek několikanásobně menších než originální výměnný funkcionál metody vdW-DF revPBE. Přesných výsledků, srovnatelných s experimentálními daty, dosáhly tyto funkcionály i při optimalizaci mřížkových parametrů mnohých 2D materiálů [57; 58] nebo teoretickém popisu jejich adsorpčních [59; 60] a spektrálních charakteristik [18; 33]. Využité byly proto i v této diplomové práci.



## 4.2 Vibrace pevných látek z pohledu DFT

Jednou z významných aplikací KS-DFT je řešení dynamických vlastností pevnolátkových systémů, tedy vlastností (optických, tepelných, aj.) spjatých s pravidelnými výchylkami atomových jader z rovnovážné pozice při vibraci [61]. Při ní dochází mezi atomy mřížky ke vzniku vzájemného silového působení, které můžeme pro malé výchylky považovat za úměrné velikosti atomové výchylky a silové konstantě vazby (harmonická aproximace). Silové působení vyvolává změnu v efektivním potenciálu působícím mezi neinteragujícími elektrony, a tedy i v elektronové hustotě systému [62]. Nový efektivní potenciál ( $v(R)$ ) lze vyjádřit jako rozvoj potenciální energie systému v základním stavu (tj. v rovnovážné konfiguraci jader  $R_0$ ) o příspěvky plynoucí z distorze krystalové mřížky při vibraci:

$$v(R) = v(R_0) + \sum_i F_i x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} x_i x_j + \dots, \quad 4-16$$

ve kterém prvky  $F_i$  a  $F_{ij}$  rozvojových členů prvního a druhého řádu:

$$F_i = -\frac{\partial v(R_0)}{\partial R_i} \quad 4-17$$

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 v(R_0)}{\partial R_i \partial R_j} = \frac{\partial F_i}{\partial R_j}, \quad 4-18$$

mají význam síly, působící na libovolný atom  $i$  krystalové mřížky v konfiguraci  $R_i$  (4-17) resp. silové konstanty, udávající vztah mezi silou působící na atom  $i$  a výchylkou atomu  $j$  z jeho rovnovážné polohy (4-18). V praxi se jednotlivé příspěvky rozvoje  $v(R)$  získávají v sérii statických výpočtů, ve kterých je poloha atomových jader specifickou konstantou Hamiltoniánu. Efektivní potenciál  $v$  lze proto nahradit energií, a rovnice pro působící síly a silové konstanty (4-17) a (4-18) přepsat jako:

$$F_i = -\frac{\partial E(R)}{\partial R_i} \quad 4-19$$

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_i \partial R_j}. \quad 4-20$$

Specifický význam nese v kontextu popisu dynamických vlastností práce s rovnovážnou geometrií systému  $R_0$ , pro kterou je v důsledku variačního teoremu první derivace energie (4-19) nulová. Frekvence ( $\omega_k$ ) fononových módů ( $u_k$ ) se potom jako vlastní číslo sekulární rovnice:

$$D u_k = \omega_k^2 u_k \quad 4-21$$

získává diagonalizací matice silových konstant redukováných hmotnostmi jader atomů (dynamická matice):

$$D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_i \partial R_j}. \quad 4-22$$

Maticе silových konstant se v přiblížení KS-DFT často počítají prostřednictvím dvojice přístupů, a to metodami přímými nebo metodami založenými na lineární odezvě systému na externí působení. V dalším textu budou v krátkosti představeni představitelé těchto metod, a to metoda konečných rozdílů (FDM) a poruchová teorie funkcionálu hustoty (DFPT).

#### 4.2.1 Metoda konečných rozdílů

Metoda konečných rozdílů (FD), označovaná v literatuře i jako "frozen phonon approach" [63], je přímou metodou získu matice silových konstant využívající závislosti mezi atomovou výchylkou a silou, která v jejím důsledku začne na atomy pevné látky působit [62]. Jelikož je toto silové působení závislé na změně externího potenciálu, počítá ho metoda FD jako změnu energie jinak dokonalého krystalu po provedení několika konečných výchylek vybraných atomů mříže z jejich rovnovážné polohy. Výsledkem je konečný soubor silových konstant, kterých matematické zpracování poskytne aproximaci matice silových konstant celého krystalu. Výhodou tohoto přístupu je jeho principiální jednoduchost. Na druhou stranu však výpočet úplného fononového spektra vyžaduje zahrnutí všech interakcí, ke kterým při distorzi mřížky dochází. Toho se dosahuje použitím dostatečně velké supercely [61].

#### 4.2.2 Poruchová teorie funkcionálu hustoty

Poruchová teorie funkcionálu hustoty (DFPT) [41] představuje alternativní přístup k popisu vlastností plynoucích z dynamiky krystalové mříže [61]. Na rozdíl od metody konečných rozdílů je založena na přímém řešení rovnic (4-19) a (4-20):

$$\frac{\partial E(R_0)}{\partial R_i} = \int \rho_R(r) \frac{\partial v_R(r)}{\partial R_i} dr \quad 4-23$$

$$\frac{\partial^2 E(R_0)}{\partial R_i \partial R_j} = \int \rho_R(r) \frac{\partial^2 v_R(r)}{\partial R_i \partial R_j} dr + \int \frac{\partial \rho_R(r)}{\partial R_i} \frac{\partial v_R(r)}{\partial R_j} dr, \quad 4-24$$

k čemu využívá Hellmann-Feynmanova teorému:

$$\frac{\partial E(R_0)}{\partial R_i} = \langle \Psi(R_0) \left| \frac{\partial \mathcal{H}_{el}(R_0)}{\partial R_i} \right| \Psi(R_0) \rangle \quad 4-25$$

a poruchového rozvoje (lineární odezvy) elektronové hustoty systému v základním stavu:

$$\delta \rho(r) = \frac{\partial \rho_R(r)}{\partial R_i} \quad 4-26$$

a jejího efektivního potenciálu:

$$\delta v_{eff}(r) = \delta v_{ext}(r) + \delta v_{scr}(r). \quad 4-27$$

Oba parametry hledá DFPT iterativním řešením lineární Sternheimerovy rovnice:

$$(\mathcal{H} - E_i)\delta\Psi_i = -(\delta\mathcal{H} - \delta E_i)\Psi_i, \quad 4-28$$

kteřá se ze Schrödingerovy bezčasové rovnice (4-1) získává jejím poruchovým rozvojem do prvního řádu. Tímto způsobem se získají přesné silové konstanty, kterých zisk je však na velikosti použité supercely nezávislý.

### 4.3 Aktivita v Ramanově spektroskopii z pohledu DFT

Metodologii lineární odezvy lze kromě řešení dynamiky krystalové mříže použít i k popisu charakteristik souvisejících se změnou v rozložení nábojové hustoty v důsledku interakce systému s potenciálem externího elektrického pole  $E_{ext}$ . Odezva hustoty elektronů (elektrického pole materiálu  $E_{mat}$ ) na toto narušení je lineární funkcí makroskopického dielektrického tensoru:

$$E_{mat} = \epsilon^{-1}E_{ext}, \quad 4-29$$

který lze v závislosti na způsobu zavedení vlivu elektrického pole na translačně symetrický potenciál krystalu vyjádřit jako poruchu vlnově-periodické části vlnové funkce (Blochovy funkce)  $u(\mathbf{r})$  [64]:

$$\Psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad 4-30$$

nebo prostřednictvím makroskopické polarizability [65]:

$$P[\{\Psi^{(\epsilon)}\}] = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} \langle u_{nk}^{(\epsilon)} | \nabla_k | u_{nk}^{(\epsilon)} \rangle dk, \quad 4-31$$

která je funkcí polarizované vlnové funkce  $\Psi^{(\epsilon)}$ .

Lineární odezva Blochovy funkce ( $\hat{q}|\nabla_k u_{nk}\rangle$ ) na změnu v externím elektrickém potenciálu se získává iterativním řešením lineární Sternheimerovy rovnice:

$$[\mathcal{H}(k) - \epsilon_{nk}S(k)]|\nabla_k u_{nk}\rangle = -\frac{\partial[\mathcal{H}(k) - \epsilon_{nk}S(k)]}{\partial k} |\nabla_k u_{nk}\rangle \quad 4-32$$

a rovnice:

$$[\mathcal{H}(k) - \epsilon_{nk}S(k)]|\xi_{nk}\rangle = -\Delta\mathcal{H}_{SCF}(k)|u_{nk}\rangle|u_{nk}\rangle - \hat{q}|\nabla_k u_{nk}\rangle, \quad 4-33$$

kde  $|\xi_{nk}\rangle$  je lineární odezva vlnové funkce na externí elektrické pole a  $\Delta\mathcal{H}_{SCF}(k)$  mikroskopická změna Hamiltoniánu způsobená polarizací elektronové hustoty.

Alternativní přístup k popisu odezvy elektronové hustoty na vnější elektrické pole zahrnuje iterativní řešení standardních jednoelektronových KS rovnic (4-9), které ale energetický funkcional:

$$E[\{\Psi^{(\epsilon)}\}, \mathcal{E}] = E_0P[\{\Psi^{(\epsilon)}\}] - \Omega\mathcal{E}P[\{\Psi^{(\epsilon)}\}] \quad 4-34$$

minimalizují pro systém, pro který byl externí potenciál poruchově rozšířený o interakci elektronů s konečným elektrickým polem ( $\mathcal{E}$ ):

$$\mathcal{H}|\Psi^{(\varepsilon)}\rangle = \mathcal{H}_0|\Psi^{(\varepsilon)}\rangle - \Omega\varepsilon \frac{\delta P[\{\Psi^{(\varepsilon)}\}]}{\delta\langle\Psi^{(\varepsilon)}|}. \quad 4-35$$

Rozdíl ve srovnání s prvním přístupem představuje zavedení makroskopické polarizace  $P[\{\Psi^{(\varepsilon)}\}]$ , která umožňuje explicitní zavedení odezvy periodického pevnolátkového systému (o objemu  $\Omega$ ) na externí pole bez aplikace Blochových funkcí.

Jednou z materiálových charakteristik, kterou lze na základě odezvy elektronové hustoty na externí působení vyhodnotit je optická aktivita ve vibrační spektroskopii. Aktivita vibrační excitace v Ramanově spektru je funkcí změny polarizace ( $P$ ) nebo makroskopického dielektrického tensoru ( $\epsilon_\infty$ ) při výchylce atomu ( $\delta e/\delta Q$ ) ve směru normální souřadnice ( $Q$ ) fononových módů. Tato práce se zabývá výpočtem Ramanovy aktivity černého fosforu. Bližší popis výpočtu fononových módů v  $\Gamma$ -bodě a jejich aktivity v Ramanově spektru přináší následující kapitola.

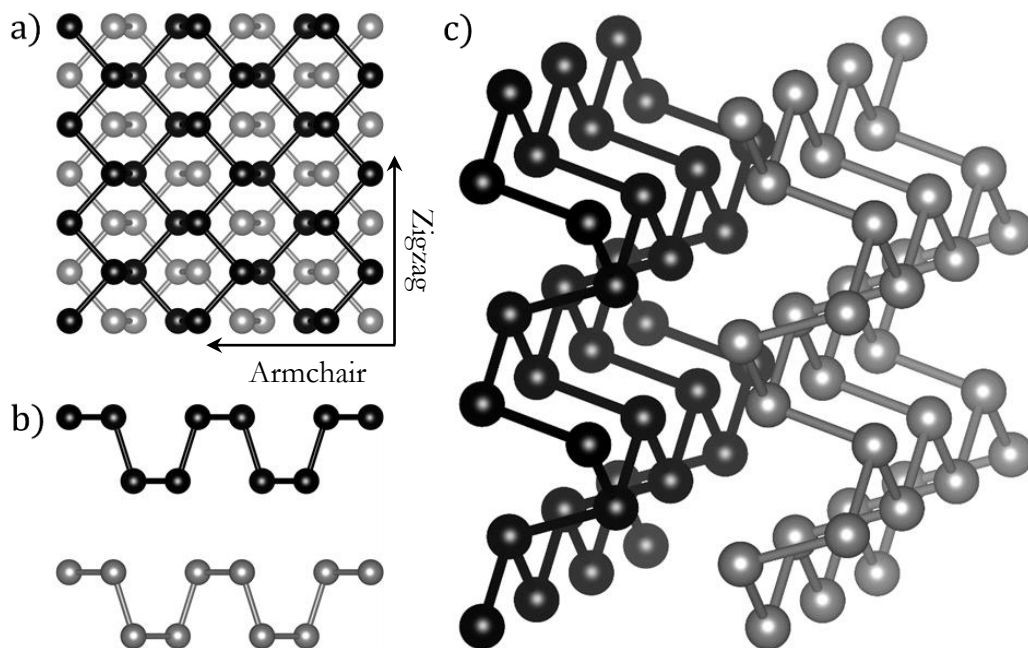
## 5 Metody

K výpočtům celkové energie byl v práci aplikován ab-initio kvantově mechanický program VASP [66], založený na principech Kohn-Shamovy DFT. Jednoelektronové atomové orbitály, nábojovou hustotu i lokální potenciál vyjadřuje VASP prostřednictvím bazového setu rovinných vln o limitované kinetické energii (energy cut-off), zatímco k popisu interakce iontů (atomových jader a vnitřních elektronů) s valenčními elektrony využívá aproximace pseudopotenciálu a metodu projektorově-vylepšených vln (PAW) [67; 68]. Popis nelokálních interakcí mezi elektrony, jakými jsou vdW a disperzní interakce, umožňuje VASP řadou korelačních GGA funkcionalů [69; 55], mezi které lze zařadit optimalizovaný Beckův B86b funkcional s vdW korekcemi (optB86b-vdW) [54], Dionův vdW-DF funkcional [50; 53] nebo meta-GGA funkcional SCAN [47]. VASP tak umožňuje rychlé a přesné řešení kvantově-mechanických problémů i u rozsáhlých systémů, jakými jsou i pevné látky, vázaných jak silnými chemickými vazbami tak slabšími disperzními interakcemi.

Nastavení parametrů výpočtu v této diplomové práci bylo podmíněno citlivostí pozdějších výpočtů fononových disperzí a Ramanových spekter na atomové konfiguraci a elektronové hustotě blízké základnímu stavu. Rozvoj rovinných vln byl proto omezen až na 500 eV, téměř dvojnásobek doporučené hodnoty pro fosfor (pro průběh optimalizace viz. Obr. S1 v Přílohách). Geometrie základní buňky černého fosforu (bP) byla optimalizována snižováním působících sil metodou kvazi Newton, s nejmenším rozdílem mezi dvěma následujícími iontovými kroky omezeným na hodnotu 0.000 1 eV. Výsledky této optimalizace pro bulk, monovrstvu (ML), dvojvrstvu (BL) a trojvrstvu (TL) bP shrnuje Tab. 3. Při výpočtu se vycházelo z geometrie běžné pro mechanicky exfoliovaný bP vyznačující osy  $x$  a  $z$  jako atomovou rovinu se zigzag resp. armchair uspořádáním atomů a osu  $y$  jako osu k této rovině kolmou (Obr. 13). Optimalizace geometrie, jako i všechny další výpočty, probíhala v recipročním prostoru vymezeném k-body v Monkhorst-Pack (MP) schématu, kterých počet byl získán optimalizací do dosažení konvergence celkové energie (viz. Obr. S2 pro úplný průběh optimalizace). Ta byla pro základní buňku bP dosažena počtem  $13 \times 6 \times 13$  k-bodů, zatímco pro základní buňku ML a BL bP bylo z důvodu zahrnutí vakua do osy kolmé k rovině atomů (o tloušťce 10 Å) možné snížit počet k-bodů na  $13 \times 1 \times 13$ .

Elementy matice silových konstant a makroskopického dielektrického tensoru, klíčových komponent k získání disperze fononových módů a vyhodnocení jejich aktivity v Ramanově spektru, byly (s výjimkou meta-GGA funkcionalu SCAN) získány metodou DFPT. Výpočty bulk, ML a BL probíhaly na supercele  $4 \times 4$ , která byla v recipročním prostoru reprezentovaná souborem  $5 \times 7 \times 5$  resp.  $5 \times 1 \times 5$  k-bodů (viz. Obr. S3 pro průběh optimalizace). Jelikož pro meta-GGA funkcional SCAN nebyla metoda DFPT v době vypracovávání této práce ještě implementována, probíhal výpočet elementů obou matic metodami konečných rozdílů a konečných elektrických polí. Silové

konstanty a dipólové momenty se počítaly na supercele bP  $6 \times 6$ , s Hellmann-Feynmanovými silami vyhodnocovanými dvojicí výchylek ( $\delta_1 = \pm 0,015 \text{ \AA}$  a  $\delta_2 = \pm 0,03 \text{ \AA}$ ), a odezvou elektronové hustoty řešenou v potenciálu  $0,0001 \times 0,0001 \times 0,0001 \text{ eV/\AA}^3$ . K dalšímu zpracování matice silových konstant a makroskopického dielektrického tensoru sloužily programy Phonopy [70] a Raman-sc. Phonopy se využilo k vyhodnocení fononových disperzí a symetrické analýze fononových módů v  $\Gamma$  bodu. Program Raman-sc byl použit k výpočtu derivace makroskopického dielektrického tensoru vůči konečným výchylkám atomů ve směru fononových módů ( $\delta = 0,01 \text{ \AA}$ ), vypovídající o jejich aktivitě v Ramanově spektru.



**Obr. 13:** Ilustrativní zobrazení bulk černého fosforu při pohledu shora (a) a z boku (b, c).

## 6 Výsledky a diskuse

### 6.1 Strukturní parametry černého fosforu

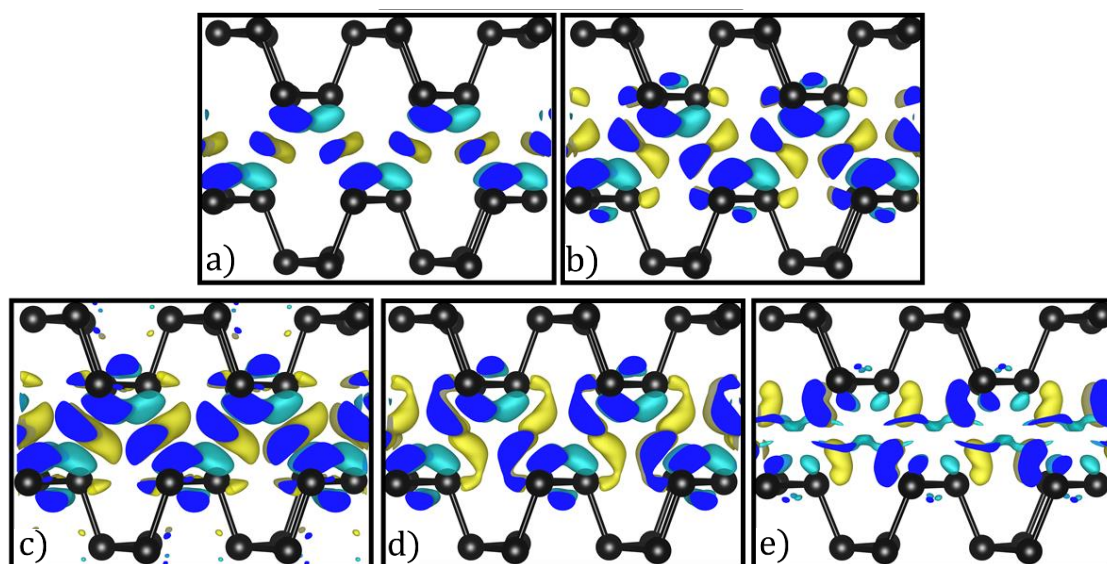
Následující podkapitola shrnuje efektivitu různých typů funkcionalů při popisu strukturních parametrů černého fosforu. Černý fosfor krystalizuje jako jeden z mála vdW materiálů v romboické soustavě, a jeho struktura je proto v kartézském prostoru vymezená trojicí jedinečných mřížových parametrů  $\mathbf{a} = 3,314 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} = 10,478 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} = 4,376 \text{ \AA}$  [71]. V rovině vrstev jsou atomy fosforu vázány silnými kovalentními vazbami a uspořádány do svraštělé grafitové struktury (Obr. 13) ohraničené atomy v zigzag (**a**) a armchair (**c**) konformaci. V rovinách mezi vrstvami (**b**) působí mezi atomy interakce slabší a spíše disperzního charakteru. K optimalizaci struktury černého fosforu byly proto použity zejména tzv. vdW funkcionaly, které by tento typ interakcí měly být v různé míře schopné zachytit. Pro srovnání byl aplikován GGA funkcional PBE. Výsledky optimalizace geometrie bulk černého fosforu shrnuje Tab. 2.

**Tab. 2:** Srovnání experimentálních a vypočtených mřížových parametrů bulk černého fosforu v  $\text{\AA}$ . Experimentální hodnoty byly získány z práce Browna a Rundqvista [71], kde byly změřeny RTG práškovou difrakcí. Relativní odchylky (RD) simulovaných a experimentálních dat jsou uvedené v %.

	<b>a (zigzag)</b>	<b>RD</b>	<b>b (out-of-plane)</b>	<b>RD</b>	<b>c (armchair)</b>	<b>RD</b>
<b>exp.</b>	3,314	—	10,478	—	4,376	—
<b>PBE</b>	3,305	<b>-0,272</b>	11,297	<b>+7,816</b>	4,561	<b>+4,228</b>
<b>SCAN</b>	3,287	<b>-0,815</b>	10,907	<b>+4,094</b>	4,529	<b>+3,496</b>
<b>optB86b-vdW</b>	3,329	<b>+0,453</b>	10,508	<b>+0,286</b>	4,349	<b>-0,617</b>
<b>optB88-vdW</b>	3,338	<b>+0,724</b>	10,710	<b>+2,214</b>	4,466	<b>+2,057</b>
<b>optPBE-vdW</b>	3,338	<b>+0,724</b>	10,933	<b>+4,342</b>	4,538	<b>+3,702</b>
<b>vdW-DF</b>	3,355	<b>+1,237</b>	11,415	<b>+8,943</b>	4,681	<b>+6,970</b>
<b>vdW-DF2</b>	3,388	<b>+2,233</b>	11,321	<b>+8,045</b>	4,730	<b>+8,090</b>

Jak je z tabulky patrné, nejlepší shody vzhledem k experimentálně naměřeným hodnotám [71] bylo dosaženo u vdW funkcionalu optB86b-vdW, pro který byly odchylky ve všech třech dimenzích menší než 1 %. Poměrně dobrých výsledků dosáhly také funkcionaly optB88-vdW, optPBE-vdW nebo SCAN, který část nevazebních interakcí zahrnul na meta-GGA úrovni. Zbytek aplikovaných DFT funkcionalů mřížkové parametry černého fosforu v různé míře nadhodnocuje, s největšími odchylkami pozorovanými u dvojice funkcionalů vdW-DF a vdW-DF2. Nadhodnocení mřížových parametrů černého fosforu těmito dvěma funkcionaly bylo již pozorováno dříve [58], a mohlo by

pocházet z přílišné repulze v oblastech nízkých gradientů elektronové hustoty [55]. Užitečný náhled do podstaty pozorovaného chování by proto mohly poskytnout rozdíly nábojových hustot. Rozdíl nábojových hustot dvojvrstvy černého fosforu ilustruje Obr. 14. Jak je z obrázku patrné, zvýšením počtu vrstev dochází v prostoru mezi atomovými rovinami ke zvýšení nábojové hustoty, jak tomu nasvědčují výsledky většiny z testovaných DFT funkcionalů. To je v dobré shodě s teoretickými [18] i experimentálními pracemi [37; 72], které zesílení mezirovinné interakce přikládají hybridizaci volných elektronů atomů fosforu. Odlišné chování lze ale pozorovat u vdW-DF2, který v souladu s výsledky difuzního Monte Carla [73] předpokládá odčerpání elektronové hustoty z prostoru mezi za jejího zvýšení v blízkém okolí atomových rovin. Podobné chování bylo pozorováno u  $\text{TiS}_2$ , ve kterém bylo důsledkem repulze elektronových hustot v okolí atomů síry [74]. I nadhodnocení mřížkových parametrů černého fosforu vdW-DF1 a vdW-DF2 by proto mohlo plynout z repulze ne vazebních elektronových párů atomů fosforu.



**Obr. 14:** Rozdíl nábojových hustot dvojvrstvy (BL) černého fosforu z hlediska (a) PBE, (b) SCAN a (c) optB86-vdW, (d) optB88-vdW a (e) vdW-DF2 funkcionalů. Žlutá a modrá barva izopovrchu ( $2 \times 10^{-4}$  a.u.) symbolizuje nárůst resp. úbytek nábojové hustoty. Rozdíl nábojových hustot ( $\rho_{dif}$ ) byl počítán jako rozdíl nábojových hustot dvojice monovrstev ( $\rho_{ML_1}$  a  $\rho_{ML_2}$ ) od nábojové hustoty dvojvrstvy ( $\rho_{BL}$ ).

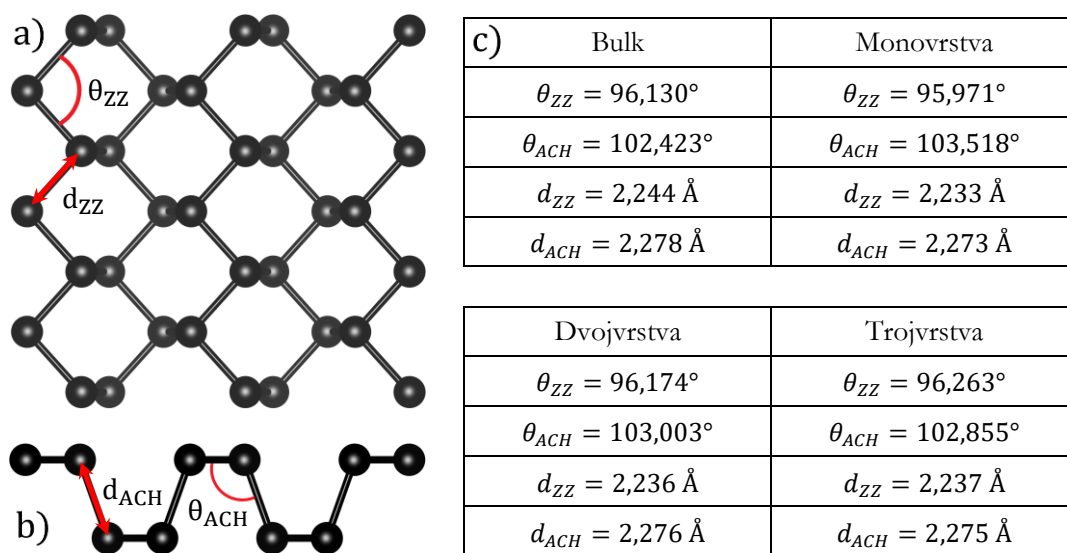
Snižováním počtu vrstev z bulk na monovrstvu dochází ke zeslabení vlivu mezirovinných interakcí, což se u černého fosforu projevuje relaxací mřížových parametrů a drobnými změnami v jeho struktuře [75]. Mřížkové parametry (a, c) monovrstvy, dvojvrstvy a trojvrstvy černého fosforu, vyřešené s využitím několika typů DFT funkcionalů, jsou shrnuty v Tab. 3. Jak je z tabulky patrné, snižováním počtu vrstev se sraštělé roviny černého fosforu mírně stahují (a  $\sim 0,43\%$ ) resp. rozpínají (c  $\sim 2,11\%$ ), čímž potvrzují jak nezanedbatelný vliv a velikost mezirovinných interakcí,



tak anizotropii mechanických vlastností černého fosforu [76]. K nejvýraznější změně dochází přitom při přechodu z dvojvrstvy na monovrstvu, při kterém efekt mezirovinných interakcí úplně vymizí. Ke změnám mřížových parametrů (ve směru zigzag i armchair konformace) dochází primárně prostřednictvím změny vazebních úhlů [21], jak tomu nasvědčuje i Obr. 15. Míra těchto strukturálních změn je kromě počtu vrstev závislá i na použitém DFT funkcionálu. To lze na základě rozdílu nábojové hustoty dvojvrstvy černého fosforu (viz. Obr. 14) připsat rozdílnému přístupu použitých funkcionálů k popisu vazebných a nevazebných interakcí ve struktuře černého fosforu.

Tab. 3: Srovnání mřížových parametrů monovrstvy, dvojvrstvy a trojvrstvy černého fosforu v Å s experimentální hodnotou pro bulk [71].

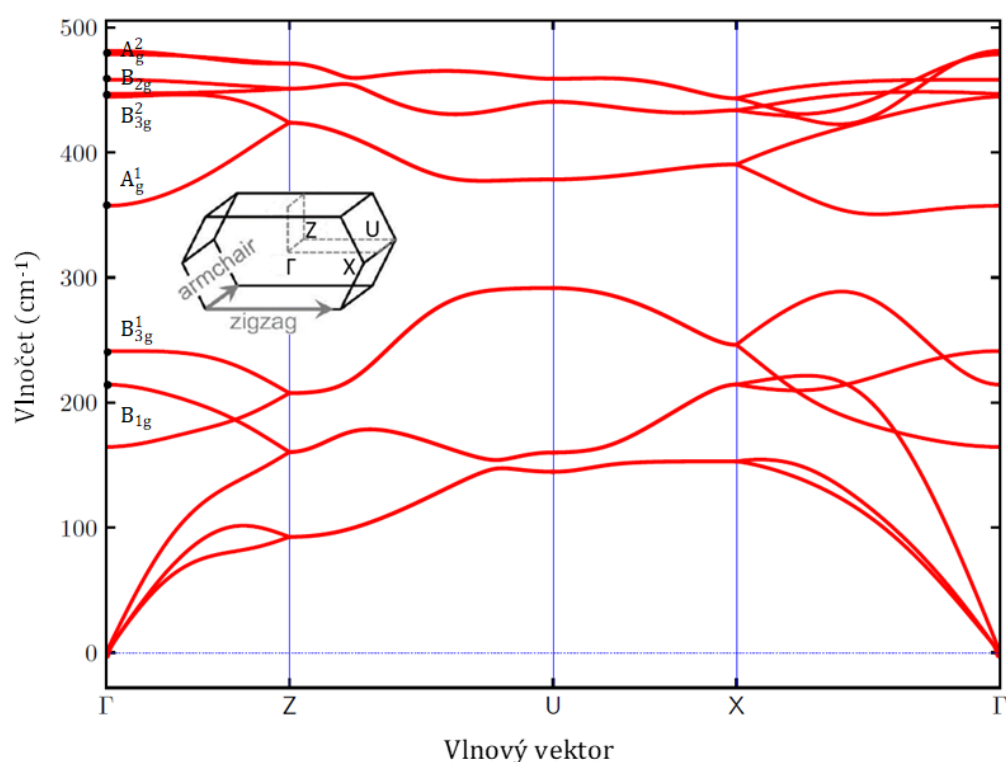
	Monovrstva		Dvojvrstva		Trojvrstva		Bulk		
	a	c	a	c	a	c	a	b	c
PBE	3,299	4,625	3,302	4,594	3,303	4,580	3,305	11,297	4,561
SCAN	3,276	4,612	2,282	4,564	–	–	3,287	10,907	4,529
optB86b-vdW	3,305	4,508	3,316	4,434	–	–	3,329	10,508	4,349
optB88-vdW	3,319	4,578	3,328	4,524	3,331	4,506	3,338	10,710	4,466
vdW-DF2	3,377	4,784	3,382	4,757	–	–	3,388	11,321	4,730



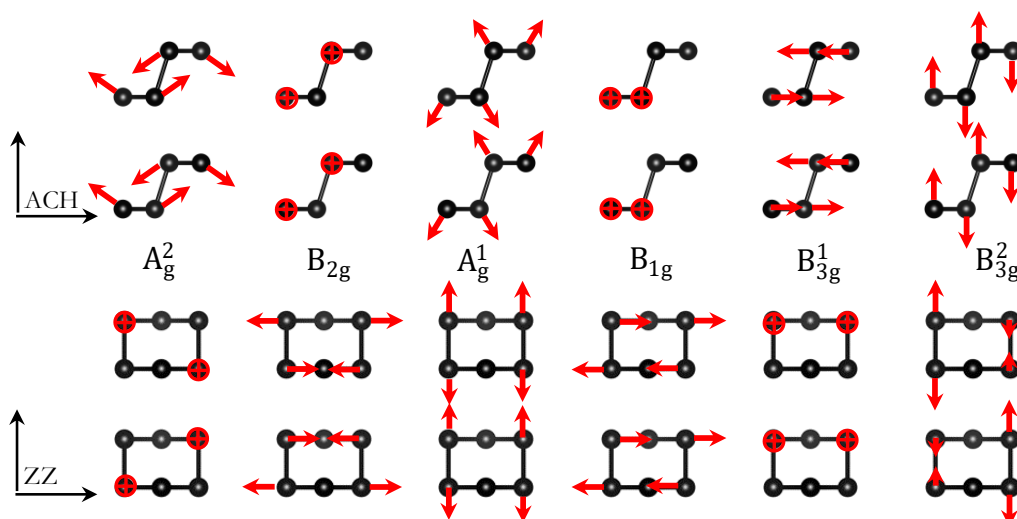
Obr. 15: Ilustrativní znázornění strukturálních změn (a, b), ke kterým při přechodu z monovrstvy na bulk dochází. Vazebné úhly a vzdálenosti (c) byly spočteny funkcionálem optB88-vdW.

## 6.2 Vibrační charakteristiky bulk, monovrstvy, dvojvrstvy a trojvrstvy černého fosforu

Vibrační charakteristiky bulk černého fosforu mezi vyznačenými body první Brillouinovy zóny shrnuje fononová disperze na Obr. 16. Bulk černý fosfor má čtyři atomy v primitivní buňce, a tedy dvanáct fononových módů, ze kterých tři jsou akustické a devět je optických. Vlastní průběh disperze je značně asymetrický, což je způsobené anisotropií struktury ve směru armchair ( $\Gamma-Z$ ) a zigzag ( $\Gamma-X$ ) roviny vrstvy. Aktivitu v Ramanově nebo IR spektroskopii lze očekávat od osmi fononových módů v  $\Gamma$  bodu, ze kterých šest je Raman-aktivních ( $A_g$ ,  $B_g$ ) a dva IR-aktivní ( $B_u$ ). Poslední z optických módů disperze je opticky inaktivní ( $A_u$ ). Dynamiku a experimentální vlnočty Raman-aktivních módů bulk černého fosforu shrnuje Obr. 17. a Tab. 4.



**Obr. 16:** Fononová disperze bulk černého fosforu vyřešená metodou konečných rozdílů s DFT funkcionálem SCAN. Vlnové vektory, podél kterých byla disperze řešena jsou společně s typem krystalografické osy vyznačené na vnořené první Brillouinově zóně. Dále jsou v disperzi černou tečkou a Mullikenovým symbolem vyznačené Raman-aktivní módy černého fosforu. Symboly IR-aktivních, opticky inaktivních a akustických módů (s vlnočtem 0  $\text{cm}^{-1}$  v  $\Gamma$  bodu) vyznačené nejsou.



Obr. 17: Atomové výchylky Raman-aktivních fononových módů bulk černého fosforu.

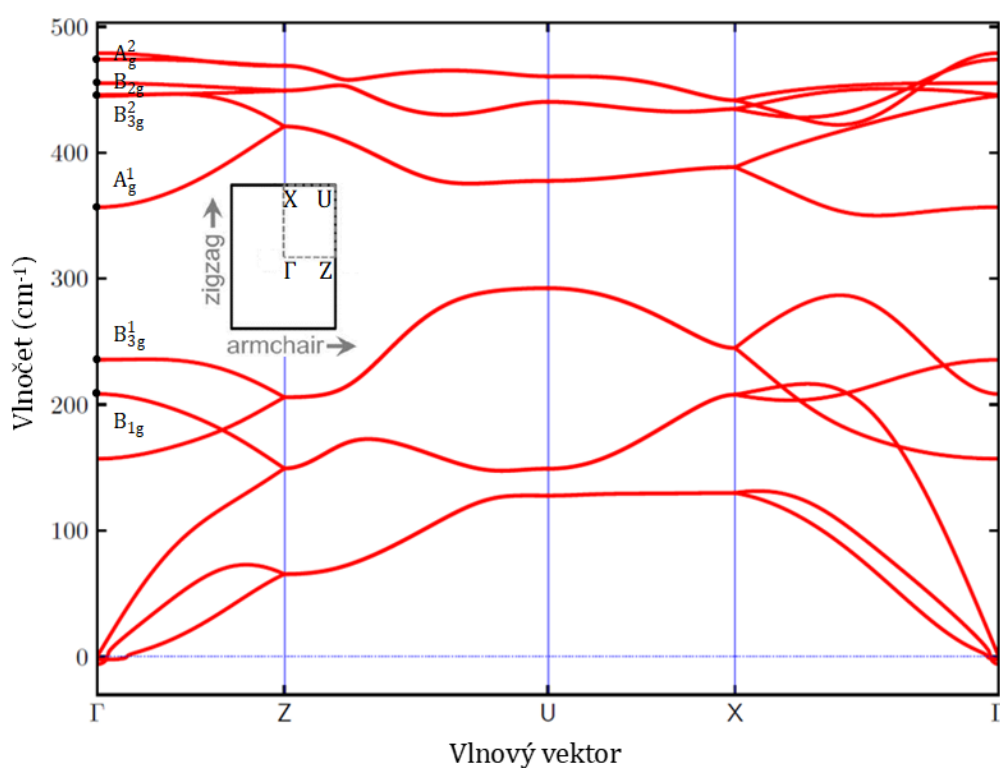
Tab. 4: Vlnočty šesti Raman-aktivních módů bulk černého fosforu v  $\text{cm}^{-1}$ . Experimentální hodnoty byly získány z práce [71], ve které byly změřeny Ramanovou spektroskopií v geometrii zpětného rozptylu. Relativní odchylky (RD) simulovaných a změřených hodnot jsou uvedené v %.

	exp.	SCAN	RD	PBE	RD	optB86b -vdW	RD	optB88 -vdW	RD
$A_g^2$	470	478,52	+1,81	450,37	-4,18	440,99	-6,17	437,30	-6,96
$B_{2g}$	442	458,37	+3,70	422,49	-4,41	413,92	-6,35	407,21	-7,87
$B_{3g}^2$	440	444,65	+1,06	422,59	-3,96	406,23	-7,68	408,18	-7,23
$A_g^1$	363	357,42	-1,54	339,83	-6,38	343,65	-5,33	335,73	-7,51
$B_{3g}^1$	230	241,27	+4,90	223,85	-2,67	216,76	-5,76	216,65	-5,80
$B_{1g}$	194	214,38	+10,51	187,49	-3,36	183,77	-5,27	185,96	-4,14

Vypočítané hodnoty vlnočtů Raman-aktivních módů shrnuje a srovnává s experimentálními daty Tab. 4. Z tabulky je patrná závislost frekvence fononů na použitém funkcionálu, ze kterých nejlepší shody dosáhl meta-GGA funkcionál SCAN. Výrazného zlepšení ve srovnání s čtyřmi testovanými GGA funkcionály lze pozorovat jak u módů aktivních ve směru armchair konformace, tak i u módů aktivních ve směru kolmém k rovině vrstvy. Ve směru zigzag konformace SCAN frekvenci fononů přeceňuje, což by však mohlo být důsledkem repulze volných elektronových párů atomů fosforenů, vedoucí ke zvýšení nábojové hustoty v rovině vrstev [73]. Testované GGA funkcionály frekvenci fononových módů v různé míře podceňují. Nejlepší shody s experimentálními daty z nich dosáhla dvojice PBE a optB86b-vdW, která experimentální vlnočty Raman-aktivních módů reprodukovala po vynásobení faktory 1,044 a 1,065. Úspěch PBE funkcionálu v reprodukci vlnočtu fononových

módů v rovině vrstvy ( $A_g^2$ ,  $B_{2g}$ ) i mimo ni ( $A_g^1$ ) může být však vysvětlen jeho tendencí podcenit sílu chemických vazeb, a tedy i silových konstant a vibračních frekvencí [77; 78].

Snížením počtu vrstev z bulk na monovrstvu nebo dvojevrstvu dochází ke ztrátě translační symetrie v ose kolmé k rovině vrstvy, což má za následek změnu počtu atomů v primitivní buňce, a tedy i změnu počtu optických a akustických fononových módů. Fononové spektrum monovrstvy černého fosforu znázorňuje Obr. 18. Primitivní buňka monovrstvy černého fosforu čítá stejně jako bulk čtyři atomy, a její fononová disperze se proto rovněž skládá z třech akustických módů a devíti optických módů. Z nich je podle analýzy grupy symetrie ( $Pmna$ , č. 53) šest Raman-aktivních, dva IR-aktivní a jeden opticky neaktivní (viz. Tab. 5). Ve srovnání s bulk černým fosforem zde dochází k frekvenčnímu posunu, jak o tom bude pojednáno i dále.



**Obr. 18:** Fononová disperze monovrstvy černého fosforu, vyřešená metodou konečných rozdílů s funkcíonálem SCAN. Srovnání s jinými testovanými DFT funkcíonály (PBE a optB86b-vdW) je k nahlédnutí v Přílohách (Obr. S4).

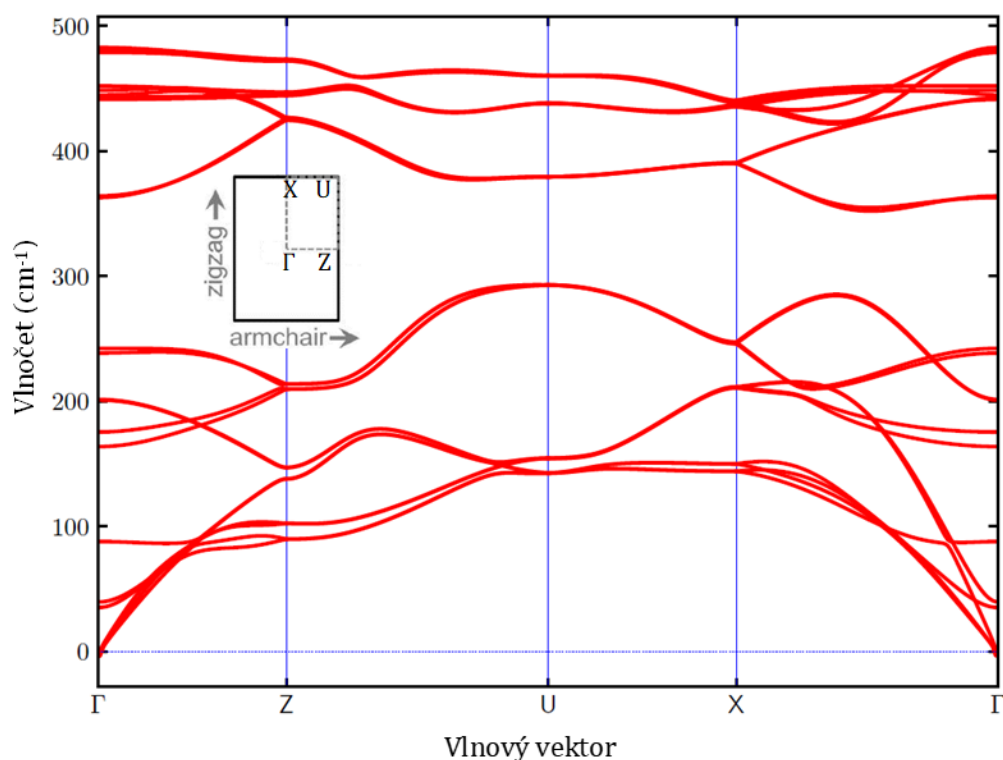
Ve srovnání s bulk černým fosforem lze u většiny testovaných GGA funkcíonálů pozorovat mírný nárůst vlnočtů jednotlivých módů, nejvýrazněji však u optB86b-vdW, pro který se většina Raman-aktivních módů monovrstvy mezi sebou liší o víc než  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Funkcíonál SCAN projevuje opačné chování a při přechodu z bulk na monovrstvu černého fosforu předpokládá modrý posuv vlnočtů většiny módů. Podobně jako u optB86b-vdW jsou však vlnočty jednotlivých módů rozlišený o víc než  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Dostatečné frekvenční rozlišení Raman-aktivních módů může být u černého fosforu

[33; 38; 79] i jiných 2D materiálů [80; 81] důležitým předpokladem identifikace počtu vrstev, jak o tom bude pojednáno i v následující kapitole.

**Tab. 5:** Vlnočty šesti Raman-aktivních módů monovrstvy černého fosforu v  $\text{cm}^{-1}$  a jejich relativní nárůsty ve srovnání s bulk (v závorce).

	SCAN	PBE	optB86b-vdW	optB88-vdW	vdW-DF2
$A_g^2$	473,94 (-4,6)	450,97 (+0,6)	445,11 (+4,1)	438,93 (+1,6)	420,12
$B_{2g}$	455,17 (-3,2)	423,53 (+1,0)	419,46 (+5,5)	411,31 (+4,1)	386,55
$B_{3g}^2$	444,87 (+0,2)	426,40 (+3,8)	420,81 (+14,6)	416,65 (+8,5)	400,80
$A_g^1$	356,67 (-0,8)	343,31 (+3,5)	349,09 (+5,4)	338,33 (+2,6)	301,04
$B_{3g}^1$	235,53 (-5,7)	224,03 (+0,2)	220,61 (+3,9)	219,15 (+2,5)	207,23
$B_{1g}$	208,35 (-6,0)	188,53 (+1,0)	188,28 (+4,5)	188,53 (+2,6)	188,16

Fononovou disperzi dvojevrstvy černého fosforu ilustruje Obr. 18. Jak je z disperze patrné, přechod na dvojevrstvu má za následek zvýšení počtu atomů v primitivní buňce ze čtyř na osm, což má za následek zvýšení počtu optických módů na dvojnásobek ( $8 \times 3$ ). Zdvojnásobení počtu módů plyne z Davydova štěpení [34], při kterém se každý mód monovrstvy rozštěpí vlivem druhé vrstvy dvojevrstvy na mód, ve kterém jsou výchylky atomů dvojice vrstev ve fázi a mód, ve kterém jsou v proti fázi. Ke štěpení dochází jak u módů optických, tak i akustických ( $\Gamma_{aku} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ ),



**Obr. 19:** Fononová disperze dvojevrstvy černého fosforu, vyřešená s funkcí SCAN.

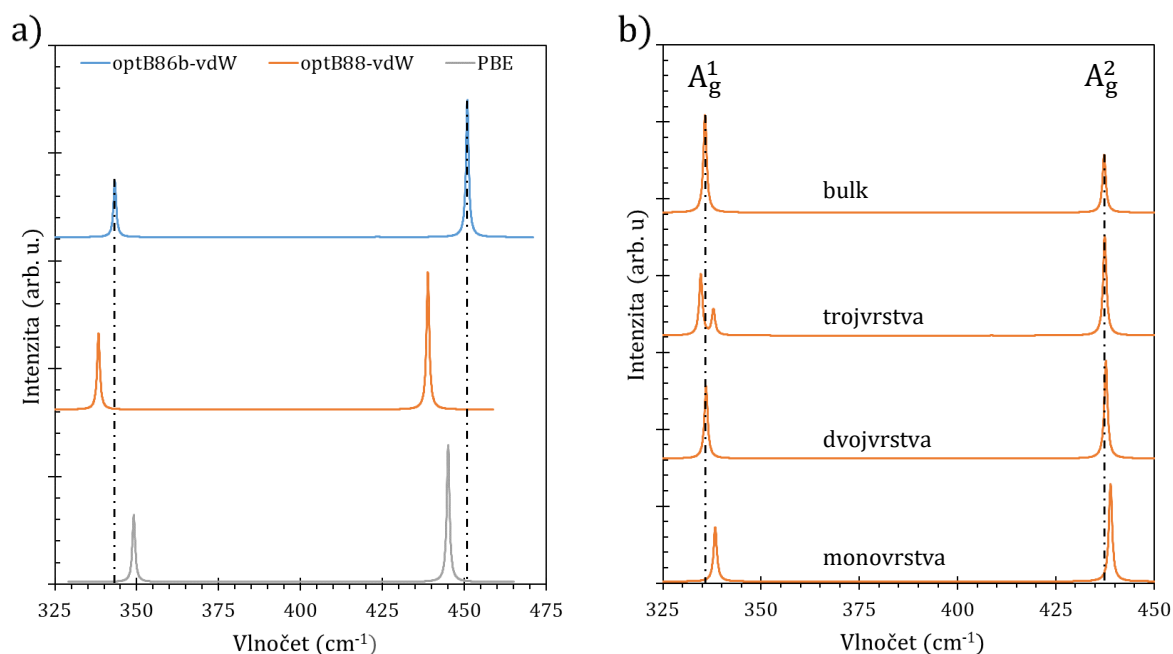
ze kterých Raman-aktivní módy vzniknou Davydovou konverzí. Vlnočty dvanácti Raman-aktivních módů dvojvrstvy černého fosforu shrnuje Tab. 6. Symetrie fononových módů monovrstvy, kterých rozštěpením jednotlivé módy vznikly uvádí tabulka v závorkách. Davydovo štěpení nebo konverzi módů lze pozorovat i u trojvrstvy, pro kterou fononovou disperzi a vlnočty osmnácti Raman-aktivních módů shrnují Obr. S5 a Tab. S1 v Přílohách.

**Tab. 6:** Vlnočty dvanácti Raman-aktivních módů dvojvrstvy černého fosforu v  $\text{cm}^{-1}$ . Symetrie odpovídajících optických ( $\Gamma_{\text{opt}} = 2A_g + A_u + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + 2B_{3g}$ ) a akustických módů monovrstvy ( $\Gamma_{\text{aku}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ ) jsou uvedené v závorkách.

	SCAN	PBE	optB86b-vdW	optB88-vdW	vdW-DF2
$A_g(B_{2u})$	482,92	459,46	458,85	453,63	435,67
$A_g^2$	478,84	450,47	442,75	437,75	419,64
$B_{3g}(B_{2g})$	452,04	423,11	416,66	409,11	385,08
$B_{1g}(B_{3g})$	448,46	424,72	414,68	412,08	400,81
$B_{3g}(A_u)$	443,07	415,44	412,14	402,34	372,43
$A_g^1$	362,93	341,63	347,11	335,98	302,22
$B_{1g}(B_{3g})$	242,41	223,89	219,00	217,30	206,95
$B_{2g}(B_{1g})$	201,09	188,09	186,38	187,22	187,10
$B_{1g}(B_{1u})$	175,53	145,35	144,49	149,56	161,47
$A_g(B_{1u})$	88,02	29,21	63,48	56,68	47,88
$B_{2g}(B_{3u})$	39,70	19,85	35,37	31,99	18,58
$B_{1g}(B_{2u})$	35,27	5,00	13,54	14,14	12,40

### 6.3 Ramanova spektroskopie černého fosforu

Z analýzy grup symetrie vyplývá pro bulk černého fosforu (Cmce) devět optických módů, ze kterých šest ( $\Gamma_R = 2A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g}$ ) je aktivních v Ramanově spektru. Pozorování aktivity vibrace v Ramanově spektru je však kromě jejího Ramanova tenzoru závislé i na orientaci krystalové mříže vůči dopadajícímu a rozptýlenému záření [36], a v tradičním experimentálním měření mechanicky exfoliovaného černého fosforu lze proto pozorovat pouze fononové módy  $A_g$  a  $B_{2g}$  symetrie. V následujícím textu bude popsán vliv počtu vrstev a použitého DFT funkcionálu na počet, vlnočety a intenzitu vysoko- a nízkofrekvenčních Raman-aktivních módů černého fosforu. Diskutované budou pouze GGA PBE a některé vdW funkcionály (optB86-vdW a optB88-vdW), jelikož výsledky meta-GGA funkcionálu SCAN vyžadovaly v době psaní práce další zkoumání.



**Obr. 20:** Vlnočety vysokofrekvenčních Raman-aktivních módů černého fosforu v závislosti na a) DFT funkcionálu a b) počtu vrstev. Vliv použitého funkcionálu se sleduje pro monovrstvu černého fosforu. Vliv počtu vrstev se sleduje pro funkcionál optB88-vdW.

#### 6.3.1 Vliv počtu vrstev a funkcionálu na aktivitu charakteristických vibrací

Simulované Ramanovo spektrum bulk, monovrstvy, dvojvrstvy a trojvrstvy černého fosforu znázorňuje Obr. 20. V souladu se symetrií černého fosforu a výběrovými pravidly lze ve všech spektrech pozorovat dvojici vysokofrekvenčních módů  $A_g$  symetrie, odpovídající vibraci atomů mříže ve směru armchair konformace ( $A_g^2$ ), resp. osy kolmé k rovině vrstvy ( $A_g^1$ ) (pro ilustraci směru vibrací viz. Obr. 17). Třetí z charakteristických vysokofrekvenčních módů černého fosforu ( $B_{2g}$ )

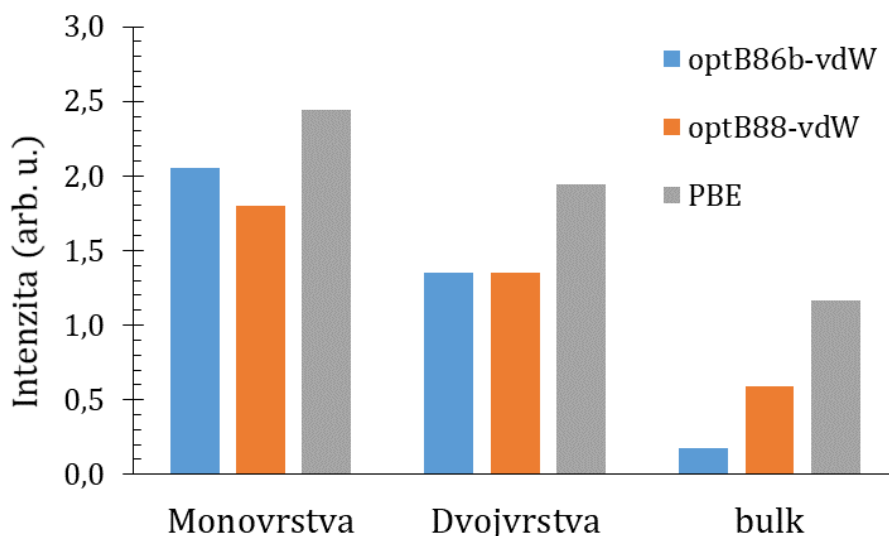
ve spektru pozorovatelný není, jelikož byla jeho intenzita ve srovnání s  $A_g$  módy zanedbatelná. To je v souladu s prací I. Šticha *et al.* [40], ve které nižší intenzitu  $B_{2g}$  módu ve spektru monovrstvy až čtyřvrstvy černého fosforu autoři přikládají rozdílné úhlové závislosti intenzity  $A_g$  a  $B_{2g}$  módů [34]. Vlnočty vysokofrekvenčních ( $A_g^2$ ,  $B_{2g}$  a  $A_g^1$ ) módů monovrstvy (ML), dvojevrstvy (BL), trojevrstvy (TL) a bulk černého fosforu v závislosti na použitém DFT funkcionálu shrnuje Tab. 7.

Tab. 7: Vývoj vlnočtů vysokofrekvenčních Raman-aktivních módů černého fosforu s narůstajícím počtem vrstev v závislosti na použitém funkcionálu. Uvedené hodnoty jsou v  $\text{cm}^{-1}$  a odpovídají relativní změně vlnočtů ve srovnání s monovrstvou (ML).

	PBE				optB86b-vdW			optB88-vdW			
	ML	BL	TL	bulk	ML	BL	bulk	ML	BL	TL	bulk
$A_g^2$	450,98	-0,50	-0,58	-0,46	445,11	-2,35	-4,11	438,93	-1,17	-1,47	-1,61
$B_{2g}$	423,53	-0,41	-0,49	-0,92	419,47	-2,80	-5,54	411,33	-2,22	-2,69	-4,12
$A_g^1$	343,32	-1,69	-2,95	-2,51	349,09	-1,98	-5,44	338,32	-2,34	-3,67	-2,60

Jak je z tabulky patrné, je poloha módů závislá jak na počtu vrstev, tak na použitém DFT funkcionálu. Zvyšováním počtu vrstev černého fosforu z monovrstvy na bulk se jeho Raman-aktivní módy posouvají k nižším vlnočtům (rudý posun), s nejvýraznějším posunem pozorovaným u meziovinového  $A_g^1$  módu. Tento trend je nezávislý na použitém funkcionálu a je pozorovaný jak u funkcionálů s korekcí vůči vdW interakcím, tak bez ní (PBE). Relativní posun  $A_g^2$ , a zejména  $B_{2g}$  módu (vibrujících ve směru armchair resp. zigzag konformace) je však již na použitém funkcionálu závislý, s největšími rozdíly pozorovanými pro optB86b-vdW. To je v souladu s prací Ji *et al.* [18], ve které červený posun všech tří vysokofrekvenčních módů černého fosforu s narůstajícím počtem vrstev autoři přikládají jak změnám v mřížových parametrech (viz. i Tab. 3), tak hybridizaci volných elektronových párů atomů fosforu. Rozdíl nábojových hustot (viz. Obr. 14) i strukturální změny doprovázející přechod černého fosforu z monovrstvy na bulk (Tab. 3) jsou závislé na použitém funkcionálu, a mohou se proto podílet na pozorovaném vývoji aktivity módů v Ramanově spektru. Červený posun  $A_g^2$  a  $B_{2g}$  módů dobře reprodukuje i experimentální měření [38; 82], podle kterých se při snižování počtu vrstev z bulk na monovrstvu vlnočty těchto módů mění o více než 1.7 resp.  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Měření posunu  $A_g^2$  a  $B_{2g}$  módů doplněné o teoretické simulace by proto mohlo umožňovat charakterizaci počtu vrstev černého fosforu. Vlnočty  $A_g^1$  módu by ale ve srovnání s  $A_g^2$  a  $B_{2g}$  módy měl být na počtu vrstev spíše nezávislý [38; 82]. Výrazný pokles vlnočtu tohoto módu s narůstajícím počtem vrstev by proto mohl být důsledkem přecenění mezivazební interakce metodami DFT [73].



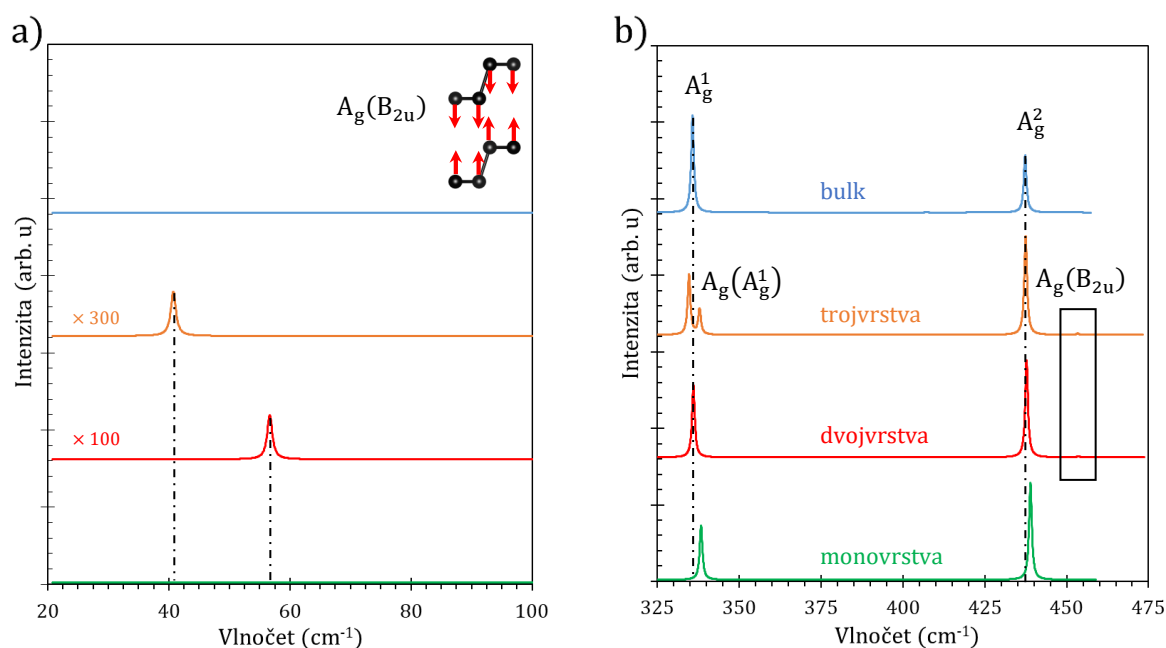


**Obr. 21:** Vývoj poměru intenzit  $A_g^2$  a  $A_g^1$  módů černého fosforu ( $I_{A_g^2}/I_{A_g^1}$ ) v závislosti na použitém DFT funkcionálu a počtu vrstev.

Zvyšováním počtu vrstev černého fosforu z monovrstvy na bulk dochází kromě posunu ve vlnočtech i ke změnám v intenzitě Raman-aktivních módů. V souladu s dostupnou literaturou je na počtu vrstev nejcitlivější intenzita mezivrstevního  $A_g^1$  módu [40], která s narůstajícím počtem vrstev monotónně klesá (Obr. 21). Toto chování lze pozorovat jak ze srovnání výšky spektrálních píků, tak z poměru intenzit  $A_g^2$  a  $A_g^1$  módů (Obr. 21), který na rozdíl od absolutní hodnoty intenzity umožňuje přímé srovnání s experimentálními daty [40; 79]. Nárůst poměru  $I_{A_g^2}/I_{A_g^1}$  při přechodu z monovrstvy na bulk černého fosforu je patrný u všech testovaných GGA funkcionálů, které se mezi sebou liší v rychlosti jejího poklesu.

### 6.3.2 Vliv počtu vrstev a funkcionálu na aktivitu dalších vibrací

Snižováním počtu vrstev černého fosforu dochází ke snížení translační symetrie a změně prostorové grupy z  $C_{mce}$  na  $Pmna$  pro lichý a  $Pbcm$  pro sudý počet vrstev. Počínaje dvojrstvou dochází proto k nárůstu počtu atomů v primitivní buňce, a tedy i počtu módů pozorovatelných v Ramanově spektru (viz. Obr. 22; pro přesné hodnoty vlnočtů viz. Tab. 8). K rozšíření spektra pozorovatelných Raman-aktivních módů černého fosforu dochází jak v oblasti vysokých, tak nízkých vlnočtů (pod  $100\text{ cm}^{-1}$ ).



**Obr. 22:** Simulované Ramanovy spektra bulk, monovrstvy, dvojrstvy a trojvrstvy černého fosforu v závislosti na a) počtu vrstev a b) použitím DFT funkcionálu. Ve spektrech je zachycen jak vývoj nových spektrálních píků v oblasti vysokých vlnočtů, tak vývoj dýchacího módu v nízkofrekvenční oblasti (pod  $100\text{ cm}^{-1}$ ).

V oblasti vysokých vlnočtů (nad  $100\text{ cm}^{-1}$ ) lze počínaje dvojrstvou pozorovat aktivitu  $A_g(B_{2u})$  módu (viz. i Tab. 8) vzniklého Davydovým štěpením a konverzí IR-aktivního  $B_{2u}$  módu monovrstvy.  $A_g(B_{2u})$  mód je podobně jako  $A_g^2$  aktivní ve směru armchair konformace, jelikož ale vzniká konverzí z Raman-inaktivní vibrace, má ve srovnání s Raman-aktivním  $A_g^2$  módem výrazně nižší intenzitu [83]. Experimentální pozorování jeho aktivity ve spektru by proto mohlo být možné až použitím laseru o specifické vlnové délce, jak na to poukázali i S. Francoeur et al. [34]. Vlnočet  $A_g(B_{2u})$  módu je na počtu vrstev závislý jen minimálně, a jak u dvojrstvy, tak i u trojvrstvy se nachází za píkem  $A_g^2$  módu. Přesná poloha  $A_g(B_{2u})$  módu se však zdá být závislá na použitím funkcionálu, a to zejména na zahrnutí korekcí vůči disperzním interakcím (viz. Tab. 8). K dalšímu štěpení vysokofrekvenčních módů dochází počínaje trojvrstvou, a to nejen IR-aktivního  $B_{2u}$  módu,

nýbrž i všech vysokofrekvenčních Raman-aktivních módů monovrstvy černého fosforu, ( $A_g^2$ ,  $B_{2g}$  i  $A_g^1$ ). Jak je z Tab. 8 patrné, jsou nové Davydove módy  $A_g(A_g^2)$ ,  $B_{2g}(B_{2g})$  i  $A_g(A_g^1)$  vůči svým mateřským módům posunuté jen málo (nanejvýš  $3 \text{ cm}^{-1}$  v případě mezirovinného  $A_g^1$  módu), což může naznačovat poměrně slabý coupling mezi jednotlivými vrstvami trojvrstvy [83]. Ten by mohl vysvětlovat i srovnatelné výsledky aplikovaných funkcionalů, ze kterých korekci vůči disperzním interakcím přináší pouze funkcional optB88-vdW.

Tab. 8: Vývoj vlnočtů vysokofrekvenčních a nízkofrekvenčních Raman-aktivních módů černého fosforu s klesajícím počtem vrstev v  $\text{cm}^{-1}$ . Uvedená data přísluší PBE a optB88-vdW funkcionalu, a umožňují proto srovnání vlivu nezávislých disperzních interakcí.

	PBE				optB88-vdW			
	ML	BL	TL	bulk	ML	BL	TL	bulk
$A_g(B_{2u})$	—	459,46	459,65	—	—	453,63	453,29	—
$A_g(A_g^2)$	—	—	450,54	—	—	—	437,87	—
$A_g^2$	450,98	450,48	450,40	450,52	438,93	437,76	437,46	437,32
$B_{2g}(B_{2g})$	—	—	422,91	—	—	—	407,94	—
$B_{2g}$	423,53	423,12	423,04	422,61	411,33	409,11	408,64	407,21
$A_g(A_g^1)$	—	—	344,31	—	—	—	337,87	—
$A_g^1$	343,32	341,63	340,37	340,81	338,32	335,98	334,65	335,72
$A_g^1(B_{2u})$	—	29,21	19,99	—	—	56,68	40,75	—

Podobně jako v oblasti vysokých vlnočtů dochází počínaje dvojvrstvou k vývoji nových Raman-aktivních módů i v oblasti pod  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Nízkofrekvenční smykové a dýchací módy vznikají Davydovým štěpením a konverzí akustických módů dvojvrstvy [37], a zahrnují vibraci jednotlivých vrstev proti fázi. Ze tří Davydových módů jsou přitom v Ramanově spektru běžně pozorovatelné pouze  $A_g$  symetrické dýchací (breathing) módy, jak to naznačuje i Obr. 22. Se zvyšováním počtu vrstev se poloha dýchacího módu červeně posouvá k nižším vlnočtům, podobně jako tomu bylo u módů vysokofrekvenčních. Ve srovnání s těmito módy je však posun dýchacího módu výraznější, což může souviset s jeho přímou závislostí na zastoupení mezirovinných interakcí [33; 37]. To se se zvyšujícím se počtem vrstev zvyšuje, a v Ramanově spektru lze proto pozorovat výrazný červený posun. Tento trend se na použitém funkcionalu zdá být nezávislý, a lze jej pozorovat jak u PBE funkcionalu, tak u optB88-vdW funkcionalu s disperzní korekcí. Efekt dalekodosahové korelace se

však ve větší míře podílí na vlnočtu dýchacích módů, kdy její absence má za následek pozorování módů na znatelně nižších vlnočtech.

## 7 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo teoretické studium vlivu výpočetního nastavení na vývoj Ramanova spektra bulk černého fosforu s klesajícím počtem vrstev. Černý fosfor je ortorombický krystal se čtyřmi atomy v primitivní buňce. Jeho odezva v Ramanově spektroskopii je proto dána aktivitou šesti Raman-aktivních módů, lišících se elementy Ramanova tenzoru, a tedy i podmínkami pozorování. Simulované spektrum bulk černého fosforu se vyznačovalo aktivitou tří fononových módů ( $A_g^2$ ,  $B_{2g}$  a  $A_g^1$ ), vibrujících ve směru roviny vrstvy (os armchair/zigzag) nebo kolmo na ni. Se snižováním počtu vrstev se vlnočet těchto módů posouval k vyšším vlnočetům (modrý posun), čímž poukázal na zpevnování meziatomové vazby při přechodu na monovrstvu. To je v rozporu s jinými 2D materiály, které se snižováním počtu vrstev vykazují opačné chování (červený posun). Tento trend byl pozorovaný pro všechny testované DFT funkcionály, a neměl by být proto závislý na korekci vůči disperzním interakcím. Další charakteristikou pozorovanou při snížení počtu vrstev na trojvrstvu nebo dvojvrstvu bylo Davydovo štěpení a konverze optických i akustických módů vzájemně provázaných monovrstev. To mělo za následek pozorování širšího spektra Raman-aktivních módů ve srovnání s bulk nebo monovrstvou černého fosforu včetně nízkofrekvenčních "dýchacích" módů. Intenzita Davydových módů byla ve srovnání s původními módy bulku nižší, za specifických podmínek by však i tyto módy mohly být pozorovatelné v experimentálním spektru [34]. Vibrace nízkofrekvenčních módů jsou založené na vibraci rigidních rovin, a i jejich vlnočet je proto citlivější na zahrnutí disperzních korekcí. Za zmínku stojí i jejich výrazný modrý posun, který by proto mohl být citlivějším indikátorem počtu vrstev než posun módů vysokofrekvenčních.

Z výsledků práce vyplývá, že jak vlnočty, tak i intenzity Raman-aktivních módů jsou závislé na použitém DFT funkcionálu. Obecné trendy pozorované při poklesu vrstev po monovrstvu jsou však na funkcionálu již téměř nezávislé, a simulaci Ramanových spekter metodami DFT proto lze použít k charakterizaci 2D nanomateriálů nebo analýze experimentálních měření. To je v souladu s dostupnou teoretickou literaturou, ve které se metody DFT použily jak k charakterizaci počtu vrstev, tak k analýze krystalové orientace nebo vlivu mechanického napětí. Zajímavé trendy by dále mohly vyplynout z použití přesnějších aproximací výměnně-korelačního funkcionálu, jako je meta-GGA nebo RPA.

## 8 Summary

The aim of this thesis was to theoretically study the influence of computational settings on the development of the Raman spectrum of black phosphorus with decreasing number of layers. Black phosphorus is an orthorhombic crystal with four atoms in a primitive cell. Its response in Raman spectroscopy is therefore determined by the activity of six Raman-active modes differing in Raman tensor elements and thus by the conditions of observation. The simulated spectrum of bulk black phosphorus was characterized by the activity of three phonon modes ( $A_g^2$ ,  $B_{2g}$  and  $A_g^1$ ), vibrating within the buckled layer (armchair or zigzag direction) and in the direction perpendicular to the layer. As the number of layers decreased, the wavenumber of these modes shifted to higher values (blue shift), pointing to the strengthening of the inter-atomic bond during the transition to the monolayer. This is in contrast to other 2D materials, which show the opposite behaviour (red shift) as the number of layers decreases. This trend was observed for all tested DFT functionals and should therefore not be dependent on correction for dispersion interactions. Another phenomenon observed while reducing the number of layers to a triple or double layer was Davydov splitting and conversion of optical and acoustic modes of interconnected monolayers. This resulted in the wider spectrum of Raman-active modes, compared to a bulk or monolayer of black phosphorus, including low-frequency "breathing" modes. The intensity of Davydov modes was lower than original bulk modes, but under specific conditions these modes could be observed in the experimental spectrum [34]. The vibrations of low-frequency modes are based on the vibration of rigid planes and their wavenumber is therefore more sensitive to the inclusion of dispersion corrections. It is also worth noting these modes exhibit distinctive blue shift, which could therefore be a more sensitive indicator of the number of layers than the shift of high-frequency modes.

The results of the work show that both wavenumbers and intensities of Raman-active modes are dependent on the DFT functionals used. However, general trends observed when layer number drop to a monolayer are almost independent of the functional. The simulation of Raman spectra by DFT methods can therefore be used to characterize 2D nanomaterials or analyse their experimental measurements. This is in line with the available theoretical literature, in which DFT methods have been used both to characterize the number of layers and to analyse crystal orientation or the influence of mechanical stress. Interesting trends could further emerge from using more accurate approximations of the exchange-correlation functional, such as meta-GGA or RPA.

## 9 Použitá literatura

- [1] CHALMERS, J. a P. GRIFFITHS, ed. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. 4. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. ISBN 0471988472.
- [2] HARRIS, D. a M. BERTOLUCCI. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New edition. Dover Publications, 1989. ISBN 9780486661445.
- [3] LARKIN, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. 1. Elsevier, 2011. ISBN 9780123869845.
- [4] FERRARO, J., K. NAKAMOTO a Ch. BROWN. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2. Elsevier, 2003. ISBN 9780122541056.
- [5] SCHROEDER, P. a A. RULE, ed., S. GUGGENHEIM. *Infrared Spectroscopy in Clay Science*. Teaching Clay Science. The Clay Mineral Society, 2002, 11, 181-206.
- [6] KITTEL, Ch. *Introduction to solid state physics*. 7th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. ISBN 978-0-471-41526-8.
- [7] NOVOSELOV, K., A. GEIM, S. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. DUBONOS, I. GRIGORIEVA a A. FIRSOV. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, **306**(5696), 666-669. ISSN 0036-8075.
- [8] NOVOSELOV, K., V. FAL'KO, L. COLOMBO, P. GELLERT, M. SCHWAB a K. KIM. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012, **490**(7419), 192-200. ISSN 0028-0836.
- [9] RANDVIIR, E., D. BROWNSON a C. BANKS. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*. 2014, **17**(9), 426-432. ISSN 13697021.
- [10] GEIM, A. a I. GRIGORIEVA. Van der Waals heterostructures. *Nature*. 2013, **499**(7459), 419-425. ISSN 0028-0836.
- [11] SCHWIERZ, F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*. 2010, **5**(7), 487-496. ISSN 1748-3387.
- [12] ZHANG, Y., A. RUBIO a G. LAY. Emergent elemental two-dimensional materials beyond graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017, **50**(5). ISSN 0022-3727.
- [13] LIU, H., A. NEAL, Z. ZHU, Z. LUO, X. XU, D. TOMÁNEK a P. YE. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano*. 2014, **8**(4), 4033-4041. ISSN 1936-0851.
- [14] CHEN, P., N. LI, X. CHEN, W. ONG a X. ZHAO. The rising star of 2D black phosphorus beyond graphene: synthesis, properties and electronic applications. *2D Materials*. 2018, **5**(1), 014002. ISSN 2053-1583.
- [15] BRIDGMAN, P. Two new modifications of phosphorus. *Journal of the American Chemical Society*, 1914, **36**(7), 1344-1363. ISSN 0002-7863.
- [16] CARVALHO, A., M. WANG, X. ZHU, A. RODIN, H. SU a A. CASTRO NETO. Phosphorene: from theory to applications. *Nature Reviews Materials*. 2016, **1**(11), 16061. ISSN 2058-8437.
- [17] GUSMÃO, R., Z. SOFER a M. PUMERA. Black Phosphorus Rediscovered: From Bulk Material to Monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.*. 2017, **56**(28), 8052-8072. ISSN 14337851.

- [18] HU, Z., X. KONG, J. QIAO, B. NORMAND a W. JI. Interlayer electronic hybridization leads to exceptional thickness-dependent vibrational properties in few-layer black phosphorus. *Nanoscale*. 2016, **8**(5), 2740-2750. ISSN 2040-3364.
- [19] WU, R., M. TOPSAKAL, T. LOW et al. Atomic and electronic structure of exfoliated black phosphorus. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2015, **33**(6), 060604. ISSN 0734-2101.
- [20] AKHTAR, M., G. ANDERSON, R. ZHAO, A. ALRUQI, J. MROCZKOWSKA, G. SUMANASEKERA a J. JASINSKI. Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene. *Npj 2D Materials and Applications*. 2017, **1**(1), 5. ISSN 2397-7132.
- [21] QIAO, J., X. KONG, Z. HU, F. YANG a W. JI. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature Communications*. 2014, **5**(1), 4475. ISSN 2041-1723.
- [22] TRAN, V., R. SOKLASKI, Y. LIANG a L. YANG. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Physical Review B*. 2014, **89**(23), 235319. ISSN 1098-0121.
- [23] LIU, Q., X. ZHANG, L. ABDALLA, A. FAZZIO a A. ZUNGER. Switching a Normal Insulator into a Topological Insulator via Electric Field with Application to Phosphorene. *Nano Letters*. 2015, **15**(2), 1222-1228. ISSN 1530-6984.
- [24] SOFER, Z., D. SEDMIDUBSKÝ, Š. HUBER, J. LUXA, D. BOUŠA, Ch. BOOTHROYD a M. PUMERA. Layered Black Phosphorus: Strongly Anisotropic Magnetic, Electronic, and Electron-Transfer Properties. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016, **55**(10), 3382-3386. ISSN 14337851.
- [25] LING, X., H. WANG, S. HUANG, F. XIA a M. DRESSELHAUS. The renaissance of black phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2015, **112**(15), 4523-4530. ISSN 0027-8424.
- [26] JIANG, J. a H. PARK. Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus. *Nature Communications*. 2014, **5**(1), 4727. ISSN 2041-1723.
- [27] JIANG, J., T. RABCZUK a H. PARK. A Stillinger–Weber potential for single-layered black phosphorus, and the importance of cross-pucker interactions for a negative Poisson's ratio and edge stress-induced bending. *Nanoscale*. 2015, **7**(14), 6059-6068. ISSN 2040-3364.
- [28] LIANG, L., J. ZHANG, B. SUMPTER, Q. TAN, P. TAN a V. MEUNIER. Low-Frequency Shear and Layer-Breathing Modes in Raman Scattering of Two-Dimensional Materials. *ACS Nano*. 2017, **11**(12), 11777-11802. ISSN 1936-0851.
- [29] LAZAR, P., R. MACH a M. OTYEPKA. Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019, **123**(16), 10695-10702. ISSN 1932-7447.
- [30] WU, J. a L. XIE. Structural Quantification for Graphene and Related Two-Dimensional Materials by Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2019, **91**(1), 468-481. ISSN 0003-2700.
- [31] AKAHAMA, Y., M. KOBAYASHI a H. KAWAMURA. Raman study of black phosphorus up to 13 GPa. *Solid State Communications*. 1997, **104**(6), 311-315. ISSN 00381098.



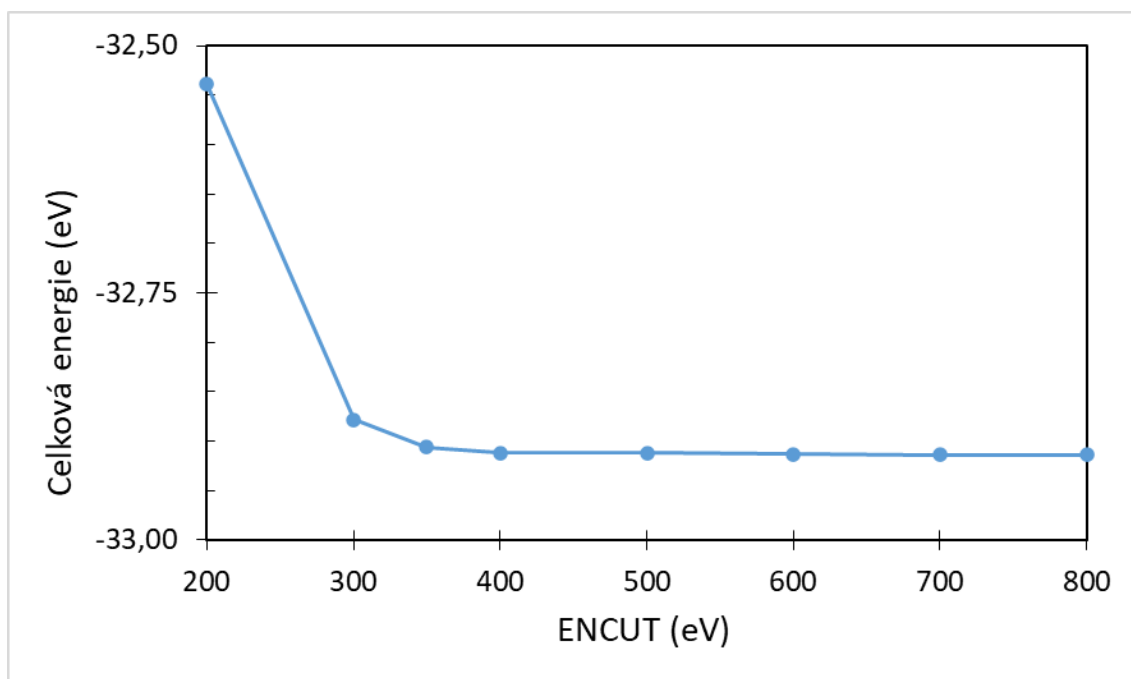
- [32] SUGAI, S. a I. SHIROTANI. Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus. *Solid State Communications*. 1985, **53**(9), 753-755. ISSN 00381098.
- [33] LING, X., L. LIANG, S. HUANG et al. Low-Frequency Interlayer Breathing Modes in Few-Layer Black Phosphorus. *Nano Letters*. 2015, **15**(6), 4080-4088. ISSN 1530-6984.
- [34] PHANEUF-L'HEUREUX, A., A. FAVRON, J. GERMAIN, P. LAVOIE, P. DESJARDINS, R. LEONELLI, R. MARTEL a S. FRANCOEUR. Polarization-Resolved Raman Study of Bulk-like and Davydov-Induced Vibrational Modes of Exfoliated Black Phosphorus. *Nano Letters*. 2016, **16**(12), 7761-7767. ISSN 1530-6984.
- [35] CHAVES, A., W. JI, J. MAASSEN, T. DUMITRICĂ a T. LOW. Theoretical Overview of Black Phosphorus. AVOURIS, P., T. F. HEINZ a T. LOW, ed. *2D Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2017, s. 381-412. ISBN 9781316681619.
- [36] RIBEIRO, H., M. PIMENTA a Ch. DE MATOS. Raman spectroscopy in black phosphorus. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2018, **49**(1), 76-90. ISSN 03770486.
- [37] LUO, X., X. LU, G. KOON, A. CASTRO NETO, B. ÖZYILMAZ, Q. XIONG a S. QUEK. Large Frequency Change with Thickness in Interlayer Breathing Mode—Significant Interlayer Interactions in Few Layer Black Phosphorus. *Nano Letters*. 2015, **15**(6), 3931-3938. ISSN 1530-6984.
- [38] GUO, Z., H. ZHANG, S. LU et al. From Black Phosphorus to Phosphorene: Basic Solvent Exfoliation, Evolution of Raman Scattering, and Applications to Ultrafast Photonics. *Advanced Functional Materials*. 2015, **25**(45), 6996-7002. ISSN 1616301X.
- [39] PENG, X., Q. WEI a A. COPPLE. Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene. *Physical Review B*. 2014, **90**(8), 085402. ISSN 1098-0121.
- [40] TOKÁR, K., J. BRNDIAR a I. ŠTICH. Raman Activity of Multilayer Phosphorene under Strain. *ACS Omega*. 2019, **4**(27), 22418-22425. ISSN 2470-1343.
- [41] GONZE, X. Adiabatic density-functional perturbation theory. *Physical Review A*. 1995, **52**(2), 1096-1114. ISSN 1050-2947.
- [42] KOCH, W. a M. HOLTHAUSEN. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition. Weinheim: Wiley, 2001. ISBN 9783527303724.
- [43] BECKE, A. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988, **38**(6), 3098-3100. ISSN 0556-2791.
- [44] BECKE, A. On the large-gradient behavior of the density functional exchange energy. *The Journal of Chemical Physics*. 1986, **85**(12), 7184-7187. ISSN 0021-9606.
- [45] PERDEW, J., K. BURKE a M. ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996, **77**(18), 3865-3868. ISSN 0031-9007.
- [46] LEE, Ch., W. YANG a R. PARR. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988, **37**(2), 785-789. ISSN 0163-1829.
- [47] SUN, J., A. RUZSINSZKY a J. P. PERDEW. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Physical Review Letters*. 2015, **115**(3), 036402. ISSN 0031-9007.

- [48] 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*. 2013, **3**(32), 13085-13100. ISSN 2046-2069.
- [49] KLIMEŠ, J., D. BOWLER a A. MICHAELIDES. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010, **22**(2). ISSN 0953-8984.
- [50] DION, M., H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, D. LANGRETH a B. LUNDQVIST. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*. 2004, **92**(24), 246401. ISSN 0031-9007.
- [51] ZHANG, Y. a W. YANG. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Physical Review Letters*. 1998, **80**(4), 890-890. ISSN 0031-9007.
- [52] 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*. 2013, **3**(32), 13085-13100. ISSN 2046-2069.
- [53] LEE, K., É. MURRAY, L. KONG, B. LUNDQVIST a D. LANGRETH. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Physical Review B*. 2010, **82**(8), 081101. ISSN 1098-0121.
- [54] KLIMEŠ, J., D. BOWLER a A. MICHAELIDES. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010, **22**(2), 022201. ISSN 0953-8984.
- [55] KLIMEŠ, J., D. BOWLER a A. MICHAELIDES. Van der Waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*. 2011, **83**(19), 195131. ISSN 1098-0121.
- [56] 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.* 2006, **8**(17), 1985-1993. ISSN 1463-9076.
- [57] BJÖRKMAN, T. Testing several recent van der Waals density functionals for layered structures. *The Journal of Chemical Physics*. 2014, **141**(7), 074708. ISSN 0021-9606.
- [58] KIM, H. Effect of van der Waals interaction on the structural and cohesive properties of black phosphorus. *Journal of the Korean Physical Society*. 2014, **64**(4), 547-553. ISSN 0374-4884.
- [59] 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*. 2013, **135**(16), 6372-6377. ISSN 0002-7863.
- [60] LAZAR, P., E. OTYEPKOVÁ, M. PYKAL, K. ČÉPE a M. OTYEPKA. Role of the puckered anisotropic surface in the surface and adsorption properties of black phosphorus. *Nanoscale*. 2018, **10**(19), 8979-8988. ISSN 2040-3364.
- [61] BARONI, S., S. DE GIRONCOLI, A. DAL CORSO a P. GIANNOZZI. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*. 2001, **73**(2), 515-562. ISSN 0034-6861.
- [62] HEID, R. Density Functional Perturbation Theory and Electron Phonon Coupling. PAVARINI, E., E. KOCH a U. SCHOLLWÖCK, ed., Emergent Phenomena in Correlated Matter. 3. Jülich: Verlag des Forschungszentrum Jülich, 2013, Kap. 12. ISBN 978-3-89336-884-6.
- [63] XU, Z. Density Functional Perturbation Theory and Adaptively Compressed Polarizability Operator. Berkeley, 2019. Dizertační práce. University of California.

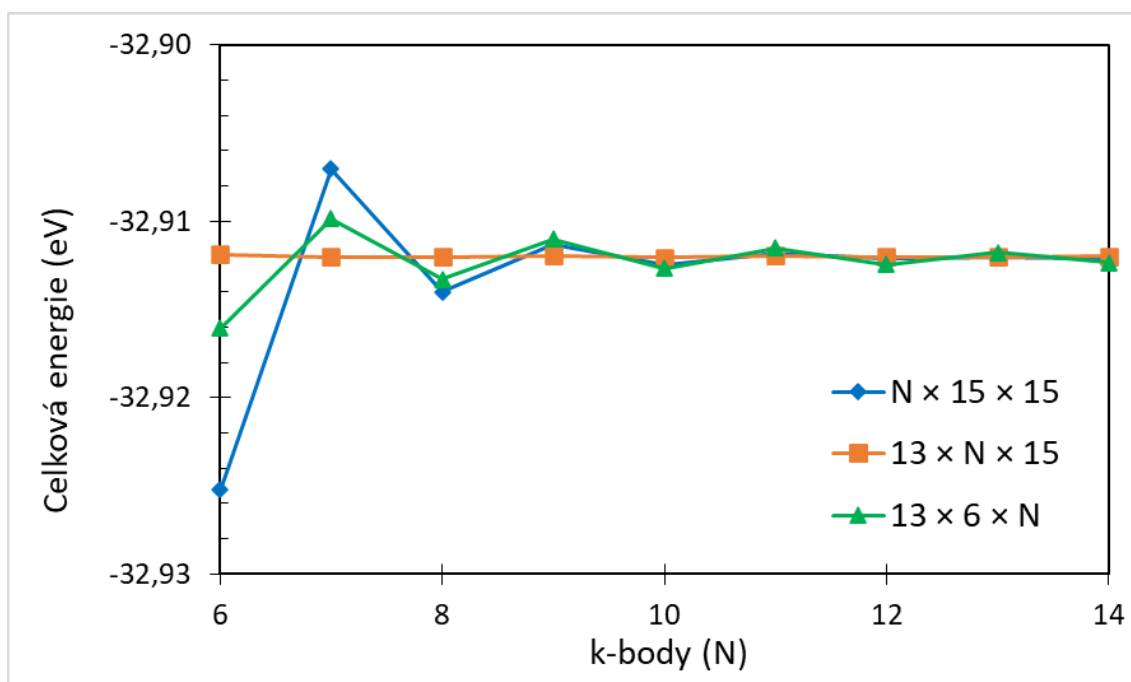
- [64] GAJDOŠ, M., K. HUMMER, G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER a F. BECHSTEDT. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Physical Review B*. 2006, **73**(4), 045112. ISSN 1098-0121.
- [65] NUNES, R. a X. GONZE. Berry-phase treatment of the homogeneous electric field perturbation in insulators. *Physical Review B*. 2001, **63**(15), 155107. ISSN 0163-1829.
- [66] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*. 1996, **54**(16), 11169-11186. ISSN 0163-1829.
- [67] BLÖCHL, P. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1994, **50**(24), 17953-17979. ISSN 0163-1829.
- [68] KRESSE, G. a D. JOUBERT. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1999, **59**(3), 1758-1775. ISSN 0163-1829.
- [69] ROMÁN-PÉREZ, G. a J. SOLER. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*. 2009, **103**(9), 096102. ISSN 0031-9007.
- [70] TOGO, A. a I. TANAKA. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*. 2015, **108**, 1-5. ISSN 13596462.
- [71] BROWN, A. a S. RUNDQVIST. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallographica*. 1965, **19**(4), 684-685. ISSN 0365-110X.
- [72] DONG, S., A. ZHANG, K. LIU et al. Ultralow-Frequency Collective Compression Mode and Strong Interlayer Coupling in Multilayer Black Phosphorus. *Physical Review Letters*. 2016, **116**(8), 087401. ISSN 0031-9007.
- [73] SHULENBURGER, L., A.D. BACZEWSKI, Z. ZHU, J. GUAN a D. TOMÁNEK. The Nature of the Interlayer Interaction in Bulk and Few-Layer Phosphorus. *Nano Letters*. 2015, **15**(12), 8170-8175. ISSN 1530-6984.
- [74] KROGEL, J. T., S. F. YUK, P. R. C. KENT a V. R. COOPER. Perspectives on van der Waals Density Functionals: The Case of TiS<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2020, **124**(47), 9867-9876. ISSN 1089-5639.
- [75] LI, Y., S. YANG a J. LI. Modulation of the Electronic Properties of Ultrathin Black Phosphorus by Strain and Electrical Field. *J. Phys. Chem. C*. 2014, **118**(41), 23970–23976
- [76] TAO, J., W. SHEN, S. WU et al. Mechanical and Electrical Anisotropy of Few-Layer Black Phosphorus. *ACS Nano*. 2015, **9**(11), 11362-11370. ISSN 1936-0851.
- [77] LEE, I. a R. M. MARTIN. Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids. *Physical Review B*. 1997, **56**(12), 7197-7205. ISSN 0163-1829.
- [78] BROWN-ALTVATER, F., T. RANGEL a J. B. NEATON. Ab initio phonon dispersion in crystalline naphthalene using van der Waals density functionals. *Physical Review B*. 2016, **93**(19), 195206. ISSN 2469-9950.
- [79] LU, W, H. NAN, J. HONG et al. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Research*. 2014, **7**(6), 853-859. ISSN 1998-0124.
- [80] NI, Z., Y. WANG, T. YU a Z. SHEN. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*. 2008, **1**(4), 273-291. ISSN 1998-0124.

- [81] LEE, Ch., H. YAN, L. BRUS, T. HEINZ, J. HONE a S. RYU. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*. 2010, **4**(5), 2695-2700. ISSN 1936-0851.
- [82] SURRENTE, A., A. MITIOGLU, K. GALKOWSKI, W. TABIS, D. MAUDE a P. PLOCHOCKA. Excitons in atomically thin black phosphorus. *Physical Review B*. 2016, **93**(12), 121405. ISSN 2469-9950.
- [83] SUN, Y. a S. ZHANG. Communication: Effect of accidental mode degeneracy on Raman intensity in 2D materials. *The Journal of Chemical Physics*. 2016, **145**(2), 021102. ISSN 0021-9606.

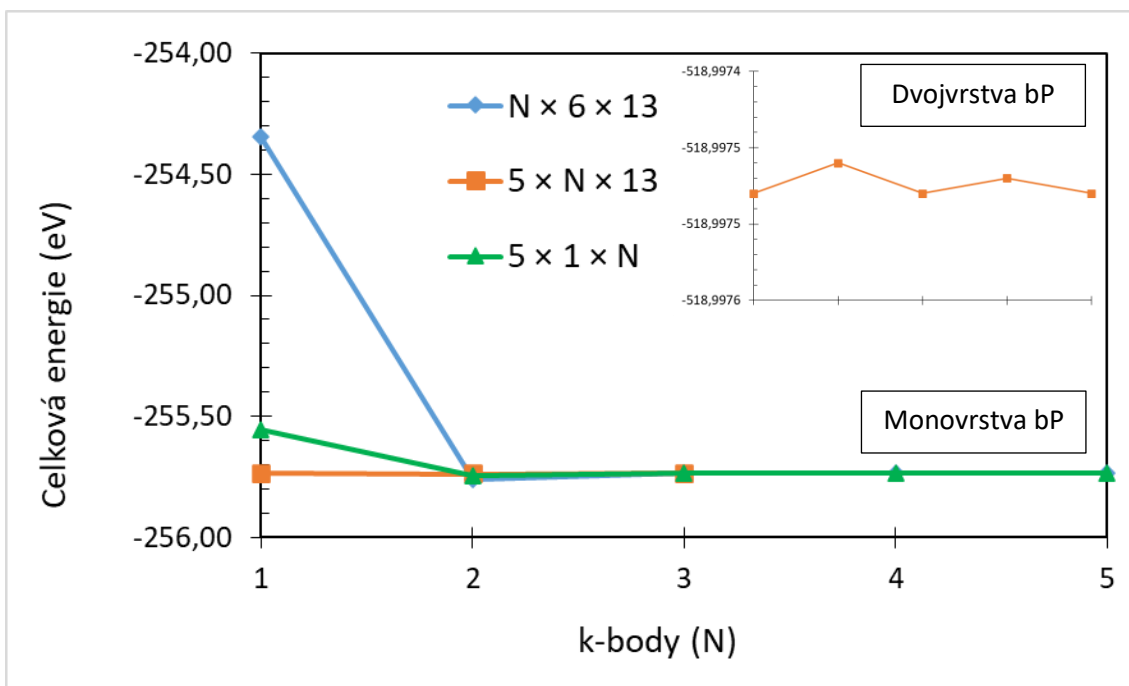
## 10 Přílohy



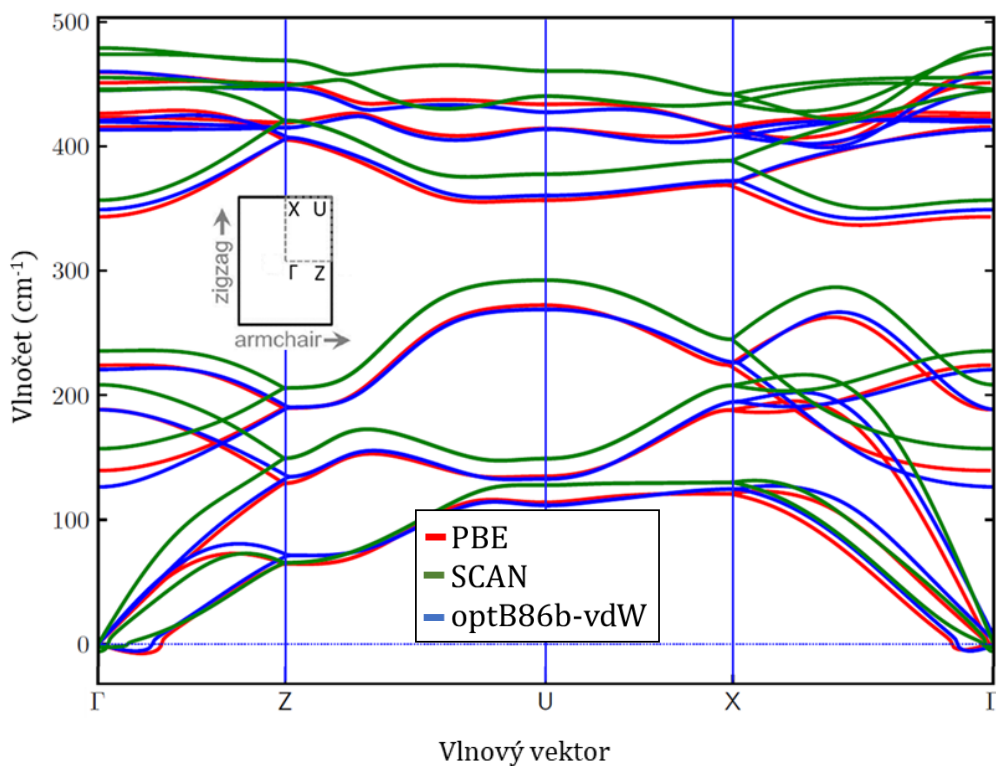
**Obr. S1:** Průběh optimalizace maximální kinetické energie rovinných vln (parametru ENCUT). Doporučená hodnota pro atom fosforu je 255 eV.



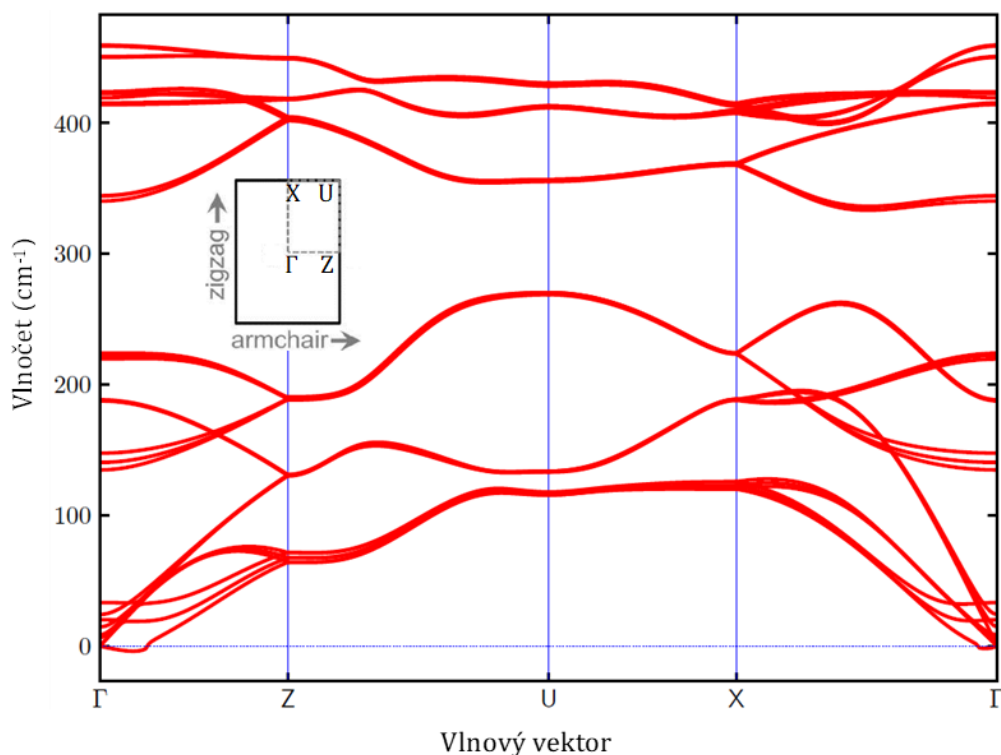
**Obr. S2:** Průběh optimalizace počtu k-bodů reprezentující základní buňku bulk bP v recipročním prostoru.



**Obr. S3:** Průběh optimalizace počtu k-bodů ve třech osách reciprokého prostoru pro monovrstvu a dvojvrstvu bP  $4 \times 4$ . Pro dvojvrstvu byl parametr optimalizovaný pouze v ose kolmé k rovině bP, která byla na základě výsledků pro monovrstvu popsána souborem  $5 \times 5$  k-bodů.



**Obr. S4:** Fonoňová disperze monovrstvy černého fosforu, vyřešená DFT funkcionaly PBE, SCAN a optB86b-vdW.



**Obr. S5:** Fonoonová disperze trojvrstvy černého fosforu vyřešená metodou DFPT s funkcioálem PBE. Vlnové vektory, podél kterých byla disperze řešena jsou společně s typem krystalografické osy vyznačené na vnořené první Brillouinově zóně.

**Tab. S1:** Vlnočty osmnácti Raman-aktivních módů trojvrstvy černého fosforu v  $\text{cm}^{-1}$ . Symetrie odpovídajících optických ( $\Gamma_{\text{opt}} = 2A_g + A_u + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + 2B_{3g}$ ) a akustických módů monovrstvy ( $\Gamma_{\text{aku}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ ) jsou uvedené v závorkách.

	PBE	optB88-vdW
$A_g(B_{2u})$	459,65	453,29
$A_g(A_g^2)$	450,54	437,86
$A_g^2$	450,39	437,45
$B_{3g}(B_{3g}^2)$	423,96	411,35
$B_{2g}$	423,03	408,64
$B_{2g}(B_{2g})$	422,91	407,94
$B_{3g}(B_{3g}^2)$	419,39	403,71
$B_{2g}(A_u)$	415,14	400,69
$A_g(A_g^1)$	344,31	337,86

	PBE	optB88-vdW
$A_g^1$	340,37	334,65
$B_{3g}(B_{3g}^1)$	223,91	217,05
$B_{3g}(B_{3g}^1)$	219,50	210,28
$B_{1g}(B_{1g})$	188,19	187,66
$B_{1g}(B_{1g})$	187,48	185,80
$B_{3g}(B_{1u})$	140,38	142,34
$A_g(B_{2u})$	19,99	40,75
$B_{1g}(B_{3u})$	14,59	19,77
$B_{3g}(B_{1u})$	6,54	4,13

Strukturní parametry základních buněk bulk, monovrstvy, dvojevrstvy a trojevrstvy černého fosforu, optimalizované z hlediska vdW funkcionálu optB88-vdW

bulk černý fosfor

```
1.0000000000000000
 3.3380165646259115  0.0000000000000000  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  10.7098696147612582  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  4.4655131788207800
```

P

8

Direct

```
0.0000000000000000  0.1006993123064616  0.0821165757440807
-0.0000000000000000  0.3993006876935306  0.5821165757441014
 0.0000000000000000  0.6006993123065224  0.4178834242559164
-0.0000000000000000  0.8993006876934776  0.9178834242558986
 0.5000000000000000  0.6006993123065224  0.0821165757440807
 0.5000000000000000  0.8993006876934776  0.5821165757441014
 0.5000000000000000  0.1006993123064616  0.4178834242559164
 0.5000000000000000  0.3993006876935306  0.9178834242558986
```

Monovrstva černého fosforu

```
1.0000000000000000
 3.3188483277000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  16.0000000000000000  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  4.5775097677999996
```

P

4

Direct

```
-0.0000000000000000  0.2618213334723993  0.5867107324869895
 0.0000000000000000  0.3949397016588546  0.4132892675130105
 0.5000000000150635  0.3949397016588546  0.0867107324869895
 0.5000000000150635  0.2618213334723993  0.9132892675130105
```



---

Dvojvrstva černého fosforu

1.0000000000000000  
3.3279341440999999 0.0000000000000000 0.0000000000000000  
0.0000000000000000 22.0000000000000000 0.0000000000000000  
0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.5235240309000000

P

8

Direct

0.0000000000000000 0.1914313552892320 0.5848989589806667  
0.0000000000000000 0.2888576601551177 0.4159161970508763  
-0.0000000000000000 0.4341801346403346 0.9159161970619364  
0.499999999849791 0.2888576601551177 0.0840838029601709  
0.499999999849791 0.4341801346403346 0.5840838029712246  
0.499999999849791 0.1914313552892320 0.9151010410303894  
-0.0000000000000000 0.5316064395107755 0.0848989589917143  
0.499999999849791 0.5316064395107755 0.4151010410193346

---

Trojvrstva černého fosforu

1.0000000000000000  
3.3312616685999998 0.0000000000000000 0.0000000000000000  
0.0000000000000000 28.0000000000000000 0.0000000000000000  
0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.5057838546999998

P

12

Direct

0.0000000000000000 0.1504199542513607 0.5843436852217891  
-0.0000000000000000 0.2270473202522724 0.4165140797642989  
-0.0000000000000000 0.3414215666084975 0.9165668183474107  
0.5000000000000000 0.2270473202522724 0.0834859202467932  
0.5000000000000000 0.3414215666084975 0.5834331816414906

0.5000000000000000 0.1504199542513607 0.9156563147671122  
0.0000000000000000 0.4182693063486463 0.0834331816525870  
-0.0000000000000000 0.5326435527013004 0.5834859202357076  
-0.0000000000000000 0.6092709187022135 0.4156563147782121  
0.5000000000000000 0.6092709187022135 0.0843436852328854  
0.5000000000000000 0.4182693063486463 0.4165668183363145  
0.5000000000000000 0.5326435527013004 0.9165140797532009