

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

Přírodovědecká fakulta

**Katedra fyzikální chemie**



Bakalářská práce

**INTERAKCE MALÝCH MOLEKUL S POVRCHY vdW  
MATERIÁLŮ**

Dalibor Teimer

**Vedoucí práce:** Mgr. Martin Pykal, Ph.D.

**Studijní obor:** Aplikovaná chemie

Olomouc 2017

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsem řádně citoval.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne \_\_\_\_\_

Dalibor Teimer

\_\_\_\_\_

## **Poděkování**

Mé poděkování patří všem, díky kterým mohla tato práce vzniknout.

Rád bych touto cestou poděkoval především vedoucímu práce Mgr. Martinu Pykalovi, Ph.D.

za jeho odborné vedení, cenné rady a trpělivost.

Také bych rád poděkoval svým rodičům a přítelkyni Kláře, kteří mě podporovali po celou dobu studia a při psaní bakalářské práce.

## Seznam zkratek

IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DFT	Density functional theory
GO	Grafen oxid
rGO	Redukovaný grafen oxid
FG	Fluorografen
CIG	Grafen chlorid
G-CN	Kyanografen
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidin
SOI	Silicon on insulator (křemík izolant křemík)
DCC	Dichlorokarben
QM	Kvantová mechanika
MM	Molekulová mechanika
vdW	Van der Waals
LJ	Lennard-Jones
MD	Molekulová dynamika
PBC	Periodické okrajové podmínky
OPLS	Optimalizovaný potenciál pro simulace s kapalinami
PME	Particle mesh Ewald
HSES	Místa s vysokou povrchovou energií
1G	Monovrstva fluorografenu s pásem
2G	Dvouvrstva fluorografenu s pásem

## Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Dalibor Teimer
Název práce:	Interakce malých molekul s povrchy vdW materiálů
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Martin Pykal, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2017

**Abstrakt:** Interakce s povrchy vdW materiálů jsou důležité u mnoha technologických procesů ovlivňující celou řadu výrobních postupů jako například tomu může být u senzoriky či technologií týkající se skladování energie. Tato práce se zabývá studiem interakcí různě polárních molekul – ethanolu, hexanu a acetonu – s povrchem jedno-vrstvého a dvou-vrstvého fluorografenu pomocí molekulové dynamiky. Důraz byl kladen hlavně na místa s vysokou povrchovou energií (HSES), které bývají na povrchu materiálu občas přítomny ve formě schodů, vzniklými navrstvením více vrstev fluorografenu, nebo strukturních defektů. Pozornost byla také věnována různým metodám výpočtu elektrostatických interakcí v MD. Ukázalo se, že metoda Particle-Mesh Ewald, která je hojně používána v simulacích kondenzovaných fází, není příliš vhodná pro simulace polárních molekul na 2D površích v řídkých prostředích.

**Klíčová slova:** Grafen, fluorografen, molekulární dynamika, mezimolekulové interakce, místa s velkou povrchovou energií

Počet stran: 53  
Jazyk: Český

## **Bibliographical identification:**

Author's first name and surname: Dalibor Teimer  
Title: Interaction of small molecules with surfaces of vdW materials  
Type of thesis: Bachelor's  
Department: Department of Physical Chemistry  
Supervisor: Mgr. Martin Pykal, Ph.D.  
The year of presentation: 2017

**Abstract:** Interactions with surfaces of van der Waals materials are important in many technological processes, that affect a whole range of procedures, such as sensory or technology of energy storage. This thesis studies via molecular dynamics method interaction of molecules that differs in polarity – ethanol, hexane and acetone – with a surface of mono-layered and bi-layered fluorographene. I focused on investigation of high surface energy sites (HSES), which are occasionally present on the surface in form of steps, creation of surface layering and formation of structural defects. An attention was paid also to various methods of summation electrostatic interactions. It was shown that Particle-Mesh Ewald, which is a method commonly used in case of condensed phases, doesn't seem to be the right one for simulations on 2D surfaces in sparse environments.

**Keywords:** Graphene, fluorographene, molecular dynamics, intermolecular interactions, high surface energy sites

Number of pages: 53  
Language: Czech



# Obsah

<b>1. ÚVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. GRAFEN</b>	<b>3</b>
2.1. HISTORIE GRAFENU	3
2.2. VLASTNOSTI GRAFENU	4
2.3. VÝROBA GRAFENU	5
2.3.1. <i>Mechanická exfoliace</i>	5
2.3.2. <i>Exfoliace v kapaln� f�zi</i>	6
2.3.3. <i>Chemick� redukce grafen oxidu</i>	7
2.3.4. <i>Chemick� depozice z plynn� f�ze (CVD)</i>	8
2.4. DERIVÁTY GRAFENU	9
2.4.1. <i>Grafan</i>	9
2.4.2. <i>Grafen oxid</i>	10
<b>3. FLUOROGRAFEN</b>	<b>10</b>
3.1. VLASTNOSTI FLUOROGRAFENU	11
3.2. P�P�RAVA FLUOROGRAFENU	13
3.2.1. <i>Exfoliace</i>	13
3.2.2. <i>Fluorinace</i>	13
3.3. REAKTIVITA FLUOROGRAFENU	14
3.3.1. <i>Deriváty fluorografenu</i>	15
<i>Thiofluorografen</i>	15
<i>Fluorografen + dichlorokarben</i>	15
<i>Kyanografen</i>	15
<b>4. TEORIE A METODY</b>	<b>16</b>
4.1. MEZIMOLEKULOV� INTERAKCE	16
4.1.1. <i>Elektrostatick� energie</i>	16
4.1.2. <i>Indukční energie</i>	17
4.1.3. <i>Disperzní energie</i>	17
4.1.4. <i>Repulzní energie</i>	18
4.2. MOLEKULOV� MODELOVÁNÍ	18
4.3. MOLEKULOV� MECHANIKA	19
4.3.1. <i>Vazebn� �leny</i>	19
<i>Pnut� vazeb</i>	19
<i>Ohyb �hl�</i>	20
<i>Torze</i>	21
4.3.2. <i>Nevazebn� �leny</i>	21
<i>Elektrostatick� interakce</i>	21
<i>Lennard-Jones�v potenciál</i>	22
4.4. MOLEKULOV� DYNAMIKA	22
<b>5. V�SLEDKY A DISKUZE</b>	<b>24</b>
5.1. POPIS SIMULACÍ	24
5.2. ZÁVISLOST POČTU MOLEKUL NA ADSORBCI NA POVRCH FG	26
5.2.1. <i>Hexan a aceton</i>	26
5.2.2. <i>Etanol</i>	29



<b>6. ZÁVĚR .....</b>	<b>36</b>
<b>7. SUMMARY.....</b>	<b>37</b>
<b>8. POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>38</b>

# 1. Úvod

---

Již uplynuly 2 roky od 30. výročí objevení C<sub>60</sub> Buckminsterského fullerenu. Tento objev započal doslova revoluci ve vývoji nových uhlíkových nanoalotropů, ať už se jednalo o výzkum karbonových nanotrubiček, či popis a bližší porozumění dvoudimenzionální (2D) formy uhlíku – grafenu,<sup>1</sup> jehož zajímavé vlastnosti se staly předmětem zájmu pro spoustu vědců, ještě před jeho úspěšným izolováním<sup>2</sup> roku 2004.<sup>3</sup> Za tento průlom byla vědcům Andre Geimovi a Konstantinu Novoselovovi roku 2010 udělena Nobelova cena za fyziku.<sup>4</sup> Nicméně rodina 2D materiálů<sup>5</sup> se znatelně rozrostla od samotného objevení grafenu, který se stal asi nejznámějším a jedním z nejvíce studovaným materiálem dnešní doby. Každý další nový objevený materiál vyvolal malý rozruch ve světě nanomateriálů a ten byl o to větší, když se jeho fyzikální a chemické vlastnosti diametrálně lišily od jeho 3D protějšku. Výhodou 2D materiálů je to, že nabízejí velkou flexibilitu v upravování jejich vlastností, např. chemickou cestou u některých derivátů, protože i přes široká možná uplatnění grafenu, nejsou určité jeho vlastnosti, jako např. hydrofobicita a nulová šířka zakázaného pásu, vhodné pro všechny aplikace. Jeho derivatizací by se jeho uplatnění mohlo rozšířit.<sup>6</sup>

Šest let od úspěšného izolování grafenu, tedy roku 2010, se podařilo připravit fluorografen (FG).<sup>7</sup> Jedná se o nejtenčí známý isolant. Dlouho se mělo za to, že tento materiál bude relativně stejně inertní, jako jeho analog – Teflon® registrovaný u společnosti DuPont. Nicméně, poslední studie zabývající se jeho reaktivitou ukázaly, že se nejedná o materiál s nudnou chemií, nýbrž by mohl být použit jako prekurzor pro celou řadu reakcí příprav dalších zajímavých materiálů.<sup>7-9</sup> Nutným krokem a předpokladem pro kýženou cílenou přípravu materiálů s požadovanými vlastnostmi, ušitými na míru rozličným aplikacím, je také pochopení povahy interakcí nejen u tohoto materiálu.<sup>10,11</sup> A i když se podařilo zodpovědět několik otázek týkajících se jeho reaktivity, stále nás tento materiál nepřestává překvapovat.<sup>12</sup>

Tato práce je zaměřena na interakci a teoretický popis chování molekul organických rozpouštědel s povrchem fluorografenu. V první části se věnují teoretickému popisu grafenu, jakožto výchozímu materiálu, jeho historií, vlastnostmi a následně jeho

derivatizací, která dala vznik novým materiálům, včetně fluorografenu, kterému se v této práci věnuji podrobněji. Následuje popis nekovalentních interakcí a metodologie, která byla použita v této práci. V praktické části se pak mimo jiné také věnuji vlivu míst s vysokou povrchovou energií (v anglicky psané literatuře se můžete setkat s pojmem „high surface energy sites“) na schodovitém povrchu fluorografenu na výslednou interakci s malými molekulami. Převážně se pak věnuji polárnímu etanolu, u kterého byla pozorována určitá kontroverze závislá na zvoleném postupu výpočtu. Ve zbylém textu jsem se pak blíže pokusil popsat a přiblížit danou problematiku, která se může projevit především v simulacích s některými 2D povrchy. Tyto poznatky mohou pomoci při obecném návrhu protokolů simulací s 2D materiály.

## 2. Grafen

---

### 2.1. Historie grafenu

Grafit, jehož název je odvozen z řeckého slova „graphein“ (– psátí),<sup>2</sup> má velmi dlouhou historii, která přinesla mnoho zajímavých věcí jak do chemie, tak fyziky i inženýrství.<sup>13–15</sup> Právě jeho vrstevnatá struktura mu dává zcela unikátní elektronické a mechanické vlastnosti. Zejména pokud jednotlivé vrstvy grafitu, držené van der Waalsovými silami, jsou považovány za nezávislé entity. Již ve 40. letech 20. století<sup>16</sup> série výzkumů naznačovala, že tyto vrstvy, pokud se izolují, mohou mít neobyčejné elektronické vlastnosti. Nicméně, dlouho se mělo za to, že samostatně existovat nemohou.<sup>17,18</sup> O 60 let později byly tyto předpovědi vyvráceny a řada experimentů ukázala, že izolované vrstvy grafitu se vyznačují mnohem zajímavějšími vlastnostmi.<sup>19,20</sup> Jednotlivým vrstvám izolovaným z grafitu se říká „grafen“. Přesná definice tohoto materiálu nám byla známa od roku 1986, když Boehm a spol. navrhl tento termín normalizovat.<sup>21</sup> Roku 1997 byl grafen normalizován Mezinárodní unií pro čistou a užitnou chemii (IUPAC) a specificky definován jako termín, který by měl být použit pouze v případě, mluvíme-li o grafenu ve smyslu reakčních, či strukturních podobnostech nebo jiných vlastnostech jeho jednotlivých vrstev.<sup>22</sup>

Jak již bylo uvedeno, před více než 70 lety, Landau a Peierls měli teorii, že ryze 2D krystaly jsou termodynamicky nestabilní, a nemohou tedy existovat.<sup>17,18</sup> Jejich teorie poukazovala na teplotní fluktuace tenkých – 2D filmů, které by vedly k dislokaci atomů srovnatelnou s meziatomovými vzdálenostmi při jakékoli teplotě.<sup>23</sup> Teplota tání tenkých vrstev klesá tím více, čím je daná vrstva tenčí, což nakonec vede k její nestabilitě a následné segregaci či dekompozici.<sup>24,25</sup> Později, byla jejich teorie podpořena Merminem a Wagnerem.<sup>26</sup> To je důvodem, proč bylo na 2D materiály (monovrstvy) nahlíženo pouze jako na podjednotky jejich trojrozměrných (3D) struktur,<sup>24,25</sup> pomocí kterých se popisovaly vlastnosti jejich mateřských 3D materiálů. Roku 2004 byl nicméně grafen izolován skupinou vedenou A. Geimem a K. Novoselovem.<sup>3</sup>

I když teorie nepovoluje perfektní 2D krystal v druhém rozměru, nezakazuje jej v rozměru třetím. Detailní výzkum stability takovýchto krystalů vedl k závěru, že se vrstva

2D krystalu, interakcí mezi rezonančními fonony, stabilizuje lehkou deformací do třetího rozměru.<sup>27,28</sup>

## 2.2. Vlastnosti grafenu

Většina materiálů, které inspirovaly vědce, zabývající se uhlíkovými nanostrukturami, má společný základ, a tím je benzenové jádro, skládající se ze  $sp^2$ -vázané hexagonální struktury. Replikací nekonečného množství benzenových jader do 2D plochy nám vznikne grafen.<sup>1</sup> Každý atom uhlíku této struktury, připomínající včelí plástve, je propojen 3  $\sigma$  vazbami s uhlíky okolními (nejbližšími). Tyto kovalentní vazby, téměř rovnocenné vazbám v diamantu, dávají grafenu velmi podobné mechanické vlastnosti, jako má diamant.<sup>29</sup>

Většina experimentálních výzkumů grafenu se zabývá jeho elektronickými vlastnostmi, díky těmto vlastnostem se grafen řadí mezi nejzajímavější materiály a je mu předpovídán velký přínos (nebo jeho derivátů) v budoucí elektronice.<sup>30</sup> Nicméně, ve své ryzí podstatě je grafen polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu, což s sebou přináší určitá omezení.<sup>6</sup> Elektrony grafenu jsou považovány za částice s nulovou efektivní hmotností, které se pohybují konstantní rychlostí. V tomto se podobají například fotonům či neutrinům.<sup>31</sup> Experimentálně naměřené hodnoty pohyblivosti elektronů, které obecně dosahují nejvyšších známých hodnot, přesahují  $20\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  na  $\text{SiO}_2$  substrátu.<sup>32</sup> Teoretické hodnoty dosahují až  $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ .<sup>3</sup> Srovnáme-li tyto hodnoty (experimentálně naměřené) s pohyblivostí elektronů mědi, grafen je 450 krát převyšuje.

Také schopnost vést teplo je rozhodujícím faktorem u mnoha dnešních technologií. Především v integrovaných obvodech může tepelná vodivost materiálu drasticky ovlivnit jeho funkce. Experimentálně byla naměřena hodnota tepelné vodivosti jednovrstvého grafenu  $\sim 5\,000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  za pokojové teploty,<sup>33</sup> což mimo jiné přesahuje hodnoty naměřené u karbonových nanotrubiček  $3\,000 - 3\,500\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .<sup>34</sup>

Z dalších jedinečných vlastností grafenu je vhodné zmínit i jeho mechanické vlastnosti. Grafen vykazuje vysokou hodnotou Youngova modulu tvrdosti (přes 1 TPa) a to jak pro ryzí grafen, tak i pro CVD grafen.<sup>35,36</sup> Jeho modul pružnosti  $340\text{ N m}^{-1}$  [35] z něj dělá ideálního kandidáta pro budoucí nanoelektromechanické systémy (např. elektromechanické nano-resonátory).<sup>37</sup> Grafen může být natažen až o 20 % své vlastní délky. Tahle vlastnost otevírá jeho potenciální využití ve flexibilní elektronice.<sup>38</sup> Jedná se

také o prakticky transparentní materiál, který propouští více než 97 % vstupujícího záření.<sup>39</sup> Grafen je pro plyny absolutně nepropustný, a to včetně helia.<sup>40</sup> Velkou výhodou grafenu je také poměr hmotnost/plocha, který činí  $0,77 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Podobně jako grafit má i grafen schopnost adsorbovat na svém povrchu různé plyny ( $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ).<sup>41</sup> V případě velkých molekul (DNA, proteiny) si grafen i po jejich adsorbci zachovává svou vysokou vodivost, a díky tomu nachází své využití v oblasti senzoriky nebo by mohl dokonce posloužit pro sekvenování DNA.<sup>42</sup>

Ve zkratce se grafen vyznačuje velice slibnými vlastnostmi, a to jak mechanickými, tak i elektronickými. Jeho vlastnosti jej umožňují využít v mnoha zařízeních: od senzorů, tranzistorů až po transparentní elektrody.<sup>43–45</sup> Má rovněž vysoký potenciál pro zařízení ke skladování energie,<sup>46</sup> jako jsou například superkapacitory,<sup>47,48</sup> tak i fotodetektory<sup>49–51</sup> a solární cely.<sup>43,52</sup> Širší aplikace tohoto materiálu v tomto odvětví však omezuje jeho vysoká hydrofobicita (např. v senzorice).<sup>6</sup>

## 2.3. Výroba grafenu

Od prvních experimentů týkajících se unikátních vlastností grafenu,<sup>3</sup> se centrem zájmu experimentálního výzkumu stal vývoj vhodné techniky pro masovou produkci tohoto materiálu. V posledních letech byly vyvinuty rozmanité techniky pro výrobu grafenu. Mezi nejpoužívanější patří mechanická<sup>3</sup> a chemická exfoliace,<sup>53</sup> chemická syntéza<sup>54</sup> a chemická depozice z plynné fáze (z angl. chemical vapor decomposition – CVD).<sup>55</sup>

### 2.3.1. Mechanická exfoliace

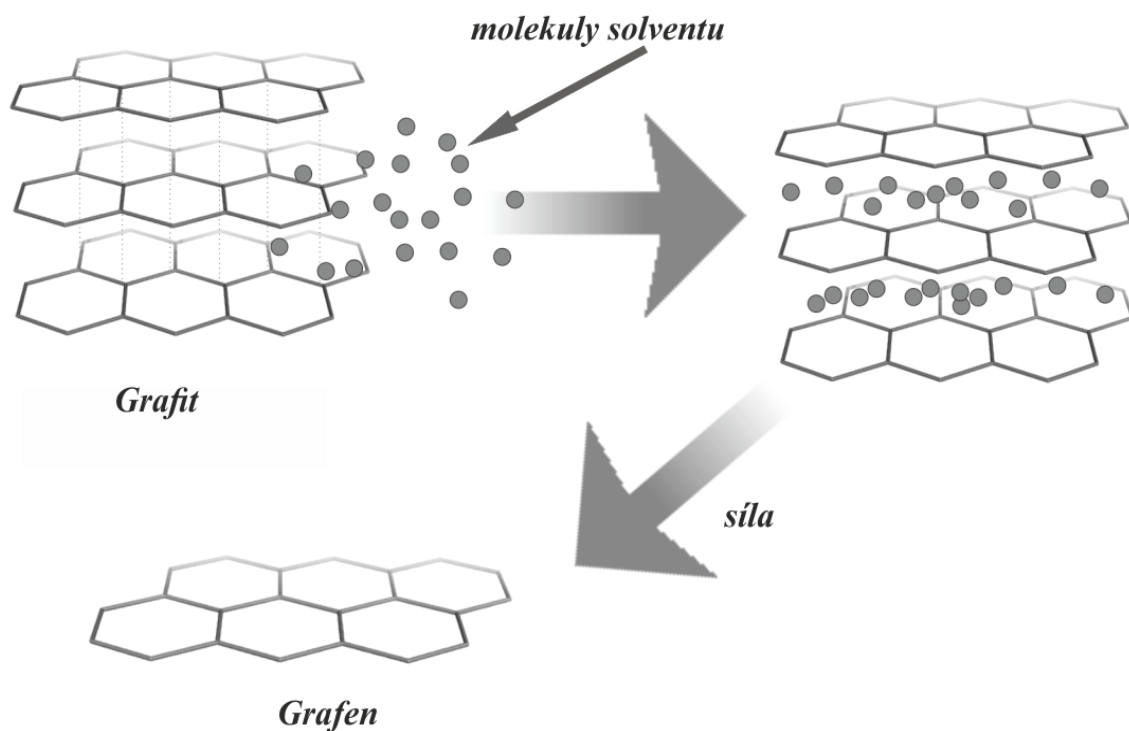
Mechanická exfoliace se řadí k tzv. top-down technikám, kdy z 3D grafitu (jako výchozího materiálu) se dostáváme „dolů“ k jednotlivým vrstvám – grafenům. Tato metoda je stará po staletí, aniž by si naši předkové vůbec uvědomovali, jaký klenot jim při psaní tužkou vzniká. Exfoliace, odlupování jednotlivých vrstev, může být prováděna mnoha způsoby, využívající například lepící pásku,<sup>3</sup> ultrazvuk<sup>56</sup> nebo elektrické pole.<sup>57</sup> Provedení metody se řadí k nejlehčím, není však lehké získat velké množství vloček touto metodou exfoliace.

Kvalita takto připraveného grafenu je velmi vysoká, téměř bez defektů, přesto je u této metody stále co zlepšovat, abychom mohli připravit vysoce-čisté vrstvy grafenu bez defektů a zdokonalit ji především v ohledu výtěžnosti.<sup>56</sup>

### 2.3.2. Exfoliace v kapalně fázi

Metoda exfoliace v kapalně fázi (chemickou cestou) je jednou z nejpoužívanějších metod pro syntézu grafenu. Nejen jednoduchost provedení, ale také levná instrumentace ji činí výbornou volbou pro masovou produkci grafenu.<sup>56</sup> A to i přes to, že produktem jsou malé lístky grafenu o velikosti jednotek  $\mu\text{m}^2$  a o tloušťce 10 a méně vrstev.<sup>58</sup> Jedná se o proces o dvou krocích. Prvním krokem je solubilizace výchozího materiálu. Následně pomocí dodané vnější energie (ať už ve formě sonifikace roztoku, termalizace aj.) vzniká materiál o tloušťce jedné, či více vrstev (zjednodušené schéma je zobrazeno na Obrázku 1).<sup>59</sup> Vhodná rozpouštědla, která poskytují dostatečný výtěžek, mají typicky povrchovou energii podobnou grafenu, která se pohybuje kolem  $68 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ .<sup>60</sup> V této metodě je produktem koloidní disperze lístků grafenu o vysoké kvalitě. Právě dlouhá doba vystavení roztoku vnější síle je spoluzodpovědná za velikost lístků.<sup>61</sup> Jedním z těžkých kroků je samotná separace grafenu bez jeho narušení. Jednou z možností, jak se tomu vyvarovat, je metoda založená na interkalaci grafitu. Jeho následným vložením do vhodného rozpouštědla se tento materiál rozpadá na vrstvy grafenu. Nicméně, výsledkem tohoto postupu jsou pouze nové menší 3D materiály.<sup>62</sup>

Velice známou metodou je exfoliace grafen oxidu (GO) v kapalně fázi, jelikož produktem jsou dobře dispergované koloidy.<sup>63</sup> Experimentálně bylo zjištěno,<sup>64</sup> že povrchový zeta potenciál takto připravených GO vrstev se vyznačuje hodnotami vysoce negativními, pokud je dispergován právě ve vodě. Důvodem je nejspíš ionizace karboxylových a hydroxylových (fenolických) skupin, jejichž existence je na povrchu GO prokázána. To vede k tomu názoru, že tyto GO koloidy vznikly spíše kvůli elektrostatické repulsi, než hydrofilitě tohoto materiálu, jak se dříve myslelo.<sup>64</sup>



Obrázek 1 – Obecné schéma exfoliace v kapalné fázi.

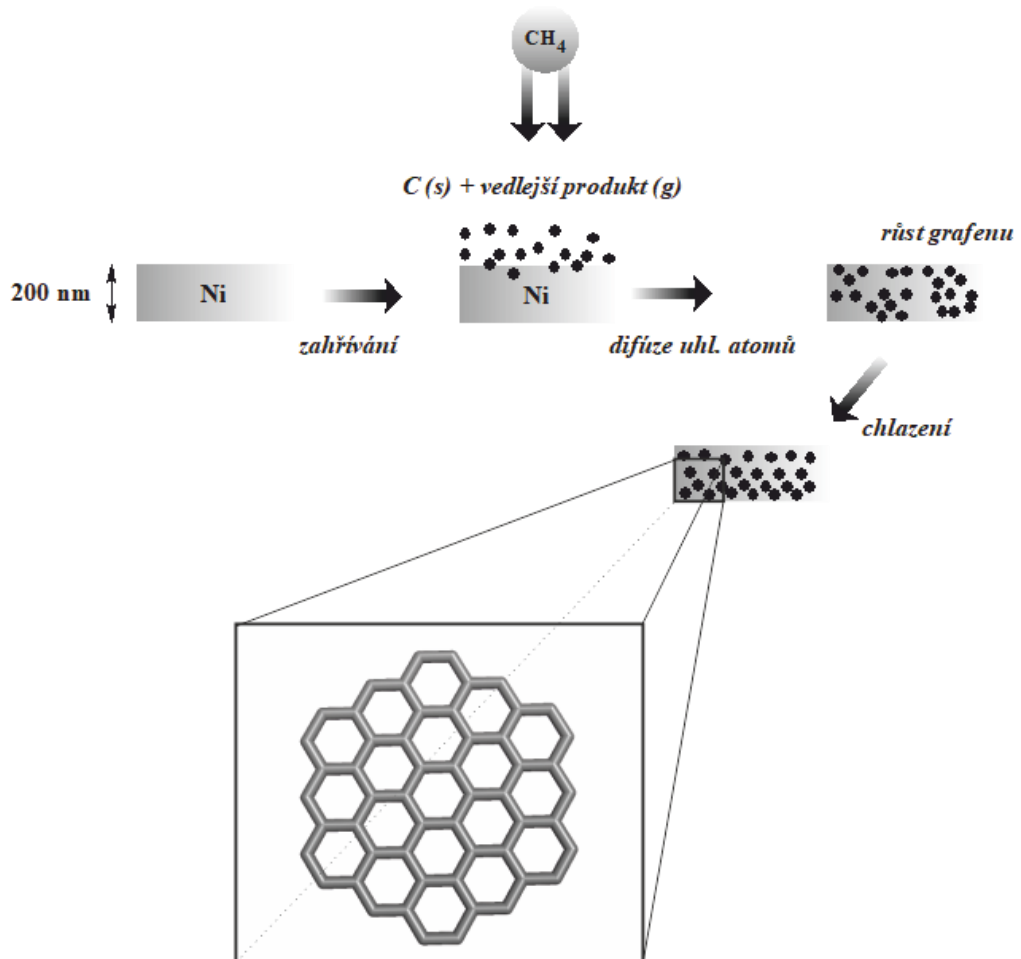
### 2.3.3. Chemická redukce grafenu oxidu

Další alternativou přípravy je chemická redukce grafenu oxidu (GO). Tato technika je v současné době nejspíš nejvyužívanější metodou přípravy grafenu, kvůli ekonomickému aspektu. Přestože se redukcí tohoto materiálu odstraní většina kyslíkových skupin, mohou se v jeho struktuře stále nacházet residuální kyslíky, které mají za následek nežádoucí vlastnosti vzniklého materiálu – v tomto případě spíše mluvíme o redukovaném GO (rGO) nežli o grafenu.<sup>65</sup>



### 2.3.4. Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Jako poslední vzpomeňme také chemickou depozici z plynné fáze (CVD). V této metodě se využívá prekursoru, nejčastěji jej představují uhlovodíky (typicky methan),<sup>66</sup> které jsou vystaveny vysokým teplotám (900 °C) na kovovém substrátu (Ni,<sup>67</sup> Pd,<sup>68</sup> Cu,<sup>55</sup> Ru,<sup>69</sup> Ir<sup>70</sup>), kde se následně formuje vrstva grafenu (viz Obrázek 2). V závislosti na kvalitě materiálu, charakteru prekursoru, šířce a požadované struktuře materiálu rozlišujeme několik typů CVD: termální, plasmovou (plasma enhanced – PECVD), apod.<sup>71</sup>



Obrázek 2 – Chemická depozice z plynné fáze (CVD) na Ni substrátu.

## 2.4. Deriváty grafenu

V posledních letech byly připraveny velmi zajímavé kovalentně funkcionalizované deriváty grafenu. Hlavním cílem derivatizace bylo pozměnění jeho vlastností pro budoucí aplikace, ať už se jednalo například o nano-elektronické zařízení, materiály pro skladování vodíku nebo širší využití v sensorice. Již od návrhu normalizace termínu „grafen“<sup>21</sup> se strhla lavina teoretických a experimentálních výzkumů grafenu a jemu podobným materiálům.<sup>72–75</sup> Předpokládalo se, že hydrogenovaný-grafan, oxidovaný-grafen oxid a fluorovaný-fluorografen budou vykazovat velmi odlišné a zajímavé vlastnosti v porovnání s jejich 3D analogy.<sup>76</sup>

### 2.4.1. Grafan

V případě grafanu jde o hydrogenovaný derivát grafenu, kdy na každý atom uhlíku se váže jeden atom vodíku, sumárně se tedy dá zapsat jako  $(\text{CH})_n$ <sup>77</sup> a nevykazuje tak vysokou hydrofobicitu, jako grafen.<sup>78</sup> Na rozdíl od hybridizace grafenu, která je  $sp^2$ , má grafan z důvodu zániku volných  $\pi$ -elektronů hybridizaci  $sp^3$  a vyznačuje se zprohýbanou strukturou.<sup>79</sup> Poprvé se jej podařilo připravit roku 2009 vystavením grafenu směsi argonu a 10 % vodíku ionizovanou studenou plasmou za nízkého tlaku 10 Pa a teploty okolo 4–160 K.<sup>80</sup> Hydrogenace grafenu je odpovědná za změny elektronických a mechanických vlastností.<sup>81</sup> Hydrogenací se grafen změnil na izolant.<sup>78</sup> Hodnota šířky zakázaného pásu grafanu je tedy vyšší a ukázalo se, že částečnou hydrogenací by se dala regulovat.<sup>82</sup> Hodnota šířky zakázaného pásu se pro jeho konformace pohybuje od 4,9–5,4 eV.<sup>83</sup> Teoreticky byla zjištěna hodnota 4,4 eV pro celkově hydrogenovaný grafen.<sup>80</sup> Jestliže jsou přítomny vakance vodíků na jedné straně plochy materiálu, pak je tento jev zdrojem ferromagnetismu i za pokojové teploty. Jelikož v tomto případě došlo i ke snížení hodnoty zakázaného pásu, lze tento materiál tedy považovat za magnetický polovodič.<sup>84</sup>

## 2.4.2. Grafen oxid

GO je materiál relativně neurčité topologie, alespoň co se týče skupin obsahujících kyslík.<sup>85</sup> Povrch grafen oxidu je v tomto případě náhodně pokrytý kyslíkatými skupinami, což má za následek změnu hybridizace z  $sp^2$  na  $sp^3$ . Změna hybridizace kovalentní funkcionalizací grafenu je doprovázena ztrátou planarity a volných  $\pi$ -elektronů.<sup>65,86</sup> V závislosti na stupni oxidace může být GO polovodičem nebo izolantem. Také jeho elektronické a optické vlastnosti mohou být tímto způsobem modifikovány.<sup>76</sup> Zajímavou vlastností GO je fluorescence tohoto materiálu, což otevírá jeho využití v optických aplikacích. Obecně se jedná o špatný vodič, který své využití nachází spíše jakožto prekurzor ve výrobě grafenu.<sup>87</sup>

Dalším z rodiny grafenových derivátů je fluorografen (FG). Jelikož se ve své práci zabývám interakcí molekul s povrchem FG, budu se tomuto materiálu věnovat v následující kapitole podrobněji.

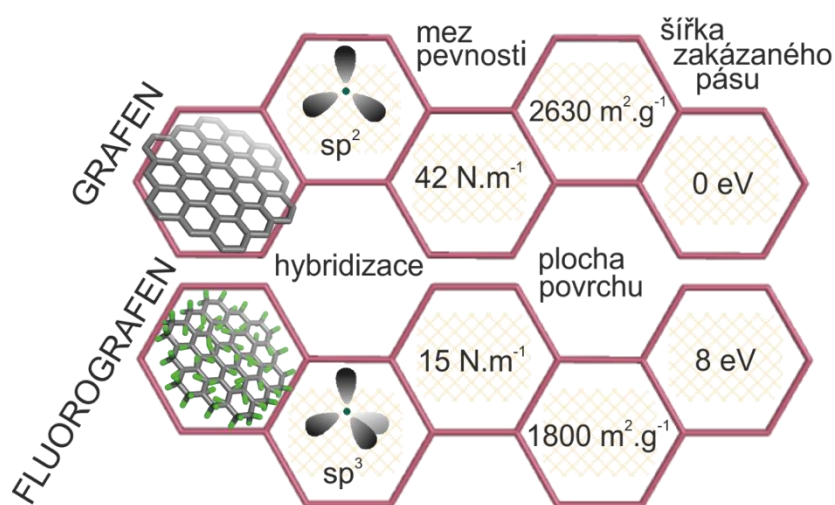
## 3. Fluorografen

---

Kromě již zmíněného grafen oxidu a grafanu je i FG důležitou součástí rodiny grafenových derivátů.<sup>73,88,89</sup> Reakce grafitu s fluorem byla studována již v roce 1934.<sup>76</sup> První teoretické studie vlastností FG proběhly roku 1993, které vycházely z testů fluorografitu,<sup>90</sup> jehož struktura a chemická kompozice, reprezentována jako  $(CF)_n$ , je nám dnes již velmi dobře známa. Zájem o tento materiál znovu vzrostl, když se roku 2010 podařilo připravit a úspěšně izolovat jeho 2D protějšek – fluorografen. Zajímavostí je, že se jej podařilo připravit tentýž rok ve více laboratořích nezávisle na sobě. Publikovány byly ve stejném časopise, jen pár stran od sebe.<sup>91,92</sup>

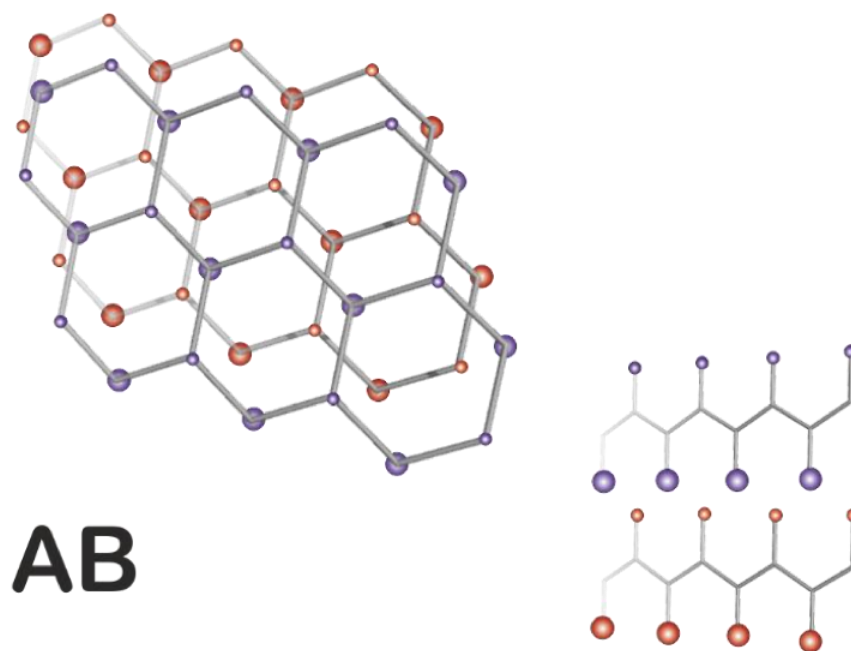
### 3.1. Vlastnosti fluorografenu

Fluorografen (FG), je strukturně podobný  $sp^3$  konfiguraci grafanu, rovněž je lokálně zprohýbaný. V tomto případě je to díky kovalentně navázaným atomům fluoru.<sup>76</sup> Teoretickými výpočty byla předpovězena hodnota zakázaného pásu pro stechiometrii  $C_{32}F$  až po  $C_4F$  v rozmezí 0,8 až 2,9 eV,<sup>93</sup> což by nám dovolilo připravovat materiály o různých šířkách zakázaného pásu. Nicméně se ukázalo, že pokud není povrch grafenu plně fluorovaný, dochází k jeho spontánní defluorinaci.<sup>94</sup> U plně fluorovaného grafenu byla teoretickými výpočty (pomocí metody GW@HSE06) předpovězena hodnota zakázaného pásu až 8,3 eV.<sup>95</sup> Díky těmto vlastnostem získal FG statut nejtenčího známého izolantu s budoucím možným využitím v optoelektronických nebo fotonických zařízeních.<sup>96,97</sup> FG je základní stavební jednotkou fluorografitu, což je jeho 3D protějšek, který své využití našel například v bateriích, či jako průmyslový lubrikant.<sup>98</sup> Základní buňka FG je ve vakuu mírně rozšířená v porovnání s grafenem ( $\sim 1,3\%$ ),<sup>75</sup> za což může již zmíněný přechod z  $sp^2$  na  $sp^3$  hybridizaci,<sup>91</sup> doprovázený prodloužením vazby C-C ze 1,42 na 1,58 Å. Tloušťka jednotlivých vrstev FG se pohybuje v rozmezí 6,7 – 8,7 Å.<sup>92,99</sup> Youngův modul pružnosti pro FG činí  $\sim 100 \text{ N.m}^{-1}$  (0,3 TPa), což je o dvě třetiny méně než hodnota, kterou vykazuje grafen,<sup>91</sup> nicméně teoreticky předpovězená hodnota činí  $226 \text{ N.m}^{-1}$ .<sup>42</sup> Některého jeho další vlastnosti jsou srovnány s grafenem na následujícím Obrázku 3.



Obrázek 3 – Porovnání vybraných vlastností fluorografenu a grafenu.

Ve fluorografitu se mohou jednotlivé vrstvy nacházet v několika vzájemných uspořádáních. Nejstabilnější je však AB uspořádání v židličkové konformaci (viz Obrázek 4). Každý druhý atom jedné hexagonální struktury se tedy v tomto případě nachází nad středem struktury pod ním nebo nad ním se nacházející, přičemž na jednotlivé vrstvy působí nevazebné interakce. Užitím DFT výpočtů (z angl. density functional theory) se ukázalo, že židličková konformace je energeticky výhodnější než vaničková o 0,145 eV na každou CF skupinu.<sup>90</sup>



Obrázek 4 – Uspořádání AB židličkové konformace.

Další charakteristickou vlastností FG je transparentnost tohoto materiálu (~97,4 %). Ve viditelném spektru FG mírně absorbuje až v modré oblasti.<sup>91</sup> Provedena byla také fotoluminiscenční měření disperze FG v acetonu. Detekován byl emisní pík při 3,8 eV, z čehož můžeme usuzovat, že se jedná o materiál s širokým optickým zakázaným pásem.<sup>97</sup>

## 3.2. Příprava fluorografenu

### 3.2.1. Exfoliace

FG lze vyrobit třemi způsoby, první metodou, obdobně jako u grafenu, je exfoliace. Jak již bylo zmíněno, exfoliaci lze provádět mechanickou<sup>100</sup> nebo chemickou cestou.<sup>92</sup> Mechanická exfoliace není příliš výhodná, jelikož výsledkem nejsou vysoké výtěžnosti a jedná se o metodu s velkou náročností.<sup>91</sup> Naopak chemická metoda v kapalně fázi poskytuje větší výtěžky a je tedy vhodnější pro výrobu větších množství. Jelikož opět platí, že „podobné“ se rozpouští v „podobném“, je volba vhodného solventu, jakožto interkalačního činidla, velice důležitým faktorem, tudíž je nutné vybírat solvent s podobným povrchovým napětím, jaké má náš výchozí materiál. Poprvé byl takto FG připraven sonifikací fluorografitu při 50 °C v prostředí sulfolanu. Výsledkem byl jednovrstvý stechiometrický materiál o sumárním vzorci (CF)<sub>n</sub>.<sup>92</sup> Pro tuto metodu exfoliace lze použít celou řadu solventů – DMF, *N*-methyl-2-pyrrolidin (NMP), aceton, formamid, etanol nebo chloroform. Nutno podotknout, že některé tyto solventy nejsou pro tuto metodu příliš vhodné, jelikož dochází k částečné defluorinaci již v průběhu sonifikace (DMF, NMP).<sup>101</sup>

### 3.2.2. Fluorinace

Dalším přístupem, kterým lze připravit FG je reakce grafenu s XeF<sub>2</sub> nebo F<sub>2</sub>. Vybraná činidla atakují za specifických podmínek uhlíky sp<sup>2</sup> hybridizace na povrchu grafenu, následně se formuje nový kovalentně funkcionalizovaný materiál o sp<sup>3</sup> hybridizace, např., v případě reakce s XeF<sub>2</sub> je povrch grafenu vystaven atomárnímu fluoru vzniklého dekompozicí XeF<sub>2</sub>. Tento postup je prováděn v inertní atmosféře za různých teplot.<sup>93</sup>

Doba vystavení materiálu fluoračnímu činidlu a volba způsobu přípravy výchozího materiálu jsou klíčovými faktory ovlivňující poměr C:F a výslednou topologii konečného produktu.<sup>91</sup> Zajímavostí je, že pokud je fluorinace CVD grafenu prováděna na měděném substrátu, dojde k navázání fluorů pouze z jedné strany s výslednou stechiometrií C<sub>4</sub>F,

zatímco použitím SOI (z angl. silicon-on-insulator) technologie, která používá substrát o složení křemík-isolant-křemík, dochází k navázání fluorů z obou stran, jelikož fluor leptá křemík a může se tak dostat k povrchu, a dává tak vznik materiálu o sumárním vzorci  $(CF)_n$ .<sup>6</sup>

### 3.3. Reaktivita fluorografenu

Dlouho existovala domněnka, že FG je analogem teflonu® a stejně tak jako ostatní perfluorované uhlovodíky se i FG bude vyznačovat vysokou teplotní stabilitou. FG se začíná rozkládat až při vysokých teplotách (300 - 400 °C),<sup>91</sup> kdy se postupně uvolňují molekuly malých hmotností ( $CF_4$ ,  $C_2F_4$ ,  $C_2F_6$ ) a při teplotě nad 500 °C dochází ke kompletnímu rozkladu.<sup>102</sup> To pouze upevňovalo domněnku, že se jedná o další inertní, chemicky stálý materiál, podobně jako ostatní perfluorované uhlovodíky.

Ukázalo se ale, že FG lze převést zpět na grafen reakcí s jodidem draselným v prostředí koloidní disperze tetrahydrothiofen-1,1-dioxidu (sulfolanu) při teplotě 240 °C, což je doprovázeno vznikem meziprojektu – grafen jodidu. Nicméně, grafen jodid je nestabilní za normálních podmínek, a proto dochází k jeho spontánnímu rozkladu na grafen a molekulární jód. Z dalších halogenovaných derivátů grafenů byla teoreticky předpovězena termodynamická stabilita pouze grafen chloridu (ClG), a to jen za nízkých teplot.<sup>92</sup> Ukázalo se, že přípravou směsných halogengrafenů bychom byli schopni řídit šířku zakázaného pásu, čímž bychom mohli připravit deriváty, jejichž šířka zakázaného by se blížila hodnotám používaných v dnešní polovodičové elektrotechnice.<sup>103</sup> Již fakt, že FG reaguje s jodidem draselným vyvrátil domněnku, že se jedná o materiál s nudnou chemií. Naopak, následně se ukázalo, že FG nereaguje pouze s jodidem draselným, ale s celou řadou dalších substancí, a to již za pokojových teplot. Výsledkem je zcela neočekávaná chemie s řadou nových a zajímavých derivátů.<sup>7-9,12</sup> Mezi činidla, se kterými FG reaguje, patří například hydrazin –  $N_2H_4$ , dichlorokarben –  $CCl_2$ , hydroxid, amid a hydrogensulfid sodný –  $NaOH$ ,  $NaNH_2$ ,  $NaSH$ ).<sup>7,9,12</sup>

### 3.3.1. Deriváty fluorografenu

#### *Thiofluorografen*

Jedním z prvních derivátů grafenu, který byl připraven z FG, je thiofluorografen. Přípravuje se exfoliací fluorografitu, který je ultrasonikován v prostředí *N,N*-dimethylformamidu (DMF). Vzniklý FG následně reaguje s hydrogensulfidem sodným, který je přítomen v DMF prostředí. Fluor je v tomto případě částečně substituován hydrofilní -SH skupinou. Ukázalo se, že právě fluor ve struktuře stabilizuje jinak spontánně desorbující se thiolové skupiny.<sup>9</sup> Díky tomu je možné využít tento materiál pro výrobu senzorů detekce hybridizace DNA a jelikož se šířka zakázaného pásu pohybuje v rozmezí pro polovodiče (1–2 eV), je tedy možné využít tento materiál v elektronice polovodičového typu. Funkcionalizace FG vedla k částečné nukleofilní substituci atomů fluoru a rovněž ke vzniku aromatických jader vlivem částečné defluorinace. Vlastnosti tohoto materiálu by se mohly dále upravovat stupněm substituce, jelikož poměr F/SH je rozhodujícím faktorem.<sup>9</sup>

#### *Fluorografen + dichlorokarben*

Dalším materiálem, který stojí za zmínění je FG funkcionalizovaný skupinami dichlorokarbenu (DCC). Bylo zjištěno, že funkční skupiny =CCl<sub>2</sub> jsou homogenně rozprostřeny po celém povrchu tohoto materiálu. Celá reakce DCC s FG je rozdělena do dvou fází. Nejdříve vznikají sp<sup>2</sup> uhlíky defluorinací a následně se adují molekuly DCC na vzniklé sp<sup>2</sup> uhlíky, jelikož adice na nenasycené vazby je preferována.<sup>7</sup>

#### *Kyanografen*

Kyanografen (G-CN) je dalším materiálem, který byl získán kovalentní funkcionalizací FG. Jedná se o velmi vodivý, hydrofilní materiál, který se dá připravit nukleofilní substitucí atomů fluoru v prostředí DMF s kyanidem sodným (NaCN). Vystavením tohoto materiálu prostředí 20% kyseliny dusičné vedlo ke vzniku grafenu, funkcionalizovaného karboxylovými skupinami. Takto vzniklý materiál se vyznačuje vysokou hydrofilitou



a nižšími hodnotami zakázaného pásu než FG.<sup>8</sup> Jedná se tedy o 2D karboxylovou kyselinu, která může své využití nalézt například v senzorech,<sup>9</sup> či bateriích.<sup>104</sup>

## 4. Teorie a metody

---

### 4.1. Mezimolekulové interakce

Mezimolekulové interakce neboli také nevazebné interakce jsou interakce slabého charakteru oproti vazebným interakcím, jejichž celkový příspěvek však hraje významnou roli v oblasti výzkumu nanotechnologií, pochopení terciálních a kvartérních struktur proteinů apod. Energie nevazebných interakcí se dá rozdělit mezi čtyři příspěvky – elektrostatická, indukční, disperzní a repulzní energie. Tyto interakce charakterizuje síla, která je nepřímo úměrná vzdálenosti  $r^{-d}$ .

#### 4.1.1. Elektrostatická energie

Elektrostatická interakce je popisována Coulombovým zákonem a jedná se o interakci multipól – multipól. Sílu interakce dvou molekul s bodovými náboji popisuje následující vztah, kde  $Q_1$ ,  $Q_2$  jsou ony bodové náboje,  $r$  je vzdálenost mezi nimi,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $\epsilon_r$  je relativní permitivita

$$E_{els} = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (1)$$

Tato Coulombická interakce dohasíná velice pomalu a má dlouhý dosah (viz Tabulka 1). Jedná se o nejsilnější typy nevazebných interakcí, mezi které se řadí i vodíková vazba – specifická dipól-dipól interakce mezi vodíkem kovalentně navázaným na silně elektronegativní atom a silně elektronegativním atomem s volným elektronovým párem (např. N, O, F).

### 4.1.2. Indukční energie

Indukční energie neboli polarizační energie je interakce typu multipól – indukovaný multipól a jedná se o interakci vždy přitažlivého charakteru. Permanentní multipól jedné molekuly je schopen indukovat multipól sousedící nepolární, avšak polarizovatelné molekuly.

Indukční interakci popisuje následující rovnice, kde  $r$  je vzdálenost ion-dipól,  $Q$  je velikost náboje první indukující molekuly, která indukuje dipól v druhé nepolární molekule a  $\alpha_p$  je polarizovatelnost druhé molekuly

$$E_i = \frac{Q^2 \cdot \alpha_p}{(4\pi\epsilon_0)^2 2r^4} \quad (2)$$

Nicméně explicitní členy pro indukční interakce nejsou součástí klasických a nejvíce rozšířených empirických simulací silových polí (tzv. force fieldů).

### 4.1.3. Disperzní energie

Ke vzniku disperze, jinak známé i jako Londonovy disperze, dochází především mezi nepolárními molekulami a jedná se o nejslabší možnou interakci přitažlivého charakteru. Disperze má původ v neustále měnícím se elektronovým rozložením, díky čemuž vzniká polarizace dvou elektronových hustot a následuje vznik krátkodobého oscilujícího dipólu. Jedná se tedy o interakci indukovaný multipól – indukovaný multipól. Pro popis této interakce používáme následující rovnici, kde  $C_n$  jsou koeficienty disperze a  $r$  je mezimolekulová vzdálenost

$$E_{dis} = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad (3)$$

#### 4.1.4. Repulzní energie

Repulzní interakce, někdy také Pauliho repulze, působí na velmi malých atomových vzdálenostech, kdy dochází k částečnému překryvu orbitalů sousedních atomů. Tento jev je definován na základě Pauliho principu vylučnosti. Jinými slovy, dva elektrony nesmějí koexistovat v totožném energetickém stavu, ve stejném elektronovém orbitalu, se stejným spinem – tedy alespoň v jednom kvantovém čísle se musejí lišit.

Tabulka 1 – Přehled mezikolekulárních interakcí, jejich dosah a přibližná energie.

Typ interakce	Dosah	Energie interakce
<b>Elektrostatická</b>		
<i>monopól – monopól</i>	$r^{-1}$	400–4000 kJ.mol <sup>-1</sup>
<i>monopól – dipól</i>	$r^{-2}$	40–600 kJ.mol <sup>-1</sup>
<i>dipól – dipól</i>	$r^{-3}$	5–25 kJ.mol <sup>-1</sup>
<i>dipól – kvadrupól</i>	$r^{-4}$	
<i>kvadrupól – kvadrupól</i>	$r^{-5}$	
<b>Indukční</b>		
<i>monopól – ind. dipól</i>	$r^{-4}$	3,5–15 kJ.mol <sup>-1</sup>
<i>dipól – ind. dipól</i>	$r^{-6}$	2–10 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Disperzní</b>		
<i>Londonova disperze (LD)</i>	$e^{-r}$	0,05–40 kJ.mol <sup>-1</sup>

## 4.2. Molekulové modelování

Molekulové modelování zahrnuje teoretické metody, které se využívají k co nejbližšímu napodobení chování molekul. Obecně rozlišujeme dva přístupy molekulového modelování, oba jsou založené na jiných teoretických modelech – kvantově mechanický (QM)

a molekulově mechanický (MM). Ve své práci využívám pouze MM přístup, který mi dovoluje zkoumat systémy o větším počtu částic ( $>10^3$  atomů). Tato metoda se používá v oblastech výpočetní chemie, výpočetní biologie a materiálových věd ke studiu molekulárních systémů.

### 4.3. Molekulová mechanika

Molekulová mechanika je metoda základního popisu molekulárních soustav, využívající principy klasické „Newtonovské“ mechaniky. Atomy jsou v tomto případě reprezentovány jako tuhá kulovitá tělesa s van der Waalsovým poloměrem, který si můžeme představit jako imaginární tvrdou vrstvu použitou k aproximaci velikosti atomu. Každý atom je určen bodovým nábojem a interakce mezi nimi jsou popsány harmonickou funkcí (tzn. mají charakter mechanických oscilátorů). Díky tomuto omezení, nedokáže tato metoda popsat mechanismus disociace ani vznik nových vazeb. I když nejsme schopni pozorovat jakékoli změny v elektronové hustotě, jsme schopni popsat elektrostatické interakce, které jsou počítány na základě Coulombova zákona. Celková energie systému v klasických silových polích (tj. soubor rovnic a parametrů potřebných k popisu studovaného systému) je popsána jednotlivými příspěvky vazebných a nevazebných interakcí, které jsou shrnuty v následující rovnici.

$$\begin{aligned}
 E &= E_{vazba} + E_{úhel} + E_{torze} + E_{elektrostatika} + E_{vdW} \\
 &= E_{kovalentní} + E_{nekovalentní} \\
 E_{kovalentní} &= E_{vazba} + E_{úhel} + E_{torze} \\
 E_{kovalentní} &= E_{elektrostatika} + E_{vdW}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

#### 4.3.1. Vazebné členy

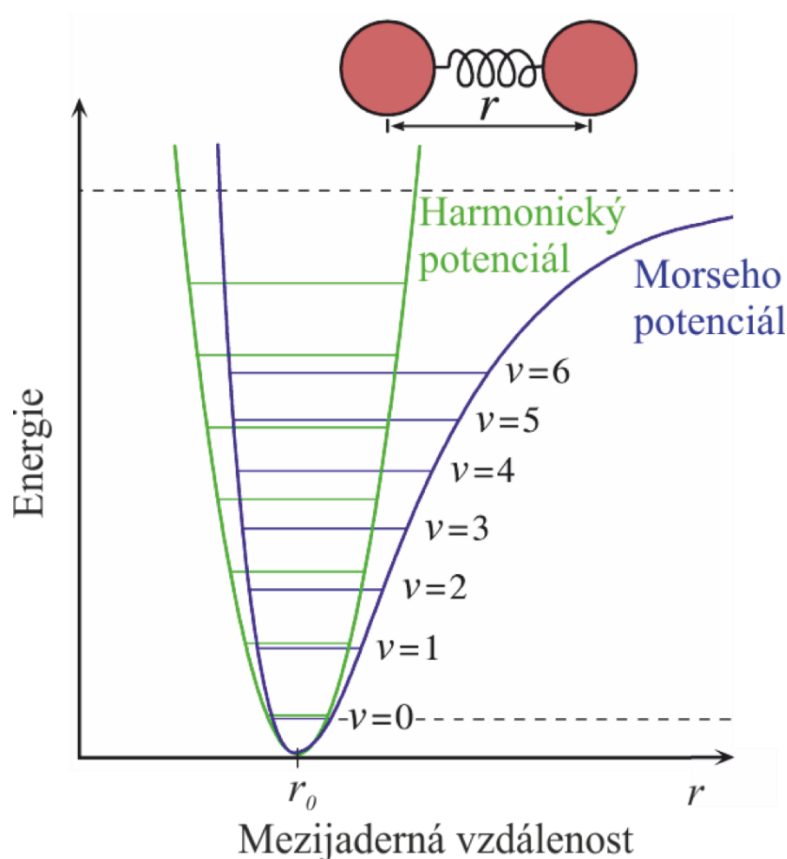
##### *Pnutí vazeb*

Vazebné potenciály slouží k popisu interakce atomů jedné molekuly, které jsou vzájemně propojené vazbou. Pnutí vazeb má původ v interakci mezi atomy navzájem propojených jednoduchou či násobnou vazbou. Závislost energie vazby na její délce můžeme popsat pomocí harmonického či Morseho potenciálu apod. Harmonický potenciál sice není tak přesný pro popis této závislosti tak, jako Morseho, ale pro oblast vzdáleností, které

představují nejnižší vazebné energie (vzdálenosti blízké  $r_0$ ), se tyto potenciály liší nepatrně (viz Obrázek 5). Výpočet tohoto potenciálu vychází z Hookova zákona

$$E_{vazba} = \frac{1}{2}k_m(r_m - r_0)^2. \quad (5)$$

Energie vazby mezi dvěma atomy při momentální délce vazby je rovna součinu silové konstanty vazby ( $k_m$ ) s druhou mocninou rozdílu momentální vazebné vzdálenosti ( $r_m$ ) a ideální vazebné vzdálenosti ( $r_0$ ).



Obrázek 5 - Srovnání harmonického a Morseho potenciálu. [Vytvořeno Markem Somozou, 26. března 2006]

### Ohyb úhlů

Energie ohybání vazebných úhlů popisuje následující rovnice, kde hodnota  $\theta_0$  reprezentuje ideální vazebný úhel,  $k_n$  silovou konstantu působící proti vychýlení od ideální hodnoty vazebného úhlu ( $\theta_n$ ).

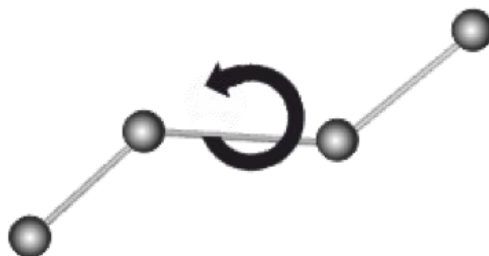
$$E_{úhel} = \frac{1}{2}k_n(\theta_m - \theta_0)^2. \quad (6)$$

## *Torze*

Dihedrální úhly představují torzní rotaci 4 atomů kolem centrální vazby. Výpočet potenciální energie torzní rotace popisuje následující rovnice

$$E_{torze} = k_t [1 + \cos(n\phi_t - \phi_0)], \quad (7)$$

kde  $k_t$  je silová konstanta dihedrálu,  $\phi_t$  představuje momentální hodnotu dihedrálu,  $\phi_0$  je jeho ideální hodnota a  $n$  reprezentuje multiplicitu.



Obrázek 6 - Ukázka torzní rotace kolem centrální vazby.

### 4.3.2. Nevazebné členy

#### *Elektrostatická interakce*

Daleko-dosahové interakce hrají důležitou roli v molekulových simulacích. Jak bylo uvedeno výše, v MM platí zjednodušení, že každý atom nese bodový (parciální) náboj. V bakalářské práci používám ve svých simulacích převážně 2 metody výpočtu elektrostatických interakcí. Nejjednodušší metodou výpočtu je přímý výpočet všech možných párů, které jsou pak počítány pomocí Coulombového zákona, který byl již popsán v Rovnici 1. S rostoucí velikostí boxu je však výpočetně nereálné postihnout všechny možné interakce, proto je jejich výpočet omezen pouze do tzv. cutoffu, vzdálenosti, za kterou se již interakční potenciál nepočítá. To však může způsobit

nežádoucí nefyzikální efekty, a to převážně na hranici tohoto ořezu.<sup>105</sup> V praxi je nutné nastavit dostatečně vysokou hodnotu cutoffu, abychom získali kvalitní výsledky.

Nicméně, tato metoda se stále hojně používá, nejen k validaci nových přístupů.<sup>106</sup> Druhou metodou, dnes nejvíce rozšířenou, kterou jsem používal je metoda Particle-Mesh Ewald (PME). Náboje jsou v této metodě namapovány na mřížkové body a celý výpočet je řešen ve dvou částech: v první části, obdobně jako v již zmíněné metodě, jsou do určité vzdálenosti počítány přímo všechny párové interakce. Rozdíl nastává za touto hranicí, kdy potenciál není vynulován, ale je řešen aproximativní metodou v reciprokém prostoru. Výsledkem tohoto algoritmu je velké zrychlení výpočtů elektrostatiky a ušetření výpočetního času. Tento přístup je obzvláště užitečný pro 3D systémy v kondenzované fázi, např. v simulacích aminokyselin či nukleových kyselin. Nicméně, při přechodu k 2D systémům, obzvláště u materiálových simulací, není tento přístup příliš prozkoumaný a jeho použití může být diskutabilní.<sup>107</sup>

### *Lennard-Jonesův potenciál*

Lennard-Jonesův potenciál, jinak známý jako „12-6“ potenciál, popisuje van der Waalovy síly působící mezi jednotlivými atomy (repulzi a disperzi). Rovnici tohoto potenciálu dělíme na repulzní člen – umocněný číslem 12 (Pauliho repulze) a atraktivní člen – umocněný číslem 6 (Londonova disperze)

$$E_{vdW} = 4\varepsilon_m \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (8)$$

kde  $\varepsilon_m$  reprezentuje hloubku potenciálového minima,  $\sigma$  je geometrický parametr vyjadřující vzdálenost částic, ve které je potenciál roven nule a  $r$  je vzdálenost atomů.

## 4.4. Molekulová dynamika

Tato deterministická metoda spadá pod oblast molekulového modelování. Účelem molekulové dynamiky (MD) je sledování vývoje simulovaného systému v čase (změny poloh a vlastností částic). Pohyby studovaných částic jsou popsány klasickými

Newtonovými pohybovými rovnicemi. Časový vývoj systému pak dostaneme integrací pohybových rovnic.

Každé částici je na začátku simulace přiřazena poloha, náhodně vygenerována rychlost na základě Maxwell-Boltzmannova rozdělení pro danou teplotu, z té se pak dá spočítat síla působící na jednotlivé částice v systému. Celková energie každé částice je tedy dána součtem dvou příspěvků – její kinetické (pohybový stav částice) a potenciální energie (poloha a konformace). Základem je aktualizace starší konfigurace (zrychlení a polohy částice) v čase  $t$  na novou v čase  $t+dt$ , přičemž  $dt$  označujeme jako integrační krok, který se zpravidla volí jako 1/10 nejrychlejšího pohybu (vibrace vazeb obsahující lehký vodík). Ten se obvykle v MD volí v rozmezí 1-2 fs, za předpokladu, že jsou omezeny právě vibrace spojené s vodíkem.

Velmi často se v MD využívá metoda periodických okrajových podmínek (PBC, z angl. Periodic Boundary Conditions). Tato metoda spočívá v obklopení boxu nekonečným množstvím svých vlastních kopií. U všech boxů tak zaniká fyzická plocha obklopující daný systém. Pokud tedy nějaká molekula opustí během simulace centrální box, je ihned nahrazena molekulou z boxu sousedního s identickou rychlostí.

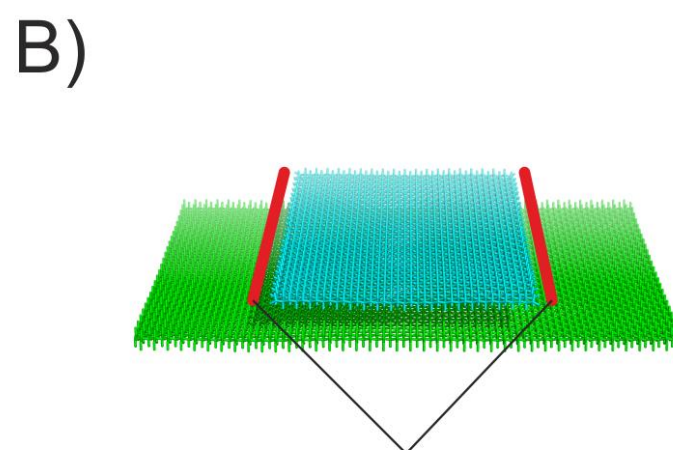
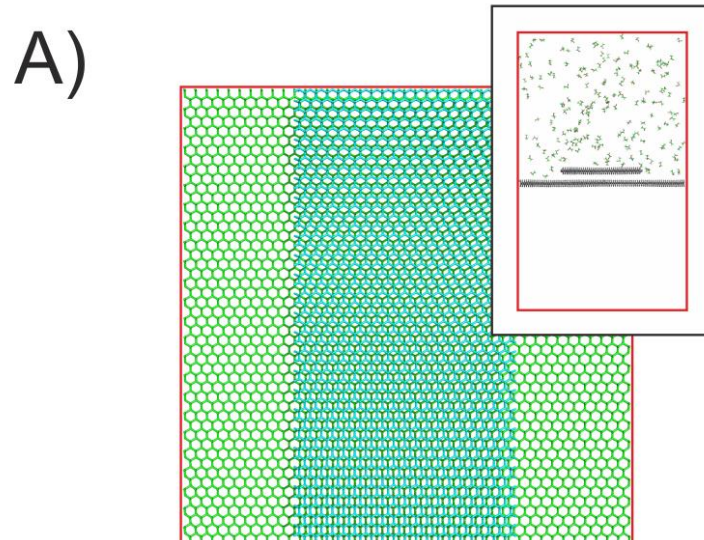


## 5. Výsledky a diskuze

---

### 5.1. Popis simulací

Interakce fluorografenu s malými molekulami o rozdílné polaritě (hexan, aceton, etanol) jsem studoval pomocí metody MD, která dovoluje studovat tento proces na atomární úrovni. Pro všechny prezentované simulace FG byl použit program Gromacs (verze 4.5.1).<sup>108</sup> Bylo použito silové pole OPLS (z angl. Optimized Potential for Liquid Simulations) pro molekuly hexanu, acetonu a etanolu<sup>10</sup> a parametry pro FG (parametrizovány na bázi OPLS) byly převzaty z literatury.<sup>109</sup> Periodické okrajové podmínky byly použity ve všech třech směrech (x, y, z). Velikost plochy periodického FG u mono- a dvouvrstvy činila  $\sim 100 \times 100$  Å a shodovala se s velikostí simulačního boxu v osách x a y. Osa z byla zvolena jako  $\sim 2$ – $2,5$ násobek velikosti laterální hrany boxu. Z důvodu studia efektu míst o velké povrchové energii (HSES, z angl. High surface energy sites) bylo vytvořen schod na již stávající ploše periodického FG pomocí úzkého ( $\sim 20$  Å) v jedné dimenzi periodického pásu FG (konfiguraci počáteční struktury můžete vidět názorně na Obrázku 7A), na kterém byly pozorovány již zmíněné HSES (viz Obrázek 7B). Do boxu byl následně náhodně do vrchní poloviny boxu vložen přesný počet molekul – 60, 120, 180, 240 a 708 (viz inset Obrázku 7A). Jelikož simulace byly prováděny ve vakuu, všechny simulace byly provedeny v NVT souboru. Délka integračního kroku byla zvolena na 2 fs. Systém byl udržován při teplotě 300 K V-rescale termostatem.<sup>110</sup> Elektrostatické interakce jsou počítány pomocí metody Particle-Mesh Ewald (PME) s 10 Å cutoffem pro přímý prostor. Stejný cutoff byl použit také pro výpočet nevazebných interakcí. Metoda výpočtu elektrostatických interakcí a cutoff pro nevazebné interakce se u některých simulacích lišila. V takových případech bude nastavení upřesněno u jednotlivých simulací zvlášť. Všechny struktury byly nejprve zminimalizovány a následně termalizovány. Celková délka simulací byla nastavena na 30 ns. Jako ekvilibrace sloužilo prvních 10 ns simulace, které nebyly brány v potaz v následných analýzách.



Pozice HSES

Obrázek 7 – A) Počáteční struktura FG o rozměrech  $\sim 100 \times 100 \text{ \AA}$ . Periodický pás FG je znázorněn zeleně, pás tvořící schod modře. Hranice boxu červeně. V insetu obrázku je ukázáno počáteční rozmístění molekul v boxu. B) Zobrazení výskytu HSES na schodovitém předělu FG.

## 5.2. Závislost počtu molekul na adsorbci na povrch FG

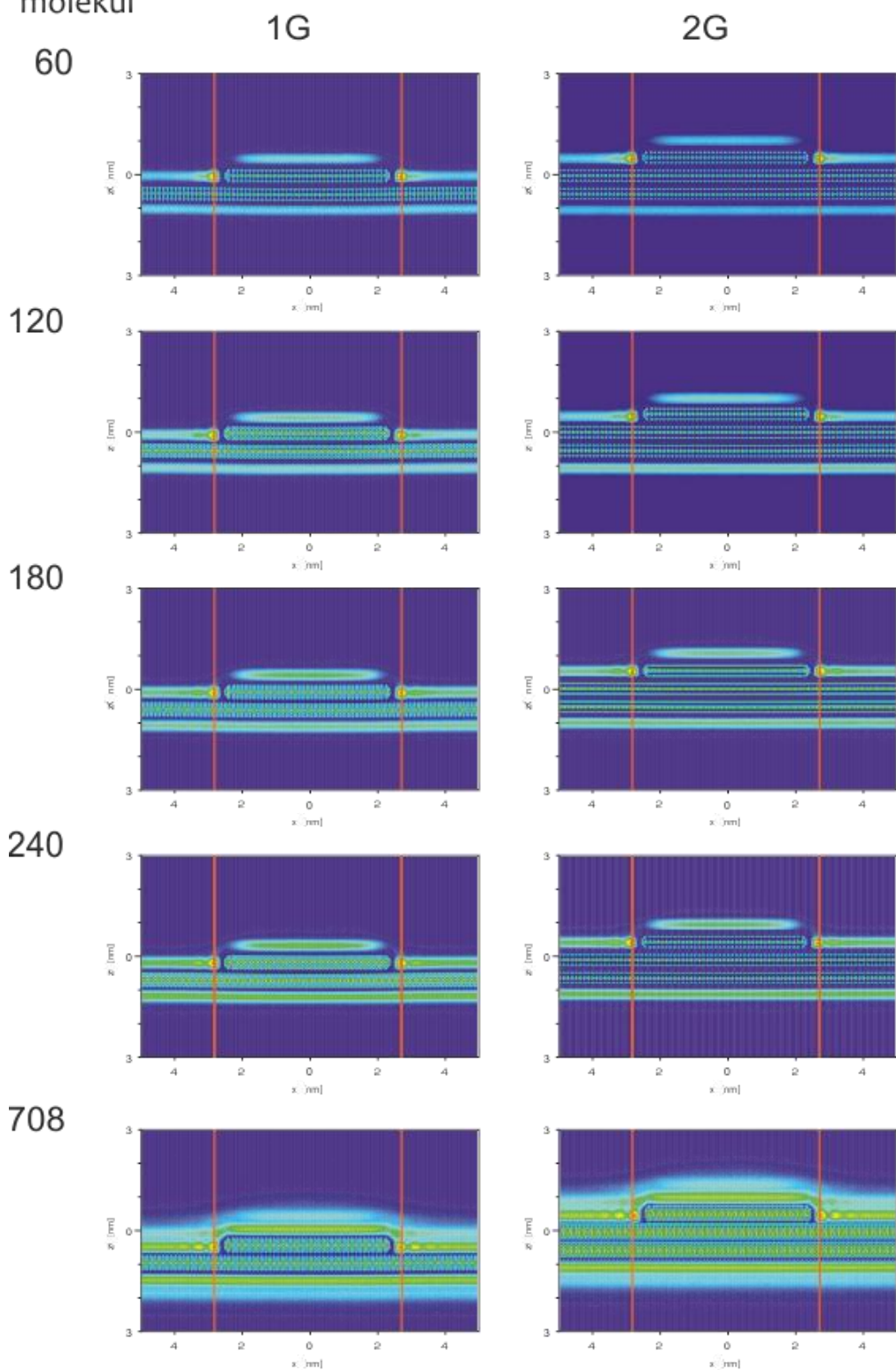
### 5.2.1. Hexan a aceton

V první sadě simulací jsem studoval interakce molekul hexanu, acetonu a etanolu s povrchem FG v závislosti na počtu molekul pokrývajících povrch FG. Je dobré podotknout, že jednotlivé molekuly mají rozdílnou plochu povrchu, a tím pádem rozdílný stupeň pokrytí, proto není možné jednotlivé simulace s rozdílnými molekulami porovnávat přímo mezi sebou, tudíž se v dalším textu zdržím použití termínu „stupeň pokrytí“. Toto uspořádání pak bylo studováno jak na jednovrstvém (1G), tak i na dvouvrstvém modelu FG (2G), který by již měl pokrývat většinu disperzního příspěvku, obdobně jako u grafenu.<sup>111</sup>

Jednotlivé simulace byly poté vyhodnoceny pomocí hustotních map v hustotě částic na  $\text{nm}^3$ , které byly zprůměrovány v ose y (viz Obrázek 8, 9 a 13 pro hexan, aceton a etanol). V případě prvních dvou zmíněných molekul (hexan a aceton) hustota nad a pod povrchem FG (v oblasti mimo vytvořený schod) je obdobná při všech koncentracích molekul (jak pro jednovrstvou i dvouvrstvou variantu), z toho můžeme usoudit, že dané simulace jsou dostatečně zkonvergovány na zvolených časových škálách. Dále můžeme jasně usoudit, že hustota v oblastech HSES je pro všech pět variant několikanásobně větší než v jiných místech povrchu. To indukuje seřazení dalších molekul v blízkosti této zvýšené hustoty.

V případě hexanu jsou při vysokých koncentracích molekul dobře zřetelná 3–4 místa (v případě acetonu pouze 2–3) s lokálně vyšší koncentrací v blízkosti HSES, což ukazuje na pravidelnější uspořádání molekul hexanu na povrchu, kdy se část molekul hexanu orientuje v blízkosti hrany FG a to paralelně s ní (viz Obrázek 8 ukazující uspořádání molekul hexanu při koncentraci 240 molekul na povrchu). Lehce zvýšená hustota je patrná také na horní části schodu u jednovrstvého systému. To se dá vysvětlit větší disperzní interakcí v místech dodatečného pásu (kdy jsou vlastně dvě vrstvy FG nad sebou). Tento malý rozdíl se pak smývá s množstvím vrstev, kde je rozdíl v disperzním příspěvku již minimální.

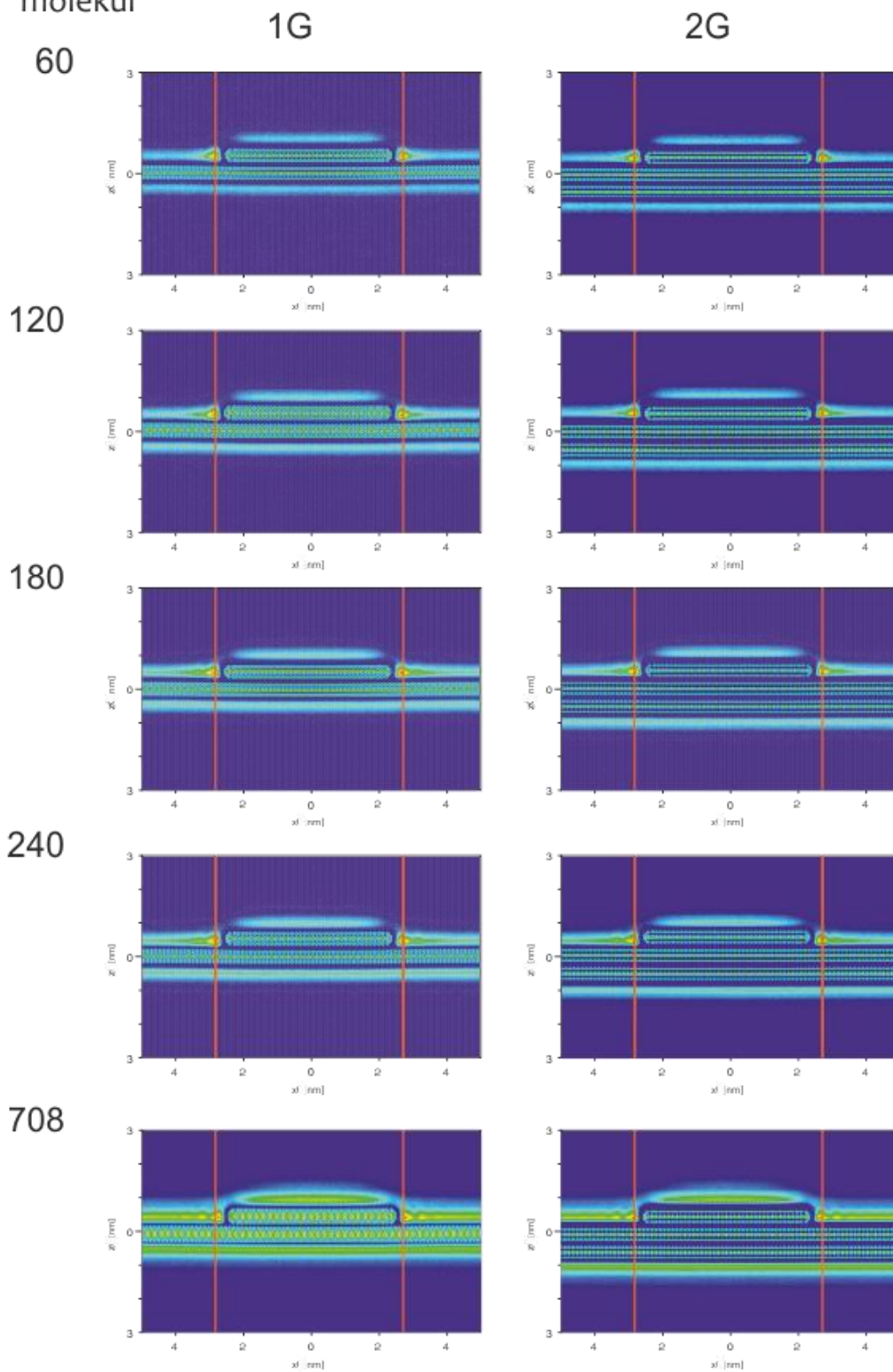
počet  
molekul



min  [nm<sup>3</sup>] max

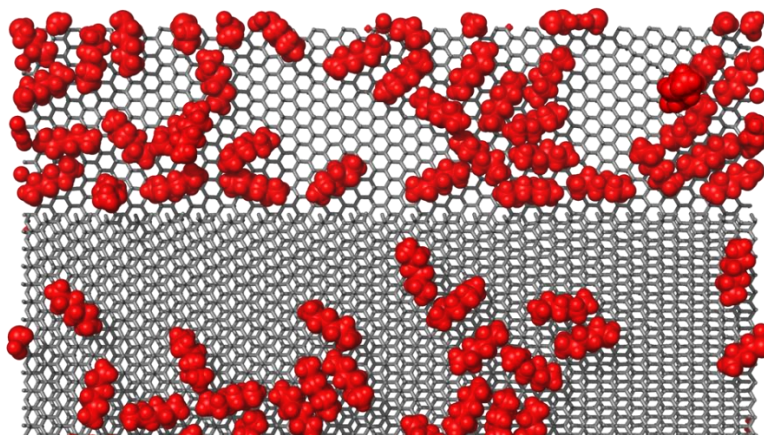
Obrázek 8 - Hustotní mapy pro jednovrstvý (1G) a dvouvrstvý systém (2G) FG pro vzrůstající pokrytí povrchu molekulami hexanu (v hustotě částic na nm<sup>3</sup>), části zvýrazněné oranžovou úsečkou označují HSES.

počet  
molekul



min  max

Obrázek 9 - Hustotní mapy pro jednovrstvý (1G) a dvouvrstvý systém (2G) FG pro vzrůstající pokrytí povrchu molekulami acetonu (v hustotě částic na  $\text{nm}^3$ ), části zvýrazněné oranžovou úsečkou označují HSES.



*Obrázek 10 – Orientace molekul hexanu (v případě systému s 240 molekulami) v blízkosti hrany FG a pásu.*

### 5.2.2. Etanol

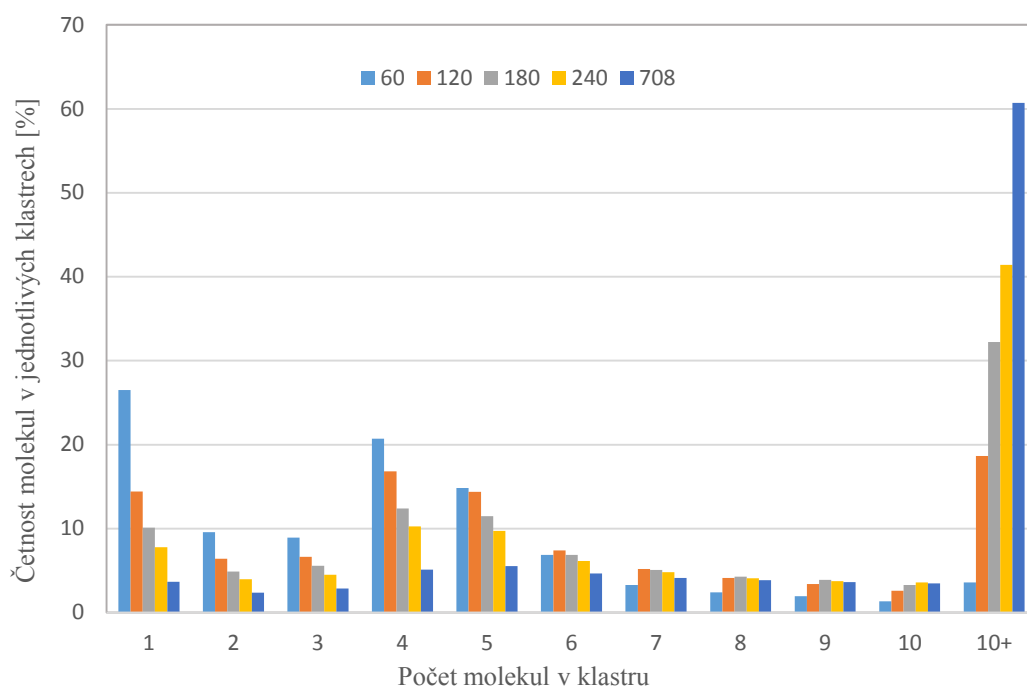
V případě etanolu jsem pozoroval zcela odlišnou organizaci molekul na povrchu FG. Stejně jako v případě hexanu a acetonu byly nejvíce populovány místa s vysokou povrchovou energií. Nicméně, při vyšších pokrytích povrchu (především pro případy se 180 a více molekulami) došlo k nerovnoměrnému pokrytí vrchní části schodu (který je znázorněn šedou linkou v Obrázku 11) a povrchu FG (obdobně znázorněn oranžovou linkou). V případě 180 molekul etanolu, pokrytí pásu FG bylo více než 5násobně nižší než v místech bez vytvořeného schodu. Hustota pod a nad rovinou periodického FG byly zcela rozdílné, kdy vrchní strana periodického grafenu byla hustěji pokryta než strana spodní.

Oba uvedené trendy přetrvávaly také při prodloužení simulací (kdy byly prodlouženy o dalších 30 ns) a opakovaly se také v nových nezávislých simulacích. Při detailnějším prozkoumání trajektorií dochází v těchto případech ke vzniku shluků velkého počtu molekul a vzniku „kapek“ etanolu na povrchu FG, ve kterých převládá spíše interakce etanol–etanol než etanol–FG.

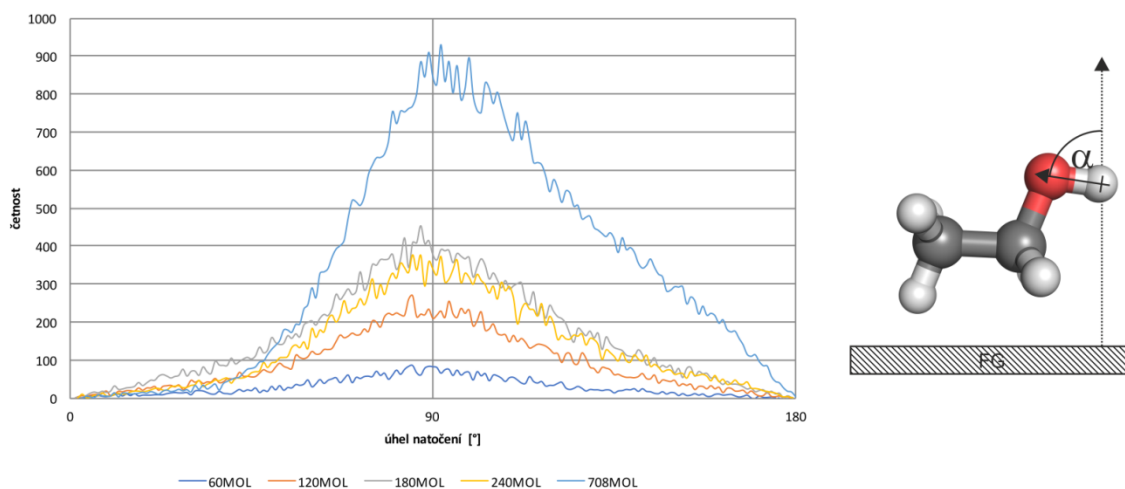
#### *Uspořádání molekul na povrchu FG*

Mimoto, jsem pozoroval také vznik velkého množství klastrů, shluků molekul, které obsahovaly 3 nebo 4 molekuly etanolu (viz Obrázek 12), podobně jako bylo ukázáno Lazarem a kolektivem<sup>10</sup> na grafenu a také Karlickým a kolektivem<sup>11</sup> na FG. Další věc, kterou jsem studoval byla orientace molekul ve vytvořené vrstvě na povrchu FG. Zkoumal jsem natočení dipólového momentu vůči normále povrchu FG. Se vzrůstajícím počtem molekul roste podíl molekul etanolu, které mají svůj dipólový moment paralelně

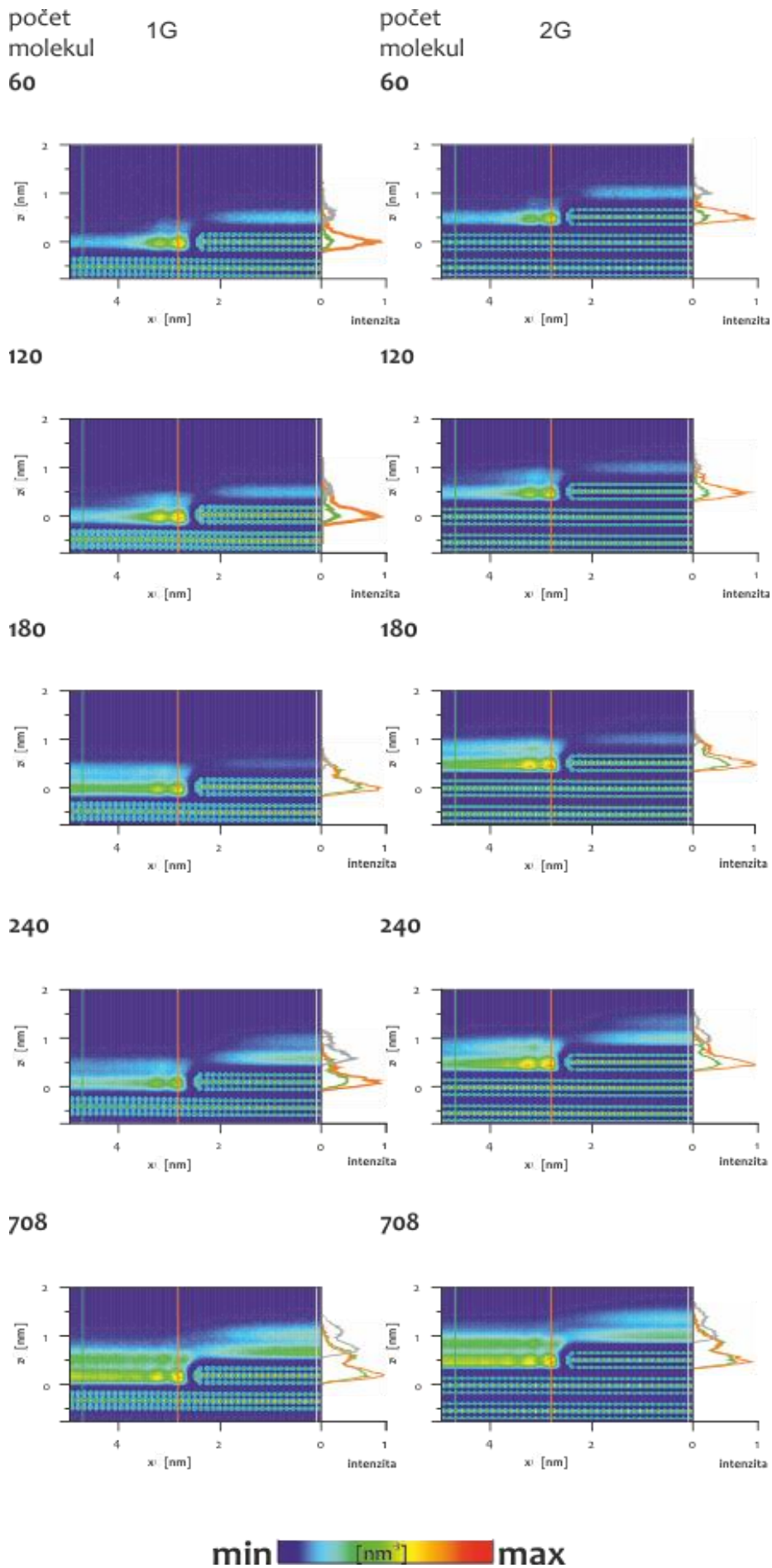
uspořádaný s povrchem FG (viz Obrázek 13). To může vést k vytvoření kompaktní vrstvy orientovaných molekul etanolu s konečným dipólem, který by potenciálně mohl ovlivňovat simulaci (ve svých periodických obrazech). Je známo, že Ewaldovy metody, které jsou velmi užitečné u 3D systémů, mohou vést v případě 2D systémů k velmi pomalé konvergenci.<sup>107</sup> Nabízela se tak otázka, zda se nejedná o artefakt simulací při zvolené metodě výpočtu elektrostatických interakcí.



Obrázek 11 – Klastrovací analýza molekul etanolu na povrchu fluorografenu.



Obrázek 12 – Úhel natočení dipólu etanolu vůči normále povrchu FG, vpravo je zobrazen úhel, pro jehož četnost byla provedena analýza.



Obrázek 13 - Hustotní mapy pro jednovrstvý (1G) a dvouvrstvý systém (2G) FG pro vzrůstající pokrytí povrchu molekulami etanolu (v hustotě částic na nm<sup>3</sup>). Jednotlivá pozorovaná místa jsou znázorněna barevnými usečkami (povrch modře, HSES oranžově a schod šedě). Pro lepší přehlednost jsou napravo uvedeny intenzity hustot.



V další simulaci, kdy jsem upravil parametry výpočtu snížením grid spacingu (pro lepší mapování řídkého prostředí), se rozdíly ještě prohloubily. Zlepšení nepřineslo ani použití alternativní metody PME-3DC,<sup>112</sup> implementované v softwarovém balíku Gromacsu,<sup>108</sup> která by měla být více uzpůsobena pro simulace s plošnou geometrií (tj. systémem periodickým v osách x,y). Proto jsem se rozhodl pro detailnější analýzu tohoto problému pomocí dodatečných simulací.

### *Simulace bez elektrostatických interakcí*

Rozhodl jsem se provést simulace s největší koncentrací etanolu v boxu, kde v původní konfiguraci byly rozdíly v řádu ~10 %, s celkovou délkou 60 ns na každou simulaci. V prvním případě jsem provedl simulace, ve kterých nebyly zahrnuty elektrostatické interakce jak mezi molekulami etanolu, tak etanolu s FG (byly zahrnuty čistě jen LJ příspěvky). Tyto simulace jsem provedl s různou hodnotou cutoffu (10 a 50 Å) pro výpočet ne vazebných interakcí. (pozn. hodnota cutoffu 50 Å je maximální hodnotou, jakou jsem mohl při daných rozměrech boxu zvolit, jelikož tato hodnota musí být větší než polovina nejkratšího rozměru simulačního boxu.) Simulace jsem opět vyhodnotil pomocí densitních map se stejným postupem jako v předešlých případech.

V obou případech bylo patrné rovnoměrné rozmístění molekul etanolu na rovnocenných plochách povrchu. Stejně tak, jako bylo diskutováno výše, byla pozorována nepatrně zvýšená hustota molekul nad pásem FG. Jak se dalo očekávat, rozdíl byl markantnější u cutoffu s hodnotou 50 Å, který je již dostatečně velký pro zahrnutí všech LJ příspěvků přes obě vrstvy FG (v místě schodu). Z toho jsem usoudil, že LJ příspěvek nebude stát za nehomogenní distribucí pozorovanou v předchozích případech.

V dalším kroku, jsem vypnul elektrostatické interakce pouze mezi FG a etanolem, kdežto elektrostatické interakce etanol-etanol byly opět počítány pomocí metody PME. Výsledky byly velmi podobné těm, které jsem prvotně dostal pro případ, kdy byla elektrostatika počítána pro celý systém pomocí metody PME. To implikuje, že nehomogenní distribuce je pravděpodobně způsobena vytvořením kompaktní vrstvy uspořádaných molekul etanolu na povrchu FG. Z důvodu duplicity zde již neuvádím grafické zobrazení těchto výsledků. V posledním kroku jsem pustil simulace, kdy elektrostatické interakce byly namísto metody PME počítány přímo do vzdálenosti cutoffu. Byly zvoleny celkem 3 různé hodnoty cutoffu, a to 10 Å, 20 Å a 50 Å. Stejný cutoff byl aplikován také pro výpočet LJ příspěvků.

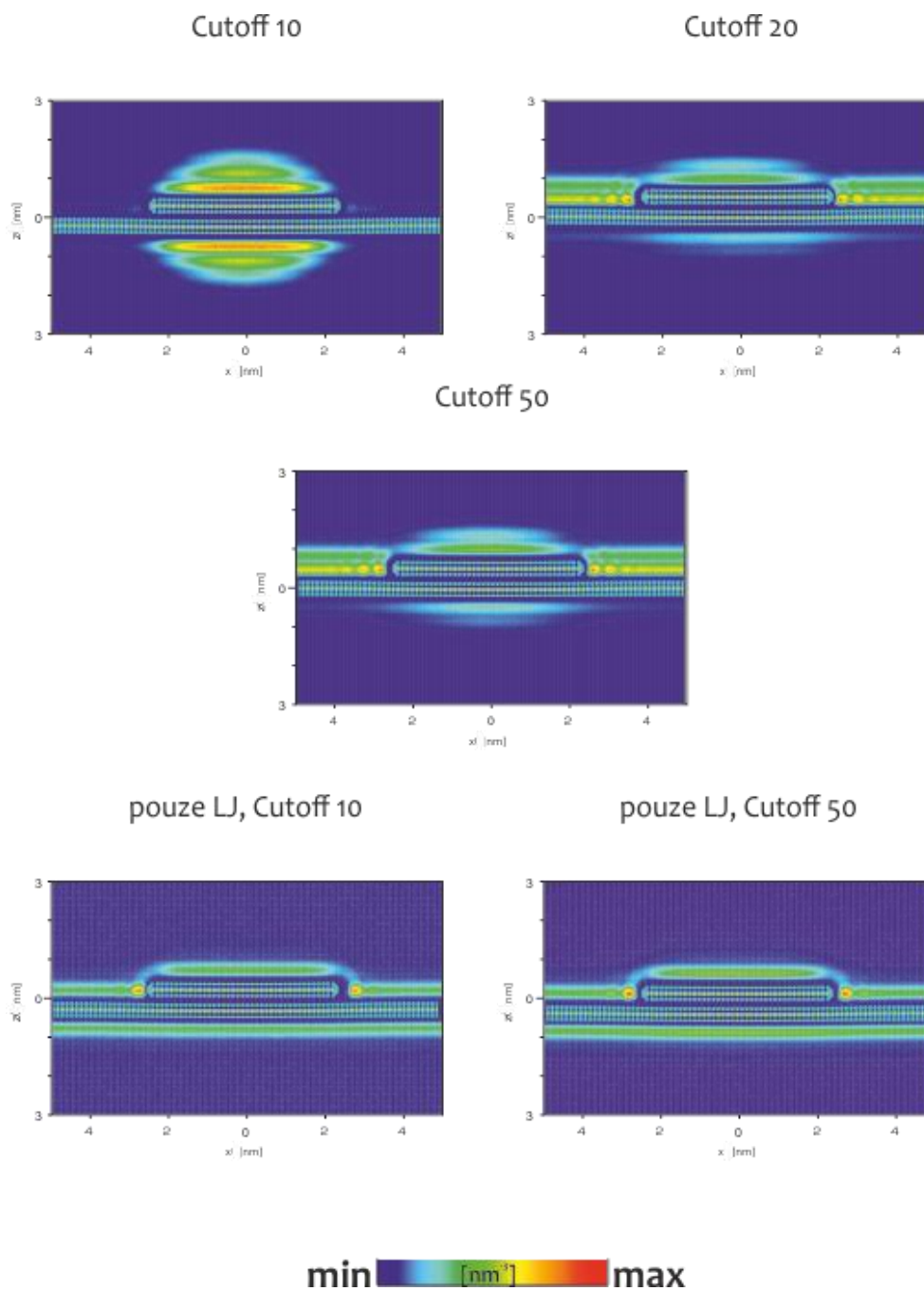
## *Simulace s přímou sumací elektrostatických příspěvků*

V simulacích s nejmenší hodnotou cutoffu (10 Å) došlo k nahromadění molekul v oblasti schodu (viz Obrázek 15). To je artefaktem právě zvolené velikosti cutoffu, kdy pomyslná koule, do níž jsou počítány všechny interakce, pojme právě pouze polovinu atomů z další (druhé) vrstvy FG, což se pravděpodobně pro molekuly etanolu poté jeví jako interakce s dipólem, namísto daleko slabší interakce s kvadrupólem, který vykazuje jednovrstvý FG.

V případě cutoffu s hodnotou 20 Å došlo již k pokrytí celého dostupného povrchu FG (viz Obrázek 14). Nicméně, odečtením z densitních map, rozdělení molekul mimo a nad schodovitou oblastí bylo opět silně nehomogenní, kdy maximální hustota částic nad pásem FG byla přibližně o 50 % nižší než v oblasti povrchu periodického FG, který se nacházel mimo tento schod. Z toho lze usoudit, že hodnota 20 Å, do které byly počítány elektrostatické interakce se zdá být nedostatečná.

Při zvýšení cutoffu na 50 Å, se daný rozdíl, s výjimkou HSES, kde jako u všech případů byla hustota molekul nejvyšší, vyrovnal (viz Obrázek 14). Z tohoto důvodu, jelikož elektrostatické interakce jsou dominujícími interakcemi, které budou řídit interakci FG s molekulami etanolu, a u kterých by se dalo předpokládat, že by se neměly příliš lišit na povrchu FG a na povrchu pásu FG, se tento přístup výpočtu elektrostatických interakcí jeví jako nejvhodnější pro daný studovaný systém. Proto jsem přepočítal s touto metodou výpočtu elektrostatického potenciálu původní simulace s jednovrstvým FG s rostoucím množstvím molekul etanolu (přehled simulací je uveden na Obrázek 15) V tomto přístupu není pozorováno nerovnoměrné pokrytí povrchu FG, a to ani při vysokých koncentracích etanolu v simulačním boxu. U všech pokrytí je zřetelnější vyšší podíl molekul etanolu, které jsou v blízkosti HSES. Tato místa s vysokou povrchovou energií, podobně jako u hexanu a acetonu indukovala také lokálně zvýšenou koncentraci molekul etanolu v jejich těsné blízkosti. V porovnání s původními simulacemi pokleslo také množství volných nevázaných molekul nad povrchem FG (hodnoty jsou porovnány v Tabulce 2), což je pravděpodobně spojeno se zvětšením ořezu pro výpočet nevazebného potenciálu. Následně provedená klastrovací analýza se od původních dat příliš nelišila. Opět byla patrná frakce 3 a 4členných klastrů, s dominujícím velkým shlukem molekul čítajícím 10 a více etanolů. Tato kondenzace molekul může být částečně také způsobena zvoleným silovým polem,

které je originálně parametrizováno pro simulace v kapalně fázi, a proto se dá očekávat, že bude spíše preferována interakce mezi molekulami etanolu.

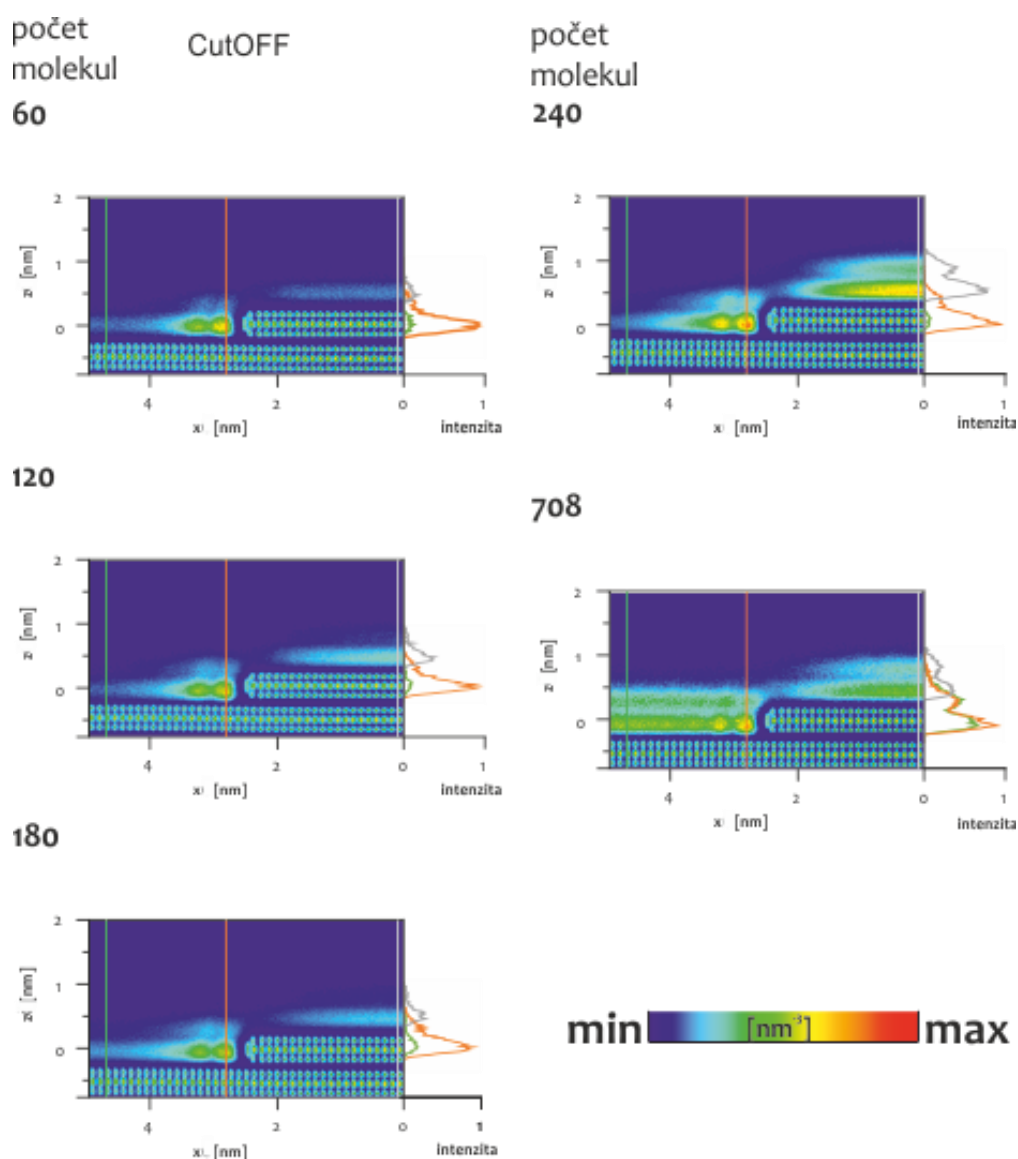


Obrázek 14 - Hustotní mapy 1G fluorografenu s modifikacemi cutoffu - 10, 20, 50 Å, pod nimi se nacházejí hustotní mapy simulací bez elektrostatiky, pouze s LJ příspěvků

Bylo ukázáno, že volbou metody výpočtu elektrostatických interakcí se může měnit preference interakčních míst na povrchu FG, přičemž metoda PME, která se úspěšně používá v kondenzovaných fázích, není vhodná pro simulace interakcí polárních molekul s 2D materiály ve vakuu a tato problematika by si jistě zasloužila hlubší prostudování.

Tabulka 2– Podíl nevázaných molekul nacházející se nad povrchem FG.

Počet nevázaných molekul	PME jednovrstvý FG	PME dvouvrstvý FG	Cutoff 50 Å jednovrstvý FG
60	20,1 %	18,5 %	9,7 %
120	13,1 %	9,6 %	5,9 %
180	7,4 %	6,4 %	5,5 %
240	7,0 %	5,1 %	3,3 %
708	2,4 %	2,8 %	1,9 %



Obrázek 15 - - Hustotní mapy pro jednovrstvý (1G) a jednovrstvý s cutoffem 50Å FG pro vzrůstající pokrytí povrchu molekulami etanolu (v hustotě částic na nm<sup>3</sup>). Jednotlivá pozorovaná místa jsou znázorněna barevnými usečkami (povrch modře, HSES oranžově a schod šedě)

## 6. Závěr

---

Cílem této bakalářské práce bylo studium interakcí molekul organických rozpouštědel s povrchem jednovrstvého a dvouvrstvého fluorografenu, který skýtá vysoký aplikační potenciál od senzoriky až po nanoelektroniku. Daná problematika byla studována metodou molekulové dynamiky, která dovoluje popis procesů na atomární úrovni i u relativně velkých systémů. Zaměřil jsem primárně se na vliv míst s vysokou povrchovou energií, jako jsou různé schody či defekty, na výslednou interakci FG s různě polárními molekulami – hexanem, acetonem a etanolem.

Nejprve byla studována orientace jednotlivých molekul na povrchu fluorografenu v závislosti se stoupajícím množstvím molekul. Bylo ukázáno, že všechny molekuly, bez ohledu na jejich polaritu, preferují interakci s místy s vysokou povrchovou energií, které indukují uspořádání molekul i v jejich blízkosti. To bylo nejvíce evidentní pro nepolární molekuly hexanu, jejichž značný podíl se orientoval souběžně s hranou FG. Počet vrstev FG neměl velký vliv na preferenční uspořádání molekul na jeho povrchu.

Věnoval jsem se také různým metodám výpočtu elektrostatických interakcí v MD, které způsobovaly změnu interakčních preferencí molekul etanolu na povrchu FG, což bylo patrné převážně v simulacích s vyšší koncentrací molekul v systému, kdy byla pozorována jejich nerovnoměrná distribuce na schodovitěm povrchu FG. Bylo ukázáno, že metoda PME, která se nejčastěji úspěšně používá pro výpočet daleko-dosahových elektrostatických interakcí v MD v simulacích v 3D kondenzovaných systémech, není vhodná příliš pro simulace polárních molekul s planárními 2D systémy v řídkém prostředí. Jedním z důvodů může být tvorba kompaktní vrstvy molekul etanolu na povrchu FG, s přednostní orientací jejich dipólového momentu paralelně s povrchem FG. Jako vhodnější metoda pro tento případ se jevílo použití přímé párové sumace pro elektrostatiku s vysokou hodnotou cutoffu. Nicméně, tento problém si vyžaduje další hlubší prozkoumání, jelikož to může hrát významnou roli při studiu nových 2D materiálů a v budoucích nastaveních parametrů pro simulace podobných materiálů v řídkém prostředí.

## 7. Summary

---

The aim of this bachelor's thesis was to study interactions between several solvent molecules and a surface of mono-layered or bi-layered fluorographene, which is a material with great potential in the application field from sensory to nanoelectronics. I studied these systems with a Molecular dynamics (MD) method, which allows me to review these systems on an atomic level even in case of huge amount of molecules ( $>10^3$ ). My primary aim was to investigate the high surface energy sites, which can be introduced by various steps or defects in structure. These structural anomalies on surfaces can possibly affect the behavior of interacting molecules, thus I studied interaction of these steps with molecules of different polarities – hexane, acetone and ethanol.

First point was to examine an orientation of molecules on a fluorographene surface, at different quantity of solvent molecules. It was shown, that every single molecule, regardless its polarity, prefers interaction with HSES (High Surface Energy Sites), which additionally determines an organization of other nearby molecules. This result is striking in a case of nonpolar hexane molecules, where significant part was of molecules was oriented concurrently with the edge of FG. The number of FG layers did not have any relevant effect on the preferred order of molecules on its surface.

I was also studying various calculation methods of electrostatic interactions in MD, that caused preferential interaction sites among the FG surface. It was apparent mostly in simulations with larger amount of molecules, where an unequal distribution on the step-like surface was observed. It was shown, that PME method, which is mostly successfully used method for simulations dealing with 3D condensed systems is not that suitable for simulations of 2D systems especially with polar molecules in a sparse environment. One of the reasons behind this can be a creation of compact layer of molecules on a FG surface with a preferential dipole moment orientation paralelly to FG surface. As the most appropriate method for this case appeared to be the usage of direct summation method for electrostatic interactions with large cutoff radius. However, this problem requires further investigation to deepen the understanding of these patterns of behavior, because it may play an important role in research of new 2D materials or help in future setup of parameters for simulations of 2D materials in sparse environment.

## 8. Použitá literatura

---

1. Zhang J, Terrones M, Park CR, et al. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon N Y*. 2016;98:708-732. doi:10.1016/j.carbon.2015.11.060.
2. Dreyer DR, Ruoff RS, Bielawski CW. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angew Chemie - Int Ed*. 2010;49(49):9336-9344. doi:10.1002/anie.201003024.
3. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80- )*. 2004;306(5696):666-669. doi:10.1126/science.1102896.
4. Jacoby M. Nobel Prize in Physics. *Chem Eng News Arch*. 2010;88(41):8. doi:10.1021/cen-v088n041.p008.
5. Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2005;102(30):10451-10453. doi:10.1073/pnas.0502848102.
6. Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, et al. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem Rev*. 2012;112(11):6156-6214. doi:10.1021/cr3000412.
7. Lazar P, Chua CK, Holá K, Zbořil R, Otyepka M, Pumera M. Dichlorocarbene-Functionalized Fluorographene: Synthesis and Reaction Mechanism. *Small*. 2015;11(31):3790-3796. doi:10.1002/sml.201500364.
8. Bakandritsos A, Pykal M, Boński P, et al. Cyanographene and Graphene Acid: Emerging Derivatives Enabling High-Yield and Selective Functionalization of Graphene. *ACS Nano*. 2017;11(3):2982-2991. doi:10.1021/acsnano.6b08449.
9. Urbanová V, Holá K, Bourlinos AB, et al. Thiofluorographene-hydrophilic graphene derivative with semiconducting and genosensing properties. *Adv Mater*. 2015;27(14):2305-2310. doi:10.1002/adma.201500094.
10. Lazar P, Karlický F, Jurečka P, et al. Adsorption of small organic molecules on graphene. *J Am Chem Soc*. 2013;135(16):6372-6377. doi:10.1021/ja403162r.
11. Karlický F, Otyepková E, Lo R, et al. Adsorption of Organic Molecules to van der Waals Materials: Comparison of Fluorographene and Fluorographite with Graphene and Graphite. *J Chem Theory Comput*. 2017;13(3):1328-1340. doi:10.1021/acs.jctc.6b01130.
12. Dubecký M, Otyepková E, Lazar P, et al. Reactivity of fluorographene: A facile way toward graphene derivatives. *J Phys Chem Lett*. 2015;6(8):1430-1434. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b00565.
13. Kelly BT (Brian T. *Physics of Graphite / B.T. Kelly*. London: Applied Science; 1981.
14. Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Adv Phys*. 1981;30(2):139-326. doi:10.1080/00018738100101367.

15. Page DJ. *The Industrial Graphite Engineering Handbook*. Danbury, CT (39 Old Ridgebury Rd., Danbury 06817-0001): UCAR Carbon Co.; 1991.
16. Wallace PR. The band theory of graphite. *Phys Rev*. 1947;71(9):622-634. doi:10.1103/PhysRev.71.622.
17. Landau LD. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys Z Sowjetunion*. 1937;11:26-35. citeulike-article-id:12325173.
18. Peierls R. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Ann l'IHP*. 1935;5(3):177-222. doi:citeulike-article-id:12325171.
19. Morozov S V., Novoselov KS, Katsnelson MI, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys Rev Lett*. 2008;100(1):11-14. doi:10.1103/PhysRevLett.100.016602.
20. Unarunotai S, Murata Y, Chialvo CE, et al. Conjugated carbon monolayer membranes: Methods for synthesis and integration. *Adv Mater*. 2010;22(10):1072-1077. doi:10.1002/adma.200904095.
21. Boehm HP, Setton R, Stumpp E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon N Y*. 1986;24(2):241-245. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(86)90126-0.
22. Graphene Layer. *IUPAC Gold B*. 2014;473:2683. doi:10.1351/goldbook.G02683.
23. Landau LD, Lifshitz EM. Course of Theoretical Physics: Statistical Physics Part 2. *Courses Theor Phys Vol 9 Stat Phys Part 2*. 1980:314-353. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Course+of+Theoretical+Physics+Statistical+Physics#2>.
24. Venables JA, Spiller GDT, Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films. *Reports Prog Phys*. 1984;47(4):399.
25. Evans JW, Thiel PA, Bartelt MC. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Surf Sci Rep*. 2006;61(1-2):1-128. doi:10.1016/j.surfrep.2005.08.004.
26. Mermin ND. Crystalline Order in Two Dimensions. *Phys Rev*. 1968;176(1):250-254. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.176.250>.
27. Le Doussal P, Radzihovsky L. Self-consistent theory of polymerized membranes. *Phys Rev Lett*. 1992;69(8):1209-1212. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.1209>.
28. Nelson DR, Peliti L. Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order. *J Phys*. 1988;49(1):139-139. doi:10.1051/jphys:01988004901013900.
29. Moseler M, Gumbsch P, Casiraghi C, Ferrari AC, Robertson J. The Ultrasoothness of Diamond-like Carbon Surfaces. *Science (80- )*. 2005;309(September):1545-1548. doi:10.1126/science.1114577.
30. Cheng SH, Zou K, Okino F, et al. Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2010;81(20):1-7. doi:10.1103/PhysRevB.81.205435.



31. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007;6(3):183-191. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
32. Dorgan VE, Bae MH, Pop E. Mobility and saturation velocity in graphene on SiO<sub>2</sub>. *Appl Phys Lett.* 2010;97(8). doi:10.1063/1.3483130.
33. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* 2008;8(3):902-907. doi:10.1021/nl0731872.
34. Balandin A A. Thermal Properties of Graphene, Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbon Materials. *Nat Mater.* 2011;10:569-581. doi:10.1038/nmat3064.
35. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80- )*. 2008;321(5887):385 LP-388. <http://science.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract>.
36. Lee G-H, Cooper RC, An SJ, et al. High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries. *Science (80- )*. 2013;340(6136):1073 LP-1076. <http://science.sciencemag.org/content/340/6136/1073.abstract>.
37. Bunch JS, van der Zande AM, Verbridge SS, et al. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science (80- )*. 2007;315(5811):490 LP-493. <http://science.sciencemag.org/content/315/5811/490.abstract>.
38. Tsuya HT and AK and HG and YO and KT and SM and EW and D. Introducing Nonuniform Strain to Graphene Using Dielectric Nanopillars. *Appl Phys Express.* 2011;4(7):75102. <http://stacks.iop.org/1882-0786/4/i=7/a=075102>.
39. Kumar R, Mehta BR, Bhatnagar M, et al. Graphene as a transparent conducting and surface field layer in planar Si solar cells. *Nanoscale Res Lett.* 2014;9(1):349. doi:10.1186/1556-276X-9-349.
40. Bunch JS, Verbridge SS, Alden JS, et al. Impermeable Atomic Membranes from. 2008:3-7. doi:10.1021/nl801457b.
41. Leenaerts O, Partoens B, Peeters FM. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2008;77(12):1-6. doi:10.1103/PhysRevB.77.125416.
42. Peelaers H, Hernández-Nieves AD, Leenaerts O, Partoens B, Peeters FM. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane. *Appl Phys Lett.* 2011;98(5):1-6. doi:10.1063/1.3551712.
43. Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* 2008;8(1):323-327. doi:10.1021/nl072838r.
44. Lemme MC, Vaziri S, Smith AD, Ostling M. Alternative graphene devices: beyond field effect transistors. *70th Device Res Conf.* 2012:24a-24b. doi:10.1109/DRC.2012.6257028.
45. Lemme MC, Vaziri S, Smith AD, et al. Graphene for More Moore and More Than Moore applications. *2012 IEEE Silicon Nanoelectron Work.* 2012:1-3. doi:10.1109/SNW.2012.6243322.

46. Grande L, Chundi VT, Wei D, Bower C, Andrew P, Ryhänen T. Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics. *Particuology*. 2012;10(1):1-8. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2011.12.001.
47. Liu C, Yu Z, Neff D, Zhamu A, Jang BZ. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett*. 2010;10(12):4863-4868. doi:10.1021/nl102661q.
48. Yoo JJ, Balakrishnan K, Huang J, et al. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. *Nano Lett*. 2011;11(4):1423-1427. doi:10.1021/nl200225j.
49. Lemme MC, Koppens FHL, Falk AL, et al. Gate-Activated Photoresponse in a Graphene p-n Junction. *Nano Lett*. 2011;11(10):4134-4137. doi:10.1021/nl2019068.
50. Mueller T, Xia F, Avouris P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nat Phot*. 2010;4(5):297-301. http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.40.
51. Naiini MM, Vaziri S, Smith AD, Lemme MC, Ostling M. Embedded graphene photodetectors for silicon photonics. *Device Res Conf - Conf Dig DRC*. 2014;(June):43-44. doi:10.1109/DRC.2014.6872291.
52. Miao X, Tongay S, Petterson MK, et al. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Lett*. 2012;12:6-11. doi:10.1021/nl204414u.
53. Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem Rev*. 2010;110(1):132-145. doi:10.1021/cr900070d.
54. Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano*. 2009;4(4):217-224. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.58.
55. Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett*. 2009;9(1):30-35. doi:10.1021/nl801827v.
56. Bhuyan MSA, Uddin MN, Islam MM, Bipasha FA, Hossain SS. Synthesis of graphene. *Int Nano Lett*. 2016;6(2):65-83. doi:10.1007/s40089-015-0176-1.
57. Liang X, Chang ASP, Zhang Y, et al. Electrostatic Force Assisted Exfoliation of Prepatterned Few-Layer Graphenes into Device Sites. *Nano Lett*. 2009;9(1):467-472. doi:10.1021/nl803512z.
58. Georgakilas V, Perman JA, Tuček J, Zbořil R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem Rev*. 2015;115(11):4744-4822. doi:10.1021/cr500304f.
59. Wu YH, Yu T, Shen ZX. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. *J Appl Phys*. 2010;108(7):1-38. doi:10.1063/1.3460809.
60. Coleman JN. Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Acc Chem Res*. 2013;46(1):14-22. doi:10.1021/ar300009f.
61. Pykal M, Šafářová K, Machalová Šišková K, et al. Lipid Enhanced Exfoliation for Production of Graphene Nanosheets. *J Phys Chem C*. 2013;117(22):11800-11803. doi:10.1021/jp401277g.

62. Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Adv Phys.* 2002;51(1):1-186. doi:10.1080/00018730110113644.
63. Kotov NA, Dékány I, Fendler JH. Ultrathin graphite oxide–polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. *Adv Mater.* 1996;8(8):637-641. doi:10.1002/adma.19960080806.
64. Gilje S, Kaner RB, Wallace GG, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol.* 2008;3(2):101-105. doi:10.1038/nnano.2007.451.
65. Chen D, Feng H, Li J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem Rev.* 2012;112(11):6027-6053. doi:10.1021/cr300115g.
66. Li X, Cai W, An J, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science (80- )*. 2009;324(5932):1312 LP-1314. <http://science.sciencemag.org/content/324/5932/1312.abstract>.
67. Kim KS, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature.* 2009;457(7230):706-710. <http://dx.doi.org/10.1038/nature07719>.
68. Choucair M, Thordarson P, Stride JA. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nat Nano.* 2009;4(1):30-33. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.365>.
69. Sutter PW, Flege J-I, Sutter EA. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater.* 2008;7(5):406-411. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2166>.
70. Coraux J, N'Diaye AT, Busse C, Michely T. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Lett.* 2008;8(2):565-570. doi:10.1021/nl0728874.
71. Bhuyan MSA, Uddin MN, Islam MM, Bipasha FA, Hossain SS. Synthesis of graphene. *Int Nano Lett.* 2016;6(2):65-83. doi:10.1007/s40089-015-0176-1.
72. Zhang Z, Yang Y, Gao G, Yakobson BI. Two-Dimensional Boron Monolayers Mediated by Metal Substrates. *Angew Chemie - Int Ed.* 2015;54(44):13022-13026. doi:10.1002/anie.201505425.
73. Tang Q, Zhou Z, Chen Z. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. *Nanoscale.* 2013;5(11):4541-4583. doi:10.1039/C3NR33218G.
74. Karlický F, Kumara Ramanatha Datta K, Otyepka M, Zbořil R. Halogenated graphenes: Rapidly growing family of graphene derivatives. *ACS Nano.* 2013;7(8):6434-6464. doi:10.1021/nn4024027.
75. Paupitz R, Autreto P a S, Legoas SB, Srinivasan SG, van Duin a CT, Galvão DS. Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. *Nanotechnology.* 2013;24(3):35706. doi:10.1088/0957-4484/24/3/035706.
76. Inagaki M, Kang FY. Graphene derivatives: graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne. *J Mater Chem A.* 2014;2(33):13193-13206. doi:10.1039/c4ta01183j.
77. Sluiter MHF, Kawazoe Y. Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene. *Phys Rev B.* 2003;68(8):85410. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.085410>.

78. Davide Vanzo, Dusan Bratko and AL. Wettability of pristine and alkyl-functionalized graphane. *J Chem Phys.* 2012;137(3):34707. doi:10.1063/1.4732520.
79. Sofo JO, Chaudhari AS, Barber GD. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys Rev B.* 2007;75(15):153401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.153401>.
80. Elias DC, Nair RR, Mohiuddin TMG, et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science (80- )*. 2009;323(5914):610 LP-613. <http://science.sciencemag.org/content/323/5914/610.abstract>.
81. Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen XS, Kawazoe Y, Jena P. Ferromagnetism in semihydrogenated graphene sheet. *Nano Lett.* 2009;9(11):3867-3870. doi:10.1021/nl9020733.
82. Balog R, Jorgensen B, Nilsson L, et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nat Mater.* 2010;9(4):315-319. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2710>.
83. Lebègue S, Klintonberg M, Eriksson O, Katsnelson MI. Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphane from GW calculations. *Phys Rev B.* 2009;79(24):245117. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.245117>.
84. Berashevich J, Chakraborty T. Sustained ferromagnetism induced by H-vacancies in graphane. *Nanotechnology.* 2010;21(35):355201. doi:10.1088/0957-4484/21/35/355201.
85. He H, Klinowski J, Forster M, Lerf A. A new structural model for graphite oxide. *Chem Phys Lett.* 1998;287(April):53-56. doi:10.1016/s0009-2614(98)00144-4.
86. Eigler S, Dotzer C, Hof F, Bauer W, Hirsch A. Sulfur Species in Graphene Oxide. *Chem – A Eur J.* 2013;19(29):9490-9496. doi:10.1002/chem.201300387.
87. Shang J, Ma L, Li J, Ai W, Yu T, Gurzadyan GG. The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide. *Sci Rep.* 2012;2:792. <http://dx.doi.org/10.1038/srep00792>.
88. Peelaers H, Hernandez-Nieves AD, Leenaerts O, Partoens B, Peeters FM. Vibrational properties of graphene fluoride and graphane. *Appl Phys Lett.* 2011;98(5):1-6. doi:10.1063/1.3551712.
89. Han SS, Yu TH, Merinov B V, van Duin ACT, Yazami R, Goddard WA. Unraveling Structural Models of Graphite Fluorides by Density Functional Theory Calculations. *Chem Mater.* 2010;22(6):2142-2154. doi:10.1021/cm903760t.
90. Charlier JC, Gonze X, Michenaud JP. First-principles study of graphite monofluoride (CF)<sub>n</sub>. *Phys Rev B.* 1993;47(24):16162-16168. doi:10.1103/PhysRevB.47.16162.
91. R. R. Nair, W. C. 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 AKG. Fluorographene: a Two Dimensional Counterpart of Teflon. :1-20.

92. Zbořil R, Karlický F, Bourlinos AB, et al. Graphene fluoride: A stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene. *Small*. 2010;6(24):2885-2891. doi:10.1002/sml.201001401.
93. Robinson JT, Burgess JS, Junkermeier CE, et al. Properties of fluorinated graphene films. *Nano Lett*. 2010;10(8):3001-3005. doi:10.1021/nl101437p.
94. Stine R, Lee W-K, Whitener KE, Robinson JT, Sheehan PE. Chemical Stability of Graphene Fluoride Produced by Exposure to XeF<sub>2</sub>. *Nano Lett*. 2013;13(9):4311-4316. doi:10.1021/nl4021039.
95. Karlický F, Otyepka M. Band Gaps and Optical Spectra of Chlorographene, Fluorographene and Graphane from G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>, GW<sub>0</sub> and GW Calculations on Top of PBE and HSE06 Orbitals. *J Chem Theory Comput*. 2013;9(9):4155-4164. doi:10.1021/ct400476r.
96. Zhu M, Xie X, Guo Y, et al. Fluorographene nanosheets with broad solvent dispersibility and their applications as a modified layer in organic field-effect transistors. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15(48):20992-21000. doi:10.1039/c3cp53383b.
97. Jeon KJ, Lee Z, Pollak E, et al. Fluorographene: A wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence. *ACS Nano*. 2011;5(2):1042-1046. doi:10.1021/nn1025274.
98. von Sturm F. Carbon Materials. Graphite Fluorides. By N. Watanabe, T. Nakajima and H. Touhara. Elsevier, Amsterdam 1988. xi, 263 pp., bound, DFI 220.00.—ISBN 0-444-42885-2. *Angew Chemie*. 1988;100(9):1261-1262. doi:10.1002/ange.19881000945.
99. Pu L, Ma Y, Zhang W, et al. Simple method for the fluorinated functionalization of graphene oxide. *RSC Adv*. 2013;3(12):3881. doi:10.1039/c2ra20585h.
100. Withers F, Dubois M, Savchenko AK. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors. 1:1-5.
101. Wang X, Wang W, Liu Y, Ren M, Xiao H, Liu X. Controllable defluorination of fluorinated graphene and weakening of C-F bonding under the action of nucleophilic dipolar solvent. *Phys Chem Chem Phys*. 2016;18(4):3285-3293. doi:10.1039/C5CP06914A.
102. Chen G, Shi Z, Yu J, et al. Kinetic analysis of the non-isothermal decomposition of carbon monofluoride. *Thermochim Acta*. 2014;589:63-69. doi:10.1016/j.tca.2014.05.002.
103. Karlický F, Zbořil R, Otyepka M. Band gaps and structural properties of graphene halides and their derivatives: A hybrid functional study with localized orbital basis sets. *J Chem Phys*. 2012;137(3):34709. doi:10.1063/1.4736998.
104. Lin D, Liu Y, Liang Z, et al. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes. *Nat Nano*. 2016;11(7):626-632. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2016.32>.
105. Sagui C, Darden TA. Molecular Dynamics Simulations of Biomolecules: Long-Range Electrostatic Effects. *Annu Rev Biophys Biomol Struct*. 1999;28:155-179. doi:10.1146/annurev.biophys.28.1.155.

106. Salamanca Vilorio J, Allegra MF, Lambrughini M, Papaleo E. An optimal distance cutoff for contact-based Protein Structure Networks using side-chain centers of mass. *Sci Rep.* 2017;7:2838. doi:10.1038/s41598-017-01498-6.
107. Dos Santos AP, Girotto M, Levin Y. Simulations of Coulomb systems with slab geometry using an efficient 3D Ewald summation method. *J Chem Phys.* 2016;144(14). doi:10.1063/1.4945560.
108. Van Der Spoel D, Lindahl E, Hess B, Groenhof G, Mark AE, Berendsen HJC. GROMACS: Fast, flexible, and free. *J Comput Chem.* 2005;26(16):1701-1718. doi:10.1002/jcc.20291.
109. Artyukhov VI, Chernozatonskii LA. Structure and Layer Interaction in Carbon Monofluoride and Graphane: A Comparative Computational Study. *J Phys Chem A.* 2010;114(16):5389-5396. doi:10.1021/jp1003566.
110. Bussi G, Donadio D, Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling. *J Chem Phys.* 2007;126(1). doi:10.1063/1.2408420.
111. Ambrosetti A, Silvestrelli PL. Adsorption of rare-gas atoms and water on graphite and graphene by van der waals-corrected density functional theory. *J Phys Chem C.* 2011;115(9):3695-3702. doi:10.1021/jp110669p.
112. Yeh I-C, Berkowitz ML. Ewald summation for systems with slab geometry. *J Chem Phys.* 1999;111(7):3155-3162. doi:10.1063/1.479595.