Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Elektronické vlastnosti deformovaného fluorografenu

Bakalářská práce

Autor: Jan Pauswang

Školitel: Mgr. František Karlický, Ph.D.

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Nanomateriálová chemie

Forma studia: Prezenční

Olomouc 2016

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Františka Karlického, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci dne..……..

.....
vlastnoruční podpis

Poděkování

Chtěl bych poděkovat školiteli mé bakalářské práce Mgr. Františku Karlickému, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, pomoc a trpělivost při řešení problémů souvisejících s bakalářskou prací.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora	Jan Pauswang
Název práce	Elektronické vlastnosti deformovaného fluorografenu
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Školitel bakalářské práce	Mgr. František Karlický, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2016
Abstrakt	Práce se zabývá zkoumáním vlivu deformace fluorografenu na velikost zakázaného pásu za pomoci výpočtů založených na teorii funkcionálu hustoty. Deformace v tahu má zásadní vliv na elektronické vlastnosti fluorografenu a velikost zakázaného pásu se s deformací zmenšuje. Oproti tomu, v případě různé velikosti výšky i délky vlny ve fluorografenu byla velikost zakázaného pásu stále stejná. Bodové defekty ve zvlněném fluorografenu ovlivňují elektronické vlastnosti podobně jako v případě rovinného fluorografenu.
Klíčová slova	fluorografen, deformace, zakázaný pás, zvlnění struktury, teorie funkcionálu hustoty, elektronová hustota stavů
Počet stran	50
Jazyk	Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname	Jan Pauswang
Title	Electronic properties of distorted fluorographene
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	Mgr. František Karlický, Ph.D.
The year of presentation	2016
Abstract	In this work the dependence of the band gap on the distortion of fluorographene was studied with density functional theory. The strain significantly change electronic properties of fluorographene, the band gap wide is decreased. On the other hand, various lenght and hight of the waves in fluorographene lead to same band gap. The effect of the point defects is similar for corrugated and planar fluorographene.
Keywords	fluorographene, distortion, band gap, structure corrugation, density functional theory, density of states
Number of pages	50
Language	Czech

Vysoká škola:	Univerzita Palackého v Olomouci	Fakulta:	přírodovědecká
Katedra:	Katedra fyzikální chemie	Školní rok:	2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno: **JAN PAUSWANG**

Studijní obor: Nanomateriálová chemie

Název práce:
česky: Elektronické vlastnosti deformovaného fluorografenu

anglicky: Electronic properties of distorted fluorographene

Zásady pro vypracování:

1. Studium uvedené odborné literatury, seznámení se se vstupy a výstupy vybraného kvantově-chemického programu.
2. Vypracování literární rešerše o fluorografenu a změnách jeho vlastností při různých typech deformací (jednoosý tlak, korugace atp.).
3. Zvážení vhodných variant metody funkcionálu hustoty, příprava deformovaných struktur fluorografenu a provedení výpočtů požadovaných elektronických vlastností.
4. Vizualizace a interpretace výsledků. Srovnání výsledků s dostupnými teoretickými a experimentálními daty.
5. Vypracování bakalářské práce.
6. Příprava a prezentace multimediální prezentace bakalářské práce.

Rozsah grafických prací: podle potřeby

Rozsah původní zprávy: 30-50 stran

Seznam odborné literatury:

- Sholl, D., Steckel, J. A., Density Functional Theory: A Practical Introduction. Wiley, 2009.
- Kittel, Ch. Úvod do fyziky pevných látek. Academia, Praha 1985.
- Karlický F., Datta K.K.R., Otyepka M., Zbořil R. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives. *ACS Nano* 2013, 7, 6434.
- Sahin H., Topsakal M., Ciraci S. Structures of fluorinated graphene and their signatures, *Phys. Rev. B* 2011, 83, 115432.
- Manuály použitých kvantově-chemických programů a další časopisecká sdělení nalezená při vlastní literární rešerši.

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. František Karlický, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 5. 10. 2015

Termín odevzdání bakalářské práce: letní semestr 2015/2016

.....
podpis studenta

.....
podpis školitele

.....
podpis vedoucího katedry

Obsah:

1. Úvod 9
2. Teoretická část 10
   - 2.1 Výpočetní metody chemie a fyziky 10
     - 2.1.1 Schrödingerova rovnice a její řešení 10
     - 2.1.2 Teorie funkcionálu hustoty 13
     - 2.1.3 Pásová teorie pevných látek 15
       - 2.1.3.1 Periodický potenciál 18
   - 2.2 Fluorografen – vlastnosti, struktura 20
   - 2.3 Použité programy 28
     - 2.3.1 VASP 28
     - 2.3.2 VESTA 29
     - 2.3.3 WinSCP 29
     - 2.3.4 Putty 29
3. Výpočetní část 30
   - 3.1 Elektronová struktura fluorografenu a grafenu 30
   - 3.2 Zvlnění fluorografenu 34
   - 3.3 Optimalizace připravených zvlněných struktur fluorografenu a výpočet elektronických vlastností 36
   - 3.4 Poruchy na zvlněném fluorografenu 43
4. Závěr 45
5. Summary 46
6. Příloha 47
7. Seznam použité literatury 49

1. Úvod

V poslední době jsou nanomateriály jedním z hlavních a nejzajímavějších témat chemického výzkumu. Díky svým specifickým vlastnostem, vycházejících z jejich struktury, mohou být potenciálně použity v celé řadě technologií a oborů. Z celé řady oblastí lze vybrat například lékařství, kde se zkoumají baktericidní vlastnosti nanostříbra, životní prostředí s potenciálním využitím nanočástic oxidů železa jako čistící element v půdě nebo deriváty grafenu, konkrétně fluorografenu, využitelné (na rozdíl od grafenu) pro jeho nevodivé vlastnosti např. při konstrukci superkondenzátorů.

Bylo experimentálně zjištěno, že velikost zakázaného optického pásu fluorografenu je asi 3-5 eV. [1,2,3,4] Pomocí výpočetních metod byl fluorografen modelován jako rovina a byl počítán jeho zakázaný pás. Výpočty ukázaly, že metodou založenou na teorii funkcionálu hustoty (z angl. density functional theory, DFT) s méně přesným funkcionálem typu zobecněné gradientní aproximace (GGA) sice vychází velikost zakázaného pásu 3,1 eV[5], ale přesnější mnohočásticová poruchová metoda založená na Greenových funkcích (GW) už poskytne zakázaný pás velikosti 7-8 eV[5]. Z toho vyplývá, že se méně přesná metoda (GGA DFT) náhodně shoduje s experimentálními hodnotami zakázaného pásu a přesnější metoda (GW) naopak přeceňuje experimentální hodnoty. Částečně mohou být tyto výsledky způsobeny nesprávným přímým srovnáváním optického a elektronového zakázaného pásu. Po započítání excitonických efektů k výsledkům metody GW je teoretická hodnota optického zakázaného pásu asi 5-6 eV, a tedy stále přeceňuje experiment o asi 1-2 eV.

Jedním z důvodů rozdílné velikosti zakázaného pásu získaným experimentem a teoretickým výpočtem může být to, že při výpočtu byla použita příliš ideální struktura fluorografenu. Reálná struktura fluorografenu totiž může obsahovat řadu chyb. Ať už jde o vakance, Stone-Walesův defekt nebo jinak, než židličkovým způsobem navázané atomy fluoru. Některé z těchto poruch byly modelovány vždy samostatně, na struktuře fluorografenu v rovině. Výpočty však neposkytly taková data, že by se dalo říci, že rozdíl mezi experimentem a teoretickým výpočtem je plně způsoben právě těmito poruchami.[5,6] Z tohoto důvodu jsem se pokusil ve své práci vymodelovat strukturu zvlněného fluorografenu a u této struktury vypočítat její zakázaný pás.

Nejprve jsem vymodeloval fluorografen jako rovinnou strukturu a poté jsem ji postupně deformoval do tvaru vlny. Čím větší vlnu ve fluorografenu jsem vytvořil, tím jsem musel použít více atomů na výstavbu jeho základní buňky. Tím jsem však zvýšil i časovou délku výpočtu. Musel jsem proto volit mezi velikostí struktury fluorografenu, přesností nastavení a únosnou rychlostí výpočtu.

2. Teoretická část

2.1 Výpočetní metody chemie a fyziky

Výpočetní metody chemie a fyziky slouží k popisu molekul a pevných látek na úrovni mikrosvěta. K tomuto popisu se v mikrosvětě, jako základní veličina, používá vlnová funkce Ψ, z níž je možné vyčíst vlastnosti dané molekuly nebo pevné látky. Např. odvodit spektrum NMR a určit pomocí ní nejvýhodnější strukturní uspořádání.

2.1.1 Schrödingerova rovnice a její řešení

Časově závislá Schrödingerova rovnice

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\Psi = \hat{H}\Psi,$$

s jejíž pomocí máme možnost určit časový vývoj systému, je základní pohybovou rovnicí kvantové mechaniky, která se k výpočtům používá.

Avšak v praxi, kde provádíme výpočet na dané geometrii molekuly nebo pevné látky, bez potřeby časového vývoje, nejčastěji používáme na výpočty vlnové funkce Ψ časově nezávislou (tzv. bezčasovou) Schrödingerovu rovnici. Pro i-tý kvantový stav vypadá tato rovnice následovně (rovnice 1).

$$\hat{H}\ \Psi_i = E_i\Psi_i \qquad 1$$

Informaci o interakci mezi elektrony a jádry, tvořící molekuly a pevné látky, a o jejich polohách obsahuje hamiltonián $\hat{H}$. Ten lze sestavit jako součet kinetické a potenciální energie částic, avšak v kvantově mechanické reprezentaci, tzn. zapsané pomocí operátorů. Každý příspěvek zvlášť je možné zapsat obdobně jako v klasické mechanice. Kinetická energie odpovídá výrazu $\vec{p}^2/2m$, kde $\vec{p}$ je hybnost a m je hmotnost dané částice. Potenciální energie odpovídá elektrostatické interakci popsatelné Coulombovým zákonem. Jako poslední krok je nutné nahradit hybnosti a souřadnice danými operátory, které jsou definovány pomocí rovnic 2 a 3.

$$\hat{p} = \text{-i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad 2$$

$$\hat{x} = x \qquad 3$$

Obecně je možné hamiltonián pro jakoukoliv molekulu nebo pevnou látku zapsat pomocí následujících rovnic.

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{kin, el.}} + \hat{T}_{\text{kin, jad.}} + \hat{V}_{\text{el.-el.}} + \hat{V}_{\text{jad.-jad.}} + \hat{V}_{\text{el.-jad.}}$$

$$\hat{H} = \sum_{i\in\text{el.}} -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{el.}}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) + \sum_{I\in\text{jad.}} -\frac{\hbar^2}{2m_{I,\text{jad.}}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2}\right)$$
$$+ \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\sum_{\substack{i,j\in\text{el.}\\ i\neq j}}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{i\in\text{el.}\\ I\in\text{jad.}}}\frac{1}{r_{Ii}} + \sum_{\substack{I,J\in\text{jad.}\\ I\neq J}}\frac{1}{r_{IJ}}\right)$$

Kde $\hat{T}_{\text{kin}}$ značí operátor kinetické energie elektronu (el.), jádra (jad.) a $\hat{V}$ označuje operátor potenciální energie mezi elektrony (el.-el.), jádry (jad.-jad.) a elektrony a jádry (el.-jad.) a r_{Ii} označuje vzdálenost I-tého jádra a i-tého elektronu.

Z předešlého zápisu plyne, že výpočet Schrödingerovy rovnice není jednoduchý, protože množství souřadnic vlnové funkce odpovídá $3N$ (N = počet částic), což je velmi vysoké číslo. A také, že změna poloh částic odpovídá změně hamiltoniánu, což značí jiné řešení Schrödingerovy rovnice.

Z důvodu lepší, nebo vůbec možné, řešitelnosti Schrödingerovy rovnice se proto zavádějí určitá zjednodušení. Mezi tři základní zjednodušení patří Bornova-Oppenheimerova aproximace, jednoelektronová aproximace a molekulový orbital (MO) jako lineární kombinace atomových orbitalů (AO).

Bornova-Oppenheimerova aproximace

Klidová hmotnost elektronu m_e je 9,10938 10^{-31} kg, protonu m_p 1,6726210^{-27} kg a neutronu m_n 1,67493 10^{-27} kg. Z toho vyplývá, že atomová jádra jsou mnohem těžší než elektrony, minimálně 1800 krát (m_p ~ 1836 m_e). Díky tomuto hmotnostnímu rozdílu je možné uvažovat, že při pohybu jader se elektrony každé změně geometrie (daná jádry) přizpůsobí velmi rychle. Na této úvaze je založena tzv. Bornova-Oppenheimerova aproximace. Během řešení Schrödingerovy rovnice tedy máme za to, že jádra jsou nehybná a hledáme nejvíce vyhovující řešení rozložení elektronů v nehybném poli jader. Tato úvaha se dá zapsat tak, že vlnovou funkci Ψ dané molekuly nebo pevné látky rozdělíme na dvě části, jadernou a elektronovou.

$$\Psi = \Psi_{\text{jad.}}\,\Psi_{\text{el.}}$$

Vlnovou funkci jako vlastní funkci elektronového hamiltoniánu $\hat{H}_{\text{el.}}$ poté řešíme samostatně v elektronové části

$$\hat{H}_{\text{el.}}\;\Psi_{\text{el.}} = E_{\text{el.}}(\vec{R})\;\Psi_{\text{el.}},$$

kde $\vec{R}$ označuje kolektivně polohy jader, $\vec{R} = (\vec{r}_1,\ \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_I, \dots)$. Obecně lze zapsat elektronický hamiltonián v Bornově-Oppenheimerově aproximace dle rovnice

$$\hat{H}_{\text{el.}} = \hat{T}_{\text{kin, el.}} + \hat{V}_{\text{el.-el.}} + \hat{V}_{\text{el.-jad.}} + \hat{V}_{\text{jad.-jad.}}.$$

Hamiltonián pro jádra je následně složen ze dvou částí. Obsahuje operátor kinetické energie $\hat{T}_{\text{jad.}}$ a potenciál $E_{\text{el.}}(\vec{R})$, nadplochu elektronické potenciální energie, po které se jádra pohybují.

$$\left[\hat{T}_{\text{jad.}} + E_{\text{el.}}(\vec{R})\right]\;\Psi_{\text{jad.}} = E\,\Psi_{\text{jad.}}$$

Použití Bornovy-Oppenheimerovy aproximace má ve výpočetní chemii a fyzice širokou působnost. Nelze ji použít jen v málo spíše exotických případech, např. při nezářivých přechodech ve fotochemii, kde jsou umístěny elektronové stavy energeticky velmi blízko sebe.[7]

Jednoelektronová aproximace

Další způsob, jak zjednodušit Schrödingerovu rovnici je použití jednoelektronové aproximace (např. v rámci Hartreeho-Fockovy metody). Jednoelektronová aproximace je metoda, jež zjednodušujícím způsobem popisuje člen potenciální energie $\hat{V}_{\text{el.-el.}}$ mezi každými dvěma elektrony v uvažovaném systému molekuly nebo pevné látky. Spočívá totiž v tom, že u dané molekuly nebo pevné látky, vždy k jednomu elektronu vztahujeme působení všech ostatních elektronů naráz, v rámci zprůměrovaného potenciálového pole. Odlišně řečeno, je úplně jedno, kde je každý elektron zvlášť umístěn, počítáme vždy se zprůměrovaným umístěním všech ostatních elektronů, které vztahujeme k jednomu konkrétnímu elektronu.

Když hledáme pro molekulu nebo pevnou látku pomocí Hartreeho-Fockovy metody (jednoelektronová metoda) vlnovou funkci, hledáme ji jako antisymetrizovaný součin vlnových funkcí jednotlivých elektronů φ_i které se nazývají jednočásticové vlnové funkce. Vlnová funkce Ψ složená z jednotlivých elektronů se poté popisuje pomocí tzv. Slaterova determinantu. V něm jsou ve dvojicích $\varphi_i(j)$ umístěny jednotlivé elektrony j s jejich jednočásticovou vlnovou funkcí. Následuje (rovnice 4) v obvykle zapisované zkrácené formě příklad Slaterova determinantu pro čtyřelektronový systém.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \varphi_1(3) & \varphi_1(4) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \varphi_2(3) & \varphi_2(4) \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & \varphi_3(3) & \varphi_3(4) \\ \varphi_4(1) & \varphi_4(2) & \varphi_4(3) & \varphi_4(4) \end{vmatrix} \qquad 4$$

Hartreeho-Fockovy rovnice se řeší takovým způsobem, že se mění podoba jednočásticových vlnových funkcí φ_i v Slaterově determinantu, dokud není dostatečně zminimalizovaná energie vzešlá ze Schrödingerovy rovnice. Pomocí Slaterova determinantu má vlnová funkce také nezbytné vlastnosti. Díky němu je zajištěna antisymetrie vlnové funkce. Jelikož však z podstaty této metody každý elektron zvlášť na jiný nepůsobí, není vhodné tuto metodu používat bez úpravy na systémy, kde na sebe jednotlivé elektrony zvlášť působí výrazně. Jde hlavně o systémy, kde dochází k elektronové korelaci, např. u systémů vázaných nekovalentně.

MO-LCAO

Schrödingerovu rovnici lze analyticky vyřešit nanejvýš pro molekulu H_2^+ (pomocí Bornovy-Oppenheimerovy aproximace), avšak vypočítané vlnové funkce nejsou jednoduché a není možné, aby byly použity a rozšířeny na další ještě větší molekuly. Proto existuje jiný způsob, který je jednodušší, více zjednodušující a lehce přenositelný na větší molekuly. Tento způsob, se jmenuje Molekulový orbital (φ_i) jako lineární kombinace atomových orbitalů (χ), z angl. Molecular orbitals - linear combination of atomic orbitals, MO-LCAO.

Když existuje situace, kde může být elektron nalezen v atomovém orbitalu jednoho atomu i atomovém orbitalu druhého atomu, tak výsledný molekulový orbital je superpozicí dvou atomových orbitalů.

Při tomto skládání atomových orbitalů (rovnice 5) platí, že kombinované atomové orbitaly musí mít podobnou energii, vhodnou symetrii a dostatečný překryv. Koeficient c_i hovoří o váze, kterou přispěje každý atomový orbital do výsledného molekulového orbitalu.

$$\varphi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + \ldots + c_{ni}\chi_n \qquad 5$$

Báze atomových orbitalů

Skupina atomových orbitalů, které se při výpočtu izolované molekuly dají použít, tvoří molekulový orbital, který se nazývá báze atomových orbitalů. Kdybychom chtěli vyjádřit vlnovou funkci molekuly přesně, museli bychom použít úplnou (nekonečnou) bázi. Což není možné. Proto se používá redukovaná báze, která obsahuje pouze důležité bázové funkce (představované atomovými orbitaly). Minimální báze by měla mít tolik bázových funkcí, kolik elektronů molekula obsahuje. Nebo, podle jiného úhlu pohledu, by měla mít tolik bázových funkcí, kolik je jich nutných k naplnění orbitalů ve všech atomech elektrony. V běžných výpočtech odpovídá počet bázových funkcí počtu všech atomových orbitalů atomového obalu dohromady.

Popisem a zkratkami báze atomových orbitalů se zde dále nebudu zabývat, protože jsem při výpočtech používal pro popis krystalu (pevné pátky) pseudopotenciály, (přesněji metodu projector augmented waves, PAW) jež zahrnují hlavně valenční elektrony, protože vnitřní elektrony se na vazbách příliš nepodílejí (viz kap. 2.1.3.1).

Variační princip

Jak bylo řečeno dříve, vlnovou funkci ovlivňujeme tím, z kolika atomových orbitalů necháme složit bázi. Vypočítaná energie z takto navržené, vlnové funkce bude vždy větší, než kdybychom použili nekonečnou, naprosto reálnou bázi. To říká variační princip, kterým se řídí i Hartreeho-Fockova metoda. Dostat se co nejblíže přesné energii systému, můžeme jen tím, že dostatečně zvětšíme bázi atomových orbitalů.

2.1.2 Teorie funkcionálu hustoty

Stále více se při výpočtech molekulové struktury používá teorie funkcionálu hustoty (z angl. density functional theory, DFT). Poskytnuté výhody jsou jednoznačné. Kratší výpočetní čas, menší náročnost na počítačové zázemí a dokonce výsledky této metody poskytují lepší shodu s experimentálními výsledky, než výsledky z řešení Schrödingerovy rovnice pomocí Hartreeho-Fockovských metod. Poslední výhoda se však vztahuje nejvíce k výpočtům s komplexy přechodných kovů.

Celé vědní pole, na kterém je postavena teorie funkcionálu hustoty, je založeno na dvou základních teorémech, dokázaných Hohenbergem a Kohnem, a souborem rovnic odvozených Kohnem a Shamem. První teorém zní následovně. *Energie systému v základním stavu je jedinečným funkcionálem elektronové hustoty*. Tento teorém tvrdí, že ke každému základnímu stavu elektronové hustoty můžeme přiřadit vlnovou funkci v základním stavu. K tomu, abychom pochopili důležitost tohoto výroku, musíme nejprve vědět co to je *funkcionál*. Funkce pracuje tak, že z vložené hodnoty proměnné nám poskytne jedno číslo jako výsledek. Funkcionál je podobný, ale místo hodnoty proměnné vkládáme do funkcionálu funkci a ta nám poskytne taktéž jedno číslo (výsledek). Jinak řečeno, Hohenberg s Kohnem tvrdí, že energie základního stavu E je vyjádřena jako $E[\rho(\vec{r})]$, kde ρ znamená elektronovou hustotu a $\vec{r}$ znamená polohu. To je důvod proč můžeme

mluvit o *funkcionálu* elektronové hustoty (elektronová hustota je funkcí polohy a energie je funkcionálem elektronové hustoty).

První Hohenbergův a Kohnův teorém je důležitý z toho důvodu, že to znamená možnost řešení Schrödingerovy rovnice nalezením funkce pouze tří prostorových proměnných elektronové hustoty. To umožňuje řešit jakýkoliv problém, oproti standartnímu řešení Schrödingerovy rovnice s velkým počtem proměnných (tři rozměry na každou částici), pouze ve třech rozměrech.

Pro použití teorie funkcionálu hustoty v praxi je však nepříjemné, že první Hohenbergův a Kohnův teorém pouze říká, že funkcionál elektronové hustoty existuje a ne jak vypadá. Druhý Hohenbergův a Kohnův teorém (viz následující věta) definuje důležité vlastnosti funkcionálu. *Energie nabývá nejnižší hodnoty pro skutečnou elektronovou hustotu základního stavu*. Kdyby byla známá pravá podoba funkcionálu, mohli bychom měnit elektronovou hustotu, dokud by nebyla energie z funkcionálu minimalizovaná. To by byl návod, jak najít příslušnou elektronovou hustotu. Tento variační princip se v praxi používá, avšak se zjednodušenou formou funkcionálu.

Způsob jak zapsat funkcionál, je použít sumu jednoelektronových vlnových funkcí, která dohromady určuje elektronovou hustotu. Energie funkcionálu může být poté rozepsána do dvou částí (viz rovnice 6). První část obsahuje soubor známých výrazů v jednoduché matematické formě. Druhá část pak obsahuje všechny ostatní výrazy.

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{\text{známé}}[\{\Psi_i\}] + E_{\text{XC}}[\{\Psi_i\}] \qquad 6$$

Známá část

$$E_{známá}[\{\Psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{m}\sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3\vec{r} + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{e^2}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + V_{\text{jad.–jad.}}$$

se skládá ze čtyř příspěvků, kde *V* znamená určitý potenciál (působení mezi nabitými částicemi). První příspěvek je kinetická energie elektronů, následuje příspěvek elektrostatického působení mezi elektrony a jádry poté mezi dvojicemi elektronů a nakonec mezi dvojicemi jader.

Druhá část celkové energie funkcionálu se nazývá výměnný korelační funkcionál (podle anglického názvu exchange correlation functional, z toho plyne zkratka XC). Obsahuje všechny kvantově mechanické příspěvky (např. elektronovou korelaci), jež nemohou být zahrnuty do známé části. Tato forma zápisu však negarantuje, že výpočty založené na funkcionálu elektronové hustoty budou jednodušší než výpočty pomocí Schrödingerovy rovnice.

To změnili Kohn a Sham, když ukázali, že pravá elektronová hustota může být vyjádřena sadou rovnic

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}),\ i=1,\ldots n,$$

kde n je počet elektronů.

Levá část rovnice může připomínat tvar hamiltoniánu v Bornově-Oppenheimerově aproximaci, avšak na rozdíl od něj zde nejsou sumy. To je dáno tím, že řešením této rovnice jsou jednoelektronové vlnové funkce, jež záleží pouze na třech prostorových souřadnicích.

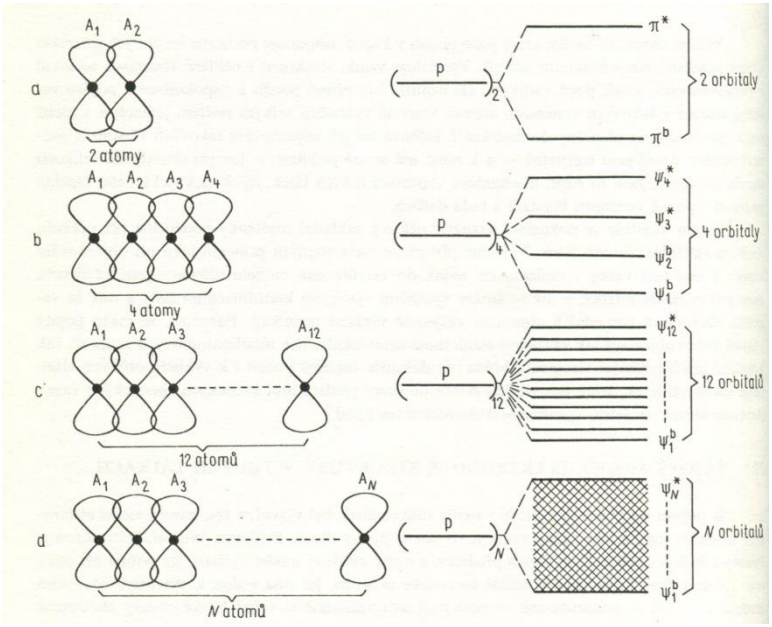
Levá část Kohnovy-Shamovy rovnice obsahuje tři potenciály (V, V_{H}, and V_{XC}). První popisuje interakci mezi elektronem a souborem atomových jader. Hartreeho potenciál (druhý potenciál) popisuje repulzi mezi elektronem (uvažovaným v Kohnově-Shamově rovnici) a elektronovou hustotou všech elektronů. Třetí potenciál popisuje výměnné a korelační příspěvky do této jednoelektronové rovnice. Tvar tohoto členu je nejdůležitější pro celý výpočet. Čím je dokonalejší, tím je obvykle složitější a náročnější na výpočet.

Jelikož platí, že k vyřešení Kohnovy-Shamovy rovnice potřebujeme znát Hartreeho potenciál, jenž je definován elektronovou hustotou, kterou známe ze znalosti jednoelektronové vlnové funkce a tu známe z řešení Kohnových-Shamových rovnic, pro výpočty se používá následující postup. Na začátku si sami určíme elektronovou hustotu. Provedeme celé kolo výpočtů, až k nové přesnější elektronové hustotě a tento cyklus opakujeme až do splnění určité předem stanovené podmínky (např. již malých změn elektronové hustoty, malému rozdílu příslušných energií apod.). Proto se Kohn-Shamovy rovnice (z cyklického iterativního způsobu výpočtu) označují jako self-konzistentní.

Existuje velké množství funkcionálů (jež se obvykle značí písmennou, číselnou zkratkou nebo obojím), které se používají při výpočtech založených na teorii funkcionálu hustoty. Existují základní čtyři skupiny funkcionálů. [8] Jednotlivé typy se liší podle toho, co funkcionál obsahuje a jak je definován člen V_{XC} z Kohnových a Shamových rovnic. Podle toho se také odvíjí přesnost výpočtu. Nejjednodušším je funkcionál typu aproximace lokální hustoty (z angl. local density approximation, LDA), následují funkcionály typu zobecněná gradientní aproximace (z angl. generalized gradient approximation, GGA) do kterých patří např. funkcionál objevený Perdewem a Wangem (PW91) nebo Perdewem, Burkem a Ernzerhofem (PBE). Přesnější jsou funkcionály typu meta-GGA, mezi které patří např. funkcionál se zkratkou TPSS (Tao, Perdew, Staroverov a Scuseria). Úplně nejpřesnější (ze čtyř základních typů) jsou funkcionály typu hyper-GGA (nebo také hydridní funkcionály), mezi které patří např. funkcionál sestavený Beckem, Leeem, Yangem a Parrem (B3LYP) nebo Heydem, Scuserianem a Ernzerhofem (HSE06) vhodným pro periodické problémy.

2.1.3 Pásová teorie pevných látek

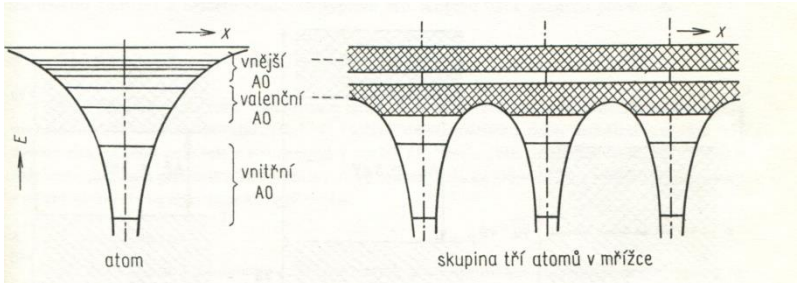
Model chemických vazeb lze použít na malé skupiny atomů, molekuly. S jeho pomocí lze odvodit strukturu, konkrétní vlastnosti nebo vznik molekul, iontů a radikálů. Nelze ho však použít na odvození měřitelných vlastností (např. optické vlastnosti krystalů nebo mechanické, elektrické, tepelné vlastnosti tuhých látek) a vazebných poměrů ve velkých skupinách atomů, pevných látkách. Z tohoto důvodu existuje pásový model elektronové struktury v tuhých látkách. Při jeho vysvětlování je možné vyjít z principu vzniku chemické vazby v molekulách (viz obr. 1 a 2).



Obr. 1: Schéma vzniku pásové struktury, pomocí překryvu orbitalů. Spojením a) dvou orbitalů p *atomu A vzniknou dva orbitaly (π^*, π^b). A pokud orbital π^b obsahuje dva elektrony a orbital π^* žádný, vznikne vazba π. Při použití čtyř orbitalů* p *b), vzniknou čtyři orbitaly* ψ*, vzniká delokalizovaná vazba π (obdobné v molekule butadienu). Při použití velkého množství atomů N d), vznikne stejné množství delokalizovaných orbitalů* π*. Protože je jich ale tak hodně, vznikne souvislý (kvazikontinuální) energetický pás.* [9]

Ale neexistuje jen delokalizovaný překryv orbitalů π. Překryvem σ a δ orbitalů v za sebou uspořádaných skupinách atomů dochází také k delokalizaci. A tím vzniká souvislý energetický pás.

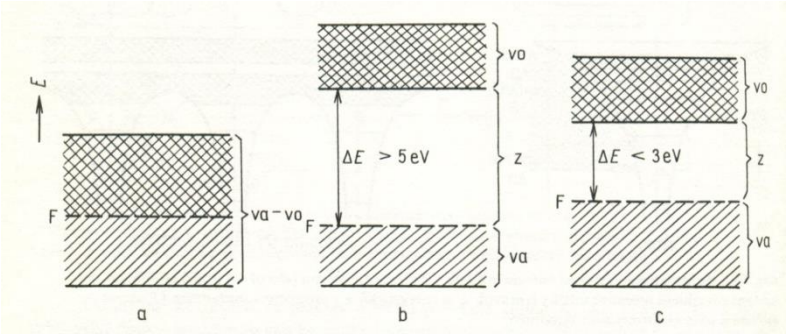
V případě uspořádané trojrozměrné krystalické mřížky a velkého překryvu, se valenční atomové orbitaly vždy přemění na energetický pás (viz obr. 2).



Obr. 2: Schématem vyjádřená energie orbitalů izolovaného atomu (vlevo). Energie orbitalů tří atomů v rozsáhlé mřížce (vpravo).[9]

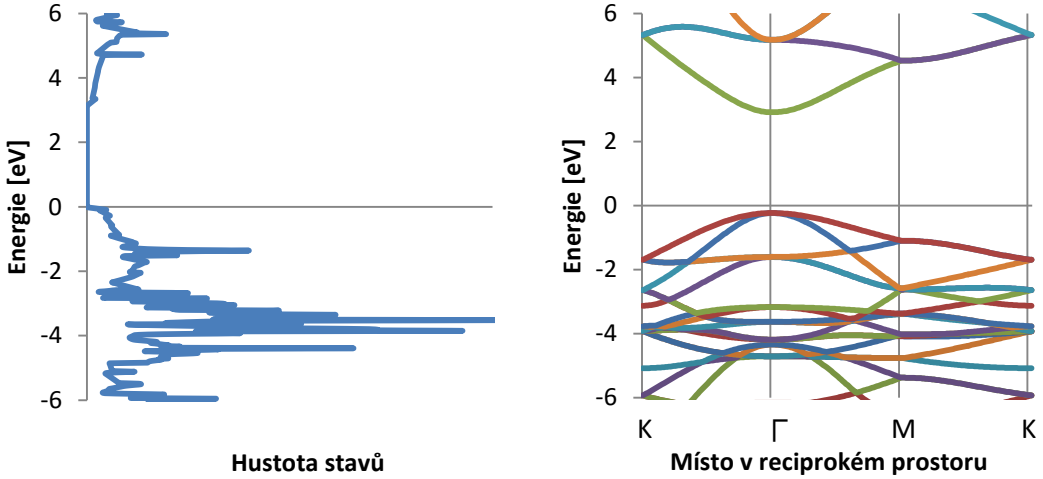
Z obrázku 2 vyplývá, že atomové orbitaly atomů v krystalové mřížce můžeme rozdělit do tří základních skupin. Nejnižší energii mají vnitřní plně obsazené atomové orbitaly, jež leží pod valenční oblastí a nijak se nepodílí na vazbách v krystalu. Jsou jen málo ovlivněny okolní krystalovou mřížkou. Atomové orbitaly valenční oblasti se navzájem prostupují a tím nechávají vzniknout energetickým pásům. Vnější atomové orbitaly se formálně navzájem také pronikají a nechávají vzniknout též energetickým pásům. Jelikož však nejsou obsazené, nemají na vlastnosti mřížky takový vliv.

Podle energetického rozmístění elektronových pásů lze všechny krystalické materiály rozdělit do tří základních skupin (viz obr. 3), které jsou charakterizovány podle energetického rozdílu mezi posledním obsazeným orbitalem (konec valenčního pásu) a prvním neobsazeným orbitalem (začátek vodivostního pásu) v základním stavu. Tento energetický rozdíl se nazývá zakázaný pás.



Obr. 3: Schéma hypotetického pásového diagramu. a) kov, b) izolant, c) polovodič, va = valenční pás (šrafovaně jedním směrem čáry šikmo), vo = vodivostní pás (šrafovaně dvěma směry čar šikmo), Z = zakázaný pás, F = Fermiho hladina (nejvyšší energetická hladina v dovoleném pásu zaplněná dvojicí elektronů).[9]

Pásový diagram, tedy informaci o velikosti zakázaného pásu, lze kromě předcházejícího způsobu (ve schématu) znázornit i pomocí elektronové hustoty stavů (angl. density of states, DOS). Na rozdíl od obrázku 3, který má vhodně popsatelnou pouze jednu osu a kde energie popisuje pouze začátek a konec energetických pásů, tak u grafu elektronové hustoty stavů je možné plně popsat obě osy (viz obr. 4 vlevo) a konkrétní energii můžeme přiřadit i počet odpovídajících stavů.



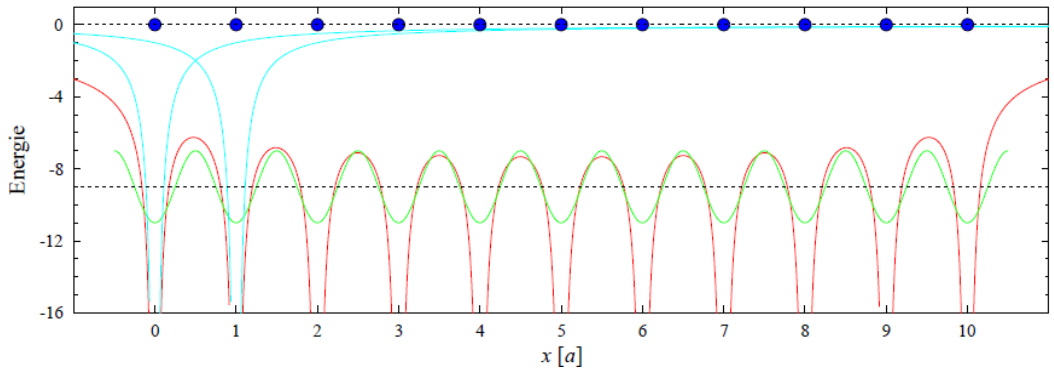
Obr. 4: Graf elektronové hustoty stavů rovinného fluorografenu (vlevo). Graf pásové struktury rovinného fluorografenu (vpravo). Výpočty provedeny s vysokou přesností (PREC = ACCURATE), E_{cut} = 500 eV (veličina E_{cut} viz kap. 2.1.3.1, nastavení PREC viz kap. 2.3.1) a 16 k-bodů[1] (další nastavení viz tab. 6, 1. série). Fermiho hladina je nastavena na 0 eV.

[1] Z důvodu zjednodušení zápisu je v celé této práci používán zápis k-bodů jen jedním číslem místo tří. Toto číslo znamená počet k-bodů na vzdálenost 2,6 Å základní buňky. Pro mezirovinnou vzdálenost vždy použit 1 k-bod.

Stejně jako z obrázku 3, tak i z obrázku 4 (vlevo) můžeme vyčíst konkrétní velikost zakázaného pásu. A stejně tak i není možné v obou případech určit, zda velikost zakázaného pásu, tedy energie odpovídající energii fotonu, který je nutný absorbovat, aby elektron přešel do vodivostního pásu, odpovídá přímému (vertikálnímu) přechodu elektronu, nebo nepřímému (šikmému) přechodu elektronu. K určení této nuance bychom potřebovali graf pásů elektronů (viz obr. 4 vpravo), kde by byla závislost energie na místě v reciprokém prostoru. Ale jelikož by musel být tento graf pro přehlednost znázorněn jen pomocí dvou os v rovině papíru a ne pomocí čtyř os (jedna osa energie a tři osy prostoru), což není možné na rovinu papíru převést, stejně bychom museli vybrat jen určitou cestu v reciprokém prostoru.

2.1.3.1 Periodický potenciál

Pomocí periodického potenciálu (viz obr. 5) pro daný ideální krystal lze určit (při použití jednoelektronové aproximace) jeho energetické spektrum.[10] Pro reálný (poruchový) krystal se k periodickému potenciálu poruchy připojí pomocí poruchového počtu.



Obr. 5: Ukázka krystalického potenciálu pro jednorozměrný řetěz atomových jader ležících na jedné ose. Atomová jádra jsou znázorněna modrými tečkami. Modré křivky znázorňují Coulombovský potenciál u počátečních dvou atomů. Červená křivka znázorňuje součet modrých křivek u všech atomů dohromady. Zelená křivka znázorňuje aproximaci červené křivky.[10]

Daný efektivní potenciál U obsahuje informaci o působení mezi každými dvěma elektrony a o vlivu působení atomových jader v mřížce. Získat fungující potenciál pro danou krystalickou látku je obtížné, k tomu se často používají složité výpočetní iterační metody a měřené hodnoty pro danou krystalickou látku. Když se Schrödingerova rovnice řeší pomocí tohoto potenciálu, využívá se jeho dvou vlastností. To že je reálný a periodický. Potenciál U nepodléhá změně při operaci symetrie translace $T_{\vec{T}}$, kde $\vec{T}$ je jakýkoliv vektor Bravaisovy mřížky. A jelikož hamiltonián také nepodléhá změně při translaci, je možné zaměnit operaci symetrie (translaci) za jednoelektronový hamiltonián.

$$\hat{H}\,\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\nabla^2 + U\,(\vec{r})\right)\Psi = E\Psi$$

Blochův teorém

Blochův teorém má název podle svého objevitele, ten jako první odvodil tvar vlnové funkce elektronu v periodickém potenciálu (jeho znění viz následující věta, zápis Blochovy vlnové funkce viz rovnice 7). *V dokonalém periodickém potenciálu krystalu lze napsat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru rovinné vlny vynásobené periodickou funkcí, která má periodu shodnou s periodou krystalu.*

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{T}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad 7$$

Následně se obvykle zavedou Bornovy–von Karmanovy periodické podmínky. Tyto podmínky způsobují, že vlnové vektory $\vec{k}$ jsou reálné a nabývají pouze konkrétních nespojitých hodnot a určují počet stavů tohoto vlnového vektoru. Množství hodnot vlnového vektoru odpovídá v první Brillouinově zóně počtu elementárních buněk v uvažovaném vzorku krystalu.

Vlnový vektor $\vec{k}$ je matematická veličina, která popisuje, jak vyplývá z názvu, tvar vlny. Určuje, o kolik stupňů na určitou vzdálenost šíření vlny se změní fáze vlny. Souvisí tedy s délkou a fázovou rychlostí vlny. V našem případě, charakterizuje zelenou křivku potenciálu (viz obr. 5).

Ústřední rovnice

Jelikož je potenciál periodický, nemusíme ho popisovat celý, ale můžeme ho zjednodušit jen na základní opakující se jednotku. Z tohoto důvodu použijeme Fourierovu transformaci a tím z reálného prostoru přejdeme do reciprokého (tzv. k-prostor). Rovnice 8 znázorňuje potenciál zapsaný Fourierovou řadou. $\vec{G}$ představuje všechny vektory mřížky v reciprokém prostoru.

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\, e^{\mathrm{i}\vec{G}\vec{r}} \qquad 8$$

Když dále pokračujeme při odvozování ústřední rovnice, potřebujeme do Fourierova rozvoje dostat vlnové funkce pro jeden elektron. Jelikož se požadovaná vlnová funkce musí řídit dle Bornových-von Karmanových okrajových podmínek, můžeme ji napsat rozvojem rovinných vln, jež dané okrajové podmínky splňují. To se provede jako suma vlnových vektorů $\vec{K}$ (viz rovnice 9), které obsahují vlnové vektory $\vec{k}$ a všechny jeho zdvojení vznikající posunutím do dalších Brillouinových zón.

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C(\vec{K})\, e^{i\vec{K}\vec{r}} \qquad 9$$

Máme tedy dvě sumy (rovnice 8 a 9), jež když dosadíme do Schrödingerovy rovnice, jíž následně poupravíme, dostaneme ústřední rovnici (viz rovnice 10). Ta funguje pro jakýkoliv vlnový vektor $\vec{k}$ v první Brillouinově zóně a splňuje okrajové podmínky.

$$\left(\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} - E\right)C(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}} \vec{G}\,C(\vec{k} - \vec{G}) = 0 \qquad 10$$

Na popis vlnového vektoru $\vec{k}$ vystupují v této rovnici pouze koeficienty $C(\vec{k} - \vec{G})$. Při výpočtech energetického spektra pro 1. Brillouinovu zónu pak počítáme ústřední rovnici pro všechny povolené hodnoty vlnového vektoru $\vec{k}$. Z každé ústřední rovnice poté dostáváme superpozici rovinných vln, ve kterých je pouze vlnový vektor $\vec{k}$ a vektory vzniklé posunutím o vektory reciproké mřížky $\vec{G}$. Pomocí tohoto způsobu se nahradila Schrödingerova rovnice za soustavu jiných rovnic, jež je možné lépe počítat. A i když nekonečné sumy nepůsobí zrovna nejjednodušším dojmem, jenž by signalizoval, že se problém zjednodušil, v praxi se obvykle používá jen pár koeficientů a tedy konečný počet bázových funkcí. Na rozdíl od lokalizovaných orbitalů u molekul se bázové funkce (rovinné vlny) řídí jediným parametrem E_{cut}, který vybírá rovinné vlny podle kinetické energie $\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G}) = E_{cut}$.

2.2 Fluorografen – vlastnosti, struktura

Grafen svými mimořádnými vlastnostmi již uchvátil pozornost vědecké obce, je jen logické, že se směr bádání posunul a pozornost se přesunula i na látky podobné grafenu, jeho deriváty. Grafen může být modifikovaný různými molekulami, do různě velké zaplněnosti svého povrchu. Není však jednoduché dosáhnout stechiometrických derivátů.[1] Mezi deriváty grafenu patří např. grafen oxid, grafan, fluorografen, chlorografen. [1, 5, 11]

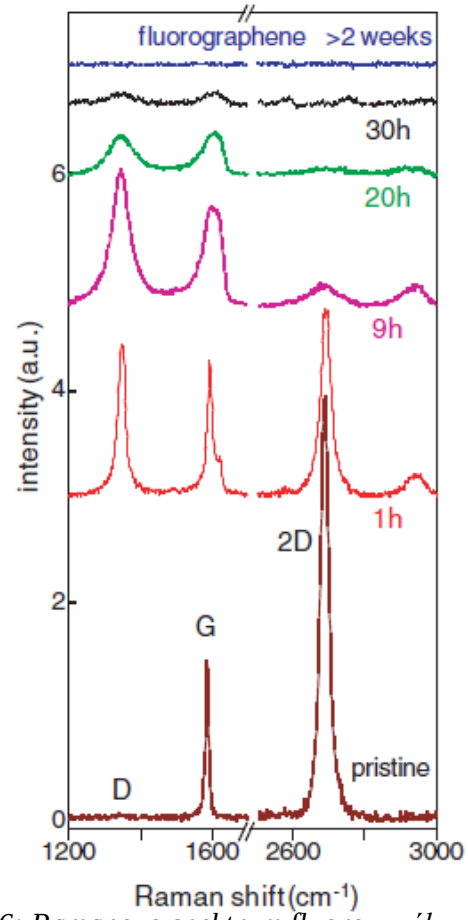
Grafen oxid je název pro grafenové listy náhodně, různě hustě posázené hydroxy a epoxy skupinami. Grafan je teoreticky předpovězený derivát grafenu, kde ke každému uhlíku je připojen atom vodíku. Chlorografen je, analogicky dle předchozích derivátů, grafen na jehož uhlíky je navázán chlór.

Bylo též demonstrováno opravdové využití fluorografenu v nanolitografii. Kde působením XeF_2 přes masku na plátek grafenu, byl připraven fluorografen o požadovaném tvaru (dle masky).[12] Pomocí teorie funkcionálu hustoty byla modelována dvojvrstva grafan/fluorografen. Výpočty ukázaly, že velikost zakázaného pásu této dvojvrstvy je 0,5 eV. Simulace vlivu externího elektrického pole na dvojvrstvu grafan/fluorografen ukázala, že velikost zakázaného pásu se se změnou pole mění od 3 eV do 0,1 eV.[13] To otevírá možnost vzniku nových elektronických zařízení založených na dvouvrstvě grafan/fluorografen.[13] Další potenciální použití je využití fluorografenu (nejtenčího izolantu) jako konstrukčního prvku pro vznik ohebných superkondenzátorů, nebo zařízení na uskladnění energie.[14]

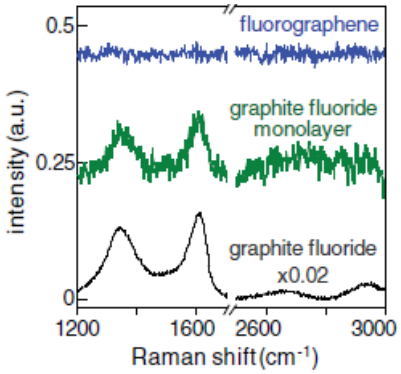
Fluorografen je název pro stechiometrický derivát grafenu, jež má ke každému uhlíku připojený atom fluoru, tj. C_1F_1. V případě jiného poměru C/F mluvíme obvykle o fluorovaných grafenech. Dalo by se říci, že fluorografen je vlastně dvourozměrný analog teflonu, což je jednorozměrný plně fluorovaný řetězec uhlíků, nebo fluorografitu jenž je trojrozměrný a používá se jako složka v bateriích a mazadlech.[1] Z fluorografitu je obtížné připravit fluorografen pouhým mechanickým odlupováním. Většinou tak totiž vznikají několikavrstevné kusy. Další možností jak připravit fluorografen je nechat grafen s amorfním oxidem křemíku na zlaté mřížce reagovat s fluoridem xenonu (XeF_2) při 70 °C.

Možnost přípravy fluorografenu byla prozkoumána modelováním pomocí molekulové dynamiky. Bylo zjištěno, že fluorováním grafenu vzniká velké množství defektních oblastí s výrazným překroucením vazeb mezi dvěma uhlíky. To může vysvětlovat velké množství experimentálně zjištěných mřížkových parametrů.[15]

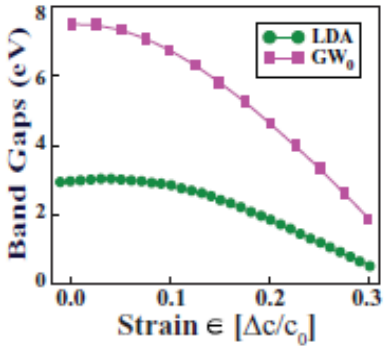
Zkoumáním fluorovaného grafenu Ramanovou spektroskopií bylo zjištěno, že intenzita signálu závisí na množství navázaných fluorů (viz obr. 6).[1] S rostoucí dobou trvání fluorace píky D a G přetrvávají, avšak pík 2D vymizí. Částečně fluorovaný grafen (10-20h) se Ramanovým spektrem podobá grafenoxidu. Ten má s fluorografenem v uvedeném časovém okamžiku srovnatelné intenzity píků G a D, pouze pík 2D je menší. Celkově však s rostoucím časem fluorace mizí všechny rysy Ramanova spektra, což je oproti grafanu a grafenoxidu rozdílné. Tento rozdíl ve srovnání je možné vysvětlit tak, že u fluorografenu dochází plnou fluorací k dramatickým změnám struktury. Je zajímavé srovnat Ramanova spektra fluorografenu, jedné vrstvy fluorografitu a fluorografitu (viz obr. 7). Je vidět, že spektra fluorografitu, jedné vrstvy fluorografitu a fluorografenu (20-30h) jsou podobná.



Obr. 6: Ramanovo spektrum fluorovaného grafenu měřené během rostoucí doby jeho přípravy. Značky D, G a 2D jsou jména píků.[1]



Obr. 7: Ramanovo spektrum pro tři jinak fluorované látky. Sezhora dolů pro fluorografen, jednu vrstvu fluorografitu a fluorografit.[1]

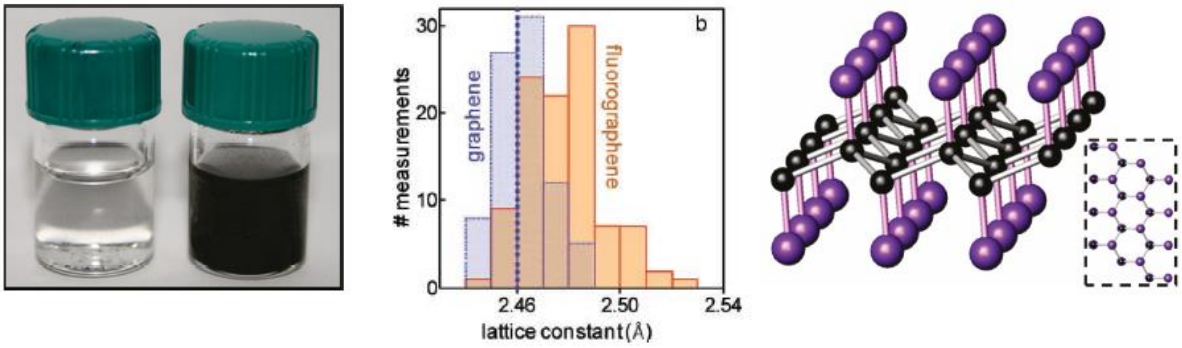


Obr. 8: Srovnání dvou typů výpočtu při simulaci napětí ve fluorografenu. Δc je protažení a c_0 je základní délka buňky fluorografenu.[16]

Pomocí absorpce elektromagnetického záření bylo zjištěno, že optický zakázaný pás odpovídá množství navázaných fluorů na grafen. Jeho velikost je 3 eV[1], 3,8 eV[2], 3,56 eV a 3,65 eV[4] nebo 5 eV[3]. Závislost velikosti zakázaného pásu na úrovni fluorace byla též potvrzena výpočty založenými na teorii funkcionálu hustoty.[17] Šířka zakázaného pásu se deformací v tahu výrazně snižuje (viz obr. 8).[16]

Fluorografen je izolant (rezistivita > 10^{12} Ω) a to i slabě nafluorovaný.[1] To by se dalo použít jako atomově tenký izolant do mikroelektronických obvodů. Vlastnost izolovat byla studována pomocí elektrických měření vzorku na podkladě SiO_2. Pomocí elektrických měření mohla být také studována tepelná stabilita. Bylo zjištěno, že fluorografen vydrží v běžné atmosféře vzduchu až při 400 °C.[1] Záleží však na míře nafluorování. Málo nafluorovaný grafen vydrží méně než 250°C, avšak silně nafluorovaný grafen vydrží 450°C.[18] Co se týče mechanické pevnosti, tak je podobná jako u grafenu. Youngův modul pružnosti fluorografenu je 100 N m^{-1}. [1]

Fluorografen má hydrofobní vlastnosti.[2] To je možné hezky ukázat na srovnání s grafenem v ethanolu (viz obr. 9 vlevo). Grafen tvoří v ethanolu disperzi, protože jeho aromatická jádra mohou reagovat s hydroxy skupinou ethanolu za vzniku pseudovodíkové vazby. Zatímco fluorografen v ethanolu padá ke dnu, protože nemá volný p_z orbital na vytvoření pseudovodíkové vazby.



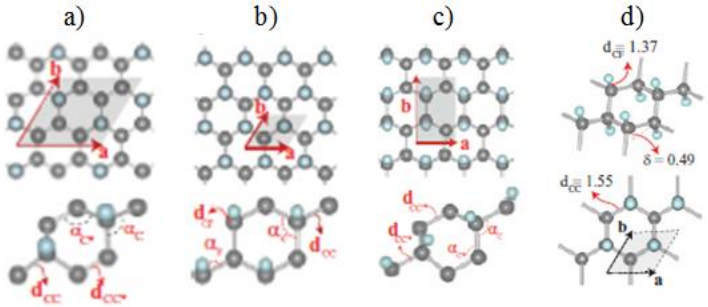
Obr. 9: Na obrázku vlevo je v levé nádobce fluorografen nerozpuštěný na dně, v pravé nádobce je disperze grafenu.[2] Na histogramu uprostřed jsou znázorněny velikostní zastoupení mřížkových konstant fluorografenu (žlutá) a grafenu (modrá).[1] Na obrázku vpravo je znázorněná trojrozměrná struktura fluorografenu a pohled na strukturu fluorografenu směrem sezhora.[2]

Pomocí výpočtů založených na teorii funkcionálu hustoty bylo zjištěno, že nerovnoměrně fluorovaný grafen vykazuje magnetismus.[19] Konkrétně jde o to, že magnetismus se vyvine z atomů přidaných z obou stran na povrch grafenu nejlépe, když přidáním atomů dojde ke vzniku skupiny přidaných atomů a zprohýbání. Pro fluorovaný grafen nastane magnetizace 0,2 Am^2/kg. Dokonce bylo vypočítáno, že magnetizace pro fluorovaný grafen s vakancemi, které způsobují vznik menších skupin fluorů a tudíž i větší počet krajních atomů fluoru, je 0,83 Am^2/kg.

Strukturní informace o fluorografenu byly zkoumány pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Bylo zjištěno, že mřížková konstanta *a* fluorografenu je větší než u grafenu (viz obr. 9 uprostřed), což může být způsobeno jinou konformací atomu uhlíku.[1] V grafenu je totiž hybridizace uhlíku sp^2 a ve fluorografenu sp^3.

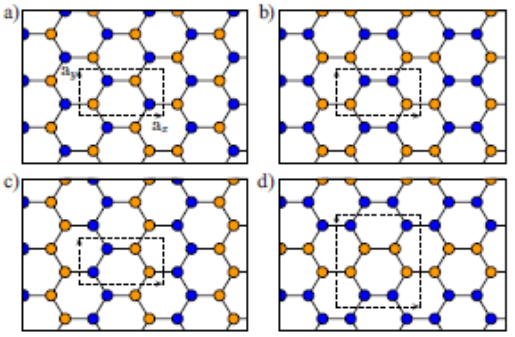
Plně fluorovaný grafen vypadá tak, že atom fluoru je kovalentně vázán na uhlík v hybridizaci sp^3, jenž je oproti původnímu uhlíku z vrstvy grafenu posunut nad a pod rovinu původního grafenového listu.[2] Celkově se ale atomy fluoru vážou tak, že na každých dvou sousedních atomech uhlíku se atomy fluoru vážou na jinou stranu pomyslné roviny uhlíků (viz obr. 9 vpravo).

Existují však další možné způsoby, jak může fluorografen vypadat.[2] To bylo počítáno na základě teorie funkcionálu hustoty. Protože na atom uhlíku v grafenu se může navázat pouze jeden atom fluoru na jednu nebo druhou stranu roviny grafenu, existuje několik možných strukturních variant fluorografenu. Zjistilo se, že stabilní strukturní varianty grafenu jsou C_4F, C_2F – židličková konformace, C_2F – vaničková konformace a CF (viz obr. 10).[16] Nejstabilnější však je forma CF. Dále pomocí GW metody bylo zjištěno, že velikost zakázaného pásu pro CF je 7,49 eV, pro C_2F je 5,68 eV a pro C_4F je 5,99 eV.[16]



Obr. 10: Obrázek různých struktur fluorovaného grafenu se zvýrazněnými základními výpočetními buňkami. a) C_4F, b) C_2F – židličková konformace, c) C_2F – vaničková konformace, d) CF. Jednotky délek vazeb jsou v Å, úhly ve stupních.[16]

Jiná vědecká práce srovnávala navíc (pomocí teorie funkcionálu hustoty), kromě předešlé konformace CF již nazvala židličkovou, další tři konformace, které pojmenovala vaničková forma, forma zigzag a forma křesla (viz obr. 11).[20] Studie propočítala jejich tvar a velikosti zakázaných pásů (viz tab. 1) a porovnáním výpočtů zjistila, že nejvíce stabilní je židličková konformace.[20]



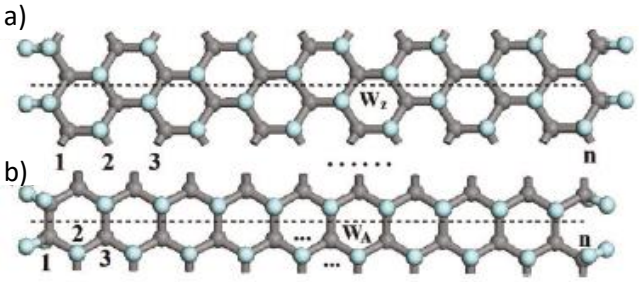
Obr. 11: Schématické struktury čtyř forem fluorografenu. a) židličková, b) vaničková, c) zigzag, d) křeslo. Dvě různě barevné tečky reprezentují atomy fluoru v orientaci nahoru a dolů od roviny uhlíků.[20]

Tab. 1: Velikost zakázaného pásu (E_{gap} [eV]) pro danou strukturu vypočítaná funkcionálem GGA a metodou GW.[20]

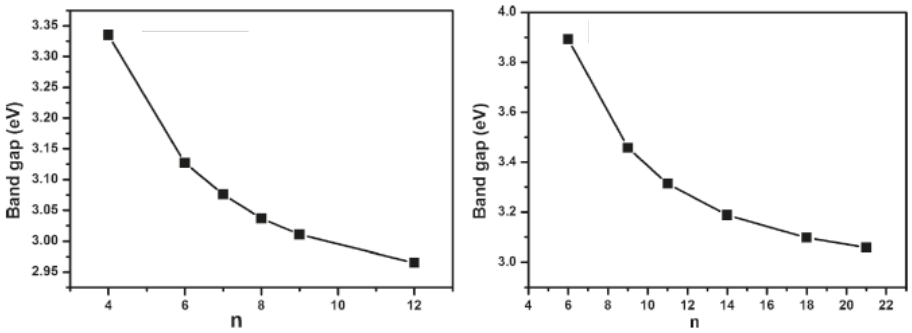
E_{gap} (typ výpoč.)	Forma			
	židličková	vaničková	zigzag	křeslo
E_{gap} (GGA)	3,20	3,23	3,59	4,23
E_{gap} (GW)	7,69	7,64	7,85	7,98

[2] Z důvodu, že v různých článcích byly podobně/různě vypadající struktury fluorografenu pojmenovávány stejnými/podobnými názvy, ale ne vždy to byly názvy pro stejný jev (konformace uhlíků (obr. 10), navázání fluorů (obr. 11), orientace výpočetní buňky (obr. 12), byly jejich názvy z cizojazyčných zdrojů pouze přeloženy, ale nijak sjednocovány.

Jiná výzkumná práce též pomocí výpočetních metod (PAW, LSDA) zkoumala velikost zakázaného pásu dvou různých forem pásků fluorografenu (viz obr. 12) v závislosti na jejich délce (viz obr. 13).[21]



Obr. 12: Struktury dvou typů pásků fluorografenu. a) forma zigzag, b) forma křeslo[21]



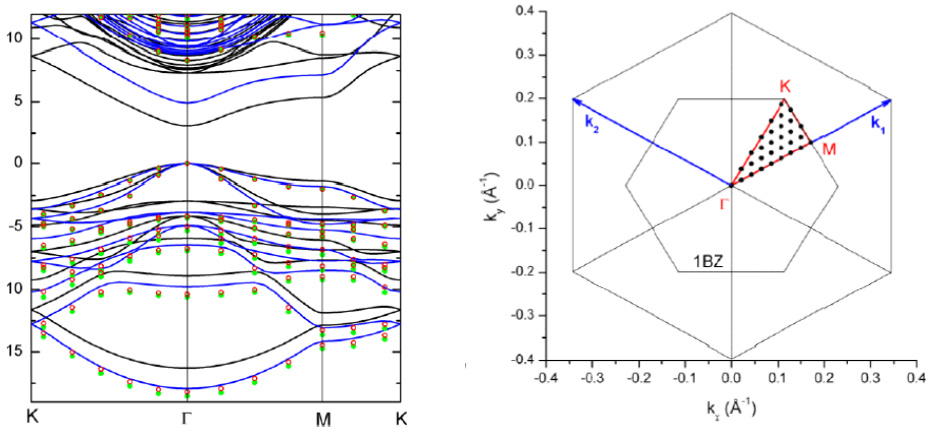
Obr. 13: Grafy znázorňují závislost velikostí zakázaného pásu dvou různých typů pásků fluorografenu na délce základní výpočetní buňky.[21]

Na struktuře fluorografenu, se stejným způsobem navázání fluorů jako na obrázku 9 vpravo, byla několika výpočetními metodami počítána velikost zakázaného pásu (viz tab. 2) a sestavena pásová struktura (viz obr. 14 vlevo). Pásová struktura byla získána výpočtem energetických pásů podél linie vysoce symetrických bodů K−Γ−M−K v k-prostoru (viz obr. 14 vpravo).[5]

Tab. 2: Velikost zakázaného pásu fluorografenu podle typu výpočetní metody.[5]

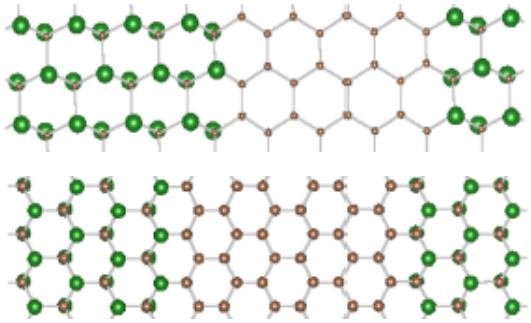
Výpočetní metody	Velikost zakázaného pásu [eV]	Výpočetní metody	Velikost zakázaného pásu [eV]
DFT(PBE)	3,09	DFT(HSE06)	4,93
G_0W_0(PBE)	6,98	G_0W_0(HSE06)	7,69
GW_0 (PBE)	7,48	GW_0 (HSE06)	7,95
GW (PBE)	8,12	GW (HSE06)	8,28

Z výpočtů vyplynulo, že při použití teorie funkcionálu hustoty (konkrétně funkcionálů typu PBE a HSE06) je velikost zakázaného pásu mnohem menší než, při použití GW aproximace výpočtu, jež v sobě obsahuje informaci o interakci mezi každými dvěma elektrony a v tomto směru přesahuje výpočty založené na teorii funkcionálu hustoty. Potvrdilo se tak, že GGA funkcionály (PBE) podceňují velikost zakázaných pásů i u fluorografenu a mnohočásticové poruchové metody (GW) je naopak přeceňují. Hybridní funkcionály (HSE06) pak poskytují velikost zakázaného pásu mezi dvěma předchozími metodami.[5]



Obr. 14: Vlevo graf elektronické pásové struktury fluorografenu. Body K−Γ−M−K jsou vysoce symetrické body v Brillouinově zóně (viz obr. 14 vpravo). Na výpočet pásové struktury bylo použito PBE funkcionálu (černá linka), HSE06 funkcionálu (modrá linka), GW metody v PBE funkcionálu (červená kolečka), GW metody v HSE06 funkcionálu (zelená kolečka).[10] Vpravo je schéma první Brillouinovy zóny fluorografenu. Body K−Γ−M−K jsou vysoce symetrické body v k-prostoru, k_1 a k_2 jsou translační vektory výpočetní buňky, černé tečky odpovídají původnímu vzorkování k-prostoru k-body.[5]

Pomocí jiných výpočtů založených na teorii funkcionálu hustoty byly zkoumány elektronické vlastnosti struktury fluorografen/grafen (viz obr. 15). U struktury typu křeslo bylo zjištěno, že velikost zakázaného pásu se zmenšuje s rostoucí šířkou grafenové části. U struktury typu zigzag bylo zjištěno, že při extrémně tenké šířce grafenové části je struktura nemagnetická, zatímco s rostoucí šířkou grafenového pásu se struktura stává antiferomagnetickou.[22]

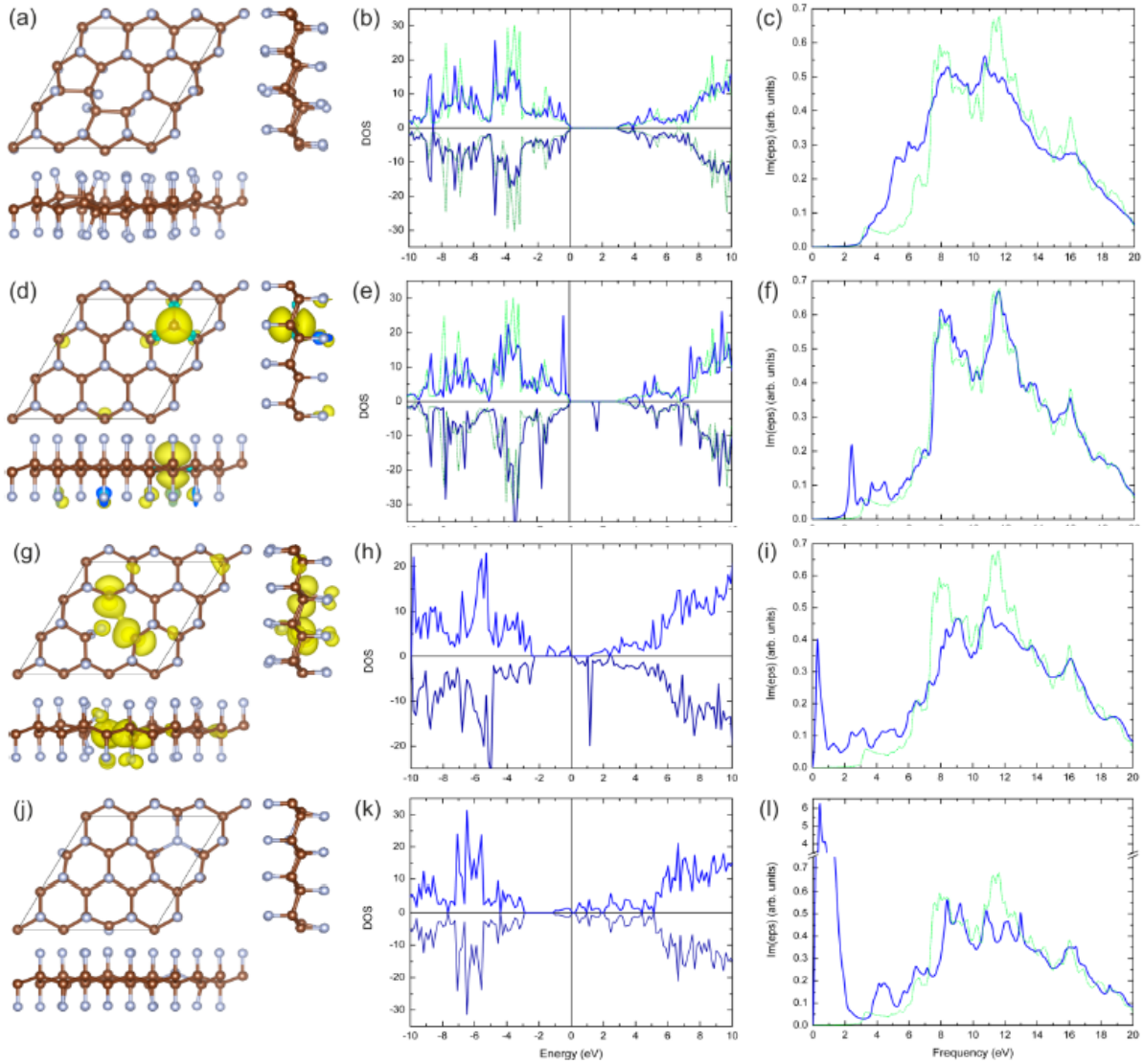


Obr. 15: Struktury grafen/fluorografen. Nahoře forma křesla, dole forma zigzag. U obou struktur jsou na krajích zeleně znázorněné atomy fluoru (část fluorografenu) a uprostřed šedě atomy uhlíků (grafenová část).[22]

Byly zde ukázány některé formy fluorografenu. Tatáž struktura na obr. 9 vpravo, obr. 10 d), obr. 11 a) je teoreticky nejideálnější forma.

Při již publikovaných teoretických výpočtech (založených na teorii funkcionálu hustoty) zakázaného pásu fluorografenu, proto byly použity i některé základní strukturní poruchy.[5] Stejně totiž i experimentálně připravený fluorografen může obsahovat různorodé defekty, jež mají vliv na elektronické vlastnosti materiálu. Přítomnost defektů by totiž mohla mít vliv na vysvětlení rozdílu mezi experimentálně a výpočetně zjištěnou hodnotou zakázaného pásu.

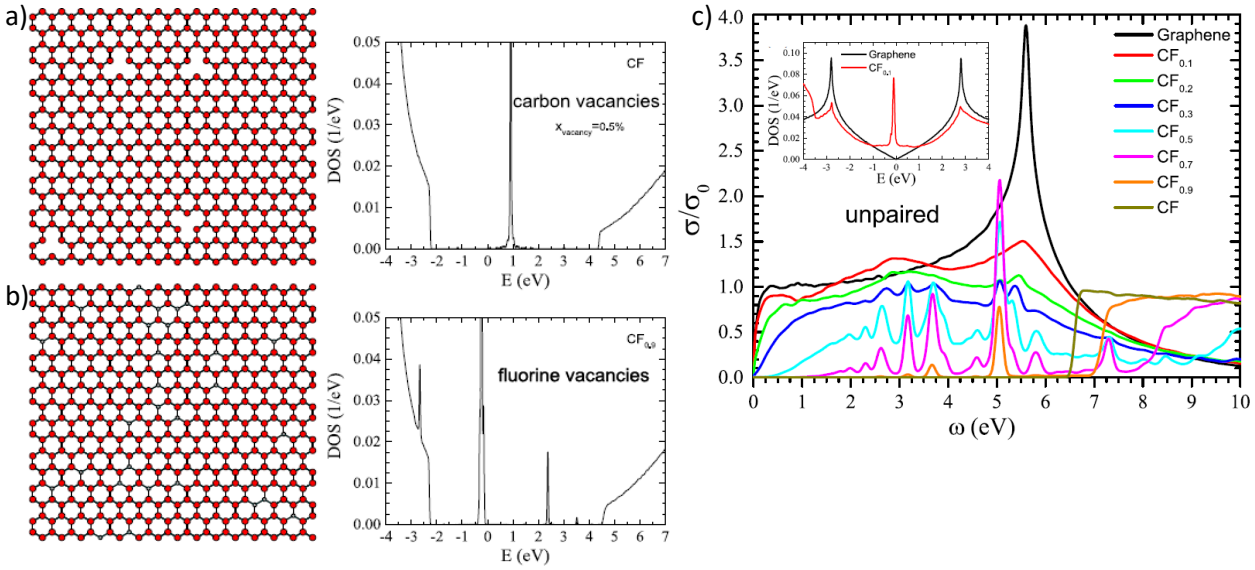
Byly prozkoumány čtyři typy bodových defektů (viz obr. 16). Stone-Walesův defekt způsobuje, že místo čtyř šestiuhlíkových kruhů rotací jedné vazby C-C o 90° vzniknou dva pětiuhlíkaté kruhy



Obr. 16: Geometrická struktura defektů, hustota stavů (modře uprostřed) a optická absorpční spektra (modře vpravo). Stone-Walesův defekt (a-c), vakanceatomu fluoru (d-f), vakance atomu uhlíku (g-i), atom fluoru na místě chybějícího uhlíku (j-l). Hustota stavů a absorpční spektrum pro čistý fluorografen (zeleně). Spinová hustota (žlutě).[5]

a dva sedmiuhlíkaté kruhy. Tento defekt se vyskytuje i u grafenu, avšak na velikost zakázaného pásu u fluorografenu neměl žádný vliv. Při chybějícím fluoru (obr. 16, d-f) také nebyla zaregistrována výraznější změna v grafu hustoty stavů a absorpčního spektra. A to hlavně proto, že při teoretickém zvětšení elementární buňky a zachování jednoho defektu, tedy snížení hustoty defektu, by se v grafu hustoty stavů píky proměnily na linie a to by vedlo k podobně velkému zakázanému pásu jako u čistého fluorografenu. Chybějící uhlík (obr. 16, g-i) má větší vliv na velikost zakázaného pásu. Přibyl navíc široký pík v absorpčním spektru. Čtvrtá porucha, oproti třem předchozím méně stabilní, měla vliv na graf hustoty stavů. Pozměnila ho podobně jak je typické u polovodičů typů n, kde je přidána příměs, která má větší vaznost (např. As v Si) a to vedlo ke vzniku energetického pásu nad Fermiho hladinou.

V jiné výzkumné práci byla zahrnuta mimo vakance fluoru i vakance uhlíku. Pomocí semiempirických metod nafitovaných na mnohočásticové poruchové metody (GW) byla vypočtena velikost zakázaného pásu fluorografenu s vakancemi (viz obr. 17, a, b). Oba typy vakancí způsobily, že se v zakázaném pásu objevil úzký pík. Nad Fermiho hladinou u vakance atomu uhlíku a pod Fermiho hladinou u vakance atomu fluoru. Dále bylo ve stejné výzkumné práci zjištěno, že je výhodnější, když jsou atomy fluoru navázány ve fluorografenu po dvojicích (párech) směřujících na jednu stranu.[6]



Obr. 17: Struktury fluorografenu a grafy elektronové hustoty stavů fluorografenu s a) vakancí atomu uhlíku, b) vakancí atomu fluoru. Graf c) ukazuje optickou vodivost (odpovídající optické absorpci bez započítání excitonů a tedy i zakázaným pásům) pro grafen s různou mírou fluorace, kde nejsou atomy fluoru v párech. V něm je umístěn graf elektronové hustoty stavů grafenu (černě) a fluorovaného grafenu ($FC_{0,1}$, červeně).[6]

Z předešlého vyplývá, že poruchy (zejména v malé koncentraci) jen velmi mírně snižují velikost zakázaného pásu. Předpokládá se, že stejně jako je grafen mírně zvlněn, aby mohl existovat v dvourozměrné podobě, mohl by být i fluorografen mírně zvlněn díky tomu, že je to dvourozměrný materiál. Z výpočetní studie pomocí molekulové dynamiky vyplývá, že fluorografen by neměl být zvlněn obdobně jako grafen.[23] Jelikož však při výpočtech v této studii byly použity potenciály adaptivního intermolekulárního reaktivního empirického vazebného řádu (z angl. adaptive intermolecular reactive empirical bond order, AIREBO), ReaxFF (FF v názvu je zkratka anglických slov force field, česky silové pole) a nastavení, které je pro studium problematiky fluorografenu nevhodné (nedaří se simulovat např. správnou disociaci vazby C-F), zdá se, že této studii by se neměla přikládat výrazná váha.[24] Naopak, ve výpočetní části jsem simuloval zvlnění fluorografenu a počítal jeho elektronické vlastnosti s metodami DFT.

2.3 Použité programy

2.3.1 VASP

VASP je název chemického výpočetního programu, pod jehož písmeny se skrývají zkratky anglických slov The Vienna Ab initio Simulation Package, v překladu Vídeňský chemický výpočetní balík založený na ab initio metodách. VASP umí zjednodušeně spočítat Schrödingerovu rovnici pro mnohočásticový systém. K tomu využívá mimo jiné metody funkcionálu hustoty a Hartreeho-Fockovské metody.[25]

Pro spuštění výpočtu v programu VASP je nutné mít čtyři textové soubory. A to INCAR, KPOINTS, POSCAR, POTCAR.

Soubor INCAR obsahuje informaci o tom, co se má počítat a jakým způsobem. Je to textový soubor, kde každému řádku odpovídá parametr, který se rovná hodnotě určitého nastavení (viz tab. 3). Program obsahuje základní nastavení těchto parametrů, které se však hodí jen pro základní výpočty. Uživatel může měnit a nastavovat celou řadu parametrů avšak musí vědět, jaké kombinace těchto parametrů se snesou a jaké ne. V tabulce 3 jsou vypsány některé parametry a jejich význam.

Tab. 3: Vlevo názvy nastavovaných parametrů. Vpravo popis nastaveného parametru a některé typicky používané hodnoty.

SYSTEM	název výpočtu
PREC	hodnota nastavení přesnosti výpočtu (NORMAL pro normální úroveň přesnosti, ACCURATE pro vysokou úroveň přesnosti)
ENCUT	udává maximální energii rovinných vln v eV
ISMEAR	způsob částečného zaplňování orbitalů elektrony
SIGMA	určuje šířku rozmazávání v eV, tedy jak hodně se částečně zaplňují orbitaly
NBANDS	počet uvažovaných elektronických pásů (zaplněných i volných)
EDIFF	říká při jakém energetickém rozdílu dvou po sobě následujících elektronických iterací zastavit výpočet
NSW	maximální počet kroků optimalizace poloh jader
EDIFFG	kritérium pro zastavení celé optimalizace, hodnota udává rozdíl energií v eV pro dvě po sobě následující konfigurace jader
IBRION	matematická metoda optimalizace
ISIF	určuje, co se optimalizuje, hodnota 2 odpovídá optimalizaci pouze poloh atomů, hodnota 7 odpovídá optimalizaci pouze objemu základní buňky
NEDOS	počet bodů pro výpočet DOS

Soubor KPOINTS obsahuje informace o tom, kolik bodů má program uvažovat v k-prostoru pro každý rozměr. Počet bodů odpovídá přesnosti výpočtu. Tedy čím větší číslo, tím větší přesnost. Platí, ale že poměr počtu bodů má být přesně opačný, než jsou rozměry základní buňky ve skutečnosti.

Soubor POSCAR obsahuje informace o souřadnicích všech atomů v základní buňce a rozměru základní buňky. Při optimalizaci také obsahuje informaci pro každý atom o tom, jestli má v průběhu optimalizace měnit polohu nebo ne. Dále může obsahovat informace o počáteční rychlosti a jejím směru pro každý atom, pokud necháme počítat optimalizaci.

Soubor POTCAR obsahuje pseudopotenciál a další informace pro každý typ atomu použitém při výpočtu např. hmotnost, valence. Pořadí řazení prvků v tomto souboru musí odpovídat řazení v souboru POSCAR.

2.3.2 VESTA

Název programu VESTA pochází ze začátečních písmen slov Visualization for Electronic and Structural Analysis, které lze přeložit jako Vizualizace pro analýzu elektronických vlastností a struktur. Používá se tedy k zobrazení chemických struktur a elektronových hustot.

2.3.3 WinSCP

WinSCP je program, který spojuje počítač se vzdáleným serverem, který pracuje v operačním systému Linux a umožňuje kopírování souborů a složek mezi těmito dvěma systémy.

2.3.4 Putty

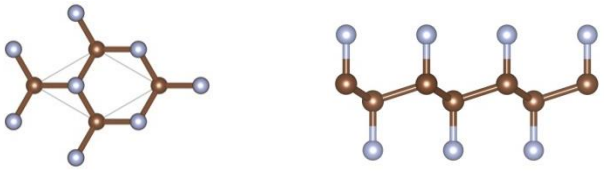
Putty je program, který jsem při práci na této bakalářské práci používal na spojení počítače se vzdáleným výpočetním serverem za účelem kopírování souborů a složek. Navíc však jsem přes něj spouštěl výpočty a kontroloval jsem jejich stav.

3. Výpočetní část

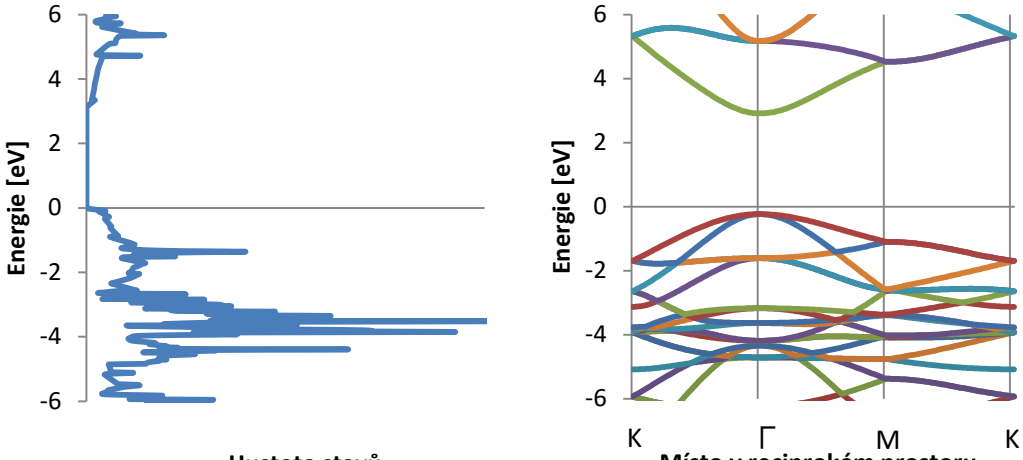
Tato část bakalářské práce pojednává chronologicky o konkrétních krocích, výpočtech a důvodech daných výpočtů, nutných pro vznik bakalářské práce, jak šly za sebou.

3.1 Elektronová struktura fluorografenu a grafenu

Jako první sérii výpočtů[3] k bakalářské práci jsem si vyzkoušel spočítat elektronovou hustotu stavů a pásovou strukturu (viz obr. 19) fluorografenu (FC) v rovině. Pro výpočet jsem použil strukturu FC z literatury (viz obr. 18, tab. 4).[5] Nastavení výpočtu viz tab. 6. Od této série až do série 11 jsem používal vždy funkcionál PBE s vědomím, že sice značně podceňuje zakázaný pás fluorografenu, nicméně případné dopady na jeho velikost díky deformacím či defektům je schopen zachytit.



Obr. 18: Struktura rovinného fluorografenu. Vlevo pohled sezhora a vyznačená základní buňka, vpravo pohled zboku.



Obr. 19: Graf elektronové hustoty stavů rovinného fluorografenu (vlevo). Graf pásové struktury rovinného fluorografenu (vpravo). Výpočty provedeny s vysokou přesností (PREC = ACCURATE), E_{cut} = 500 eV (veličina E_{cut} viz kap. 2.1.3.1, nastavení PREC viz kap. 2.3.1) a 16 k-bodů[4] *(další nastavení viz tab. 6, 1. série). Fermiho hladina je nastavena na 0 eV.*

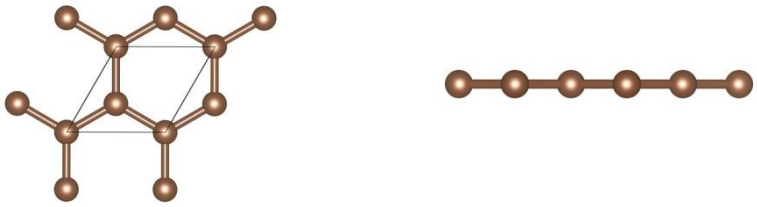
Tab. 4: Délky vazeb [Å] a vazebných úhlů [°] fluorografenu v rovině.[5]

délka vazby (C-C)	1,58
délka vazby (C-F)	1,38
délka vazby (F-F)	2,61
vazabný úhel (C-C-C)	110,94

[3] Všechny výpočty jsou pro přehlednost systematicky rozděleny do skupin (sérií).
[4] Z důvodu zjednodušení zápisu je v celé této práci používán zápis k-bodů jen jedním číslem místo tří. Toto číslo znamená počet k-bodů na vzdálenost 2,6 Å základní buňky. Pro mezirovinnou vzdálenost vždy použit 1 k-bod.

Výpočet dopadl dle očekávání. Elektronová hustota stavů a elektronové pásy odpovídají informacím z literatury.[5] Byla zjištěna velikost zakázaného pásu 3,1 eV.

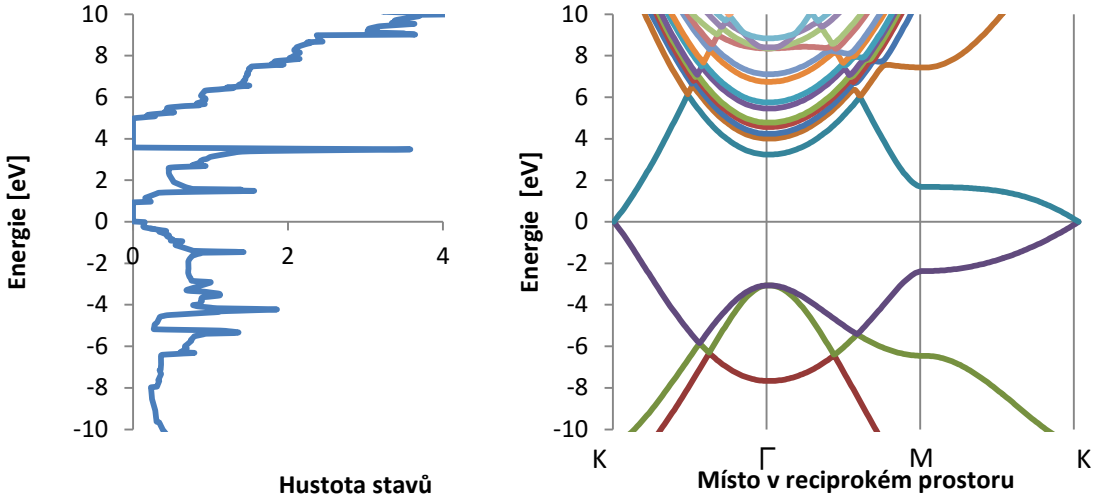
V druhé sérii výpočtů jsem počítal také elektronovou hustotu stavů a pásovou strukturu, ale na struktuře grafenu (struktura viz obr. 20, mřížkové parametry viz tab. 5, výsledky viz obr. 21). Nastavení výpočtů viz tab. 6, série 2.



Obr. 20: Struktura grafenu. Vlevo pohled sezhora. Vpravo pohled zboku.

Tab. 5: Délky vazeb [Å] a vazebných úhlů [°] grafenu.

délka vazby (C-C)	1,42
vazabný úhel (C-C-C)	120

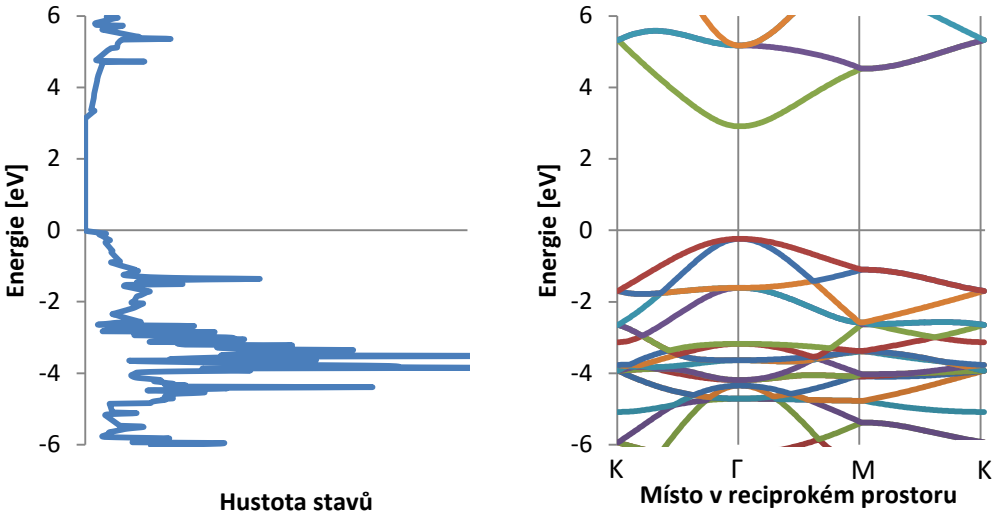


Obr. 21: Vlevo graf elektronové hustoty stavů grafenu. Vpravo graf pásové struktury grafenu. Výpočty provedeny s vysokou přesností, E_{cut} = 500 eV, 16 k-bodů (další nastavení viz tab. 6, série 2).

Výpočty na struktuře grafenu dopadly dle očekávání. Zjištěna velikost zakázaného pásu 0 eV.

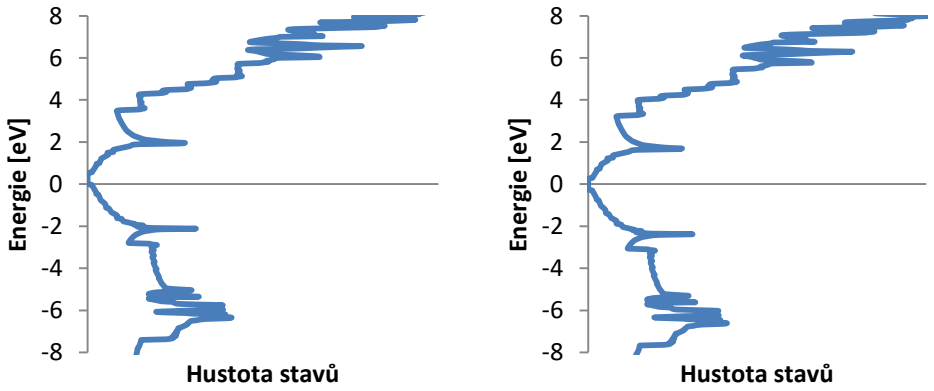
Třetí série výpočtů probíhala opět na struktuře rovinného fluorografenu, byla však použita dvakrát větší základní buňka než u prvního výpočtu (výsledky viz obr. 22). Nastavení výpočtu viz tab. 6, série 3.

Porovnáním 1. a 3. série výpočtů jsem zjistil, že při zvětšení výpočetní buňky je nutné zvýšit počet pásů. To má vliv také na graf pásové struktury. Je méně přehledný.



Obr. 22: Vlevo graf elektronové hustoty stavů, vpravo graf pásové struktury rovinného fluorografenu s dvakrát větší výpočetní buňkou než na obrázku 19. Výpočty provedeny s vysokou přesností, E_{cut} = 500 eV, 8 k-bodů (další nastavení viz tab. 6, série 3).

Ve čtvrté sérii výpočtů probíhaly výpočty už jen elektronové hustoty stavů na struktuře grafenu, ale se dvakrát (32 k-bodů) a třikrát (48 k-bodů), (výsledky viz obr. 23) zvýšeným počtem k-bodů oproti 2. sérii výpočtů (16 k-bodů). Nastavení výpočtů viz tab. 6, série 4.



Obr. 23: Grafy elektronových hustot stavů grafenu pro dvakrát (32 k-bodů, obr. vlevo), třikrát (48 k-bodů, obr. vpravo) zvýšený počet k-bodů. Výpočty provedeny s vysokou přesností, E_{cut} = 500 eV, 16 k-bodů (další nastavení viz tab. 6, série 4).

Porovnáním 2. a 4. série výpočtů jsem zjistil jaký vliv má počet k-bodů na výsledný graf elektronové hustoty stavů znázorněný na obrázku 21, 23. Čím více k-bodů, tím je křivka grafu zaoblenější a velikost zakázaného pásu je menší (grafen má zakázaný pás rovný nule eV).

Tab. 6: Nastavení výpočtů pro 1. až 4. sérii výpočtů. DOS znamená výpočet elektronové hustoty stavů. Typ výpočtu e⁻pásy znamená výpočet pásové struktury. U všech těchto výpočtů jsem nastavil mezirovinnou vzdálenost na 30 Å .

Číslo série	Typ výpočtu	Nastavení									
		PREC	ENCUT	ISMEAR	SIGMA	NBANDS	EDIFF	NEDOS	počet k-bodů	velikost buňky	ICHARG
1	DOS	ACCURATE	500	-5	0.05	48	10^{-6}	2000	16	1	-
	e^- pásy	ACCURATE	500	0	0.05	48	10^{-6}	2000	-	1	11
2	DOS	ACCURATE	500	-5	0.05	48	10^{-6}	2000	16	1	-
	e^- pásy	ACCURATE	500	0	0.05	48	10^{-6}	2000	-	1	11
3	DOS	ACCURATE	500	-5	0.05	192	10^{-6}	2000	8	2	-
	e^- pásy	ACCURATE	500	0	0.05	192	10^{-6}	2000	-	2	11
4	DOS	ACCURATE	500	-5	0.05	48	10^{-6}	2000	32,48	1	-

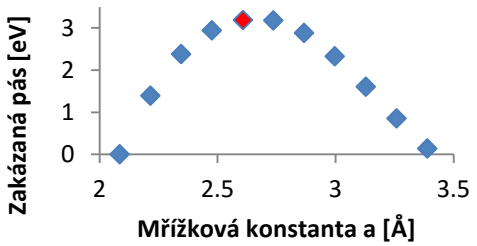
Deformace rovinného fluorografenu v tahu

V páté sérii výpočtů jsem zjišťoval, jak se mění velikost zakázaného pásu rovinného fluorografenu v závislosti na změně mřížkové konstanty *a*. Výpočet kromě nastavení na výpočet zakázaného pásu, obsahoval ještě nastavení pro optimalizaci struktury, abych zdeformovanou strukturu fluorografenu dostal do stavu s menší energií, než jen energii odpovídající hrubé deformaci poloh atomů oproti nedeformované buňce. Nastavení výpočtu a výsledky viz tab. 7 (nahoře, dole) a obr. 24, velikost základní buňky viz obr. 18. Mezirovinná vzdálenost zůstává stále na 30 Å.

Tab. 7: Nastavení výpočtů pro 5. sérii výpočtů (nahoře). Dole zakázané pásy (E_{gap}, pravý sloupec) odpovídající dané změně mřížkové konstanty a (levý sloupec).

Nastavení	PREC	ENCUT	ISMEAR	SIGMA	NBANDS	EDIFF	NEDOS	NSW	IBRION	ISIF	EDIFFG	k-body
Hodnoty nastavení	ACCURATE	500	-5	0.05	48	10^{-6}	2000	100	1	2	10^{-2}	16

a [Å]	*E* (první neobsazený pás) [eV]	*E* (poslední obsazený pás) [eV]	E_{gap} [eV]
2,09	-1,29	-1,29	0,00
2,22	-1,69	-3,08	1,39
2,35	-1,94	-4,32	2,38
2,48	-2,16	-5,10	2,94
2,61	-2,34	-5,53	3,19
2,74	-2,55	-5,72	3,17
2,87	-2,87	-5,75	2,88
2,99	-3,34	-5,66	2,32
3,13	-3,89	-5,49	1,60
3,26	-4,44	-5,29	0,85
3,39	-4,94	-5,07	0,13

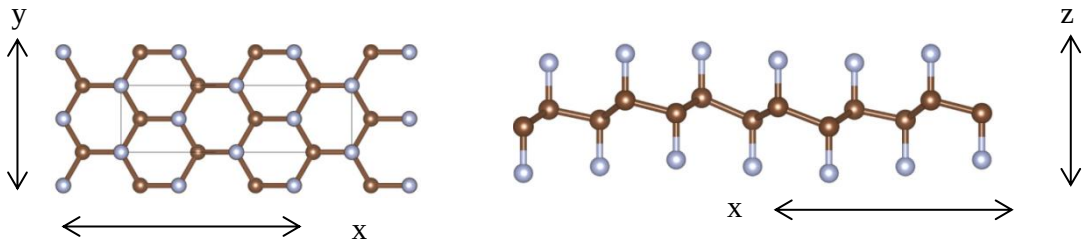


Obr. 24: Graf ukazující závislost velikosti zakázaného pásu na mřížkové konstantě a. Červeně znázorněna nedeformovaná a. Výpočty provedeny s vysokou přesností, E_{cut} = 500 eV, 16 k-bodů (další nastavení viz tab. 7).

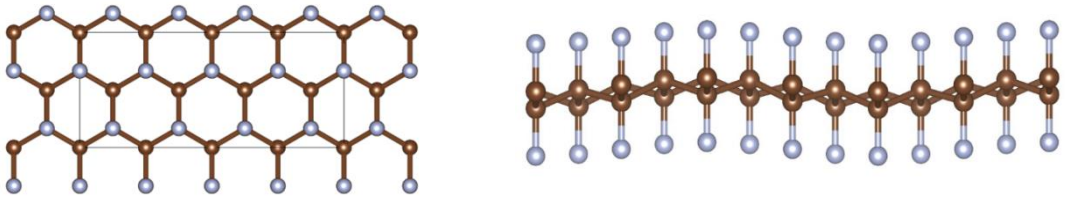
Z výsledků páté série výpočtů vyplývá, že velikost zakázaného pásu se s deformací mřížkové konstanty *a* výrazně mění. Největší zakázaný pás je při *a* = 2,61 Å a směrem k větší a menší mřížkové konstantě *a* plynule klesá. To odpovídá i informacím z literatury.[16]

3.2 Zvlnění fluorografenu

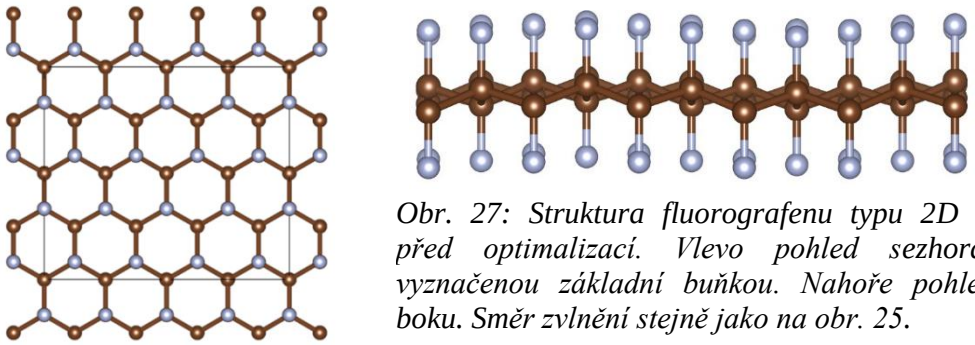
Jelikož nebylo možné provést výpočty na fluorografenu, který je zvlněn ve všech možných směrech, protože těch směrů zvlnění je nekonečně mnoho, bylo nutné vybrat směry zvlnění jen některé. Vybrali jsme tedy ty nejzákladnější směry zvlnění, které jsou nejjednodušší na sestavení (viz obr. 25, 26, 27).



Obr. 25: Struktura fluorografenu typu C__C před optimalizací. Vlevo pohled sezhora s vyznačenou základní buňkou. Vpravo pohled z boku. Vlevo i vpravo dvojice šipek znázorňující směr os pro lepší pochopení směru zvlnění.



Obr. 26: Struktura fluorografenu typu C_C před optimalizací. Vlevo pohled sezhora s vyznačenou základní buňkou. Vpravo pohled z boku. Směr zvlnění stejně jako na obr. 25.



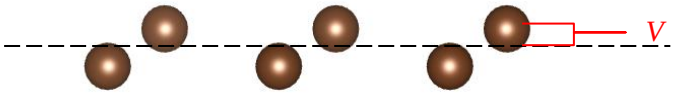
Obr. 27: Struktura fluorografenu typu 2D vlna před optimalizací. Vlevo pohled sezhora s vyznačenou základní buňkou. Nahoře pohled z boku. Směr zvlnění stejně jako na obr. 25.

Tři předcházející obrázky ukazují jediné typy struktur, se kterými jsem v této bakalářské práci pracoval. Jsou pojmenovány podle výrazných rysů daných typů struktur. První dva typy struktur jsou pásy fluorografenu, kde název odpovídá vzdálenosti prvních dvou atomů uhlíku na ose x. Struktura C__C má tuto vzdálenost větší. Směr zvlnění jde v prvních dvou strukturách jen jedním směrem. Poslední typ struktury fluorografenu je zvlněn ve dvou směrech. Tomu odpovídá i název. Na obrázku 27 vlevo můžeme vidět, že struktura typu 2D vlna je složeno ze zvlnění typu C_C na ose x a typu C__C na ose y.

Při vytváření systému, který by zvlnil fluorografen v rovině, jsem postupoval od nejjednodušší struktury, pásu grafenu. Na jeho základě jsem si sestavil rovnici 11, použitelnou pro struktury typu C__C a C_C.

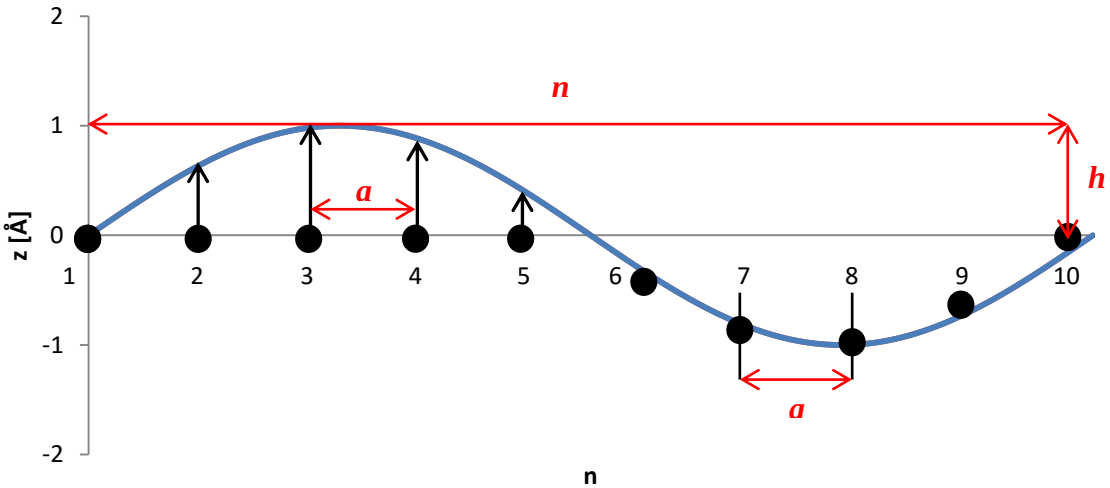
$$z = h\sin\left(\frac{360x}{X}\right) + (-1)^m V \qquad 11$$

Písmeno *z* znamená výšku konkrétního uhlíku. Proměnná *h* znamená výšku vlny, *x* je souřadnice na ose x konkrétního atomu uhlíku dané výpočetní buňky, *X* je délka dané výpočetní buňky podél směru osy x a *m* je pořadí (celé kladné číslo) konkrétního atomu uhlíku ve výpočetní buňce, které rozhoduje o tom, na jakou stranu se jemně zvlní daný atom uhlíku. Konstanta *V* (*V* = 0,244 Å) je vzdálenost atomů uhlíků ve směru osy z od pomyslné roviny mezi uhlíky v rovinném fluorografenu (jemné zvlnění, viz obr. 28).



Obr. 28: Znázornění jemného zvlnění uhlíků v rovinném fluorografenu (hnědá kolečka) a roviny (čárkovaná čára) od které je odvozena konstanta V (červeně) pro atomy uhlíků kolem ní.

Rovnice 11 dokáže každému uhlíku ve výpočetní buňce přiřadit výšku z a tak z rovinné struktury udělat tvar vlny (viz obr. 29).



Obr. 29: Schéma znázorňující posun atomů do pozic sinusoidy (vlevo), atomy v pozici na sinusoidě (vpravo) a parametry vlny (červeně).

Tento způsob však hovořil jen o atomech uhlíku, avšak fluorografen obsahuje ještě atomy fluoru. Ty nebyly vlněny podle rovnice 11, ale pouze posunuty o stejnou vzdálenost a směr jako uhlík, na který byly navázány.

V následujících výpočtech, se bude objevovat parametr *n* (viz obr. 29), jenž představuje počet atomů uhlíku ležících přesně na ose x podél celé jedné sinusoidy. Tento parametr bude používán na popis délky vlny, místo absolutních vzdáleností (*X*). Navíc proměnná *X* závisí na parametru *n*.

Analogicky jsem sestavil rovnici platnou pro strukturu typu 2D vlna. Jen jsem mírně poupravil rovnici 11, aby byla struktura zvlněná nejen podél osy x, ale i osy y.

$$z = h\left(\sin\left(\frac{360x}{X}\right) + \sin\left(\frac{360y}{Y}\right)\right) + (-1)^m V$$

Proměnná *y* v předcházející rovnici znamená souřadnici daného uhlíku na ose y. Proměnná *Y* je délka výpočetní buňky podél osy y. Struktura 2D vlny viz obrázek 27.

Aby bylo možné předešlé tři struktury mezi sebou srovnávat, rozhodl jsem se u všech použít lichého parametru *n*. Bylo to nutné z toho důvodu, že struktury typu C_C a 2D vlny bylo možné sestavit jak se sudou tak i s lichou hodnotou parametru *n*. Avšak strukturu typu C__C bylo možné sestavit jen s lichou hodnotou parametru *n*. A aby bylo možné srovnávat struktury typu 2D vlny mezi sebou, jejich parament *Y* byl vždy takový, aby základní výpočetní buňka co nejlépe tvořila v rovině x a y s parametrem *X* čtverec.

Tímto způsobem, když jsem si dal pozor na to, aby fluory byly napojeny na správné uhlíky, v základní výpočetní buňce nebyl žádný atom navíc, bylo možné pouze pomocí tří proměnných parametrů (*n, h, a*) definovat každou jednu z daných tří typů struktur (viz obr. 29). Délka pásu fluorografenu tak byla určena pomocí parametru *n*, výška vlny pomocí parametru *h* a mřížková konstanta *a* byla určena pomocí parametru *a* jenž byl implementován do všech struktur (od začátku totiž bylo plánováno, že po úspěšném sestavení struktur fluorovaného grafenu, bude stačit pouze změnit mřížkovou konstantu a vznikne fluorografen).

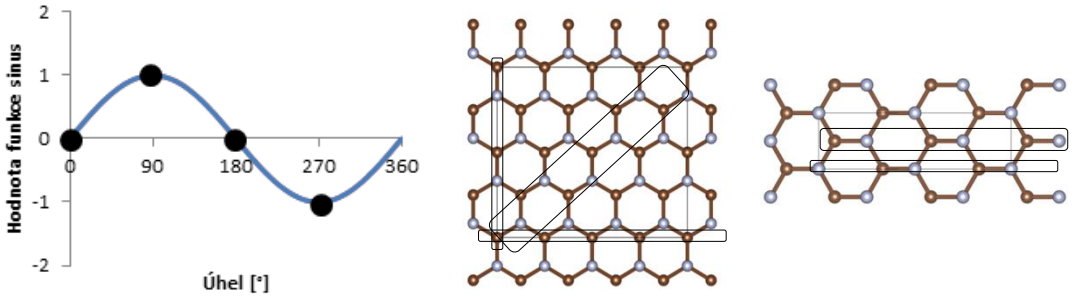
Použití výše uvedeného systému na sestavení požadovaných struktur, vedlo vždy jen k hrubě vytvořené struktuře (viz obr. 25, 26, 27), kterou bylo nutné před výpočtem zakázaného pásu nejprve optimalizovat.

3.3 Optimalizace připravených zvlněných struktur fluorografenu a výpočet elektronických vlastností

V této podkapitole, jež obsahuje naprostou většinu všech výpočtů z celé bakalářské práce, budu popisovat, jak jsem se přes určité počáteční problémy dostal k úspěšné optimalizaci a výpočtu zakázaných pásů.

V šesté sérii výpočtů jsem zkoušel najít způsob jak zoptimalizovat struktury typu C__C, C_C a 2D vlny pro n = 9 a ověřit, jestli jsou mnou sestavené vlny použitelné. Abychom zachovali strukturu vlny, bylo nutné ji nějakým způsobem uzamknout. Avšak zvolit jakým způsobem, bylo velmi obtížné. Vlna v podobě sinusoidy má obecně čtyři významná místa (maximum, minimum a uzlové body, viz obr. 30 vlevo). Pro vlny v jednom směru tyto body navíc leží i v několika různých liniích (viz obr. 30 vpravo). A pro typ struktury 2D vlny je možné najít významné body v diagonále (jejíž všechny čtyři význačné atomy se ale obtížně určují), jen v první linii atomů v rovnoběžném směru s osou x, analogicky jen v linii atomů rovnoběžných s osou y, nebo naráz podle předešlých dvou způsobů (viz obr. 30 uprostřed). Navíc každý významný bod má tři souřadnice, které je možné uzamknout, nebo i ne a v mých sestavených strukturách žádný z uhlíků neleží přímo na význačném bodě jakékoliv vlny. Nejvyšší a nejnižší atomy uhlíků leží

někde kolem bodů maxim a minim vlny. To samé platí i pro počáteční a střední atom ve vlně. Z toho vyplývá, že existuje velké množství kombinací jak vlnu uzamknout.



Obr. 30: Vlevo graf znázorňuje význačné body na vlně (sinusoidě). Uprostřed struktura typu 2D vlny a zvýrazněné možné linie atomů vhodné na uzamknutí vlny, nahoru orientovaná linie podél osy y, naležato orientovaná linie podél osy x, uprostřed diagonálně orientovaná linie. Vpravo struktura typu C__C a zvýrazněné dvě naležato orientované linie atomů vhodné na uzamknutí vlny.

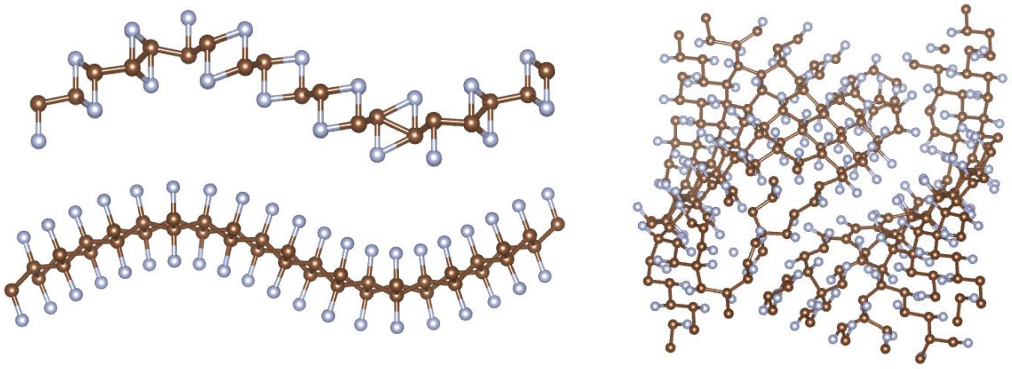
U většiny výpočtů v sérii 6 jsem používal často jen 1. krok výpočtu a další jsem použil jen v několika málo případech, aby se zmenšilo napětí v buňce, protože celá struktura před optimalizací má objem základní buňky, jako by to byla rovinná struktura. Jelikož bylo v základní výpočetní buňce už mnoho atomů, zmenšil jsem oproti předchozím výpočtům přesnost (viz tab. 13, příloha) z důvodu rychlosti výpočtu. Z důvodu zmenšení náročnosti výpočtu jsem také zmenšil mezirovinnou vzdálenost (výšku výpočetní buňky) na 15 Å.

U prvních výpočtů v sérii 6 jsem používal parametr h = 2 Å, aby bylo zvlnění viditelné. Tento parametr jsem však záhy zmenšil (až na h = 0,1 Å), protože atomy uhlíků byly od sebe vertikálně vzdálené tak, že to způsobovalo občas problémy v optimalizaci. Výšku vlny fluorografenu jsem, přestože z experimentů nevím jak je velká, volil podle výšky vlny grafenu.

Monte Carlo simulace s empirickými potenciály předpověděly, že poměr výška vlny / délka vlny neboli *h*/*X* grafenu může být 0,7 Å / 80 Å = 0,009.[26] Experimenty ukázaly asi 10 krát větší vlny než simulace, *h*/*X* odpovídá 2-20 Å / 20 - 200 Å = 0,1.[27]

Předpokládám však, že výška vlny fluorografenu by měla být mnohem nižší, proto jsem pouze kontroloval, jestli je můj poměr výška / délka fluorografenu menší než poměr výška / délka grafenu. To jsem také splnil, protože největší poměr byl u struktury typu C__C pro h = 1,5 Å, n = 5 a další struktury nebyly nikdy kratší a byly většinou maximálně stejně vysoké.

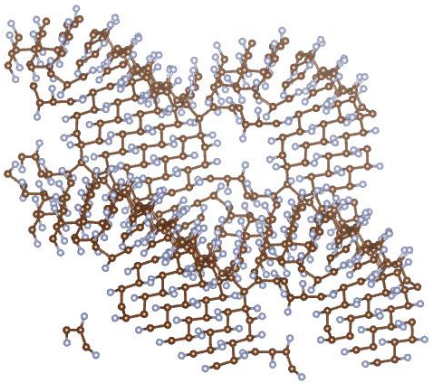
Z vizualizovaných výsledků vyplynulo, že daná optimalizace pro typ 2D vlny nefunguje, pro typ C_C funguje a u typu C__C bylo zjištěno, že jsou fluory navázány přesně na druhou stranu roviny uhlíků, než by měly být (viz obr. 31).



Obr. 31: Tři typy struktur ze série 6. Vlevo nahoře typ C__C, jehož fluory jsou navázány nahoru nebo dolů vždy ze vzdálenějšího uhlíku pro tento směr. Vlevo dole je struktura typu C_C po úspěšné optimalizaci, kde se fluory úspěšně posunuly z pozic přesně nad a pod jejich uhlíkem. Výpočty vlevo nahoře a dole provedeny s normální přesností (PREC = NORMAL, viz kap. 2.1.3.1), E_{cut} = 400 eV, 7 k-bodů. Vpravo neúspěšná optimalizace struktury typu 2D vlny. Výpočet proveden s normální přesností, E_{cut} = 400 eV, 1 k-bod. Další nastavení viz tab. 13, příloha, 6. série.

V sérii výpočtů č. 7 jsem pokračoval v optimalizaci. A i přesto, nebo právě proto (viz série 6) jsem při výpočtu žádný atom nezamkl. Nastavení viz tab. 13, příloha, série 7. Provedl jsem optimalizaci struktur typu C__C, C_C, 2D vlny pro n = 7, 9, 11 a h = 0,1 Å, 0,2 Å, 0,3 Å, 0,4 Å.

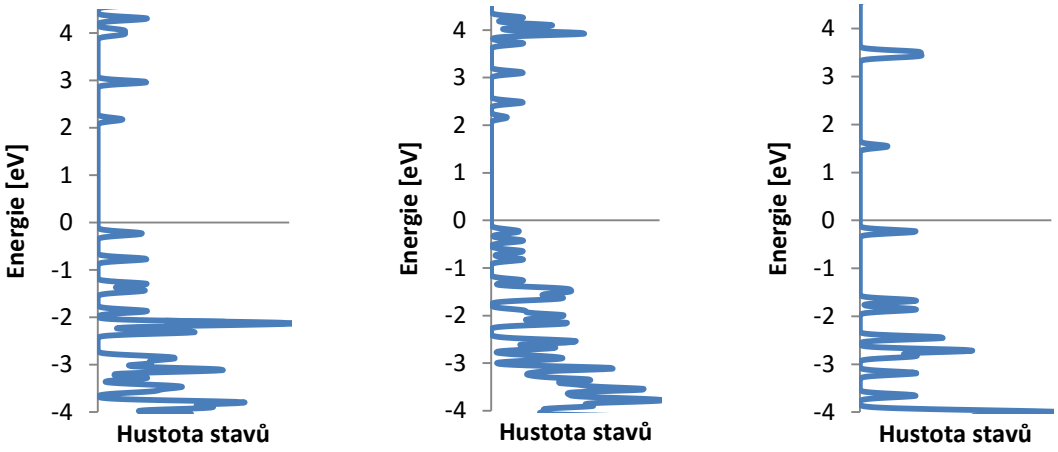
Z výsledků vyplynulo, že umím optimalizovat (nerozpadly se) struktury typu C__C a C_C. Struktury typu 2D vlny se optimalizovat s malým počtem kroků (kroků optimalizace poloh jader) stále nedaří, rozpadly se (viz obr. 32). I optimalizované struktury typu C__C a C_C však nejsou použitelné na výpočet zakázaného pásu, protože se během optimalizace mění nehomogenně výška jejich vln. Dále jsem zpozoroval, že u struktury typu 2D vlny se struktura překotně zvlnila a tím klesla mezirovinná vzdálenost na asi 8 Å.



Obr. 32: Struktura typu 2D vlny. Pohled na její rozpadlý stav v průběhu ještě nedokončené optimalizace. Výpočet proveden s normální přesností, E_{cut} = 400 eV, 1 k-bod. Další nastavení viz tab. 13, příloha, 7. série.

V *sérii výpočtů č. 8* jsem pokračoval v optimalizaci. A zamykal jsem při ní (aby se výška vlny měnila homogenněji) začáteční, nejvyšší, střední a nejnižší atomy uhlíku vlny (čtyři atomy celkem, jen souřadnice z). Nastavení výpočtů zůstává stejné (viz tab. 13, příloha, série 8) až na preventivní plošnou změnu nastavení NSW (viz kap. 2.3.1) ze 100 na 350 a navýšení výšky

základní výpočetní buňky na 20 Å. Provedl jsem úspěšné optimalizace na strukturách typu C__C, C_C, 2D vlny pro n = 5, 7 a h = 0,1 Å, 0,15 Å, 0,2 Å, 0,25 Å. Parametr h oproti předcházející sérii dále zmenšen pro minimalizaci napětí v buňce (z důvodu usnadnění optimalizace). Parametr n zmenšen oproti předcházející sérii pro urychlení výpočtu. Pro poslední optimalizaci přidáno vždy nastavení NEDOS = 2000 (viz kap. 2.3.1) na získání elektronové hustoty stavů s jemnějším rozlišením. Grafy elektronové hustoty stavů vypadaly pro daný typ struktury stále stejně (viz obr. 33), neměla na ně vliv změna výšky a délky vlny.



Obr. 33: Grafy elektronické hustoty stavů tří typů struktur. Zleva C__C, C_C. Výpočty provedeny s normální přesností, E_{cut} = 400 eV, 7 k-bodů. Vpravo graf elektronické hustoty stavů pro strukturu typu 2D vlny. Výpočet proveden s normální přesností, E_{cut} = 400 eV, 1 k-bod. Další nastavení viz tab. 13, příloha, série 8. Horší nastavení vede ke zdánlivému zmenšení velikosti zakázaného pásu na 1,5-2 eV.

V sérii výpočtů č. 9 jsem pokračoval v optimalizaci. Nastavení výpočtu zůstalo stejné jako v sérii č. 8 (viz tab. 13, příloha, série 9). Změnil jsem však systém zamykání uhlíků. Místo čtyř jsem v této sérii zamykal pouze dva (stále jen souřadnice z). A to nejvyšší a nejnižší uhlík vlny. Podobný systém uzamknutí vlny byl totiž již použit na optimalizaci při výpočtech na struktuře zvlněného grafenu.[28] Sliboval jsem si od toho větší flexibilitu pro vlnu při optimalizaci. Což by mohlo mít za následek, kýženou změnu zakázaného pásu podle velikosti vlny. Byly provedeny výpočty na strukturách typu C__C, C_C, 2D vlny pro n = 5, 7 a h = 0,1 Å, 0,15 Å, 0,2 Å, 0,25 Å. Nebyla však pozorována žádná změna. Velikost zakázaného pásu se stále neměnila v závislosti na velikosti vlny.

Pokračoval jsem proto ve výpočtech se zmenšeným parametrem h (0,09 Å, 0,08 Å, 0,07 Å, 0,06 Å, 0,05 Å, 0,04 Å, 0,03 Å, 0,02 Å a 0,01 Å) pro strukturu typu C__C, n = 5. To však také nepomohlo.

Provedl jsem více kol optimalizace za sebou pro strukturu C__C, n = 7, h = 0,1 Å (viz tab. 8, první část) a nechal jsem spočítat bez optimalizace elektronovou hustotu stavů pro strukturu typu C__C, n = 5, h = 0 Å (viz tab. 8, druhá část, vpravo dole).

Tab. 8: Provedené výpočty v sérii 9. Vícenásobná optimalizace pro n = 7, C__C, h = 0,1 Å *(první část). Výpočet pro h = 0* Å , *C__C, n = 5 (druhá část, vpravo dole) bez optimalizace. Výpočet proveden s normální přesností, E_{cut} = 400 eV, 7 k-bodů. Další nastavení viz tab. 13, příloha, série 9. V první části tabulky znamenají liché kroky optimalizace optimalizaci poloh jader a sudé optimalizaci objemu celé buňky. V před/po znamená výšku nejvyššího uhlíku před a po optimalizaci. E_{bag} = znamená velikost zakázaného pásu.*

Kroky optimalizace	V před/po [Å]	Zakázaný pás [eV]	Rozdíl zakázaných pásů [eV]	Kroky optimalizace	V před/po [Å]	Zakázaný pás [eV]	Rozdíl zakázaných pásů [eV]
1	0,340	1,76	-	10	0,317	1,07	0,12
2	0,332			11			
3				12	0,316	0,97	0,10
4	0,326	1,54	0,22	13			
5				14	0,315	0,91	0,06
6	0,322	1,35	0,19	15			
7				16	0,314	0,84	0,06
8	0,319	1,19	0,16	17			
9				Výpočet bez optimalizace		E_{bag} = 2,02 eV	

Dle výsledků v tabulce 8 by se mohlo zdát, že velikost zakázaného pásu souvisí s výškou vlny. To však není pravda. I v případě, že bych podobně dlouhou optimalizaci použil i u jiných struktur, znamenalo by to, že by zakázaný pás klesl u všech struktur stejně a výsledně, by všechny struktury měly opět stejně velký zakázaný pás.

Série výpočtů č. 10. Jelikož v sérii 9 (viz tab. 8, dole vpravo), nedošlo ke shodě s referenčním výpočtem (výpočet 1. série), provedl jsem další výpočty s jiným nastavením (nastavení viz tab. 9, výpočty viz tab. 10), na nichž nakonec s lepším nastavením ke shodě došlo.

Tab. 9: Nastavení pro výpočty v sérii 10.

Číslo výpočtu	Krok optimalizace	Nastavení											
		PREC	ENCUT	ISMEAR	SIGMA	EDIFF	NSW	EDIFFG	IBRION	ISIF	k-body	NEDOS	Uzamknu-té uhlíky
1	1	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	2	7	-	vše
	2	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	7	7	-	
	3	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	2	16	2000	
2	-	ACCURATE	500	-5	0.05	10^{-6}	350	10^{-3}	2	-	16	2000	-
3	1	ACCURATE	500	-5	0.05	10^{-6}	350	10^{-3}	2	2	16	-	nic
	2	ACCURATE	500	-5	0.05	10^{-6}	350	10^{-3}	2	7	16	-	
	3	ACCURATE	550	-5	0.05	10^{-6}	350	10^{-3}	2	2	16	2000	
4	1	ACCURATE	800	-5	0.05	10^{-7}	350	10^{-4}	2	2	16	-	nic
	2	ACCURATE	800	-5	0.05	10^{-7}	350	10^{-4}	2	7	16	-	
	3	ACCURATE	800	-5	0.05	10^{-7}	350	10^{-4}	2	2	16	2000	
5	1	ACCURATE	1000	-5	0.05	10^{-8}	350	10^{-5}	2	2	16	-	nic
	2	ACCURATE	1000	-5	0.05	10^{-8}	350	10^{-5}	2	7	16	-	
	3	ACCURATE	1000	-5	0.05	10^{-8}	350	10^{-5}	2	2	16	2000	

Tab. 10: Výpočty v sérii 10. Nastavení viz tabulka 9.

Číslo výpočtu	Typ struktury	*n*	*h* [Å]	Kroky optimalizace			Zakázaný pás [eV]	Zakázaný pás v bodě Γ [eV]	Výsledné *a* [Å]
1	C__C	7	0	1	2	3	2,61	3,25	2,49
2	C__C	7	0	-	-	-	3,14	3,16	2,61
3	C__C	7	0	1	2	3	3,15	3,16	2,58
4	C__C	7	0	1	2	3	3,16	3,19	2,60
5	C__C	7	0	1	2	3	3,17	3,19	2,61

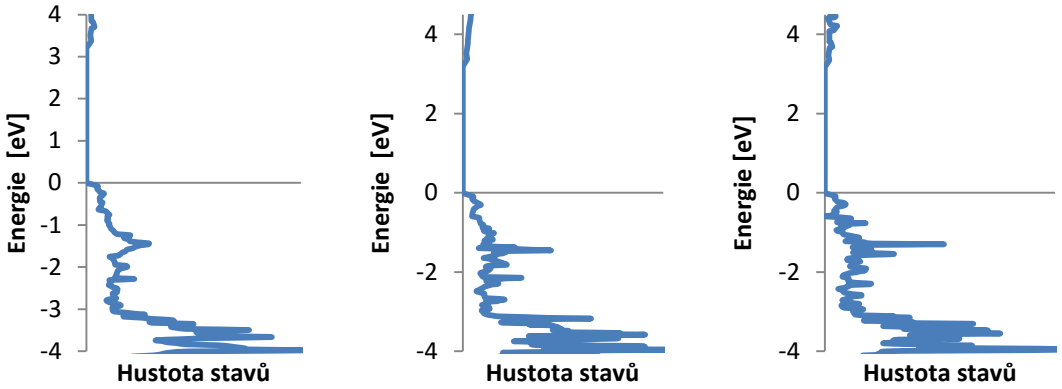
Z výpočtů 10. série plyne, že jsem konečně našel shodu pro h = 0 Å s výpočtem ze série 1. Tentokrát jsem totiž obdržel hodnotu zakázaného pásu 3,16 eV, což přesně odpovídá fluorografenu v rovině.[5] Zjistil jsem však také, že se během optimalizace zmenšuje mřížková konstanta tím více, čím je výpočet méně přesný.

V jedenácté sérii jsem použil takové nastavení výpočtů, které odpovídá výpočtu 3, 4 v 10. sérii (viz tab. 10) jež jsou ještě upočitatelné. Počet kroků optimalizace jednotlivé vlny a jejich nastavení, jsou pak poskládány s rostoucí přesností nastavení. Nastavení viz tab. 11 (část 1 a 2), provedené výpočty viz příloha, tab. 14. Od této série výpočtů opět uzamknuty jen souřadnice z dvou atomů uhlíků vlny (nejvyšší, nejnižší).

Tab. 11: Nastavení pro provedené výpočty v sérii 11, 12 a 13. Tabulka ukazuje v první části (nahoře) nastavení optimalizace se 4 kroky, v druhé části (dole)nastavení optimalizace s 5 kroky.

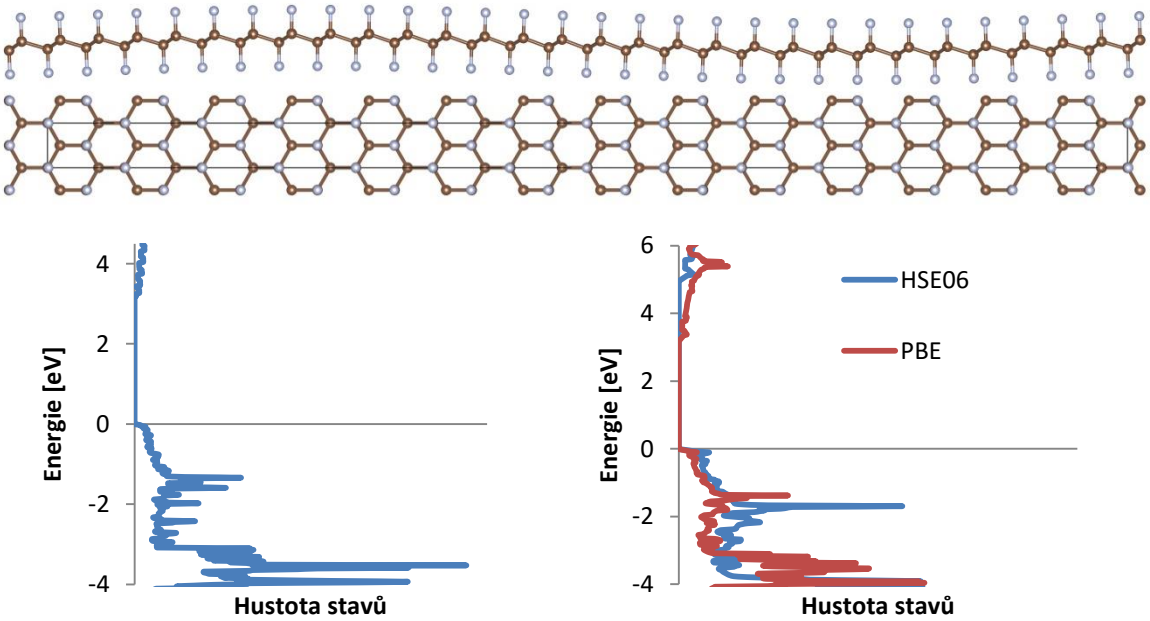
n	Typ struktury	Krok optimalizace	Nastavení										
			PREC	ENCUT	ISMEAR	SIGMA	EDIFF	NSW	EDIFFG	IBRION	ISIF	k-body	NEDOS
5, 7	C__C	1	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	2	7	-
	C_C	2	ACCURATE	800	-5	0.05	10^{-7}	350	10^{-4}	2	2	16	-
9	C__C	3	ACCURATE	800	-5	0.05	10^{-7}	350	10^{-4}	2	7	16	-
		4	ACCURATE	800	-5	0.05	10^{-7}	350	10^{-4}	2	2	16	2000
5	2D vlna	1	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	2	7	-
		2	ACCURATE	500	0	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	2	2	-
9	C_C	3	ACCURATE	550	-5	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	2	2	-
		4	ACCURATE	550	-5	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	7	16	-
		5	ACCURATE	550	-5	0.05	10^{-5}	350	10^{-3}	2	2	16	2000

Z výpočtů v této sérii plyne, že zakázaný pás na velikosti vlny fluorografenu nezávisí. U všech typů struktur byla obdržena velikost zakázaného pásu kolem 3,18 eV. Finálních grafy elektronové hustoty stavů viz obrázek 34.



Obr. 34: Grafy elektronové hustoty stavů tří typů struktur (n = 5, h = 0,2 Å). Zleva C__C, C_C. Výpočty provedeny s vysokou přesností, E_{cut} = 800 eV, 16 k-bodů. Vpravo graf elektronové hustoty stavů pro strukturu typu 2D vlny. Výpočet proveden s vysokou přesností, E_{cut} = 550 eV, 16 k-bodů. Další nastavení viz tab. 11.

Ve dvanácté sérii výpočtů jsem již systematicky nepočítal velké množství struktur fluorografenu (pro jeden parametr *n* několik parametrů *h*). Nechal jsem naopak spočítat větší struktury vln pomocí výkonnějších výpočetních klastrů. Pro typ struktury C__C, *n* = 29 a *h* = 0,4 *Å* (viz obr. 35) jsem nechal proběhnout běžný výpočet s nastavením dle tab. 11 (nahoře) pomocí funkcionálu PBE (výsledek viz obr. 35, graf vlevo). Pro typ struktury C__C, *n* = 7 a *h* = 0,1 *Å* jsem nechal proběhnout ještě jeden výpočet elektronové hustoty stavů (viz obr. 35, vpravo) s funkcionálem HSE06 navázaný na výsledek z výpočtu té samé struktury z předchozí série (tab. 14, příloha).



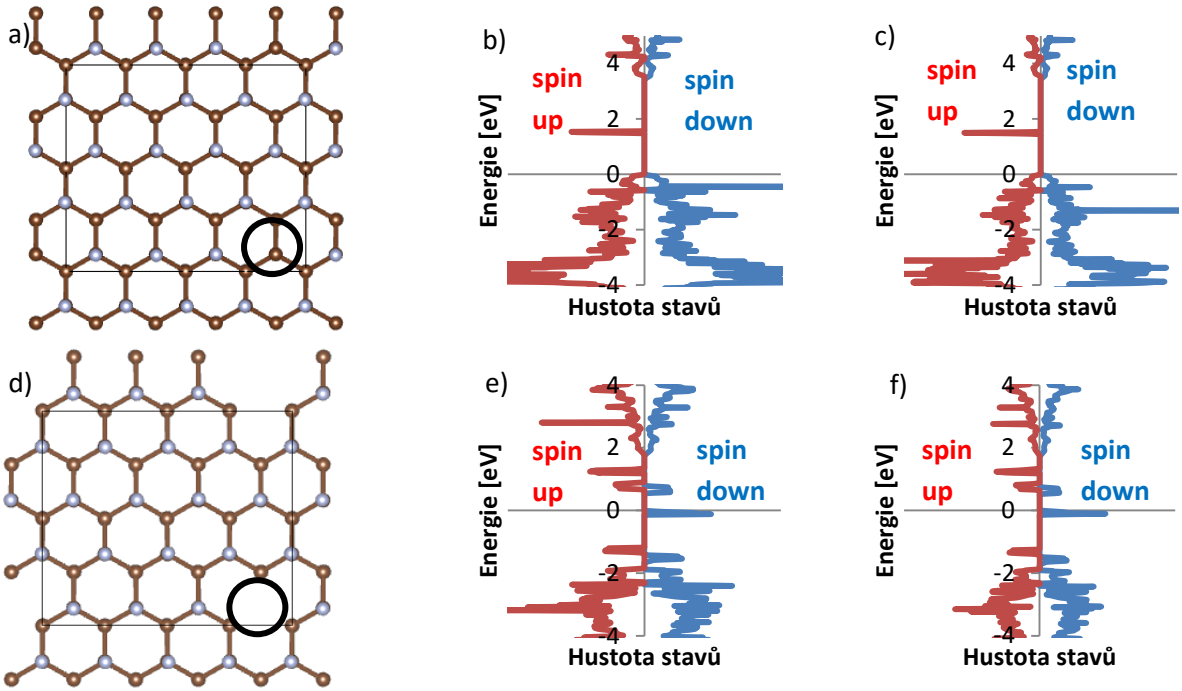
Obr. 35: Obrázky struktur (nahoře) a graf elektronové hustoty stavů (dole, vlevo) zoptimalizovaného zvlněného fluorografenu typu C__C pro n = 29, h = 0,4 Å. Výpočet proveden s vysokou přesností, E_{cut} = 800 eV, 16 k-bodů s funkcionálem PBE. Vpravo graf elektronové hustoty stavů pro strukturu C__C, n = 7, h = 0,1 Å. Výpočet proveden s vysokou přesností, E_{cut} = 800 eV, 16 k-bodů s funkcionálem HSE06 (modře) a PBE (červeně). Další nastavení viz tab. 11, nahoře). Grafy elektronové hustoty (vpravo) upraveny tak, aby se daly srovnat. Rozsah osy x červeného grafu byl totiž původně mnohem menší než modrého grafu.

Velikost zakázaného pásu pro strukturu typu C__C, n = 29 a h = 0,4 Å (viz obr. 35, počítáno s využitím funkcionálu PBE) byla zjištěna 3,17 eV. Ani zvětšení vlny tedy nevede k odlišným velikostem zakázaného pásu.

Pro strukturu typu C__C, n = 7 a h = 0,1 Å byla vypočtena s využitím hybridního funkcionálu HSE06 velikost zakázaného pásu 4,95 eV (viz obr. 35, vpravo). Po porovnání s hodnotou zakázaného pásu 3,18 eV získanou pomocí GGA funkcionálu PBE je vidět, že hybridní funkcionál poskytuje značně reálnější odhad zakázaného pásu. Vzhledem k tomu, že pro rovinný fluorografen byly získány [5] zakázané pásy o velikosti 3,09 eV a 4,93 eV pro funkcionály PBE a HSE06, je jasné, že ani jiná (realističtější) použitá metoda výpočtu neposkytuje odlišné zakázané pásy pro rovinný a zvlněný fluorografen – trendy výsledků se u různých metod zachovávají. To je mimo jiné i zpětné ospravedlnění pro použití PBE funkcionálu u všech výpočtů v předložené práci. Pro získání stejných závěrů byla totiž úspora výpočetního času obrovská (výpočet pomocí funkcionálu HSE06 byl zhruba desetkrát delší než pomocí funkcionálu PBE).

3.4 Poruchy na zvlněném fluorografenu

Ve třinácté sérii výpočtů jsem vyzkoušel, jaký vliv bude mít kombinace deformací vakance a zvlnění fluorografenu na velikost zakázaného pásu. Počítané struktury a výsledky viz obr. 36. Při výpočtech jsem použil funkcionál PBE. Velikost zjištěných zakázaných pásů viz tab. 12.



Obr. 36: Obrázky struktur počítaných deformací a jejich grafů elektronové hustoty stavů v sérii 13. Obrázek a – c znázorňuje strukturu a grafy elektronové hustoty stavů struktury 2D vlny, n = 5 a vakanci atomu fluoru. Obrázek d – f znázorňuje strukturu a grafy elektronové hustoty stavů struktury 2D vlny, n = 5 a vakanci atomu fluoru a uhlíku. Výpočet proveden s vysokou přesností, E_{cut} = 550 eV, 16 k-bodů. Další nastavení viz tab. 11, dole. Vakance na obrázcích a, d zvýrazněny černým kolečkem. Výpočty probíhaly na již optimalizovaných zvlněných strukturách z 11. série. Pouze byl přidán jeden krok optimalizace poloh jader a výpočet elektronové hustoty stavů po odebrání vakantních atomů. Obrázky b, e počítány na struktuře h = 0 Å. Obrázky c, f počítány na struktuře h = 0,2 Å.

Tab. 12: Výsledky série 13. F a C jsou značky prvků. Nastavení viz tab. 11, dole.

h [Å]	Vakance	Velikost zakázaného pásu [eV]
0,0	F	3,43
	C, F	3,63
0,2	F	3,43
	C, F	3,61

Z výpočtů v sérii 13 vyplývá, že stavy uprostřed zakázaných pásů způsobené poruchami (vakance) jsou podobné pro rovinný (obr. 36, b, e) i zvlněný (obr. 36, c, f) fluorografen [5]. Navíc pro vakance atomu uhlíku jsou pík uprostřed zakázaného pásu umístěn pod Fermiho hladinu, obdobně jako při výpočtech na podobné struktuře.[6]

4. Závěr

Mým úkolem v této bakalářské práci bylo zjistit, jestli existuje závislost mezi velikostí zakázaného pásu fluorografenu (CF) a jeho deformací. Literatura uvádí, že se velikost zakázaného pásu fluorografenu mění podle toho, jakým způsobem jsou atomy fluoru na obou stranách na rovině atomů uhlíků rozmístěny. U fluorovaného grafenu (CF_x) závisí velikost zakázaného pásu na míře nafluorování ($0 < x < 1$). Dále bylo teoreticky zjištěno, že velikost zakázaného pásu závisí na poruchách mřížky a velikosti deformace v tahu.

Všechny výpočty jsem provedl pomocí teorie funkcionálu hustoty pro židličkovou konformaci fluorografenu. Při modelování fluorografenu s deformací v tahu jsem získal výsledky ve shodě s literaturou. Platí, že se změnou mřížkové konstanty (zmenšení i zvětšení) se velikost zakázaného pásu zmenšuje. Mým hlavním úkolem bylo prozkoumat fluorografen zdeformovaný do podoby vlny. Jako model mi posloužila harmonická vlna (sinusového průběhu), a to buď jednodimenzionální nebo dvojdimenzionální. Avšak nic nenasvědčuje tomu, že by existovala závislost velikosti zakázaného pásu na velikosti nebo tvaru vlny fluorografenu. Vzhledem k tomu, že tepelné efekty jsou reprezentovány vibračními pohyby (vlnami), mohli bychom naše výsledky interpretovat jako nezávislost elektronických vlastností (zakázaného pásu) na teplotě.

Ověřil jsem, že při nutnosti větší přesnosti výpočtu je vhodné, zvláště pro větší výpočetní struktury, optimalizaci rozložit do více kroků, se zvětšující se přesností, což vede ke značným úsporám výpočetního času. Je však důležité vždy udržet určitou přesnost výpočtu, jinak může při optimalizaci objemu buňky dojít k výraznému zkrácení mřížkové konstanty fluorografenu až na velikost mřížkové konstanty grafenu. Je tedy nutné volit nastavení výpočtu obezřetně.

Závěrem jsem otestoval chování bodových defektů na zvlněném fluorografenu. Změny elektronické struktury (zakázaného pásu) způsobené bodovými defekty byly obdobné jako v případě změn na rovinném fluorografenu, již dříve popsaných v literatuře. I když je židličková konformace fluorografenu teoreticky nejideálnější formou, do budoucnosti by se mohly vlny modelovat také pro jinou strukturní formu fluorografenu, popř. také v kombinaci s defekty nebo deformací v tahu.

5. Summary

My goal in this work was to determine whether there is a dependence of the band gap on distortion of fluorographene. The literature survey indicates that the band gap of fluorographene depends on configuration of fluorine atoms attached to the both sides of the carbon plane. In fluorinated graphene (CF_x) the band gap varies with degree of fluorination ($0 < x < 1$). It was also theoretically found that band gap depends on defects of the lattice and lateral strain.

All calculations were performed using density functional theory for chair conformation of fluorographene. Results obtained during modeling of strain fluorographene are in agreement with the literature. By changing lattice constants (reduction and enlargement) the band gap decrease. My main goal was to examine distorted fluorographene into a shape of wave. One-dimensional or two-dimensional harmonic wave (sinusoidal shape) was used as a model. However, there is no indication that there is a dependence of the band gap on the size or shape of the fluorographene wave. Because the thermal effects are represented by the vibrational motion (waves), we can also interpret our results in different way: electronic properties (band gaps) don't depend on the temperature.

We checked that if there is need of higher accuracy of calculation, we could divide optimization into more steps. This leads to considerable savings of computational time. On the other hand, it is important to maintain reliable level of accuracy, because volume optimalizations at low level of accuracy can significantly shorten the lattice constant of fluorographene to the lattice constant of graphene. It is therefore necessary to select calculation setup carefully.

Finally, we investigated the behavior of lattice point defects on fluorographene wave. Changes in the electronic structure (the band gap) caused by point defects, were similar to changes in the planar fluorographene (previously described in the literature). Although chair conformation of fluorographene is theoretically the most ideal form, could to useful to model waves for other structural forms of fluorographene or combine it with defects or lateral strain.

6. Příloha

Tab. 13: Nastavení výpočtů série 6,7,8,9.

Číslo série	Typ struktury	Krok výpočtu	Nastavení										
			PREC	ENCUT	ISMEAR	SIGMA	EDIFF	NSW	EDIFFG	IBRION	ISIF	LREAL	k-body
6,7, 8,9	C__C, C_C	1	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	100	0.001	2	2	-	7
		2	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	100	0.001	2	7	-	7
		3	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	100	0.001	2	2	-	7
7, 8, 9	2D vlny	1	LOW	350	0	0.05	10^{-4}	100	0.01	2	2	Auto	1
		2	LOW	350	0	0.05	10^{-4}	100	0.01	2	7	Auto	1
		3	LOW	350	0	0.05	10^{-4}	100	0.01	2	2	Auto	1
		4	NORMAL	375	0	0.05	10^{-4}	100	0.01	2	2	Auto	1
		5	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	100	0.001	2	2	Auto	1
		6	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	100	0.001	2	7	Auto	1
		7	NORMAL	400	0	0.05	10^{-5}	100	0.001	2	2	Auto	1

Tab. 14: Provedené výpočty v sérii 11. Výška vlny před/po znamená výšku nejvyššího atomu v Å před a po optimalizaci. Zakázaný pás má a bod Γ májí jednotku v eV.

parametr n	typ stru.	Výška vlny: parametr *h*																													
	výšk. vln.	0,02				0,04				0,06				0,08				0,1				0,15				0,2					
	zak.pás																														
	zak. pás, v bodě Γ																														
5	C__C	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
	V před/po	0,2614		0,261		0,2787		0,2782		0,296		0,2955		0,3133		0,3128		0,3307		0,3301		0,374		0,3732		0,4173		0,4164			
	zak.pás	3,173				3,174				3,174				3,174				3,175				3,175				3,194					
	zak. pás, v bodě Γ	3,1886				3,1901				3,191				3,1925				3,1946				3,1996				3,2064					
	C_C	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
	V před/po	0,2641		0,2636		0,2841		0,2836		0,3041		0,3036		0,3241		0,3235		0,3441		0,3135		0,3941		0,3933		0,4441		0,4432			
	zak.pás	3,156				3,156				3,175				3,175				3,175				3,175				3,193					
	zak. pás, v bodě Γ	3,1887				3,1895				3,1904				3,1914				3,1923				3,1957				3,2004					
	2vlny	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	V před/po	0,263		0,259		0,281		0,279		0,3		0,299		0,3186		0,3191		0,337		0,339		0,384		0,379		0,431		0,429			
	zak.pás	3,153				3,171				3,152				3,154				3,169				3,169				3,169					
	zak. pás, v bodě Γ	3,1827				3,1831				3,1837				3,1841				3,1848				3,1868				3,1891					
6	C_C	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
	V před/po	0,263		0,2595		0,282		0,2595		0,3011		0,2994		0,3201		0,3194		0,3391		0,3394		0,3866		0,3892		0,4342		0,4291			
	zak.pás	3,174				3,174				3,174				3,174				3,154				3,174				3,174					
	zak. pás, v bodě Γ	3,1881				3,1881				3,1889				3,1893				3,1899				3,1915				3,1931					
7	C__C	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
	V před/po	0,2637		0,2635		0.283		0,283		0,3031		0,3027		0,3228		0,3223		0,3425		0,342		0,3918		0,3911		0,441		0,4402			
	zak.pás	3,159				3,181				3,163				3,1762				3,1745				3,1756				3,1712					
	zak. pás, v bodě Γ	3,191				3,1887				3,1892				3,1899				3,1892				3,19				3,191					
9	C__C	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
	V před/po	0,2641		0,2596		0,2841		0,2796		0,3041		0,2995		0,3241		0,3195		0,3441		0,3395		0,3941		0,3894		0,4441		0,4392			
	zak.pás	3,16				3,179				3,159				3,178				3,161				3,189				3,161					
	zak. pás, v bodě Γ	3,1882				3,1885				1,1886				3,1886				3,1885				3,1887				3,1881					
	C_C	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
	V před/po	0,2641		0,2593		0,2841		0,2792		0,3041		0,2992		0,3241		0,3191		0,3441		0,3391		0,3941		0,3889		0,4441		0,4388			
	zak.pás	3,173				3,16				3,16				3,156				3,162				3,163				3,154					
	zak. pás, v bodě Γ	3,1833				3,1834				3,1837				3,1842				3,1841				3,184				3,1842					

7. Seznam použité literatury

1 R. R. NAIR, W. REN, R. JALIL, I. RIAZ, V. G. KRAVETS, L. BRITNELL, P. BLAKE, F. SCHEDIN, A. S. MAYOROV, S. YUAN, M. I. KATSNELSON, H. M. CHENG, W. STRUPINSKI, L. G. BULUSHEVA, A. V. OKOTRUB, I. V. GRIGORIEVA, A. N. GRIGORENKO, K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small.* 2010, 6 (24), 2877–2884.

2 K.-J. JEON, Z. LEE, E. POLLAK, L. MORESCHINI, A. BOSTWICK,§ C-M. PARK, R. MENDELSBERG, V. RADMILOVIC, R. KOSTECKI, T. J. RICHARDSON, E. ROTENBERG. Fluorographene: A Wide Bandgap Semiconductor with Ultraviolet Luminescence. ACS Nano. 2011, 5(2), 1042-1046

3 B. WANG, J. R. SPARKS, H. R. GUTIERREZ, F. OKINO, Q. HAO, Y. TANG, V. H. CRESPI, J. O. SOFO, J. ZHU. Photoluminescence from nanocrystalline graphite monofluoride. *Appl. Phys. Lett..,* 2010, 97(14), 141915

4 V. MAZÁNEK, O. JANKOVSKÝ, J. LUXA, D. SEDMIDUBSKÝ, Z. JANOUŠEK, F. ŠEMBERA, M. MIKULICS, Z. SOFER. Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene. *Nanoscale,* 2015, 7(32), 13646-13655

5 F. KARLICKÝ, M. OTYEPKA. Band Gaps and Optical Spectra of Chlorographene, Fluorographene and Graphane from G_0W_0, GW_0 and GW Calculations on Top of PBE and HSE06 Orbitals. *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9 (9), 4155–4164

6 S. YUAN, M. RÖSNER, A. SCHULZ, T. O. WEHLING, M. I. KATSNELSON. Electronic Structures and Optical Properties of Partially and Fully Fluorinated Graphene. *Phys. Rev. Lett.,* 2015, 114, 047403

7 L. ŠIŠTIK, M. ONČÁK, P. SLAVÍČEK, *Stručný úvod do teoretické a počítačové chemie*, Praha, VŠCHT, 2011

8 D. S. SHOLL, J. A. STECKEL, *Density functional theory – A Practical Introduction*, Hoboken, New Jersey, Wiley, 2009

9 J. KLIKORKA, B. HÁJEK, J. VOTINSKÝ, *Obecná a anorganická chemie*, Praha, SNTL. 1985

10 J. SOUBUSTA, Fyzika pevných látek, Olomouc, UPOL, 2014

11 H. ŞAHIN, S. CIRACI. Chlorine Adsorption on Graphene: Chlorographene. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 24075−24083

12 W.-K. LEE, J. T. ROBINSON, D. GUNLYCKE, R. R. STINE, C. R. TAMANAHA,W. P. KING, P. E. SHEEHAN. Chemically isolated graphene nanoribbons reversibly formed in fluorographene using polymer nanowire masks. *Nano Lett*. 2011, 11, 5461–5464

13 Y. LI, F. LI, Z. CHEN. Graphane/Fluorographene Bilayer: Considerable C−H···F−C Hydrogen Bonding and Effective Band Structure Engineering. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 11269−11275

14 T. KUILA, S. BOSE, A. K. MISHRA, P. KHANRA, N. H. KIM, J. H. Lee. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci. 57*, 2012, 1061–1105

15 R. PAUPITZ, P. A. S. AUTRETO, S. B. LEGOAS, S. G. S.RINIVASAN, A. C. T. van DUIN, D. S. GALVAO. Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. *Nanotechnology*, 2013, 24, 035706

16 H. SAHIN, M. TOPSAKAL, S. CIRACI. Structure of fluorinated graphene and their signatures. *Phys. Rev. B*. 2011, 83, 115432
17 H. Y. LIU, Z. F. HOU, C. H. HU, Y. YANG, Z. Z. ZHU. Electronic and Magnetic Properties of Fluorinated Graphene with Different Coverage of Fluorine. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 18193−18201
18 S. D. COSTA, J. E. WEIS, O. FRANK, Z. BASTL, M. KALBAC. Thermal treatment of fluorinated graphene: An in situ Raman spectroscopy study. *Carbon.* 2015, 84, 347-354.
19 Y. ZHENG, X. WAN, N. TANG, Q. FENG, F. LIU, Y. DU. Magnetic properties of double-side partially fluorinated graphene from first principles calculations. *Carbon*. 2015, 89, 300–307.
20 O. LEENAERTS, H. PEELAER, A. D. HERNÁNDEZ-NIEVES, B. PARTOENS, F. M. PEETERS. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane. *Phys. Rev. B*, 2010, 82, 195436
21 S. TANG, S. ZHANG. Structural and Electronic Properties of Hybrid Fluorographene-Graphene Nanoribbons: Insight from First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem*. C, 2011, 115, 16644–16651
22 H. SHI, H. PAN, Y.-W. ZHANG, B. I. YAKOBSON. Electronic and Magnetic Properties of Graphene/Fluorographene Superlattices. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 18278−18283
23 S. K. SINGH, S. G. SRINIVASAN, M. NEEK-AMAL, S. COSTAMAGNA, A. C. T. VAN DUIN, F. M. PEETERS. Thermal properties of fluorinated graphene. *Phys. Rev. B*, 2013, 87, 104114
24 Osobní sdělení, M. PYKAL, Katedra fyzikální chemie, PřF UP Olomouc, 2016
25 www.vasp.at (5.4.2016)
26 A. FASOLINO, J. H. LOS, M. I. KATSNELSON. Intrinsic ripples in graphene. *Nat. Mater*., 2007, 6, 858-861
27 J. C. MEYER, A.K. GEIM, M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH, S. ROTH. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446, 60-63
28 T. O. WEHLING, A. V. BALATSKY, A. M. TSVELIK, M. I. KATSNELSON, A. I. LICHTENSTEIN. Midgap states in corrugated graphene: Ab-initio calculations and effective field theory. *Europhy. Lett.*, 2008, 84, 17003