



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# AB INITIO STUDIUM ELEKTRONOVÉ STRUKTURY 2D MATERIÁLŮ

AB INITIO STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF 2D MATERIALS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ZDENKO PEKÁR

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Mgr. MIROSLAV ČERNÝ, Ph.D.

BRNO 2023



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Zdenko Pekár**  
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **prof. Mgr. Miroslav Černý, Ph.D.**  
Akademický rok: 2022/23

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Ab initio studium elektronové struktury 2D materiálů**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Dvojměrné (2D) materiály přitahují pozornost výzkumníků zejména pro svoji specifickou elektronovou strukturu, která se značně liší od struktury objemových systémů. Příkladem takových 2D materiálů jsou dichalkogenidy tranzitivních kovů, jako je disulfid molybdenu vykazující tzv. nepřímý zakázaný pás narušený od jeho monovrstvy, která má přímý zakázaný pás. Ladění zakázaného pásu střídáním takových monovrstev nabízí široké využití zejména v optoelektronice.

### **Cíle bakalářské práce:**

Student vytvoří modely objemových i 2D systémů vybraných materiálů. Následně za pomoci počítačových programů založených na teorii funkcionalu hustoty naleznou jejich rovnovážný stav a spočítají elektronovou strukturu. Důležitou součástí této práce bude optimalizace dvojevrstev a studium vlivu jejich geometrického uspořádání na elektronovou strukturu.

### **Seznam doporučené literatury:**

KITTEL, Charles. Introduction to solid state physics. 8th ed. Hoboken: John Wiley, c2005. ISBN 0-471-41526-x.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.  
děkan fakulty



## **Abstrakt**

V tejto bakalárskej práci sú najprv zhrnuté základné pojmy a princípy súvisiace s dichalkogenidmi tranzitívnych kovov a teóriou funkcionálu hustoty. Ďalej je v teoretickej časti uvedených niekoľko príkladov konfigurácií atómov mriežky takýchto materiálov a aproximácií výmenno-korelačného funkcionálu. Praktická časť je zameraná na výpočtovú simuláciu a optimalizáciu buniek rôznych fáz dichalkogenidov tranzitívnych kovov a porovnávanie ich vlastností s údajmi v odbornej literatúre, takisto ako získanie nových, doposiaľ neoverených údajov o týchto materiáloch.

## **Summary**

This bachelor's thesis begins with an overview of basic terminology and principles regarding transition metal dichalcogenides and density functional theory. The theoretical part then brings several examples of atomic configuration of such materials and approximations for the exchange-correlation functional. The practical part focuses on computational simulation and optimization of cells for various phases of transition metal dichalcogenides and their combinations, and compares their properties to those found in scientific literature and also gathers new, so far untested information about these materials.

## **Klíčové slová**

dichalkogenidy tranzitívnych kovov, disulfid molybdénu, disulfid volfrámu, teória funkcionálu hustoty, prvoprincipiálne výpočty, VASP

## **Keywords**

transition metal dichalcogenides, molybdenum disulfide, tungsten disulfide, density functional theory, Ab-initio calculations, VASP

PEKÁR, Z. *Ab initio studium elektronové struktury 2D materiálu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2023. 35 s. Vedoucí prof. Mgr. Miroslav Černý, Ph.D.

Prehlasujem, že túto prácu som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Zdenko Pekár





Ďakujem prof. Mgr. Miroslavovi Černému, Ph.D. za cenné rady a odborné vedenie  
mojej bakalárskej práce. Ďalej by som chcel poďakovať svojej rodine a blízkym za podporu.

Zdenko Pekár



# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>1 Dichalkogenidy tranzitívnych kovov</b>	<b>3</b>
1.1 Úvod	3
1.2 História	3
1.3 Štruktúra, vlastnosti a využitie	3
1.3.1 Kryštálová štruktúra a vlastnosti	3
1.3.2 Využitie	7
1.4 Disulfid molybdénu	7
1.5 Disulfid volfrámu	7
1.6 Metódy prípravy	8
<b>2 Výpočtové metódy</b>	<b>9</b>
2.1 Úvod	9
2.2 Ab initio metódy	9
2.2.1 Hartreeho-Fockova metóda	10
2.3 Teória funkcionálu hustoty	12
2.3.1 Lokálne funkcionály	15
2.3.2 Nelokálne funkcionály	15
2.3.3 Hybridné funkcionály	15
2.3.4 Pseudopotenciály	16
2.4 VASP	16
2.4.1 Vstupné súbory pre výpočet	17
<b>3 Praktická časť</b>	<b>18</b>
3.1 Objemový model MoS <sub>2</sub> a WS <sub>2</sub>	18
3.2 Dvojvrstvové heteroštruktúry MoWS <sub>4</sub>	20
3.2.1 Optimalizácia štruktúrnych parametrov	20
3.2.2 Elektronová štruktúra	22
<b>Záver</b>	<b>28</b>
<b>Literatúra</b>	<b>29</b>
<b>Zoznam použitých skratiek</b>	<b>35</b>

# Úvod

Po objavení pozoruhodných elektronických a fyzikálnych vlastností grafénu sa v poslednom desaťročí venovala veľká pozornosť dvojrozmerným materiálom. Dichalkogenidy tranzitívnych kovov (TMD) predstavujú alternatívnu skupinu 2D vrstvených materiálov, ktoré sa odlišujú od polokovného charakteru grafénu. Vykazujú rôznorodé vlastnosti, ktoré závisia na ich zložení a môžu byť polovodičmi ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ), polokovmi ( $\text{WTe}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$ ), pravými kovmi ( $\text{NbS}_2$ ,  $\text{VSe}_2$ ) či supravodičmi ( $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ). Vlastnosti TMD môžu byť regulované podľa ich kryštálovej štruktúry, počtu vrstiev a geometrického usporiadania atómov v jednotlivých vrstvách. Táto práca sa venuje výpočtovej simulácii a optimalizácii buniek  $\text{MoS}_2$  a  $\text{WS}_2$  v rôznych geometrických usporiadaniach atómov mriežky, ich porovnaní s experimentálnymi údajmi v odbornej literatúre a štúdiu vplyvu geometrického usporiadania dvojvrstvovej heteroštruktúry  $\text{MoWS}_4$  na elektrónovú štruktúru.

Na výpočtovú simuláciu a optimalizáciu buniek týchto materiálov bol použitý program VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) založený na teórii funkcionálu hustoty.

Výstupnými prvkami tejto práce sú rozmery optimalizovaných buniek objemových verzií  $\text{MoS}_2$  a  $\text{WS}_2$  pre rôzne aproximácie výmenno-korelačného funkcionálu, rovnovážne medzirovinné vzdialenosti dvojvrstvovej heteroštruktúry  $\text{MoWS}_4$  v 2H a 3R konfiguráciách a tiež grafy závislosti energie významných bodov Brillouinovej zóny na medzirovinných vzdialenosti dvojvrstvovej heteroštruktúry  $\text{MoWS}_4$  v týchto konfiguráciách.

# 1. Dichalkogenidy tranzitívnych kovov

## 1.1. Úvod

V súčasnosti si komunita výskumníkov uvedomuje, že ladením počtu vrstiev všetkých vrstvených materiálov je možné dosiahnuť nevidaných vlastností. V tomto kontexte 2D materiály, menovite dichalkogenidy tranzitívnych kovov získali v poslednom desaťročí celosvetovú pozornosť. Táto kapitola je venovaná práve dichalkogenidom tranzitívnych kovov. Je predstavená ich história, štruktúra, elektronické, optické a mechanické vlastnosti, využitie v priemysle a metódy prípravy.

## 1.2. História

Dichalkogenidy tranzitívnych kovov (Transition Metal Dichalcogenides-TMD) majú dlhú a úspešnú históriu. Linus Pauling bol prvý, kto objavil ich štruktúru v roku 1923 [1]. Do 60. rokov 20. storočia bolo objavených okolo 60 TMD, z ktorých aspoň 40 malo vrstvenú štruktúru [2]. Robert Frindt publikoval prvé články o použití lepiacich pásovk na spracovanie ultratenkých vrstiev  $\text{MoS}_2$  v roku 1963 [3] a jednovrstvové  $\text{MoS}_2$  suspenzie boli prvýkrát dosiahnuté v roku 1986 [4].

V 90. rokoch 20. storočia, Reshef Tenne a ostatní vyvinuli signifikantné úsilie v poli anorganických fullerénov a nanotrubiiek, začínajúc objavom  $\text{WS}_2$  nanotrubiiek a vnorených častíc [5], čo nasledovala syntéza  $\text{MoS}_2$  nanotrubiiek a nanočastíc [6]. Rýchly nárast výskumu spojeného s grafénom rozprúdil rozvoj metód používaných na prácu s vrstvenými materiálmi, čo vydláždilo novú cestu do výskumu TMD.

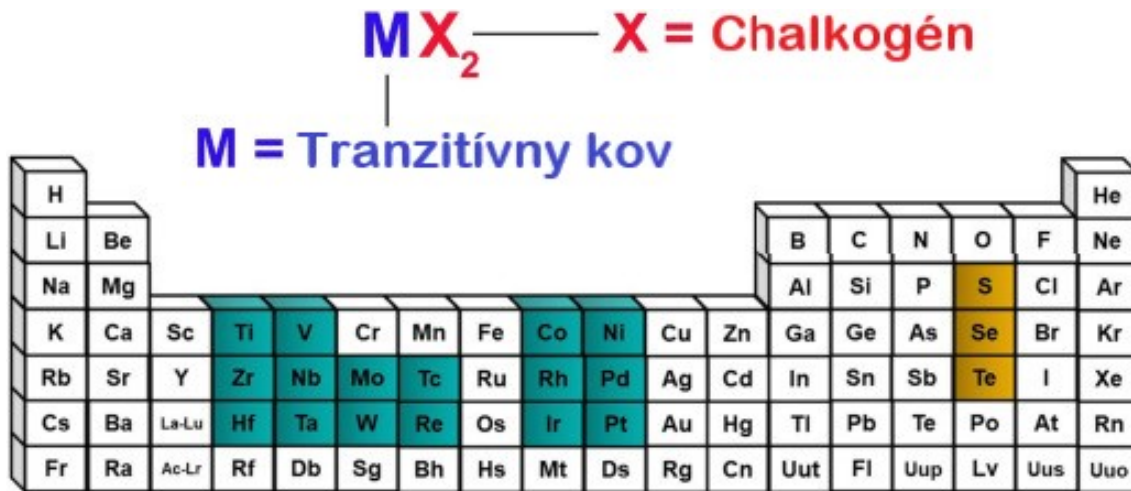
## 1.3. Štruktúra, vlastnosti a využitie

Chemický zápis TMD je v tvare  $\text{MX}_2$ , kde M je tranzitívny kov od skupiny IVB (Ti, Zr, Hf), skupiny VB (V, Nb, Ta), skupiny VIB (Mo, W), skupiny VIIB (Re) až po skupinu VIII (Pd, Pt) a X je chalkogén (S, Se alebo Te) [7]. Všetky prvky tvoriace TMD sú vyznačené na obr. 1.1. Jednotlivé TMD existujú v rôznych fázach príslušných ako monovrstvám TMD, tak viacvrstvovým TMD. V tejto časti sa venujem štruktúre, vlastnostiam a využitiu TMD.

### 1.3.1. Kryštálová štruktúra a vlastnosti

TMD majú vrstvené štruktúry s dvomi hlavnými významnými fázami, a sítě 2H a 3R, pričom obidve patria do hexagonálnych konfigurácií, ale majú iné poradie vrstvenia [8]. Monovrstvy  $\text{MX}_2$ , slúžiace ako stavebné kamene na objemové  $\text{MX}_2$  kryštály, sú identické v oboch fázach a sú zložené z atómovej vrstvy hexagonálne usporiadaných atómov kovu a z dvoch podobne usporiadaných vrstiev atómov chalkogénu, ktoré vrstvu atómov kovu obopínajú z oboch strán. Takéto usporiadanie je bežne označované ako tzv. sendvičová

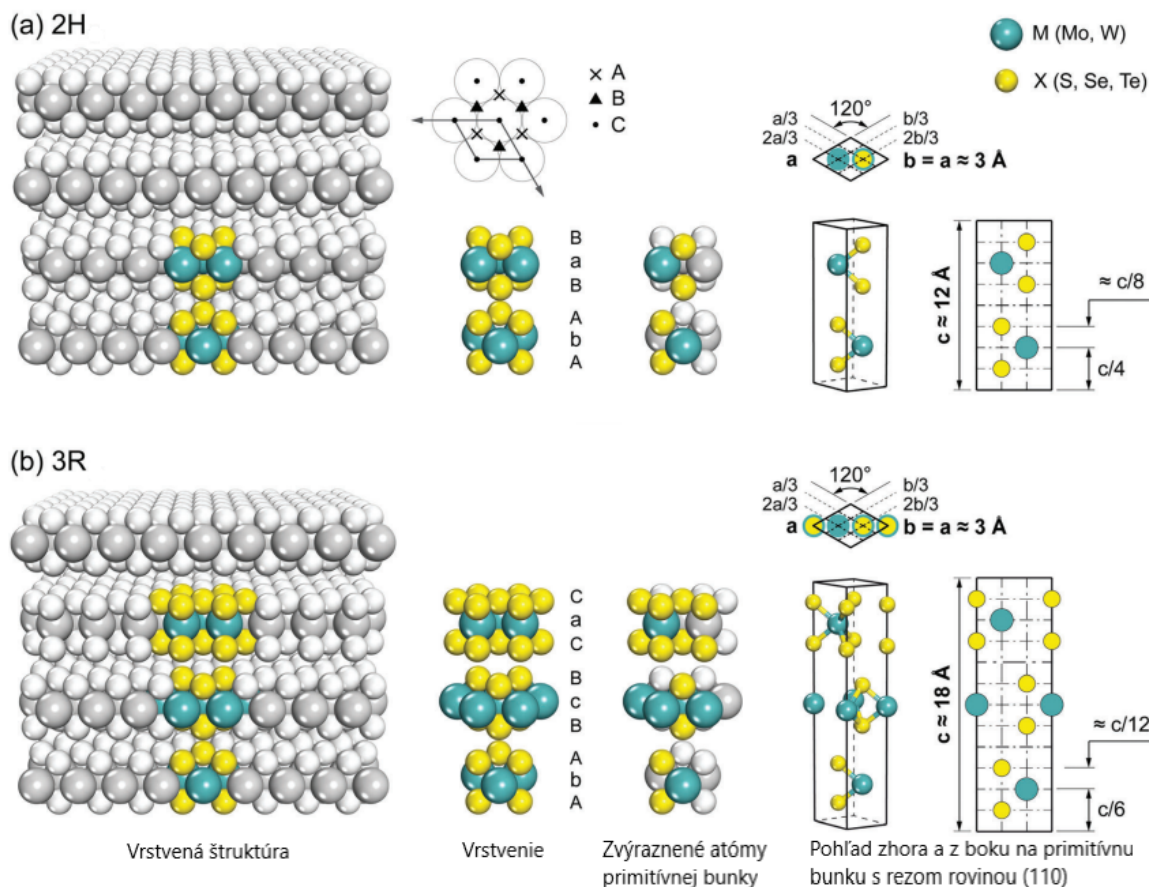
### 1.3. ŠTRUKTÚRA, VLASTNOSTI A VYUŽITIE



Obr. 1.1: Periodická tabuľka prvkov s vyznačenými prvkami tvoriacimi TMD [9]

štruktúra. Atómy v rámci monovrstiev sú viazané silnými kovalentnými väzbami, zatiaľ čo jednotlivé monovrstvy sú viazané slabými van der Waalsovými väzbami [10] [11].

Najbežnejšie vyskytujúca sa fáza, 2H (tiež známa ako 2H-MX<sub>2</sub> alebo 2H<sub>c</sub> fáza), kde veľké písmeno "H" indikuje hexagonálnu kryštálovú mriežku a číslo "2" predstavuje počet molekúl v primitívnej bunke, má poradie vrstvenia v tvare AbA|BaB, čo v praxi znamená, že atóm kovu jednej monovrstvy z pohľadu zhora prekrýva atómy chalkogénu druhej vrstvy, resp. naopak [12]. Toto vrstvenie je zobrazené na obr. 1.2. Na druhej strane,

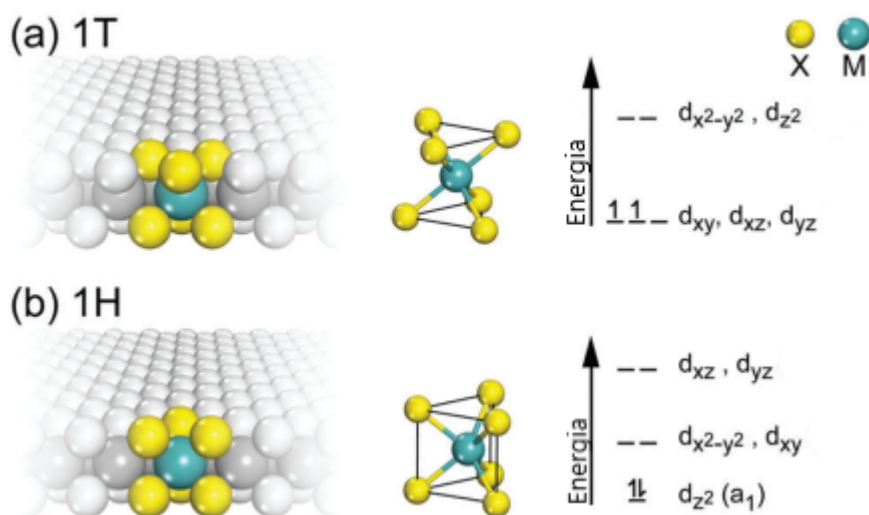


Obr. 1.2: Kryštálová štruktúra dvoch bežných fáz TMD: (a) 2H-MX<sub>2</sub> a (b) 3R-MX<sub>2</sub> [13]

## 1. DICHALKOGENIDY TRANZITÍVNYCH KOVOV

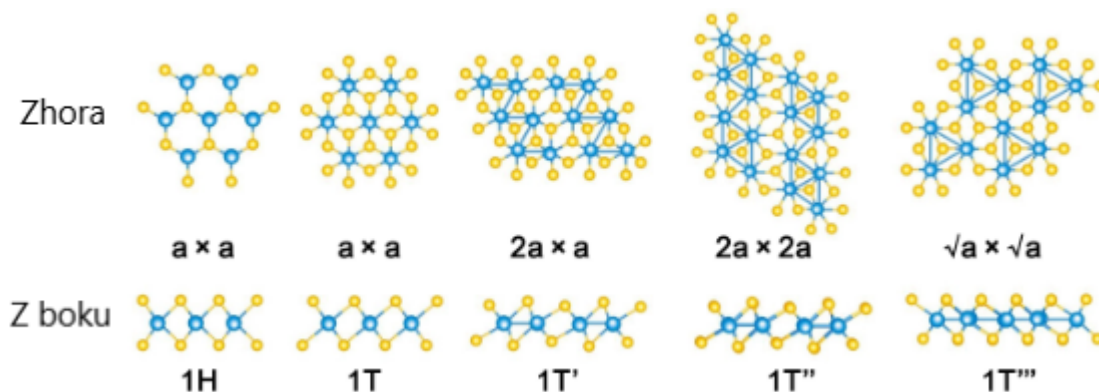
fáza 3R (3R-MX<sub>2</sub>, resp. 3R<sub>b</sub> fáza), kde písmeno "R" indikuje romboedrickú kryštalovú mriežku a číslo "3" predstavuje počet molekúl v primitívnej bunke, má vrstvenie v tvare AbA|BcB|CaC [14] zobrazené na obr. 1.2.

Tieto fázy vznikajú rôznym skladaním 1H fáz monovrstiev TMD. Monovrstvy TMD sa vyskytujú vo viacerých fázach, menovite trigonálna prizmatická 1H fáza, kedy sú TMD polovodiče a oktaedrická kovová 1T fáza [15]. 1H fáza prislúcha vrstvenie typu AbA, zobrazené na obr. 1.3, kde sú atómy chalogénu hornej a spodnej vrstvy v rovnakej pozícii nad sebou. Ak posunieme jednu z dvoch vrstiev atómov chalogénu, 1H fáza sa zmení na 1T fázu s vrstvením typu ABC [15], ktoré je tiež na obr. 1.3. Experimentálne a teoretické



Obr. 1.3: Kryštalová štruktúra dvoch fáz monovrstiev TMD: (a) 1T-MX<sub>2</sub> a (b) 1H-MX<sub>2</sub> a diagramy ich energetických hladín [13]

štúdiá však ukazujú, že za bežných podmienok je 1T fáza nestabilná, spontánne sa vykriví a sformuje skreslenú štruktúru známu ako 1T'-MX<sub>2</sub> [15]. Obdobným spôsobom sa formujú aj ďalšie skreslené štruktúry 1T''-MX<sub>2</sub> a 1T'''-MX<sub>2</sub>. Všetky tieto skreslené štruktúry sú na obr. 1.4 porovnané s 1H a 1T fázou, pričom atóm tranzitívneho kovu je zobrazený modrou farbou a atóm chalogénu žltou farbou.



Obr. 1.4: Kryštalová štruktúra 1H, 1T, 1T', 1T'' a 1T''' fáz TMD, resp. pohľad zhora a z boku [16]

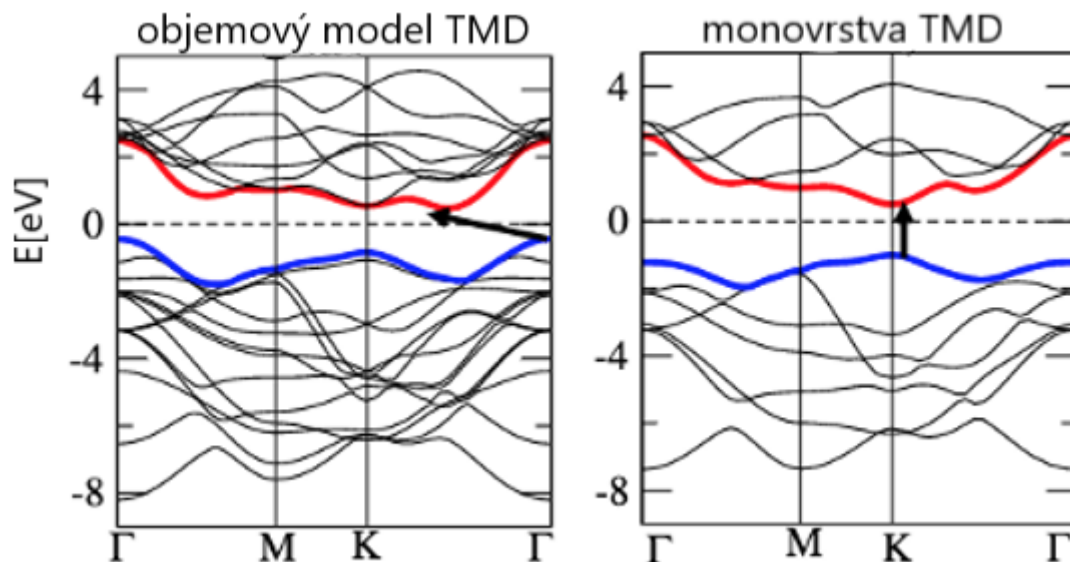
### 1.3. ŠTRUKTÚRA, VLASTNOSTI A VYUŽITIE

Plnenie d orbitálu tranzitívnych kovov má priamy vplyv na atómovú štruktúru vrstiev TMD. V 1H fáze (a teda aj v 2H a 3R fázach) podľa teórie kryštálového poľa delíme d orbitál na tri energiové hladiny,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2, xy}$ ,  $d_{xy, yz}$ , kde x, y, a z sú súradnice ôs kartézského súradnicového systému, ktorý je použitý na popis orientácie ligandového poľa okolo iónu kovu. V 1T fáze sa d orbitál tranzitívneho kovu delí na tri energiové hladiny,  $d_{xy, yz, zx}$ ,  $d_{x^2-y^2, z^2}$ . Počet d elektrónov tranzitívneho kovu stanoví termodynamicky stabilnú fázu TMD. V skupine IVB( $d^0$ ) a skupine VIII (Pd a Pt,  $d^6$ ) tvoria TMD zvyčajne T fázu. Skupina VIB( $d^2$ ) TMD zväčša vykazuje H fázu, kým skupina VB( $d^1$ ) TMD môže vykazovať aj H, aj T fázy. V skupine VIIB( $d^3$ ) TMD tvoria skreslenú T' fázu [7].

Ak vezmeme ako príklad  $\text{MoS}_2$ , H fáza je jej termodynamicky stabilnou fázou s najnižšou energiou. Ako už bolo vyššie spomenuté, v prítomnosti vonkajšej sily  $\text{MoS}_2$  môže prejsť do metastabilnej 1T fázy [17]. 1T- $\text{MoS}_2$  sa za bežných podmienok vykriví za účelom zníženia energie a sformuje skreslené 1T' alebo 1T'' fázy. Pod vysokým tlakom sa z 1T''- $\text{MoS}_2$  stáva 1T'''- $\text{MoS}_2$  [18] [19].

Zakázaný pás v 2D TMD závisí ako na fáze, tak na počte vrstiev štruktúry. 2H- $\text{MoS}_2$  je polovodič so zakázaným pásom meniacim sa z nepriameho na priamy so znižujúcim sa počtom vrstiev [20] [21]. Zatiaľ čo 1T- $\text{MoS}_2$  je kov [22], teoretické výpočty ukazujú, že 1T'- $\text{MoS}_2$  je polokov [23] a 1T'''- $\text{MoS}_2$  je polovodič s nepriamym zakázaným pásom o hodnote 0,65 eV. Pre 1T'' nebola vykonaná obsiahla analýza elektronických vlastností, ale predpokladá sa, že to je polokov alebo polovodič s úzkym zakázaným pásom [19].

Práve zakázaný pás je základnou charakteristikou polovodičových materiálov, ktorá určuje ich elektrické a optické vlastnosti. V mnohých polovodičových TMD nastáva prechod z nepriameho zakázaného pásu pre objemové modely na priamy zakázaný pás u monovrstiev. Tento prechod je zobrazený na obr. 1.5. Pri prechode z objemového modelu na monovrstvu tiež pozorujeme silnú fotoluminescenciu, čo otvára rôzne možnosti aplikácie v optoelektronike [24]. Vo všeobecnosti existuje veľa vlastností monovrstiev TMD, ktoré závisia na počte vrstiev či rôznych typoch vrstvenia, ktoré sa výrazne líšia od svojich objemových modelov.



Obr. 1.5: Porovnanie pásových štruktúr a prechodu pre objemový model TMD a monovrstvu TMD [25]



### 1.3.2. Využitie

Čo sa týka využitia TMD, vďaka svojim vlastnostiam oproti zaužívaným materiálom rastú na popularite vo viacerých vedeckých odvetviach. Najaktívnejším z týchto odvetví je za posledných desať rokov elektronika. Nakoľko kremíkové polovodiče už dosiahli svoje výkonnostné limity a z elektronického priemyslu je vysoký dopyt po nových, výkonnostnejších materiáloch, ktoré umožňujú tvorbu rýchlejších zariadení s menšou spotrebou energie, veľa výskumu bolo venovaného práve 2D materiálom. Na čele týchto materiálov stále stojí grafén, avšak TMD 6. skupiny PTP, menovite  $\text{MoS}_2$  a  $\text{WSe}_2$ , sú viac sľubné ako grafén v mnohých ohľadoch, pretože majú vhodný zakázaný pás, ktorý u grafénu vôbec nie je [26]. Tieto TMD sa využívajú ako tranzistory či v optoelektronike, kde pôsobia ako LED diódy, fotovoltaické cely, vyžiarovače či pohlcovače svetla, alebo fotokatalyzátory. Používajú sa ešte v smartfónoch či ako pamäťové zariadenia [13].

Ďalšou oblasťou využitia TMD je ukladanie energie. S obavou vyčerpania fosílnych palív v budúcnosti sa viac pozornosti venuje obnoviteľným zdrojom energie ako solárna či veterná energia. Tieto typy energií však závisia na denných a obdobných zmenách, ktoré obmedzujú ich dostupnosť, a preto je esenciálne tvoriť zariadenia, ktoré energiu ukladajú. Patria sem palivové cely, batérie, kondenzátory a superkondenzátory [27] [28].

Niektoré TMD sú tiež používané ako elektronické, optické a elektrochemické senzory [29]. Ich polovodivý charakter z nich robí ideálnu stavebnú jednotku pre snímanie biomolekúl, plynov a tiež chemickú detekciu [30].

TMD sa tiež používajú ako priemyselné katalyzátory v hydrorafinačných procesoch ako hydrodesulfurizácia, hydrodenitrogenácia či hydrodeoxygenácia, ktoré odstraňujú atómy síry, dusíka a kyslíka z ťažkej ropy a zemného plynu [13].

## 1.4. Disulfid molybdénu

Disulfid molybdénu ( $\text{MoS}_2$ ) je anorganická zlúčenina zložená z molybdénu a síry. Je striebristo čiernej farby a v prírode sa nachádza vo forme minerálu molybdenitu, ktorý je hlavným zdrojom molybdénu [31]. Nie je to príliš reaktívna látka. Často sa používa ako suchý lubrikant vďaka svojmu nízkemu koeficientu trenia a odolnosti.  $\text{MoS}_2$  patrí k vrstvenej vetve rodiny TMD. Bežne je  $\text{MoS}_2$  viacvrstvý polovodič s nepriamym zakázaným pásom o veľkosti 1,23 eV [32], kým vo forme monovrstvy má priamy zakázaný pás o približnej veľkosti 1,8 eV [24].

## 1.5. Disulfid volfrámu

Disulfid volfrámu ( $\text{WS}_2$ ) je anorganická látka zložená z volfrámu a síry. V prírode sa nachádza vo forme minerálu volframitu [33]. Vo svojej objemovej verzii tvorí tmavo-sivé hexagonálne kryštály s vrstvenou štruktúrou. Podobne ako disulfid molybdénový vykazuje vlastnosti suchého lubrikantu. Vo svojej objemovej verzii je to polovodič s nepriamym zakázaným pásom o hodnote 1,35 eV [34], no vo forme monovrstvy má priamy zakázaný pás o veľkosti 2,05 eV [35].

## 1.6. Metódy prípravy

Rozvoj ľahkých, uskutočnitelných a spoľahlivých metód prípravy ultratenkých 2D nanomateriálov ako TMD má veľký význam pre prieskum ich vlastností a využitia. Poháňaný fascinujúcimi vlastnosťami a sľubnými aplikáciami, veľké úsilie bolo vynaložené na prieskum rôznych druhov syntetických stratégií na výrobu ultratenkých 2D nanomateriálov. Do dnešného dňa bolo vynájdených veľa spoľahlivých syntetických metód. Všeobecne sa všetky tieto metódy klasifikujú do dvoch kategórií prístupu, a síce top-down a bottom-up prístupu [36].

Top-down prístupom transformujeme objemový materiál do malých častíc o veľkosti nanometrov. Tento prístup je síce jednoduchý na použitie, ale je neefektívny na výrobu extrémne malých a nepravidelne tvarovaných častíc. Obtiažnosť dosiahnutia riadneho tvaru a veľkosti častice je hlavnou nevýhodou tohto prístupu. Zaradujeme sem metódy ako mechanická či chemická exfoliácia [37].

Bottom-up prístup je presným náprotivkom top-down prístupu. Nanomateriály s dobre definovaným tvarom, veľkosťou a chemickým zložením sú formované prostredníctvom rastu a samovoľným zoskupovaním atómov a molekúl ako ich stavebných blokov. Patria sem metódy ako chemická depozícia výparov či molekulárna lúčová epitaxia [37].

## 2. Výpočtové metódy

### 2.1. Úvod

Výpočtové metódy v tejto problematike sa delia na dve vetvy, ktoré sa k výpočtom vlastností skúmaných systémov stavajú so značným rozdielom - molekulovú mechaniku, ktorá pracuje s medziatómovými potenciálmi a metódy kvantovej chémie. V tejto práci som na výpočty skúmaných materiálov použil metódy kvantovej chémie.

Celkovým cieľom väčšiny metód kvantovej chémie je nájdenie približného riešenia časovo nezávislej, nerelativistickej Schrödingerovej rovnice [38]:

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i\psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

kde  $\psi_i$  je vlnová funkcia  $i$ -teho stavu systému, ktorá závisí na súradniciach  $\mathbf{x}_i$ , ktoré obsahujú aj priestorové, aj spinové súradnice a priestorových súradniciach jadier  $\mathbf{R}_i$ .  $E_i$  je číselná hodnota energie prislúchajúca stavu popísanému vlnovou funkciou  $\psi_i$ .  $\hat{H}$  je Hamiltonov operátor systému zloženého z  $M$  jadier a  $N$  elektrónov v absencii elektrického či magnetického poľa.  $\hat{H}$  je diferenciálny operátor reprezentujúci celkovú energiu a môžeme ho zapísať vzťahom [38]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

Prvé dva členy pravej strany rovnice predstavujú kinetickú energiu elektrónov a jadier, kde Laplaceov operátor  $\nabla_q^2$  ( $q = i, A$ ) je definovaný ako suma diferenciálnych operátorov, pričom v kartézskych súradniciach je zapísaný nasledovne [38]:

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2},$$

a  $M_A$  je hmotnosť jadra  $A$  v násobkoch hmotnosti jedného elektrónu.  $Z_q$  ( $q = A, B$ ) je atómové číslo jadra v pozícii  $q$ . Zvyšné tri výrazy definujú potenciálnu časť Hamiltoniánu a reprezentujú príťažlivú elektrostatickú interakciu jadier a elektrónov, ďalej odpudivý potenciál spôsobený vzájomnými interakciami elektrónov s elektrónmi a jadier s jadrami. Členy  $r_{pq}$  a  $R_{pq}$  sú vzdialenosti medzi časticami  $p$  a  $q$  ako rozdiel ich polohových vektorov v tvare [38]:

$$r_{pq} = |\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|, \quad R_{pq} = |\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q|,$$

kde  $r_{pq}$  je vzdialenosť medzi elektrónmi a  $R_{pq}$  vzdialenosť medzi jadrami. Len niekoľko typov jednoduchých systémov má známe analytické riešenie Schrödingerovej rovnice, napr. častica v nekonečne hlbokoj potenciálovej diere, kvantový harmonický oscilátor či atóm vodíka.

### 2.2. Ab initio metódy

Schrödingerovu rovnicu zo vzťahu 2.1 môžeme ešte ďalej zjednodušiť ak využijeme význačného rozdielu hmotností jadier a elektrónov. Aj najľahšie jadro, patriace atómu vodíka, má hmotnosť zhruba 1800-krát väčšiu ako elektrón. Tým pádom sa jadrá pohybujú

## 2.2. AB INITIO METÓDY

oveľa pomalšie ako elektróny a môžeme ich vnímať ako fixné oproti pohybujúcim sa elektrónom. Táto úvaha je známa aj ako Bornova-Oppenheimerova aproximácia. Ak vnímame jadrá ako fixné, ich kinetická energia je nulová a potenciálna energia spôsobená odpudivými silami medzi jednotlivými jadrami je len konštantna. Potom môžeme Hamiltonov operátor z rovnice 2.2 zapísať v zjednodušenom tvare [39]:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}.$$

Riešením Schrödingerovej rovnice s  $\hat{H}_{\text{elec}}$  je elektrická vlnová funkcia  $\psi_{\text{elec}}$  a elektrická energia  $E_{\text{elec}}$ . Celková energia je potom daná súčtom elektrickej energie a konštantnej potenciálnej energie spôsobenej odpudivými silami medzi jednotlivými jadrami. Schrödingerova rovnica v tomto prípade vyzerá nasledovne [39]:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}}.$$

Aj po užití Bornovej-Oppenheimerovej aproximácie je však Schrödingerova rovnica neriešiteľná, no v dnešnej dobe existujú metódy, ktoré dospievajú aspoň k približnému riešeniu [40].

### 2.2.1. Hartreeho-Fockova metóda

Jedným z užitočných prvoprincipiálnych prístupov je práve Hartreeho-Fockova metóda. Myšlienkou tejto metódy je, že  $N$ -elektrónovú vlnovú funkciu  $\psi_S$  nahradíme antisymetrizovaným súčinom  $N$  jedoelektrónových vlnových funkcií, pričom uvažujeme systém, v ktorom nedochádza k vzájomným interakciám medzi elektrónmi (ďalej nazývaný ako referenčný neinterakčný systém). Tento súčin sa bežne nazýva Slaterov determinant  $\Phi_{\text{SD}}$  [41], ktorý potom vyzerá nasledovne [40]:

$$\psi_S = \Phi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_1(\mathbf{x}_N) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{x}_1) & \chi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

kde jedoelektrónové vlnové funkcie  $\chi_i(\mathbf{x}_i)$  nazývame spinové orbitály a sú zložené z priestorového orbitálu  $\phi_i(\mathbf{r})$  a jednej z dvoch ortonormálnych spinových funkcií  $\alpha(s)$  alebo  $\beta(s)$  v tvare [40]:

$$\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta,$$

kde spinové orbitály majú taký význam, že  $|\chi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}$  predstavuje pravdepodobnosť nájdenia elektrónu so spinom daným funkciou  $\sigma$  v časti objemu  $d^3\mathbf{r}$  [40].

Rozpísaný determinant by obsahoval práve  $N!$  členov. Ak predpokladáme, že jedoelektrónové vlnové funkcie  $\chi_i(\mathbf{x}_j)$  sú normalizované, potom konštantna  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  normalizuje vlnovú funkciu celého systému. Pomocou variačného princípu z výrazu pre celkovú ener-

giu a použitím metódy Lagrangeových multiplikátorov prídeme k Hartreeho-Fockovým rovniciam pre jedoelektrónové vlnové funkcie [40]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq i}^N \left[ \int \frac{|\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{j \neq i}^N \left[ \int \frac{\chi_j(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij}\chi_j.$$

Túto rovnicu môžeme upraviť pomocou Fockovho operátora pôsobiaceho na funkcie  $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ , ktorý môžeme rozdeliť na tri časti. Prvá časť [40],

$$\hat{H}^n(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}},$$

popisuje kinetickú a potenciálnu energiu elektrónu v poli jadier. Coulombovská časť [40],

$$\hat{C}_j(\mathbf{x}_1) = \int \frac{|\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{x}_2,$$

zahŕňa vzájomnú elektrostatickú interakciu elektrónov a výmenná časť [40],

$$\hat{H}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[ \int \frac{\chi_j(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1),$$

popisuje interakciu elektrónov s rovnakými spinmi. Práve výmenná časť zaisťuje nulovú pravdepodobnosť nájdenia 2 elektrónov s rovnakým spinom v jednom bode, čo vyhovuje Pauliho vylučovaciemu princípu. V našom systéme Fockov operátor nadobúda podobu [40]:

$$\hat{f}_i(\mathbf{x}_1) = \hat{H}^n(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N \left[ \hat{C}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{H}_j(\mathbf{x}_1) \right].$$

Definujeme ho jeho pôsobením na spinový orbitál  $\chi_i$  [40]:

$$\hat{f}_i\chi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij}\chi_i,$$

pričom pre túto rovnicu nenachádzame veľké praktické využitie, a tak uvažujeme  $\epsilon_{ij} = 0$  pre  $i \neq j$ , čím získame štandardné vyjadrenie Hartreeho-Fockovej rovnice, kde hľadáme vlastnú hodnotu vlnovej funkcie  $\chi_i$  [40]:

$$\hat{f}_i\chi_i = \epsilon_i\chi_i.$$

Hartreeho-Fockovu rovnicu môžeme riešiť napríklad self-konzistentným prístupom. Vezmeme si skúšobné riešenie  $\chi_i$  Hartreeho-Fockovej rovnice, vypočítame Coulombovskú a výmennú časť a získame druhé riešenie Hartreeho-Fockovej rovnice. Postupne teda ladíme riešenia, ktoré korešpondujú menším a menším celkovým energiám až do bodu, kedy sa výsledky pre všetky elektróny nemenia a riešenie je teda self-konzistentné. Význačným nedostatkom Hartreeho-Fockovej metódy je chyba spôsobená použitím jedoelektrónovej aproximácie a nezahrnutie korelačnej energie. Tento nedostatok riešia naväzujúce post-HF metódy alebo teória funkcionálu hustoty.

## 2.3. Teória funkcionálu hustoty

Teória funkcionálu hustoty (Density Functional Theory-DFT) v dnešnej dobe patrí medzi najpoužívanejšie metódy kvantovej chémie vďaka dobrej relatívnej presnosti vzhľadom na výpočtovú náročnosť. Jej základy položili v roku 1964 Pierre Hohenberg a Walter Kohn [42] dôkazom, že energia základného stavu je jednoznačným funkcionálom elektrónovej hustoty, tj Hohenbergov-Kohnov prvý teorém zapísaný ako [38]:

$$E_0 = E_0[\rho_0].$$

Tento fakt je veľmi prekvapivý, nakoľko vlnová funkcia systému s  $N$  elektrónmi, z ktorej môžeme pomocou Schrödingerovej rovnice vypočítať energiu, je funkciou  $3N$  premenných, zatiaľ čo elektrónová hustota  $\rho$ , ktorá vyjadruje rozloženie pravdepodobnosti výskytu elektrónov v priestore, je funkciou len troch premenných. Namiesto práce s vlnovou funkciou budeme za výhodnejšiu teda považovať prácu s elektrónovou hustotou. Treba poznamenať, že v tejto časti budú jedoelektrónové vlnové funkcie zapisované ako  $\psi_i$  namiesto  $\chi_i$ , kvôli jasnému rozlíšeniu Kohnovej-Shamovej metódy [39] a Hartreeho-Fockovej metódy. Keďže je energia základného stavu funkcionálom elektrónovej hustoty, funkcionálom elektrónovej hustoty sú aj jej jednotlivé komponenty rozpísané nasledovným spôsobom [38]:

$$E_0[\rho_0] = E_{\text{Ne}}[\rho_0] + E_{\text{ee}}[\rho_0] + T[\rho_0]. \quad (2.3)$$

V tejto chvíli je výhodné rozdeliť pravú stranu rovnice na časti, ktoré sú závislé od daného systému ako potenciál spôsobený príťažlivosťou elektrónov s jadrami  $E_{\text{Ne}}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{\text{Ne}} d\mathbf{r}$  a časti  $E_{\text{ee}}[\rho_0]$  a  $T[\rho_0]$ , ktorých podoba nezávisí od  $N$ ,  $R_A$  a  $Z_A$ .

Ak spojíme časti nezávislé od systému do nového výrazu, ktorým je Hohenbergov-Kohnov funkcionál  $F_{\text{HK}}$ , dostaneme rovnicu 2.3 v podobe [38]:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{\text{Ne}} d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}(\rho_0). \quad (2.4)$$

Hohenbergov-Kohnov funkcionál pre určitú hustotu  $\rho(\mathbf{r})$  dá očakávanú hodnotu  $\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \psi \rangle$ . Toto je suma operátorov kinetickej energie a odpudivej energie vzájomnej interakcie 2 elektrónov s vlnovou funkciou  $\psi$  prislúchajúcou základnému stavu, pričom je s danou hustotou  $\rho(\mathbf{r})$  prepojená. Pre  $F_{\text{HK}}$  teda platí [38]:

$$F_{\text{HK}}(\rho) = T(\rho) + E_{\text{ee}}(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \psi \rangle.$$

Ak by sme poznali  $F_{\text{HK}}$ , vedeli by sme exaktné riešenie Schrödingerovej rovnice. Obidve zložky tohto funkcionálu však nevieme presne vyjadriť, no z  $E_{\text{ee}}$  vieme aspoň vyjadriť klasickú Coulombovskú časť  $J[\rho]$  vo vzťahu [38]:

$$E_{\text{ee}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho].$$

$E_{\text{ncl}}[\rho]$  je tzv. neklasický príspevok k interakcii typu elektrón-elektrón obsahujúci všetky efekty self-interakčnej korekcie, výmennej a Coulombovskej korelačnej energie.

Druhý Hohenbergov-Kohnov teorém [42] poskytuje variačný princíp energie. Hovorí, že pre určitú hustotu  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  takú, že  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  a  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  platí [38]:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{\text{Ne}}[\tilde{\rho}] + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}].$$

Každá takáto hustota  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  definuje svoj vlastný Hamiltonov operátor  $\hat{H}$  a tým pádom aj vlnovú funkciu  $\tilde{\psi}$ . Túto vlnovú funkciu potom môžeme vziať ako skúšobnú pre Hamiltonov operátor generovaný z vonkajšieho potenciálu  $V_{\text{ext}}$ , čím dostaneme [38]:

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle.$$

Variačným princípom môžeme teda získať energiu základného stavu  $E_0$  tak, že prehľadáme všetky dovolené, antisymetrické vlnové funkcie pre  $N$  elektrónov a tá, ktorá vydá najmenšiu očakávanú hodnotu Hamiltonovho operátoru je vlnovou funkciou základného stavu. Nakoľko druhou mocninou vlnovej funkcie je práve hustota  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , v teórii funkcionálu hustoty sa dá na tento problém pozeráť tak, že hľadáme hustotu základného stavu, ktorej prislúcha vlnová funkcia dávajúca najmenšiu hodnotu energie. S touto myšlienkou poprvýkrát prišiel Levy v roku 1979 [43].

S použitím rovnice 2.4, kde  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  nahradíme  $F[\rho]$ , pričom sa líšia len tým, že  $F[\rho]$  je funkcionál definovaný pre všetky hustoty získané z antisymetrických vlnových funkcií  $\psi$  a pre hustotu základného stavu sú identické, získavame vzťah [38]:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left( F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{Ne}} d\mathbf{r} \right),$$

kde univerzálny funkcionál  $F[\rho]$  obsahuje individuálne príspevky kinetickej energie, klasickej Coulombovskej interakcie a neklasický príspevok spôsobený self-interakčnou korekciou [38]:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\mathbf{r})],$$

pričom poznáme len  $J[\rho]$ . Čo sa týka kinetickej energie systému, ani v dnešnej fyzike ju nemôžeme určiť pomocou explicitného funkcionálu. Toto Kohn a Sham [39] obišli tak, že uvažovali kinetickú energiu systému  $T_S$  s  $N$  neinteragujúcimi elektrónmi, tj. elektrónmi, ktoré sa správajú ako nenabité fermióny, a teda sa neodpuďujú Coulombovskou silou. Takýto systém budem ďalej adresovať ako referenčný neinterakčný systém. Tieto systémy majú rovnakú hustotu  $\rho$ , ale napriek tomu neplatí  $T_S = T$ .  $T_S$  zapíšeme ako [38]:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.5)$$

Nezhodu  $T_S$  a  $T$  Kohn a Sham [39] vyriešili tak, že separovali funkcionál  $F[\rho]$  nasledovným spôsobom [38]:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.6)$$

kde  $E_{\text{XC}}$  je tzv. výmenno-korelačná energia definovaná vzťahom [38]:

$$E_{\text{XC}}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho].$$

Reziduálna časť reálnej kinetickej energie,  $T_C$ , ktorá nie je pokrytá členom  $T_S$  sa jednoducho pridá do neklasického elektrostatického príspevku. Inými slovami, výmenno-korelačná energia  $E_{\text{XC}}$  je funkcionál obsahujúci všetko, čo o danom systéme nevieme. Takisto ako celková energia systému, aj  $T_S$  musí byť funkcionálom hustoty. V rovnici 2.5 však namiesto hustoty  $\rho$  vystupujú vlnové funkcie  $\psi_i$  [38].

### 2.3. TEÓRIA FUNKCIONÁLU HUSTOTY

Teraz musíme definovať potenciál referenčného neinterakčného systému  $V_S$ , ktorý poskytnie Slaterov determinant charakterizovaný rovnakou hustotou ako náš reálny systém. Kvôli tomuto si vyjadríme energiu reálneho, interakčného systému užitím separácie z rovnice 2.6, pričom kladieme dôraz na závislosť na vlnových funkciách [38]:

$$\begin{aligned}
E[\rho(\mathbf{r})] &= T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})] = \\
&= T_S[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{Ne}\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \iint |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\
&\quad + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \sum_{A>1}^M \int \frac{Z_A}{r_{1A}} |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Jediný člen tejto rovnice, ktorému nemôžeme prísúdiť explicitnú formu, je opäť  $E_{XC}$ . V tejto chvíli opäť aplikujeme variačný princíp a hľadáme, akú podmienku musia vlnové funkcie  $\psi_i$  spĺňať, aby minimalizovali vyjadrenie energie z poslednej rovnice, pričom musí platiť  $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$ , kde  $\delta_{ij}$  je Kroneckerovo delta. Takýmto postupom získame Kohnove-Shamove rovnice v tvare [38]:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_{A=2}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i,$$

čo môžeme zapísať ako:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \tag{2.8}$$

kde potenciál referenčného neinterakčného systému  $V_S$  je identický členu  $V_{\text{eff}}$  [38]:

$$V_S(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_{A=2}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}.$$

Keď zistíme jednotlivé členy tejto rovnice, získame potenciál  $V_S$  potrebný na získanie jednoelektrónových vlnových funkcií, a tým pádom aj hustoty a energie základného stavu rovnicou 2.7. Potenciál  $V_{XC}$  spôsobený výmenno-korelačnou energiou  $E_{XC}$  tiež nevieme presne určiť, a tak ho definujeme ako [38]:

$$V_{XC} \equiv \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho}.$$

Ak by sme poznali presný tvar  $E_{XC}$  a  $V_{XC}$ , Kohnov-Shamov postup [39] by viedol ku správnej vlastnej hodnote Hamiltonovho operátora Schrödingerovej rovnice.

Kohnove-Shamove rovnice sa riešia iteračnou metódou, ktorá vedie k self-konzistencii. Je potreba urobiť počiatočný odhad elektrónovej hustoty, ktorý dosadíme do rovnice 2.8. Tým dostaneme súbor nových vlnových funkcií nazývaných Kohnove-Shamove orbitály, z ktorých vypočítame novú elektrónovú hustotu do ďalšieho kroku. Tento postup opakujeme, kým nedosiahneme konzistentného výsledku [44]. Funkcionály energie rozdeľujeme do nasledovných skupín podľa prístupu, akým tento potenciál približne odhadujeme.



### 2.3.1. Lokálne funkcionály

Najjednoduchším spôsobom, akým získame výmenno-korelačný potenciál  $V_{XC}$ , je aproximácia lokálnej elektrónovej hustoty (Local Density Approximation-LDA). U tohto prístupu predpokladáme, že elektrónová hustota  $\rho(\mathbf{r})$  v každom bode priestoru môže byť aproximovaná elektrónovou hustotou homogénneho elektrónového plynu pri rovnakej hustote [39]. Výmenno-korelačná energia je v tomto prípade vyjadrená [38]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r},$$

kde  $\epsilon_{XC}$  je hustota výmenno-korelačnej energie pre homogénny elektrónový plyn [38]. Pre výmenný funkcionál LDA existuje Slaterov predpis [45]. Korelačnú časť predstavuje napríklad CA funkcionál [46] [47]. LDA je efektívny a výpočtovo nenáročný funkcionál, ktorý má dlhú históriu pôsobenia v DFT výpočtoch a dáva rozumné výsledky pre systémy ako jednoduché molekuly a niektoré pevné látky. Medzi jeho nevýhody zaraďujeme podcenenie korelačnej energie a nadhodnotenie väzbovej energie v molekulách. Tiež podhodnocuje veľkosť zakázaného pásu, čím je limitovaná jeho použiteľnosť v rade výpočtov [48].

### 2.3.2. Nelokálne funkcionály

Nelokálne funkcionály poskytujú vo väčšine prípadov oveľa lepšie výsledky ako lokálne funkcionály vďaka tomu, že zavádzajú závislosť potenciálu aj na gradiente elektrónovej hustoty (Generalized Gradient Approximation-GGA). Zvyčajne sa problém delí opäť na výmennú a korelačnú časť. Výmenno-korelačná energia je v tomto prípade vyjadrená nasledovne [38]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow})d^3\mathbf{r},$$

kde elektrónová hustota je  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$  [49]. Jednými z najpoužívanějších nelokálnych funkcionálov je funkcionál PBE či jeho revidovaná verzia pre pevné látky PBEsol.

PBE funkcionál je výpočtovo nenáročný a dáva rozumné výsledky pre širokú škálu systémov, ako molekuly či pevné látky. Je vhodný na výpočet vlastností štruktúry, ako napr. dĺžka väzieb, ale výrazne podceňuje disociačnú energiu molekúl a zakázaný pás u polovodičov či izolantov [50].

PBEsol funkcionál je revidovaná verzia PBE funkcionálu navrhnutá na presnejšie výpočty systémov pevných látok, kde presnejšie odhaduje vlastnosti ako mriežkový parameter či objemový modul pružnosti. Nemusí však fungovať rovnako dobre v systémoch obsahujúcich silný elektrónový korelačný efekt [51].

### 2.3.3. Hybridné funkcionály

U hybridných funkcionálov je hlavnou myšlienkou vyjadriť výmennú časť, ktorú vypočítame pomocou výmenného funkcionálu z Hartreeho-Fockovej metódy a čiastočne z lokálnych a nelokálnych funkcionálov. HF metóda totiž nie je toľko zafažovaná chybou v dôsledku vzájomnej interakcie medzi elektrónmi. Slaterov determinant pre HF metódu vypočítame z Kohnových-Shamových orbitálov. Tento prístup nám síce poskytuje lepšiu presnosť výpočtov, ale trvá výrazne dlhšie kvôli výpočtu HF výmennej energie. Jedným

## 2.4. VASP

z najznámejších hybridných funkcionálov je funkcionál B3LYP. B3LYP funkcionál je vyjadrený vzťahom [52]:

$$E_{XC} = a_0 E_X^{\text{Slater}} + (1 - a_0) E_X^{\text{HF}} + a_X \Delta E_X^{\text{Becke}} + a_C E_C^{\text{LYP}} + (1 - a_C) E_C^{\text{VMN}},$$

kde  $E_X^{\text{Slater}}$  je výmenný funkcionál lokálnej spinovej hustoty [53],  $E_X^{\text{HF}}$  je exaktný výmenný funkcionál,  $E_X^{\text{Becke}}$  je Beckeho výmenný funkcionál s korekciou pre gradient elektrónovej hustoty [39],  $E_C^{\text{LYP}}$  je korelačný funkcionál, ktorý navrhli Lee et al. [54] a  $E_C^{\text{VMN}}$  je korelačný funkcionál, ktorý navrhli Vosko et al [55]. Parametre  $a_0$ ,  $a_X$  a  $a_C$  diktujú prínos jednotlivých členov. Ich respektívne hodnoty, 0,8, 0,72 a 0,81, boli určené fitovaním 116 hodnôt atomizačných energií, ionizačných potenciálov, protónových afinít a totálnych atómových energií v práci Beckeho [56]. B3LYP funkcionál je vhodný na geometrickú optimalizáciu a bol preverený pre značné množstvo experimentálnych údajov, často však nadhodnocuje delokalizáciu elektrónov.

### 2.3.4. Pseudopotenciály

Dôležitým krokom, ktorý využívajú DFT programy na riešenie Kohnových-Shamových rovníc je rozpísanie vlnových funkcií  $\psi_i$  do konečnej báze v tvare [40]:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \mu_j$$

Tento postup prevodu vlnovej funkcie do priestoru s rozlišnými bázami využívajú pre počítanie s funkciami práve výpočtové programy. Pseudopotenciály boli zavedené z dôvodu zníženia výpočtovej náročnosti problému, čo spočíva v tom, že využívame funkcie na ktorých zápis do báz daného priestoru je potreba menšie množstvo súradníc ako pre skutočný potenciál a vlnové funkcie elektrónu.

Vychádzame z predpokladu, že elektróny vo vnútorných šupkách obalu sú pevne viazané k jadrú a dokopy s ním tvoria ión, okolo ktorého sú rozprestrené valenčné elektróny, ktoré sa na väzbe a javoch v pevných látkach podieľajú oveľa viac ako vnútorné elektróny. Novozvolený potenciál sa v určitej vzdialenosti od stredu jadra  $r_c$  nelíši od skutočného potenciálu, čím sa znižuje výpočtová náročnosť riešenia problému a zároveň sa nenaruší požadovaná presnosť. Rovnakým postupom nahrádzame vlnové funkcie, kde použijeme kombináciu rovinných vln, ktorá sa ďalej od  $r_c$  nelíši od pôvodnej vlnovej funkcie a bude vyjadrená ľahším spôsobom od pôvodnej vlnovej funkcie a bude vyjadrená ľahším spôsobom [57].

## 2.4. VASP

Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) je účinný DFT kód vyvinutý na štúdium 3D objemových systémov s periodickými hraničnými podmienkami. Používa sa na simulácie buniek rôznych materiálov užitím prvoprincipiálnych výpočtov a pseudopotenciálov. Na jeho vývoji sa podieľali najmä Martijn Marsman, Georg Kresse a Jürgen Hafner z Viedenskej univerzity. Mimo iné sa využíva na výpočet rozloženia elektrónovej hustoty náboja či pásovej štruktúry. Funguje tak, že hľadá približné riešenie Schrödingerovej rovnice mnohočasticového systému. Tu môže vychádzať napríklad z Hartreeho-Fockovej metódy či z teórie funkcionálu hustoty [58]. VASP taktiež ponúka široký výber aproximácií

výmennno-korelačného funkcionálu a typov efektívneho potenciálu. Na spustenie výpočtu potrebuje VASP 4 súbory, a síce INCAR, POTCAR, POSCAR a KPOINTS.

### 2.4.1. Vstupné súbory pre výpočet

Súbor POSCAR je nevyhnutným vstupným súborom pre VASP. Popisuje simulačnú celu, ktorej opakovaním vzniká model nekonečného kryštálu. Súbor je zložený z hlavičky, kam môžeme pridať komentár, ktorý popisuje, aký systém práve počítame, ďalej škálovací parameter, primitívne translačné vektory a kryštálovú bázu. Kryštálová báza začína názvami atómov prvkov tvoriacich systém, pod nimi sú umiestnené čísla, ktoré predstavujú ich počet v simulačnej cele. Ďalej určujeme či relaxujeme všetky pozície atómov, alebo využívame režim selektívnej dynamiky, ktorý umožňuje relaxovať len vybrané pozície atómov. V poslednom rade máme zadaný typ súradníc, v ktorých sa pohybujeme, ktoré môžu byť kartézske či priame, a súradnice, resp. pozície atómov, ktoré sa priradujú atómom v rovnakom poradí, v akom sú zapísané v rámci súboru POTCAR.

Súbor POTCAR je jeden z dvoch žiadúcich vstupných súborov programu VASP. Obsahuje pseudopotenciál pre každý prvok periodickej tabuľky a je dodaný výrobcom programu VASP spolu s kódom. Ďalej tento súbor obsahuje pre jednotlivé prvky informácie ako ich hmotnosť, valenčnú vrstvu a iné. Pre viacatómové systémy tento súbor tvoríme tak, že spojíme súbory POTCAR pre jednotlivé prvky systému v rovnakom poradí, ako ich chceme mať v súbore POSCAR, do konečného súboru POTCAR.

Súbor INCAR je ďalším vstupným súborom programu VASP a obsahuje informácie o tom, o aký typ výpočtu sa jedná a o jeho parametroch. Pomáha naše výpočty optimalizovať. Obsahuje veľa nastaviteľných parametrov, z ktorých je jedným z najdôležitejších z hľadiska presnosti parameter ENCUT, ktorý udáva, akú maximálnu hodnotu energie v eV môžu dosiahnuť rovinné vlny vo výpočtovej bázi. Jej ideálna hodnota sa líši na základe prvkov, ktoré náš systém obsahuje. Ďalším významným parametrom je parameter ISIF, ktorý má osem rôznych nastavení, a síce ISIF=0 až ISIF=7, pričom bežne sú používané ISIF=2, ISIF=3 a ISIF=4. ISIF=2 zafixuje hodnoty translačných vektorov, objem bunky a relaxuje pozície atómov. ISIF=3 relaxuje hodnoty translačných vektorov, čím relaxuje tvar bunky, ďalej objem a pozície atómov primitívnej bunky. ISIF=4 nechá objem zafixovaný, pričom relaxuje hodnoty translačných vektorov a pozície atómov bunky.

Súbor KPOINTS určuje rozdelenie k-bodov v rámci prvej Brillouinovej zóny. Sieť k-bodov môžeme nechať vytvoriť automaticky alebo ju explicitne zadáme. V explicitnom zadaní ďalej môžeme buď presne popísať súradnice k-bodov, alebo generovať reťazce k-bodov, ktoré spájajú špecifické body Brillouinovej zóny. Druhý postup je vhodný na využitie v prípade počítania pásovej štruktúry. Pre dobrú presnosť výsledkov je výhodné, aby bolo vzorkovanie rovnako husté vo všetkých troch smeroch. V mojej práci som použil vzorkovanie podľa Monkhorsta a Packa.

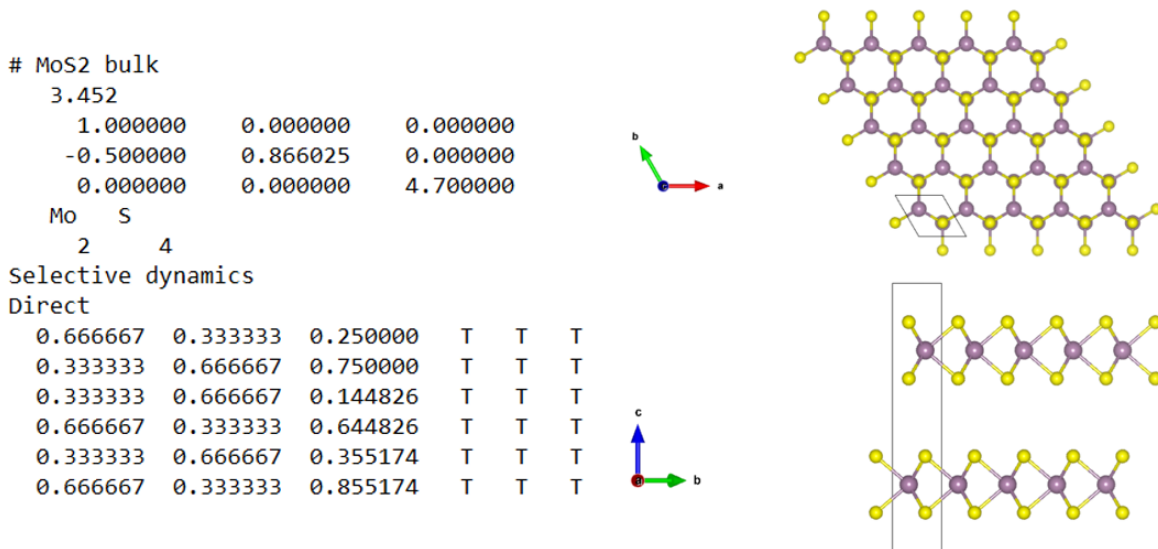
# 3. Praktická časť

Všetky výpočty v tejto práci boli vykonané pomocou programu VASP. V prvom rade boli vypočítané rozmery odrelaxovanej bunky objemových modelov MoS<sub>2</sub> a WS<sub>2</sub> pomocou 4 rôznych aproximácií pre výmenno-korelačný funkcionál, a sítě CA, PBE, PBEsol a B3LYP. Následne som vypočítal rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť vrstiev dvojvrstvej heteroštruktúry MoWS<sub>4</sub> v 2H konfigurácii pre CA a PBEsol funkcionály a pre PBEsol funkcionál som vypočítal rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť vrstiev dvojvrstvej heteroštruktúry MoWS<sub>4</sub> v 3R konfigurácii. Celý postup je dopodrobna opísaný v nasledovných paragrafoch.

## 3.1. Objemový model MoS<sub>2</sub> a WS<sub>2</sub>

U relaxácie bunky objemových modelov MoS<sub>2</sub> a WS<sub>2</sub> som použil v rámci súboru INCAR parametre ISIF=4, čo znamená relaxáciu hodnôt translačných vektorov primitívnej bunky, tzn. jej celkový tvar pri konštantnom objeme a pozície atómov v primitívnej bunke. Ďalej bol použitý parameter ENCUT=700 a EDIFF=1E-08, ktorý ukončí výpočet, ak zmena energia pri určitom kroku je menšia ako jeho hodnota. INCAR tiež obsahoval špecifický parameter GGA, ktorým zadávame voľbu výmenno-korelačného funkcionálu, čo znamená, že ak zvolím napr. GGA=PE, bude použitý PBE funkcionál. Pre CA funkcionál zodpovedá parameter GGA=CA, pre PBEsol GGA=PS a pre B3LYP GGA=B3. Ako dostačujúca na presný výpočet celkovej energie sa ukázala Monkhorst-Pack mriežka s 16x16x4 k-bodmi, ktorá bola taktiež použitá pre všetky výpočty v tejto časti.

Súbor POSCAR a ním zobrazená štruktúra s vyznačenou elementárnou simulačnou bunkou sú zobrazené na obrázku 3.1, kde sú atómy síry vyznačené žltou farbou a atómy molybdénu striebriстую modrou farbou, pričom atóm molybdénu možno zameniť s atómom volfrámu a opäť spustiť výpočet.

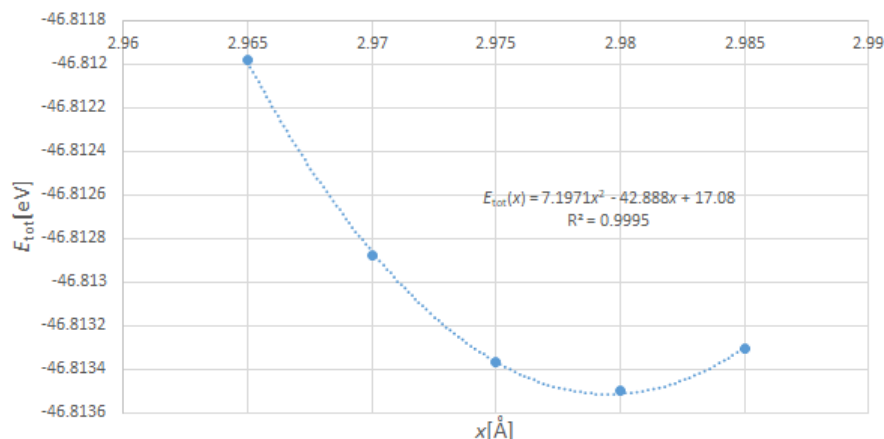


Obr. 3.1: Súbor POSCAR a zobrazená štruktúra objemového modelu MoS<sub>2</sub>

S využitím externého riadiaceho skriptu som menil škálovací parameter, a tým aj objem, a postupne vykresloval závislosť energie na veľkosti škálovacieho parametru, aby som našiel rovnovážny škálovací parameter ako bod, v ktorom má táto závislosť minimum:

$$\left. \frac{dE_{\text{tot}}(x)}{dx} \right|_{x=a_0} = 0$$

Vzorovo je taká závislosť na obrázku 3.2.



Obr. 3.2: Závislosť energie  $E_{\text{tot}}$  na škálovacom parametri  $x$  pre PBEsol funkcionál v objemovom modeli MoS<sub>2</sub>

Ďalej som pre zistený rovnovážny škálovací parameter spustil výpočet, ktorý mi vrátil rozmery výslednej odrelaxovanej bunky. Tieto údaje som vložil do tabuľky 3.1 a porovnal s experimentálnymi údajmi [59], pričom  $\Delta a$  a  $\Delta c$  predstavujú rozdiel medzi vypočítanou a experimentálnou hodnotou (viz. expt. v tab. 3.1) pre rozmery  $a$  a  $c$ .

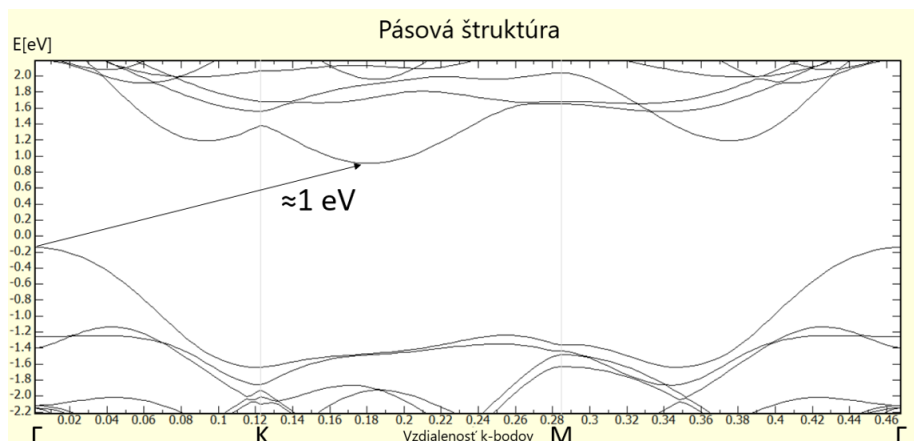
Tabuľka 3.1: Odrelaxované rozmery bunky objemových modelov MoS<sub>2</sub> a WS<sub>2</sub> pre rôzne výmenno-korelačné funkcionály

Funkcionál	MoS <sub>2</sub>				WS <sub>2</sub>			
	$a_0$ [Å]	$c_0$ [Å]	$\Delta a$ [Å]	$\Delta c$ [Å]	$a_0$ [Å]	$c_0$ [Å]	$\Delta a$ [Å]	$\Delta c$ [Å]
B3LYP	3.20	18.91	0.04	6.62	3.20	18.85	0.05	6.53
LDA(CA)	3.13	12.10	0.03	0.19	3.13	12.19	0.02	0.13
PBE	3.18	14.79	0.02	2.50	3.18	14.85	0.03	2.53
PBEsol	3.14	12.60	0.02	0.31	3.14	12.71	0.01	0.39
expt.	3.16	12.29	-	-	3.15	12.32	-	-

Z tab. 3.1 je zreteľné, že všetky štyri zvolené funkcionály predpovedajú v bunke vzdialenosť  $a$  v pomerne dobrej zhode s tou experimentálne zistenou. Rozmer  $c$  však výrazne nadhodnocujú funkcionály B3LYP a PBE. Takže po zvolení tolerancie 0.5 Å pre rozmer  $c$  som za vhodne zvolené funkcionály uzniesol CA a PBEsol a s tými pokračoval v ďalšej výpočtovej časti.

V poslednom rade som vykreslil pásovú štruktúru rovnovážneho stavu objemového modelu MoS<sub>2</sub> s použitím PBEsol funkcionálu za účelom overenia vlastností jeho zakázaného pásu. Táto pásová štruktúra je zobrazená na obr. 3.3, pričom v súbore KPOINTS bol použitý reťazec 50 bodov, ktorý spájal špecifické body Brillouinovej zóny. Z tohto

### 3.2. DVOJVRSTVOVÉ HETEROŠTRUKTÚRY $\text{MoWS}_4$



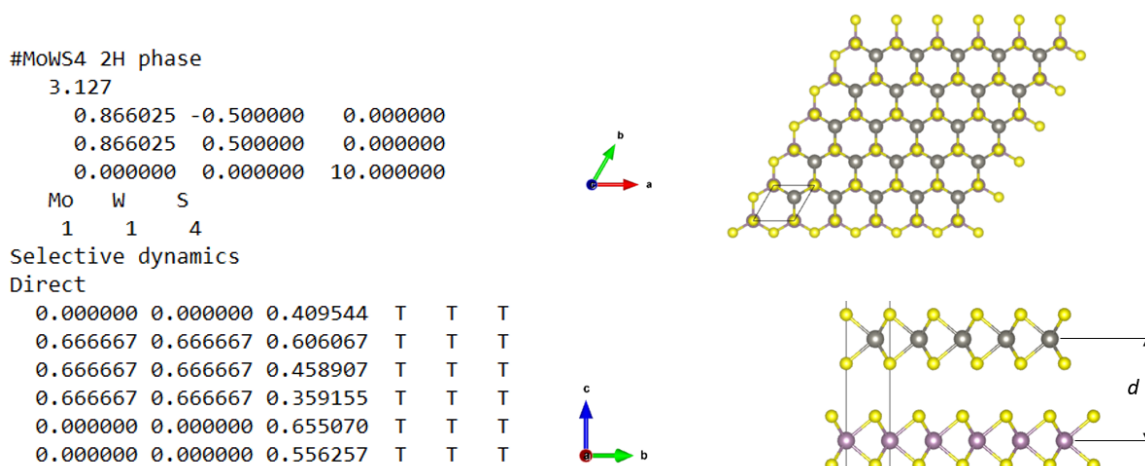
Obr. 3.3: Pásová štruktúra rovnovážneho stavu objemového modelu  $\text{MoS}_2$  s použitím PBEsol funkcionálu

obrázka možno vidieť, že zakázaný pás je v tomto prípade skutočne nepriamy o veľkosti približne 1 eV, čo je v pomerne dobrej zhode s experimentálnymi údajmi [60].

## 3.2. Dvojvrstvé heteroštruktúry $\text{MoWS}_4$

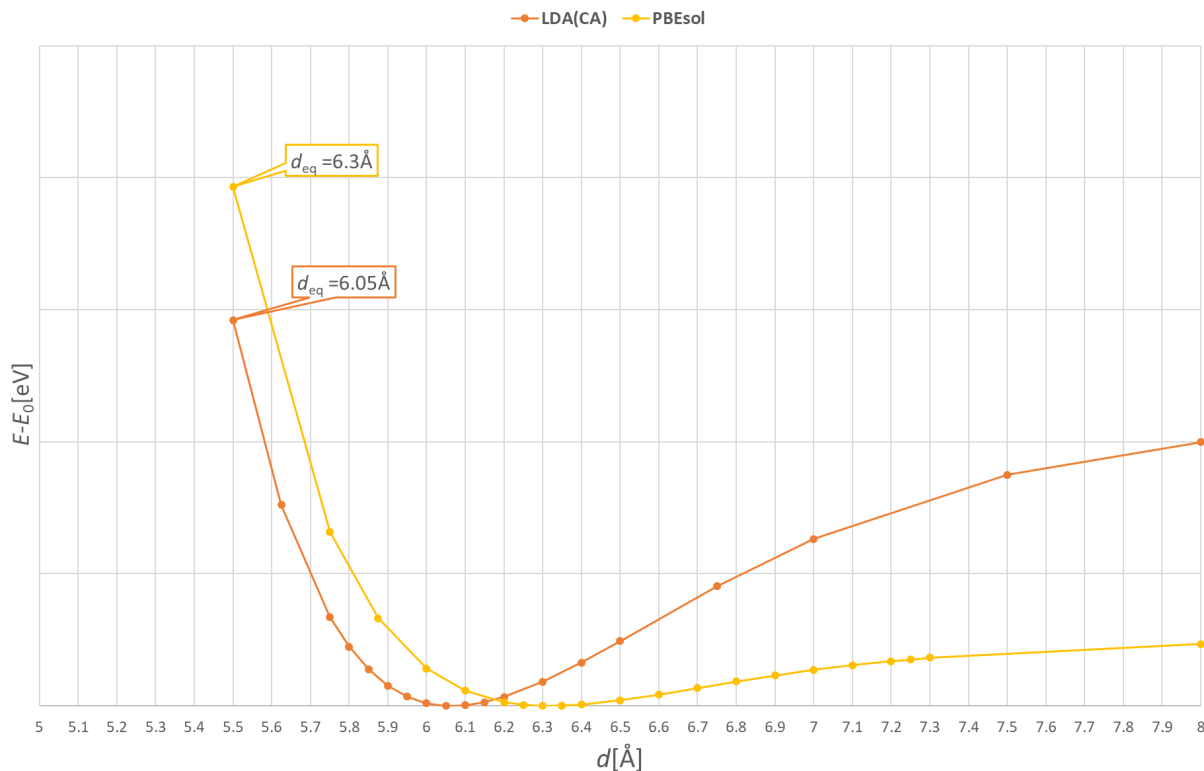
### 3.2.1. Optimalizácia štruktúrnych parametrov

V tejto výpočtovej časti bolo prvou úlohou zistiť zrelaxované pozície atómov dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  v 2H fáze, a preto som použil parameter ISIF=2. Ďalej bol použitý parameter ENCUT=400, čo zaručilo rýchlejšie získanie výsledkov, ale zachovalo ich presnosť. Všetky ostatné parametre boli zachované z predchádzajúcej výpočtovej časti. Bola použitá Monkhorst-Pack mriežka s  $15 \times 15 \times 1$  k-bodmi. Súbor INCAR fázu obsahoval parameter GGA na uplatnenie CA a PBEsol funkcionálov. Súbor POSCAR a ním zobrazená štruktúra s vyznačenou elementárnou simulačnou bunkou sú zobrazené na obrázku 3.4, kde sú atómy volfrámu vyznačené šedou farbou a atómy síry a molybdénu rovnako ako v sekcii 3.1.



Obr. 3.4: Súbor POSCAR a zobrazená štruktúra dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  v 2H fáze

Po zistení zrelaxovaných polôh atómov primitívnej bunky som zafixoval pomocou režimu selektívnej dynamiky celkovo atómy Mo a W, zatiaľ čo som ručne v súbore POSCAR menil z-ovú pozíciu atómu W, aby som zmenil vzdialenosť monovrstiev  $d$  (viz. obr. 3.4) a nechal relaxovať z-ové pozície atómov S. Takto som pre rôzne vzdialenosti monovrstiev  $d$  získal hodnotu celkovej energie systému, pričom táto závislosť je na obr. 3.5, kde je z dôvodu lepšieho porovnania od energie systému  $E$  odčítaná najnižšia energia systému  $E_0$ . Z



Obr. 3.5: Závislosť energie systému na medzirovínnej vzdialenosti  $d$  pre 2H fázu dvojvrstvy MoWS<sub>4</sub> s použitím CA a PBEsol funkcionálov

obr. 3.5 je vidieť, že rovnovážna medzirovinná vzdialenosť  $d_{eq}$  vychádza u CA funkcionálu približne 6,05 Å a u PBEsol funkcionálu 6,3 Å. Rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť pre rovnaký systém určili Tongay et al. [61], kde táto hodnota je uvedená ako 6,23 Å. Ak túto hodnotu porovnáme s našimi hodnotami, môžeme usúdiť, že funkcionálom, ktorý lepšie predpovedá vývoj celkovej energie systému s medzirovinnou vzdialenosťou je PBEsol funkcionál. Na základe tohto porovnania som pri výpočtoch v 3R fáze pokračoval len s PBEsol funkcionálom.

Pri optimalizácii štruktúry dvojvrstvy MoWS<sub>4</sub> v 3R fáze som použil rovnaké vstupné parametre ako pri 2H fáze s tým, že som používal len PBEsol funkcionál. Súbor POSCAR a ním zobrazená štruktúra s vyznačenou elementárnou simulačnou bunkou sú na obrázku 3.6, kde sú všetky atómy vyznačené rovnako ako pri 2H fáze vyššie. Identickým postupom ako pri 2H fáze som vykreslil závislosť celkovej energie systému na medzirovínnej vzdialenosti  $d$ . Vykreslenú závislosť som porovnal s tou pre 2H fázu s použitím PBEsol funkcionálu a obidve som dal do obr. 3.7.

### 3.2. DVOJVRSTVOVÉ HETEROŠTRUKTÚRY $\text{MoWS}_4$

#MoWS4 3R phase

3.13

```

0.866025 -0.500000 0.000000
0.866025 0.500000 0.000000
0.000000 0.000000 10.000000

```

```

Mo W S
1 1 4

```

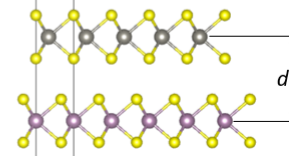
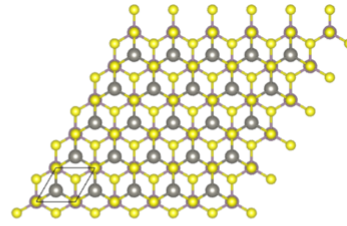
Selective dynamics

Direct

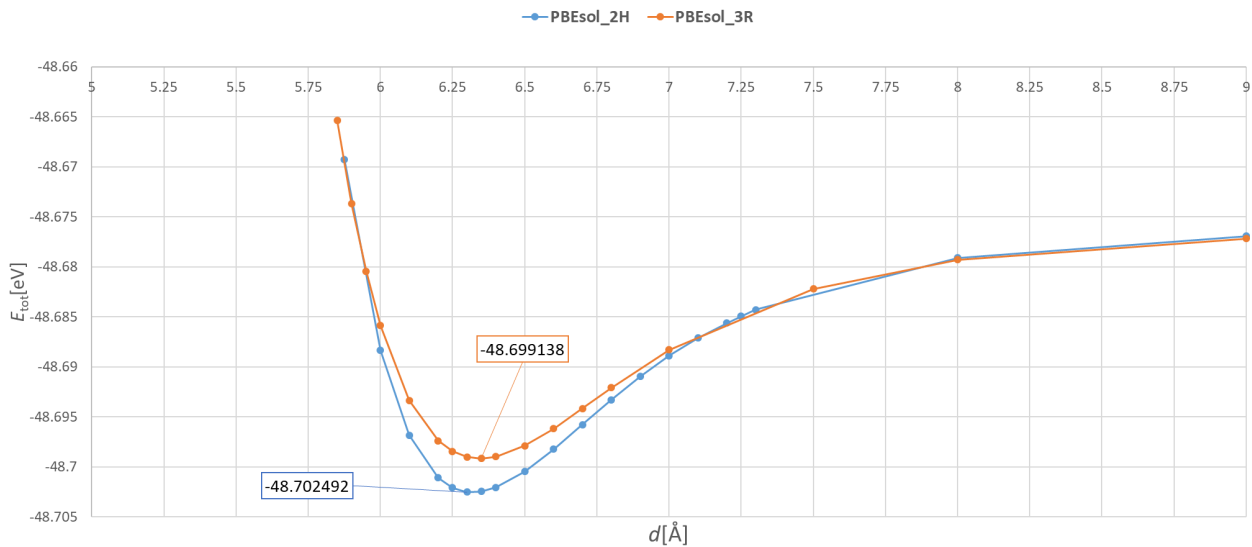
```

1.000000 1.000000 0.353345 T T T
0.333333 0.333333 0.546696 T T T
0.666666 0.666666 0.403013 T T T
0.666666 0.666666 0.303575 T T T
1.000000 1.000000 0.596624 T T T
1.000000 1.000000 0.496748 T T T

```



Obr. 3.6: Súbor POSCAR a zobrazená štruktúra dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  v 3R fáze



Obr. 3.7: Porovnanie závislosti celkovej energie systému  $E_{\text{tot}}$  na medzirovínnej vzdialenosti  $d$  pre 2H a 3R fázy dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$

Rovnovážna medzirovinná vzdialenosť pre 3R fázu vyšla približne 6,35 Å, čo sa len minimálne líši od rovnovážnej medzirovínnej vzdialenosti pre 2H fázu. Z obr. 3.7 je vidieť, že pri svojich rovnovážnych medzirovinných vzdialenostiach je 2H fáza dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  energeticky výhodnejšia ako jej 3R fáza, aj keď ich energetický rozdiel je veľmi malý.

#### 3.2.2. Elektrónová štruktúra

V tejto výpočtovej časti som sa zaoberal elektrónovou štruktúrou 2H a 3R fázy dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$ . Mal som za úlohu preskúmať vplyv geometrického usporiadania atómov systému na jeho elektrónovú štruktúru a spočítať pásovú štruktúru pre viaceré medzirovinné vzdialenosti  $d$ , aby som overil zmenu prechodu zakázaného pásu z nepriameho na priamy. Najprv som sa zaoberal 2H fázou dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$ , pričom som znovu použil CA a PBEsol funkcionály. V prvom rade som musel spočítať elektrónovú hustotu stavov (viz. obr. 3.8).



(a)  $d_{\text{eq}}=6,05 \text{ \AA}$ (b)  $d_{\text{eq}}=6,3 \text{ \AA}$ 

Obr. 3.8: Elektrónová hustota stavov pre rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť  $d_{\text{eq}}$  pre 2H fázu dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  s použitím (a) CA funkcionálu a (b) PBEsol funkcionálu

Súbory POSCAR a KPOINTS zostali rovnaké ako v časti 3.2.1. Zrušil som akúkoľvek optimalizáciu štruktúry a do súboru INCAR som dodal parameter LORBIT=10, ktorý umožňuje výpočet parciálnej hustoty stavov, čo je výhodné pre tvorbu grafov pásovej štruktúry, lebo si môžeme nechať pásovú štruktúru vykresliť aj pre vybrané orbitály vybraných atómov. V rámci súboru INCAR bol použitý rozmazávací faktor s parametrami ISMEAR=0, čomu prislúcha Gaussovské rozmazávanie a SIGMA=0,03, čo reprezentuje šírku rozmazávania v eV. Z obr. 3.8 možno vidieť, že pre PBEsol získavame o niečo väčšiu šírku zakázaného pásu ako pre CA funkcionál, no z grafu elektrónovej hustoty stavov nevieme určiť, či sa jedná o priamy alebo nepriamy zakázaný pás, a tak som spočítal pásovú štruktúru.

Na výpočet pásovej štruktúry slúži okrem vyššie spomenutých vstupných súborov ako vstupný aj súbor CHGCAR získaný práve z výpočtu elektrónovej hustoty stavov. Súbor POSCAR a POTCAR sú rovnaké ako pri výpočte hustoty stavov. V súbore KPOINTS som použil reťazec 20 bodov, ktoré spájali špecifické body Brillouinovej zóny. Súbor KPOINTS a odpovedajúca Brillouinova zóna sú na obr. 3.9, kde  $k_x$  a  $k_y$  sú zložky vlnového vektora  $\mathbf{k}$ . Do súboru INCAR len pribudol parameter ICHARG=11, ktorý slúži na získanie vlastných hodnôt pre vykreslenie pásovej štruktúry z danej hustoty náboja v súbore CHGCAR. Grafy pásovej štruktúry pre rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť u CA a PBEsol funkcionálu sú na obr. 3.10.

### 3.2. DVOJVRSTVOVÉ HETEROŠTRUKTÚRY $\text{MoWS}_4$

K-Mesh for band structure

20

line

rec

0 0 0 !gamma

0.3333333 -0.3333333 0 !K

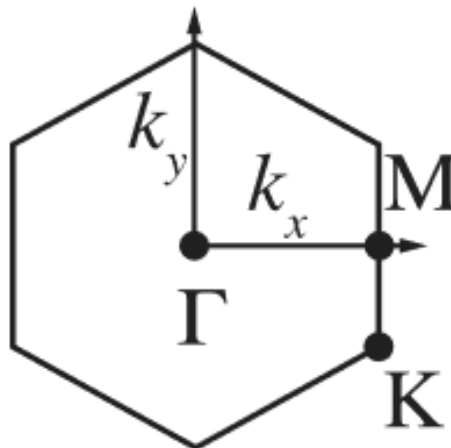
0.3333333 -0.3333333 0 !K

0.5 0 0 !M

0.5 0 0 !M

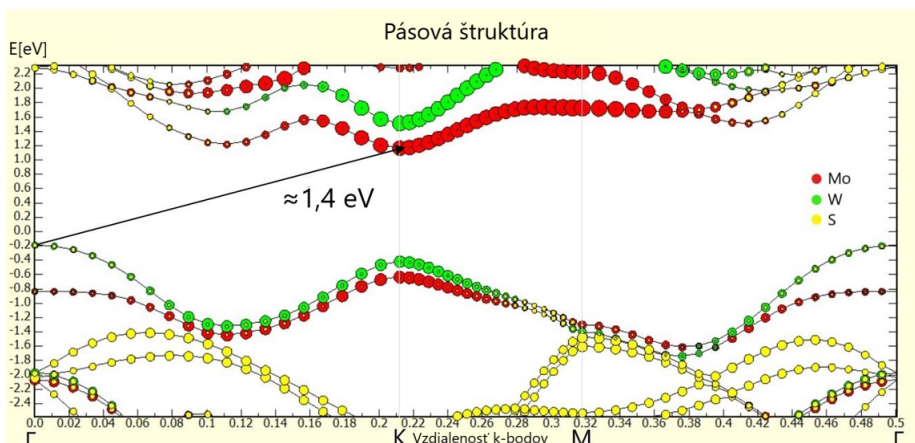
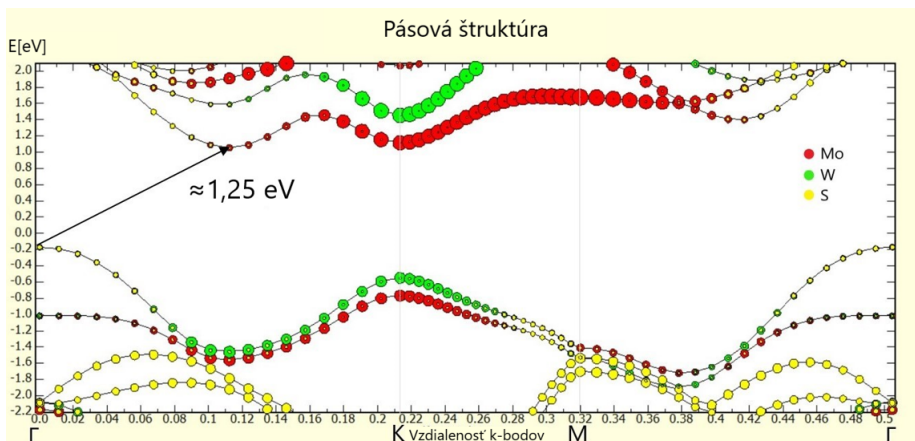
0 0 0 !gamma

(a)



(b)

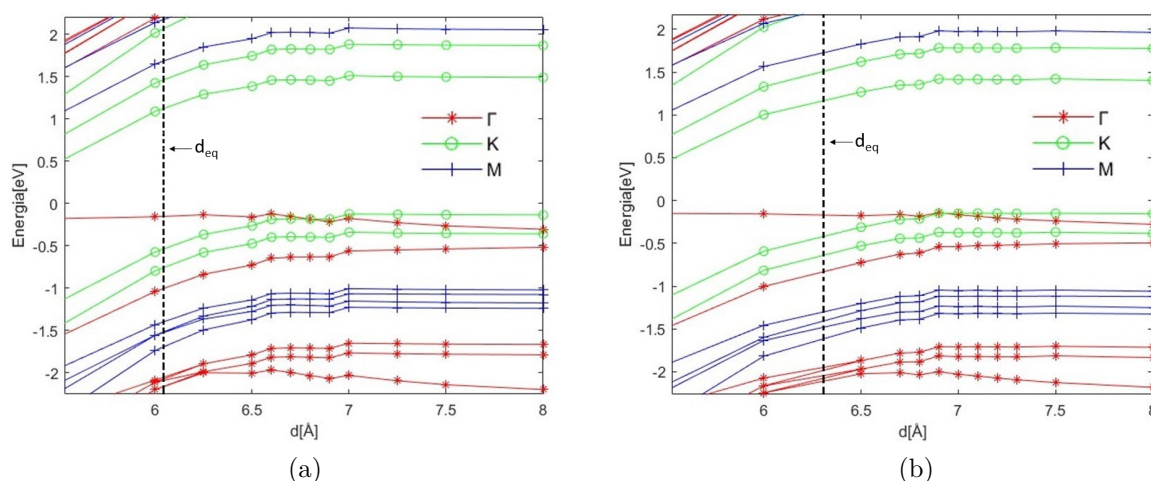
Obr. 3.9: (a) Súbor KPOINTS použitý pri výpočte pásovej štruktúry a (b) dvojdimenziálna Brillouinova zóna s bodmi tvoriacimi cestu použitú na výpočet pásovej štruktúry [62]



Obr. 3.10: Pásová štruktúra pre rovnovážnu medziovinnú vzdialenosť  $d_{eq}$  pre 2H fázu dvojrstvy  $\text{MoWS}_4$  s použitím (a) CA funkcionálu a (b) PBEsol funkcionálu

Z grafu pásovej štruktúry pre rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť v práci Tongay et al. [61] možno vidieť, že zakázaný pás je nepriamy s prechodom z bodu  $\Gamma$  do bodu K. Rovnaký prechod predpovedá aj PBEsol funkcionál, zatiaľ čo CA funkcionál predpovedá prechod z bodu  $\Gamma$  do určitého bodu medzi bodmi  $\Gamma$  a K. Na obr. 3.10 vidíme, že niektoré symboly sú väčšie ako ostatné. Tieto symboly predstavujú hustotu stavov v danom atómovom mieste a ich veľkosť odráža veľkosť hustoty stavov v tom mieste. Treba poznamenať, že pri vykreslení pásovej štruktúry v tejto časti boli pre obidva funkcionály použité elektróny z  $s$ ,  $p$  a  $d$  orbitálov pre Mo, W a S.

Ďalej som spočítal pásovú štruktúru pre viaceré medzirovinné vzdialenosti  $d$ , z čoho som bol schopný vykresliť graf zobrazujúci vlastné hodnoty energie špecifických bodov Brillouinovej zóny pre viaceré medzirovinné vzdialenosti, pomocou ktorého som bol schopný overiť, či sa zakázaný pás zmení z nepriameho na priamy. Z tohto grafu som zistil, že pre obidva použité funkcionály sa zakázaný pás mení z nepriameho na priamy, pričom pre CA funkcionál táto zmena nastala pri medzirovinnej vzdialenosti cca 6,8 Å a pre PBEsol funkcionál pri cca 6,9 Å. Tieto grafy sú zobrazené na obr. 3.11. Rovnaký graf bol vykreslený

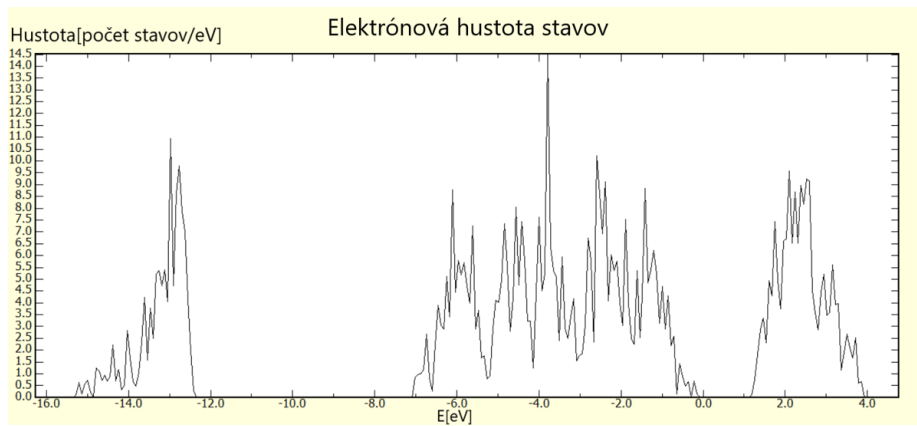


Obr. 3.11: Vlastné hodnoty energie špecifických bodov Brillouinovej zóny pre rôzne medzirovinné vzdialenosti  $d$  pre 2H fázu dvojvrstvy MoWS<sub>4</sub> s použitím (a) CA funkcionálu a (b) PBEsol funkcionálu

aj v práci Tongay et al. [61], kde táto zmena nastala pri cca 6,5 Å. Táto nezhoda sa dá vysvetliť tým, že narozdiel od práce [61] som vo svojich výpočtoch nezahrnul spin-orbitálnu interakciu, čo znamená, že mnou vypočítaná energia nezávisela na smere magnetického momentu. Po porovnaní spočítanej elektrónovej štruktúry s tou v práci [61] som usúdil, že vhodnejším potenciálom na ďalšie pokračovanie vo výpočtoch je opäť PBEsol funkcionál.

Pri počítaní elektrónovej štruktúry pre 3R fázu dvojvrstvy MoWS<sub>4</sub> som postupoval v každom kroku identicky. V prvom rade som spočítal elektrónovú hustotu stavov a porovnal ju s tou pre dvojvrstvu MoWS<sub>4</sub> v 2H fáze s použitím PBEsol funkcionálu (viz. obr. 3.12). Opäť som vykreslil pásovú štruktúru pre rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť tohto systému, pričom na obr. 3.13 je zobrazené jej porovnanie s pásovou štruktúrou pre 2H fázu dvojvrstvy MoWS<sub>4</sub> s použitím PBEsol funkcionálu. V poslednom rade bol vykreslený graf zobrazujúci vlastné hodnoty energie špecifických bodov Brillouinovej zóny pre viaceré medzirovinné vzdialenosti. Z tohto grafu som zistil, že pre PBEsol funkcionál prechod zakázaného pásu z nepriameho na priamy nastal pri medzirovinnej vzdialenosti

### 3.2. DVOJVRSTVOVÉ HETEROŠTRUKTÚRY $\text{MoWS}_4$



(a)  $d_{\text{eq}}=6,3 \text{ \AA}$

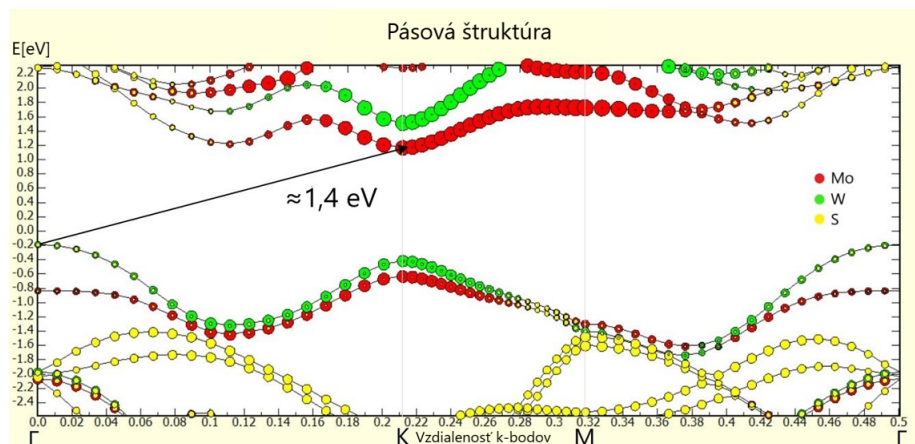
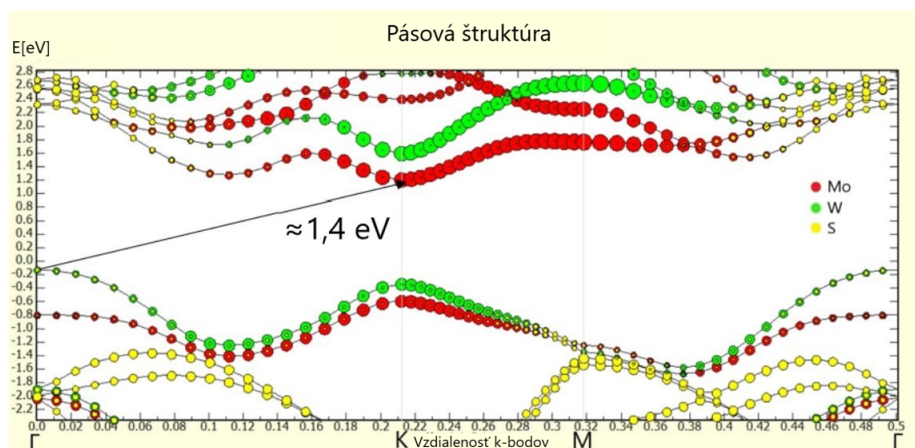
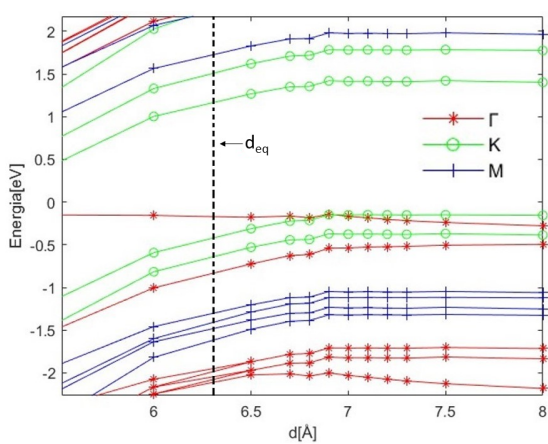


(b)  $d_{\text{eq}}=6,3 \text{ \AA}$

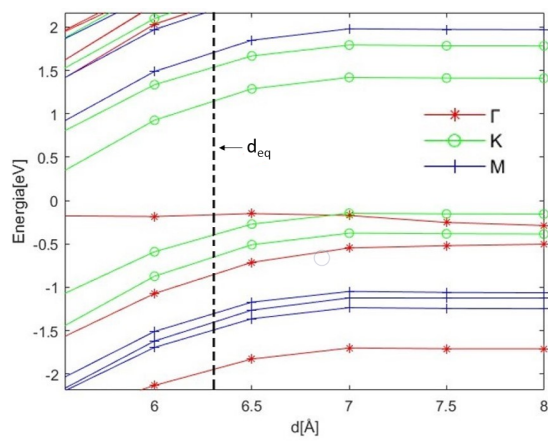
Obr. 3.12: Elektrónová hustota stavov pre rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť  $d_{\text{eq}}$  pre dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  s použitím PBEsol funkcionálu v (a) 2H fáze a (b) 3R fáze

cca  $6.9 \text{ \AA}$ , čo je identické s výsledkom pre 2H konfiguráciu a zároveň opäť nebola zahrnutá spin-orbitálna interakcia. Porovnanie týchto dvoch grafov je na obr. 3.14.

Vidíme, že pásová štruktúra pre medzirovinnú vzdialenosť v 3R fáze sa takmer vôbec nelíši od tej v 2H fáze, a tak môžeme uznieť, že geometrické usporiadanie atómov dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  nemá výrazný, resp. viditeľný vplyv na elektrónovú štruktúru tejto dvojvrstvy. Toto tvrdenie podporuje aj prechod nepriameho zakázaného pásu na priamy, ktorý nastáva u oboch fáz pri takmer identickej medzirovinnej vzdialenosti.

(a)  $d_{eq}=6,3 \text{ \AA}$ (b)  $d_{eq}=6,3 \text{ \AA}$ Obr. 3.13: Pásová štruktúra pre rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť  $d_{eq}$  pre dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  s použitím PBEsol funkcionálu v (a) 2H fáze a (b) 3R fáze

(a)



(b)

Obr. 3.14: Vlastné hodnoty energie špecifických bodov Brillouinovej zóny pre rôzne medzirovinné vzdialenosti  $d$  pre dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  s použitím PBEsol funkcionálu v (a) 2H fáze a (b) 3R fáze

# Záver

Táto bakalárska práca je zameraná na štúdium dichalkogenidov tranzitívnych kovov pomocou programu VASP založenom na teórii funkcionálu hustoty.

Najprv boli hľadané odrelaxované rozmery bunky objemových modelov  $\text{MoS}_2$  a  $\text{WS}_2$  s použitím výmenno-korelačných funkcionálov B3LYP, CA, PBE a PBEsol, a potom vypočítané údaje porovnať s tými v odbornej literatúre. Po úspešnom nájdení rovnovážneho stavu bolo možné porovnaním vypočítaných hodnôt s dostupnými experimentálnymi hodnotami vybrať vhodné funkcionály.

V ďalšej úlohe som mal optimalizovať dvojvrstvovú heteroštruktúru  $\text{MoWS}_4$  v 2H a 3R fázach, pričom som postupoval tak, že som optimalizoval dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  v 2H fáze s použitím CA a PBEsol funkcionálov, preskúmal vývoj jej celkovej energie s rastúcou medzirovinnou vzdialenosťou a z tejto závislosti určil jej rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť. Túto hodnotu som porovnal s experimentálnou hodnotou. Na základe lepšej zhody s odbornou literatúrou som určil ako vhodnejší PBEsol funkcionál a s ním optimalizoval dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  v 3R fáze a opäť vykreslil závislosť celkovej energie systému na medzirovinnej vzdialenosti, pričom túto závislosť som porovnal s tou získanou pre 2H fázu dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  za účelom určenia energeticky výhodnejšej fázy. Z výsledkov vyplynulo, že energeticky výhodnejšia je 2H fáza, ale ich energetický rozdiel je veľmi malý.

V poslednom rade bolo mojou úlohou vykresliť elektrónovú štruktúru pre dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  v 2H a 3R fázach. Postupoval som tak, že som najprv spočítal elektrónovú hustotu stavov pre dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  v 2H fáze s využitím CA a PBEsol funkcionálov. Následne som pre obidva funkcionály vykreslil graf jej pásovej štruktúry pre rovnovážnu medzirovinnú vzdialenosť a vykreslil graf závislosti vlastných hodnôt energie špecifických bodov Brillouinovej zóny na medzirovinnej vzdialenosti vrstiev. Tieto dva grafy správne predpovedajú zmenu zakázaného pásu z nepriameho na priamy so zväčšujúcou sa medzirovinnou vzdialenosťou. Obidva grafy som porovnal s tými v odbornej literatúre a určil, že vhodnejším funkcionálom pre tento systém je opäť PBEsol funkcionál. S využitím PBEsol funkcionálu som ďalej opakovane rovnaký postup pre dvojvrstvu  $\text{MoWS}_4$  v 3R fáze a dva výstupné grafy z tohto procesu porovnal s tými získanými pre 2H fázu dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  za účelom určenia miery vplyvu usporiadania atómov tejto dvojvrstvy na jej elektrónovú štruktúru. Z tohto porovnania som usúdil, že geometrické usporiadanie atómov dvojvrstvy  $\text{MoWS}_4$  nemá výrazný vplyv na elektrónovú štruktúru tejto dvojvrstvy.

Táto bakalárska práca prináša kvantitatívny príspevok do problematiky využitia vhodného výmenno-korelačného funkcionálu v systémoch TMD, keď som spočítal rozmery objemových modelov  $\text{MoS}_2$  a  $\text{WS}_2$  s využitím 4 výmenno-korelačných funkcionálov a porovnal ich zhodu s experimentálnymi údajmi. Ďalej obsahuje údaje o dvojvrstve  $\text{MoWS}_4$  v 2H fáze, ktorá bola už preskúmaná v odbornej literatúre pre iný výmenno-korelačný funkcionál a prispieva tak ďalšími informáciami do výskumu tohto systému. V poslednom rade dodáva údaje o dvojvrstve  $\text{MoWS}_4$  v 3R fáze, ktorá experimentálne preskúmaná nebola, čím poskytuje úplne nové údaje do výskumu TMD.

# Literatúra

- [1] DICKINSON, R. G. a PAULING, L.: The crystal structure of molybdenite. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 45, no. 6, 1923, p.1466-1471. DOI: 10.1021/ja01659a020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja01659a020>
- [2] WILSON, J. A. a YOFFE, A. D.: The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, vol. 18, no. 73, 1969, p.193-335. DOI: 10.1080/00018736900101307. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00018736900101307>
- [3] FRINDT, R. F. a YOFFE, A. D.: Physical properties of layer structures : optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 273, 1963, p.69-83. DOI: 10.1098/rspa.1963.0075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0075>
- [4] JOENSEN, P., FRINDT, R. F. a MORRISON, S. R.: Single-layer MoS<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*, vol. 21, no. 4, 1986, p.457-461. DOI: 10.1016/0025-5408(86)90011-5. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5)
- [5] TENNE, R. et al.: Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, vol. 360, no. 6403, 1992, p.444-446. DOI: 10.1038/360444a0. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/360444a0>
- [6] FELDMAN, Y. et al.: High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS<sub>2</sub> Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes. *Science*, vol. 267, no. 5195 1995, p.222-225. DOI: 10.1126/science.267.5195.222. Dostupné z: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.267.5195.222>
- [7] QIAN, Z., JIAO L. a XIE L.: Phase Engineering of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Chin. J. Chem.*, 38, 2020, p.753-760. DOI: 10.1002/cjoc.202000064. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000064>
- [8] TSIGDINOS, G. A.: Inorganic sulfur compounds of molybdenum and tungsten. *Topics in Current Chemistry*, 76, 1978, p.65-105. DOI: 10.1007/BFb0047027. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BFb0047027>
- [9] BIN RAFIQ, Md. K. S. a AKHTARUZZAMAN, Md.: *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells: Fundamental Concepts to Fabrication Methods*. Solar Cell Engineering, 2022, 171-185. ISBN 9780323855297. DOI: 10.1016/B978-0-323-85529-7.00012-8. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85529-7.00012-8>
- [10] MIYOSHI, K. a CHUNG, Y. W.: *Surface Diagnostics in Tribology*. WORLD SCIENTIFIC, 1993, 352 s. ISBN 05-823-8210-6. DOI: 10.1142/2130. Dostupné z: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/2130>
- [11] WOLD, A. a DWIGHT, K.: *Solid State Chemistry*. Springer Dordrecht, 1993, xii, 246 s. ISBN 978-94-011-1476-9. DOI: 10.1007/978-94-011-1476-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1476-9>

## LITERATÚRA

- [12] RAO, G. V. S. a SHAFER, M. W.: *Intercalated layered transition metal dichalcogenides*. ed. F. Lévy, Springer, Netherlands, 1979, vol. 6, ch. 3, p.99-199
- [13] SAMADI, M. et al.: Group 6 transition metal dichalcogenide nanomaterials: synthesis, applications and future perspectives. *Nanoscale Horiz.*, vol. 3, no. 2, 2018, p.90-204. DOI: 10.1039/C7NH00137A. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1039/C7NH00137A>
- [14] LIANG, W. Y. a SHAFER, M. W.: *Intercalation in Layered Materials*. ed. M. S. Dresselhaus, Springer, US, 1986, vol. 148, ch. 2, p.31-73
- [15] YIN, X. et al.: Recent developments in 2D transition metal dichalcogenides: phase transition and applications of the (quasi-)metallic phases. *Chem. Soc. Rev.*, 50, 2021, p.10087-10115. DOI: 10.1039/D1CS00236H. Dostupné z: [DOIhttps://doi.org/10.1039/D1CS00236H](https://doi.org/10.1039/D1CS00236H)
- [16] WAN, R. et al.: Defect Engineering in Metastable Phases of Transition-Metal Dichalcogenides for Electrochemical Applications. *Chem. Asian J.*, vol. 15, no. 23, 2020, p.3961-3972. DOI: 10.1002/asia.202000883. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/asia.202000883>
- [17] QIN, X. R. et al.: Scanning tunneling microscopy of single-layer MoS<sub>2</sub> in water and butanol. *Ultramicroscopy*, 42-44, 1992, p.630-636. DOI: 10.1016/0304-3991(92)90334-G. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(92\)90334-G](https://doi.org/10.1016/0304-3991(92)90334-G)
- [18] SHANG, C.: Superconductivity in the metastable 1T and 1T'' phases of MoS<sub>2</sub> crystals. *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 18, 2018, p.184513-. DOI: 10.1103/PhysRevB.98.184513. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.184513>
- [19] ZHAO, W.: Metastable MoS<sub>2</sub> : Crystal Structure, Electronic Band Structure, Synthetic Approach and Intriguing Physical Properties. *Chem. Eur. J.*, vol. 24, no. 60, 2018, p.15942-15954. DOI: 10.1002/chem.201801018. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/chem.201801018>
- [20] KUC, A., ZIBOUCHE, N. a HEINE, T.: Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 24, 2011, p.245213-. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.245213. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245213>
- [21] MAK, K. F. et al.: Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor . *Phys Rev Lett.*, vol. 105, no. 13, 2010, p.136805-. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
- [22] ACERCE, M., VOIRY D. a CHHOWALLA M.: Metallic 1T phase MoS<sub>2</sub> nanosheets as supercapacitor electrode materials . *Nature Nanotech*, 10, 2015, p.313-318 DOI: 10.1038/nnano.2015.40. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.40>



- [23] HU, T., LI R. a DONG, J.: A new ( $2 \times 1$ ) dimerized structure of monolayer 1T-molybdenum disulfide, studied from first principles calculations. *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 17, 2013, p.174702. DOI: 10.1063/1.4827082. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4827082>
- [24] YUN, W. S. et al.: Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te). *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 3, 2012, p.033305-. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.033305. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.033305>
- [25] KUMAR, A. a AHLUWALIA, P: Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: New direct band gap semiconductors. *European Physical Journal B*, vol. 85, no. 186, 2012, p.1-7. DOI: 10.1140/epjb/e2012-30070-x. Dostupné z: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30070-x>
- [26] DUAN, X. et al.: Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 24, 2015, p.8859-8876. DOI: 10.1039/C5CS00507H. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C5CS00507H>
- [27] WINTER, M. a BRODD, R. J.: What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, 2004, p.4245-4270. DOI: 10.1021/cr020730k. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- [28] BONACCORSO, F. et al.: Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, vol. 347, no. 6217, 2015, p.124650- DOI: 10.1126/science.1246501. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1246501>
- [29] PING, J. et al.: Recent Advances in Sensing Applications of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets and Their Composites. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 19, 2017, p.1605817-. DOI: 10.1002/adfm.201605817. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201605817>
- [30] ZHANG, W.: Synthesis and sensor applications of MoS<sub>2</sub>-based nanocomposites. *Nanoscale*, vol. 7, no. 44, 2015, p.18364-18378. DOI: 10.1039/C5NR06121K. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR06121K>
- [31] YI, G. et al.: Recent progress on research of molybdenite flotation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 295, 2021, p.102466. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102466. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102466>
- [32] KOBAYASHI, K. a YAMAUCHI J.: Assessment of exchange correlation functionals. *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 23, 1995, p.17085-17095. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.17085. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.17085>
- [33] AGARWAL, M. K., NAGI REDDY, K. a PATEL H. B.: Growth of tungstenite single crystals by direct vapour transport method. *Journal of Crystal Growth*, 46, 1979, p.139-142 DOI: 10.1016/0022-0248(79)90122-2. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90122-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90122-2)

## LITERATÚRA

- [34] KAM, K. K. a PARKINSON B. A.: Detailed Photocurrent Spectroscopy of the Semiconducting Group VI Transition Metal Dichalcogenides. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, p.463-467. DOI: 10.1021/j100393a010. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/j100393a010>
- [35] GUTIÉRREZ, H. R. et al.: Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS<sub>2</sub> Monolayers. *Nano Lett.*, 13, 2013, p.3447-3454. DOI: 10.1021/nl3026357. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nl3026357>
- [36] ZHANG, H.: Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, 2015, p.9451-9469. DOI: 10.1021/acsnano.5b05040. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>
- [37] CAO, G. a WANG, Y.: *Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties, and Applications*. 2nd WORLD SCIENTIFIC, 2011, 596 s., DOI: 10.1142/7885 ISBN. Dostupné z: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/7885>
- [38] KOCH, W. a HOLTHAUSEN, M.: *A chemist's guide to density functional theory*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, xiii, 300 s. ISBN 35-273-0422-3. DOI: 10.1002/3527600043.biblio. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/3527600043.biblio>.
- [39] KOHN, W a SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, 1965, p.A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [40] LEACH, A.R.: *Molecular Modelling: Principles and applications*. 2nd ed. Harlow: Prentice Hall, 2001, 744 s. ISBN 05-823-8210-6.
- [41] SLATER, J. C.: A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, 1951, p.385-390. DOI: 10.1103/PhysRev.81.385. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>
- [42] HOHENBERG, P. a KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, 1964, p.B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [43] LEVY, M.: Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 76, no. 12, 1979, p.6062-6065. DOI: 10.1073/pnas.76.12.6062. Dostupné z: <https://doi.org/10.1073/pnas.76.12.6062>
- [44] SKÁLA, L.: *Kvantová teorie molekul*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1994, 232 s. ISBN 80-718-4007-6.
- [45] DIRAC, P. A. M.: Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 26, no. 3, 1930, p.376-385. DOI: 10.1017/S0305004100016108. Dostupné z: <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>

- [46] CEPERLEY, D. M. a ALDER, B. J.: Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, 1980, p.566-569. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [47] PERDEW, J. P. a ZUNGER, A.: Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, 1981, p.5048-5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [48] KÜMMEL, S. a KRONIK, L.: Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, no. 1, 2008, p.3-60. DOI: 10.1103/RevModPhys.80.3. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.80.3>
- [49] PERDEW, J. P. et al.: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, 1992, p.6671-6687. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>
- [50] PERDEW, J. P., BURKE K. a ERNZERHOF M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 15, 1996, p.3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>
- [51] PERDEW, J. P. et al.: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 2008, p.136406-. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.039902. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.039902>
- [52] ZHENG, X. et al.: A generalized exchange-correlation functional: the Neural-Networks approach. *Chemical Physics Letters*, 390, 2004, p. 186-192. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.04.020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.04.020>
- [53] BECKE, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, 1988, p.3098-3100. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [54] LEE, C., YANG W. a PARR R.G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, 1987, p.785-789. DOI: 10.1103/physrevb.37.785. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [55] VOSKO, S. H., WILK L. a NUSAIR M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, 1980, p.1200-1211. DOI: 10.1139/p80-159. Dostupné z: <https://doi.org/10.1139/p80-159>
- [56] BECKE, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, 1993, p.5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.464913>

## LITERATÚRA

- [57] SCHWERDTFEGER, P.: The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *ChemPhysChem*, 12, 2011, p.3143-3155. DOI: 10.1002/cphc.201100387. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cphc.201100387>
- [58] HAFNER, J.: Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.*, 29, 2008, p.2044-2078. DOI: 10.1002/jcc.21057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
- [59] PODBEREZSKAYA, N. V. et al.: Crystal chemistry of dichalcogenides  $\text{MX}_2$ . *Journal of Structural Chemistry*, vol. 42, no. 4, 2001, p. 654-681. DOI: 10.1023/A:1013106329156. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1013106329156>
- [60] YAZIEV, O. V. a KIS, A.:  $\text{MoS}_2$  and semiconductors in the flatland. *Materials Today*, vol. 18, no. 1, 2015, p.20-30. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.005>
- [61] TONGAY, S. et al.: Tuning Interlayer Coupling in Large-Area Heterostructures with CVD-Grown  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WS}_2$  Monolayers. *Nano Lett.*, 14, 2014, p.3185-3190. DOI: 10.1021/nl500515q. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nl500515q>
- [62] GUZMAN, D. M. a STRACHAN, A.: Role of strain on electronic and mechanical response of semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers: An ab-initio study. *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 24, 2014, p.243701-. DOI: 10.1063/1.4883995. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4883995>

# Zoznam použitých skratiek

<b>DFT</b>	teória funkcionálu hustoty - Density Functional Theory
<b>GGA</b>	aproximácia zobecneného gradientu - Generalized Gradient Approximation
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>LDA</b>	aproximácia lokálnej hustoty - Local Density Approximation
<b>LED</b>	svetlo vydávajúca dióda - Light Emitting Diode
<b>PTP</b>	periodická tabuľka prvkov
<b>TMD</b>	dichalkogenidy tranzitívnych kovov - Transition Metal Dichalcogenides
<b>VASP</b>	Vienna Ab-initio Simulation Package