



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DFT VÝPOČTY GRAFENU S VÝHLEDEM NA UPLATNĚNÍ V BIOSENZORECH

DFT CALCULATIONS OF GRAPHENE REGARDING TO BIOSENZORIC APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ONDŘEJ ŠPAČEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Bc. Ondřej Špaček
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.1111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

DFT výpočty grafenu s výhledem na uplatnění v biosenzorech

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen je vhodným materiálem pro využití v oblasti biosenzorů, protože se vyznačuje vysokou pohyblivostí nosičů náboje, biokompatibilitou a značnou citlivostí elektronických vlastností na jednotlivé adsorbované i substituované atomy a molekuly. Výpočty na bázi teorie funkcionálu hustoty (DFT) umožňují zjišťovat skutečné dopady adsorbantů a substitutů do vlastní pásové struktury grafenu, polohy jeho Fermiho meze a hustoty stavů, což jsou klíčové charakteristiky určující základní vlastnosti bioelektronických senzorů. Tato práce má dva hlavní cíle. Prvním cílem bude studovat elektronické vlastnosti grafenu při jeho funkcionalizaci kyslíkem, což je základní chemická modifikace pro následné úpravy umožňující docílit selektivity grafenového biosenzoru. Druhým cílem pak bude studovat vliv adsorbovaných molekul diamidu kyseliny uhličitě (močoviny) a odpovědět na otázku možnosti detekce této sloučeniny přidávané do moderních pohonných směsí.

Cíle diplomové práce:

1. Literární rešerše uvedené problematiky s důrazem na DFT výpočty kyslíkem funkcionalizovaného grafenu a jednoduchých adsorbovaných biomolekul.
2. Výpočty elektronických vlastností grafenu s
 - a) kyslíkovými substituty a
 - b) adsorbovanými molekulami močoviny různé koncentrace.
- 3) Diskutujte výpočty v kontextu reálných aplikací grafenu jako biosenzoru.

Seznam doporučené literatury:

SCHEDIN, F., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene: A Review. *Nature Materials*. 2007, 6(9), 652-655. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1967

KRESSE, Georg, Martijn MARSMAN a Jurgen FURTHMÜLLER. VASP the GUIDE. Vienna Ab initio Simulation Package [online]. Vienna: VASP Software, 2007 [cit. 2020-10-23]. Dostupné z: <https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>

MARTIN, Richard M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. ISBN 0-521-78285-6.

YAN, H. J., B. XU, S. Q. SHI, C. Y. OUYANG, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV. First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for Li-air batteries: A Review. *Journal of Applied Physics*. 2012, 112(10), 652-655. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4766919

SINGH, Rajan, Roy PAILY, S. Q. SHI, C. Y. OUYANG, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV. Adsorption of Urea over Transition Metal-Doped Graphene: A DFT Study. *Journal of Electronic Materials*. 2019, 48(11), 6940-6948. ISSN 0361-5235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-019-07573-0

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku.

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zaměřuje na výpočet strukturních a elektronových vlastností grafenu po adsorpci atomárního a molekulárního kyslíku a močoviny pomocí teorie funkcionálu hustoty (DFT). Je zde studován vliv van der Waalsovy interakce na strukturu a adsorpční energii, vlivy teplotních korekcí, distribuce hustoty náboje a míra dopování grafenu po dosednutí adsorbátu na vrstvu grafenu.

Summary

This diploma thesis is focused on calculation of both structure and electronic properties of the graphene after the adsorption of atomic and molecular oxygen and urea using the Density Functional Theory (DFT). The influence of van der Waals interactions on the structure and adsorption energy is studied, as well as influence of the thermal corrections, the charge density spatial distribution and the rate of doping of graphene after the adsorption of the adsorbant on the graphene.

Klíčová slova

grafen, DFT, grafen-oxid, močovina, adsorpce, elektronové vlastnosti

Keywords

graphene, DFT, graphene-oxide, urea, adsorption, electronic properties

ŠPAČEK, O. *DFT výpočty grafenu s výhledem na uplatnění v biosenzorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 59 s. Vedoucí doc. Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlašuji , že jsem tuto diplomovou práci na téma *DFT výpočty grafenu s výhledem na uplatnění v biosenzorech* vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Miroslava Bartošíka Ph.D. s použitím literatury, která je všechna citována a uvedena v sekci Literatura.

Bc. Ondřej Špaček

V první řadě bych rád poděkoval doc. Ing. Miroslavu Bartošíkovi Ph.D. za vedení této práce, za jeho připomínky, rady i vstřícnost. Dále bych rád poděkoval Jakubovi Planerovi a Davidovi Nezvalovi za ochotu předat své cenné zkušenosti. V neposlední řadě bych rád poděkoval svému nejbližšímu okolí za podporu a trpělivost během mého celého studia.

Bc. Ondřej Špaček

Obsah

1	Úvod	4
2	Základy kvantově-mechanických výpočtů	6
2.1	Schrödingerova rovnice	6
2.2	Bornova-Oppenheimerova aproximace	7
2.3	Jednoelektronové aproximace	9
2.4	Teorie funkcionálu hustoty	10
2.4.1	Hohenbergův–Kohnův teorém	11
2.4.2	Kohnova-Shamova rovnice	11
2.4.3	Výměnná-korelační energie	13
3	VASP – Vienna Ab-initio Simulation Package	16
3.1	Využité modely systémů	16
3.2	Vstupní soubory	17
3.3	Průběh výpočtu	17
3.4	Výstupní soubory	18
3.5	Následné zpracování dat	19
4	Grafen	22
4.1	Základy fyziky grafenu	22
4.2	Grafenové senzory	25
5	Rešerše	26
5.1	Adsorpce kyslíku na grafen	26
5.2	Adsorpce močoviny na grafen	27
6	Výsledky výpočtů adsorpce kyslíku a močoviny na grafen	30
6.1	Optimalizace potřebných struktur	30
6.1.1	Optimalizace elementární buňky	31
6.1.2	Optimalizace superbuňek grafenu	32

6.1.3	Zahrnutí van der Waalsovy interakce	33
6.1.4	Optimalizace adsorbátu	34
6.1.5	Optimalizace grafenové vrstvy s adsorbáty	34
6.2	Adsorpční energie	36
6.2.1	Vypočtené adsorpční energie	37
6.2.2	Závislost adsorpční energie na koncentraci adsorbátu	37
6.2.3	Termální korekce	38
6.3	Elektronové vlastnosti	41
6.3.1	Pásová struktura	41
6.3.2	Rozložení hustoty náboje	43
6.3.3	Kvantifikace rozložení hustoty náboje	46
7	Závěr	48
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	58

1. Úvod

Grafen, 2D materiál složený z atomů uhlíku, bývá často považován za materiál 21. století [1], a to díky svým unikátním vlastnostem, jako například vysoký modul pružnosti [2], vysoká pohyblivost nosičů náboje [3] či vysoká tepelná vodivost [4]. Právě vysoká pohyblivost nosičů náboje v kombinaci s vysokým poměrem plochy ku hmotnosti [5] a biokompatibilitou [6] dělá grafen velmi vhodným adeptem pro použití v oblasti biosenzoriky.

Tato práce je zaměřena na výpočty elektronových vlastností redukováného grafen-oxidu a grafenu s adsorbovanými molekulami kyslíku a močoviny. Jsou zde řešeny problémy se silnou rolí van der Waalsových interakcí, vliv teplotních korekcí, změna rozložení náboje vlivem adsorpce molekul i míra dopování grafenové vrstvy. Záměrem je tedy podhalit fyzikální podstatu procesů, které se odehrávají v grafenových biosenzorech a částečně je vysvětlit.

Práce je rozdělena do několika kapitol. Nejdříve jsou uvedeny základy kvantově mechanických výpočtů, které slouží jako teoretický podklad použité výpočetní metody. Následuje kapitola popisující využitý software. Dále je uveden stručný úvod do fyziky grafenu a grafenové sensoriky. Jako výchozí materiál pro výpočty slouží kapitola věnována rešerši s důrazem na adsorpci kyslíku a močoviny. V šesté kapitole jsou uvedeny samotné výpočty a jejich výsledky. Tyto výsledky jsou shrnuty v poslední kapitole.

2. Základy kvantově-mechanických výpočtů

2.1. Schrödingerova rovnice

Základní rovnicí kvantové fyziky je tzv. Schrödingerova rovnice. Byla publikována roku 1926 Erwinem Schrödingerem [7]. Za ni a za související práce v kvantové mechanice Schrödinger obdržel v roce 1933 Nobelovu cenu za fyziku, konkrétně „za objevení nových produktivních forem atomové teorie“. Jedná se o kvantově-mechanickou obdobu druhého Newtonova pohybového zákona. Podobně jako druhý Newtonův zákon dává po vyřešení a dosazení počátečních podmínek trajektorii v závislosti na čase, Schrödingerova rovnice nám dává vývoj vlnové funkce opět v závislosti na čase. Schrödingerova rovnice v sobě spojuje dva na první pohled protichůdné vlastnosti hmoty. Jedná se o kvantování energie a vlnovou podstatu částic.

Časově závislá Schrödingerova rovnice má tvar [8]

$$i\hbar \frac{d\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t), \quad (2.1)$$

kde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ je časově závislá vlnová funkce mnohačasticového systému, která obsahuje n částic a je funkcí polohových vektorů $\{\mathbf{r}_i\}$ a času t . Dále \hat{H} je hamiltonián (operátor celkové energie), který může být i časově závislý. Ve fyzikální a chemických úlohách často řešíme tzv. stacionární stavy (časově nezávislé). To jsou takové stavy, kde hamiltonián není funkcí času, a tudíž můžeme vlnovou funkci hledat ve tvaru součinu prostorové a časové funkce

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \varphi(t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (2.2)$$

Dosazením do rovnice 2.1 a separací proměnných dostáváme časově nezávislou Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.3)$$

kde E je energie systému. Z pohledu lineární algebry je tato rovnice úlohou hledání vlastních čísel a vlastních vektorů matice \hat{H} . Této vlastnosti se hojně užívá při řešení rozličných fyzikální a chemických problémů.

Časově nezávislá Schrödingerova rovnice je důležitá v mnoha ohledech. Je to výchozí rovnice pro všechny další aproximace a popisuje zároveň všechny stacionární stavy. Dále

2. ZÁKLADY KVANTOVĚ-MECHANICKÝCH VÝPOČTŮ

řešením této rovnice dostáváme i energie systému. Nevýhodou však je, že v praxi je na skutečných systémech kvůli své obecnosti a komplexnosti často neřešitelná. Z tohoto důvodu je nutné přistoupit k dalším aproximacím.

Dříve než přistoupíme k těmto aproximacím, přiblížíme tvar hamiltoniánu. Hamiltonián můžeme rozdělit na tři složky: od elektronů, od jader a interakci mezi elektrony a jádry, tj.

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_Z + \hat{H}_{e-Z}. \quad (2.4)$$

Dále můžeme jednotlivé části hamiltoniánu rozepsat na odpovídající kinetickou a coulombovskou část (v případě elektronů a jader) a interakci mezi elektrony a jádry jako prostou elektrostatickou interakci [8]

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.5a)$$

$$\hat{H}_Z = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.5b)$$

$$\hat{H}_{e-Z} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.5c)$$

kde \mathbf{r}_i a \mathbf{R}_j jsou polohové vektory i -tého elektronu a j -tého jádra, m je hmotnost elektronu a M_i a Z_i jsou hmotnosti a protonové číslo i -tého jádra. Zde se již dopouštíme jistých aproximací, jelikož v rovnicích 2.5 nezahrnujeme spin částic, a tudíž ani spin orbitální interakci. Navíc interakce mezi elektronem a jádrem bude mít kvůli kvantové povaze elektronu jiný tvar než rovnice 2.5c [8].

I přes tyto aproximace je řešení takové rovnice stále příliš náročné. Proto budou v dalších kapitolách uvedeny další podstatně hrubší aproximace, díky kterým se stanou reálné fyzikální i chemické problémy snadněji řešitelné v rozumném čase.

2.2. Bornova-Oppenheimerova aproximace

Další usnadnění výpočtu by nastalo, pokud bychom mnohočástečnou vlnovou funkci rozdělili na dvě části – vlnovou funkci popisující všechny elektrony a všechna jádra. To znamená, že mnohačástečnou vlnovou funkci $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ z rovnice 2.3 bychom hledali ve tvaru

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (2.6)$$

2.2. BORNOVA-OPPENHEIMEROVA APROXIMACE

kde n je počet elektronů a N je počet jader. To však zatím nemůžeme kvůli výměnné interakci mezi jádry a elektrony (rovnice 2.5c). Z fyzikálního pohledu můžeme říci, že nedokážeme osamostatnit pohyb elektronů od pohybu jader. Pohyb elektronů vždy ovlivní pohyb jader a obráceně.

Nicméně, váha elektronu je přibližně tisícina váhy protonu. To znamená, že jádro bude vždy mnohem těžší než elektronový obal atomu, a pohyb jader bude tudíž mnohem pomalejší než pohyb elektronů. Jinak řečeno, elektrony bezprostředně následují jakýkoli pohyb jader, naopak jádra se nestíhají přizpůsobovat změnám polohy elektronů. Tohoto využili v roce 1927 Max Born a J.Robert Oppenheimer, po nichž je pojmenována následná aproximace.

V Bornově-Oppenheimerově aproximaci se vzájemné působení elektronů a jader nahradí potenciální energií mezi elektrony a statickými jádry. To nám dovoluje rozdělit hamiltonián na dvě části – na příspěvek od statických jader a na příspěvek od elektronů v poli statických jader [8]

$$\hat{H}_Z = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + E_e(\{\mathbf{R}_k\}) + \mathbf{V}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (2.7a)$$

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n [\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \mathbf{V}(\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_k\})] + \mathbf{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (2.7b)$$

kde $E_e(\{\mathbf{R}_k\})$ je energie systému elektronů ($\{\mathbf{R}_k\} \equiv \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$) a $\mathbf{V}(\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_k\})$ je potenciál i -tého elektronu v poli statických jader. Dostáváme tak vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_k\}) \phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (2.8)$$

Můžeme vidět, že elektronová vlnová funkce $\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_k\})$ je funkcí, jak polohových vektorů všech elektronů, tak i polohových vektorů všech jader, které zde však vystupují pouze jako parametry. Dostáváme tak dvě provázané Schrödingerovy rovnice – jednu pro elektrony v poli stacionárních jader a druhou pro jádra, kde hraje zpětně roli energie elektronů v dané konfiguraci jader

$$\hat{H}_e \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_k\}) = E_e(\{\mathbf{R}_k\}) \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_k\}), \quad (2.9a)$$

$$\hat{H}_Z \phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E_Z \phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (2.9b)$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace tedy převádí složitější mnohačasticovou stacionární Schrödingerovu rovnici na dvě méně složité stacionární Schrödingerovy rovnice pro elektrony a jádra. Dále se budeme zabývat tím, jak zjednodušit elektronovou vlnovou funkci na základě oddělení jednotlivých elektronů a jak s výhodou využít periodicity v uspořádání jader.

2.3. Jednoelektronové aproximace

Další krok provedl Douglas Rayner Hartree, když nahradil dvoučásticový elektronový interakční operátor jednočásticovým. Zavedl tzv. efektivní potenciál U_{ef} , ve kterém se elektron pohybuje. Elektron tedy neinteraguje se všemi ostatními elektrony, ale pouze s efektivním polem. Hartree určil tento efektivní potenciál jako

$$U_{ef}^H = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.10)$$

Tento vztah má i fyzikální význam. Součin $\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'$ je totiž pravděpodobnost výskytu j -tého elektronu v elementu $d^3\mathbf{r}'$. Po vydělení $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ (a po vynásobení faktorem $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$) tedy dostáváme potenciál od této části náboje. Po integraci přes celý prostor tak dostáváme celkový potenciál od j -tého náboje. Nyní již stačí pouze sečíst přes všechny elektrony vyjímaje totožný elektron a dostáváme efektivní Hartreeho potenciál.

Dostáváme tedy Schrödingerovu rovnici v rámci Hartreeho aproximace

$$\left[\hat{H}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}' \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

kde \hat{H}_i je jednočásticová část operátoru energie elektronů.

Na rozdíl od klasické fyziky, v kvantové mechanice, v místech, kde se dvě vlnové funkce překrývají, nemůžeme rozlišit mezi dvěma částicemi. To znamená, že pravděpodobnost výskytu částice 1 na pozici \mathbf{r}_1 a částice 2 na pozici \mathbf{r}_2 musí být stejná, jako když souřadnice prohodíme. Jelikož pravděpodobnost výskytu částice je dána kvadrátem modulu, tak platí

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2. \quad (2.12)$$

To však znamená, že jednotlivé vlnové funkce se liší o faktor $e^{i\lambda}$, tj.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\lambda} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (2.13)$$

Zpětnou záměnou souřadnic však musíme dostat původní vlnovou funkci, což znamená, že $e^{2i\lambda} = 1$, tj. $e^{i\lambda} = \pm 1$. Dosazením do rovnice 2.13 dostáváme

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (2.14)$$

Vidíme tedy, že vlnová funkce může být buď symetrická, nebo antisymetrická.

2.4. TEORIE FUNKCIONÁLU HUSTOTY

Nyní zavedeme vlnové funkce pro soubor neinteragujících částic, které budou funkcí obecné souřadnice $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, kde σ_i je spin i -té částice. Dostáváme

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \varphi_1(\mathbf{x}_1) \dots \varphi_n(\mathbf{x}_n), \quad (2.15)$$

kde $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$ je vlnová funkce i -tá neinteragující částice. Antisymetrická vlnová funkce se pak dá napsat jako determinant

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_1(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.16)$$

Tento determinant se nazývá *Slaterův determinant* a je velmi důležitý pro praktické výpočty. Slaterův determinant má také jednu zásadní vlastnost – pokud jsou dvě částice ve stejném stavu nebo mají stejné obecné souřadnice, pak je vlnová funkce nulová. To pozoroval již dříve Wolfgang Pauli, podle něhož je pojmenován vylučovací princip. Tento princip zní: dva fermiony se stejně orientovaným spinem se nemohou nacházet na stejném místě nebo ve stejném stavu. Toto pravidlo platí pro všechny fermiony – částice s poločíselným spinem. Mezi tyto částice patří i elektron.

Tuto vlastnost zakomponoval do Hartreeho aproximace v roce 1930 Vladimir Fock. Dospěl tak k soustavě rovnic

$$\left[\hat{H}_i + \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}' + U_{ef}^v \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Na rozdíl od Hartreeho rovnice zde přibyl nový člen

$$U_{ef}^v = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ \sigma=\sigma'}}^n \frac{\varphi_j(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r})} \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.18)$$

Tento člen nazýváme *výměnný potenciál* a je přímým důsledkem Pauliho vylučovacího principu. V tom nás utvrzuje i výskyt sumace přes elektrony s paralelně orientovaným spinem ($\sigma = \sigma'$). Tento člen tím pádem způsobuje snížení elektronové hustoty v okolí elektronu.

2.4. Teorie funkcionálu hustoty

V předchozích částech jsme se snažili dosáhnout co nejpřesnějších hodnot energie systému tím, že jsme měnili vlnovou funkci. Nejdříve jsme oddělili vlnovou funkci elektronů od

2. ZÁKLADY KVANTOVĚ-MECHANICKÝCH VÝPOČTŮ

jader a následně jsme zavedli jednoelektronové aproximace. Mnohaelektronová funkce má tři proměnné odpovídající třem prostorovým souřadnicím, tj. celkově $3N$ proměnných.

Teorie funkcionálu hustoty (Density Funcional Theory – DFT) je metoda postavená na myšlence, že hustota náboje odpovídající mnohaelektronovému systému je funkcí pouze tří proměnných, které odpovídají třem prostorovým souřadnicím. Pro řešení by tedy bylo mnohem vhodnější využít právě tuto hustotu náboje, která je dána jako skalární součin vlnové funkce

$$\rho = \langle \varphi | \varphi \rangle. \quad (2.19)$$

Zde však nastává problém. Nejdříve je totiž nutné dokázat, že daná elektronová hustota generuje vždy jen jeden unikátní externí potenciál, a že energie odpovídající Hamiltoniánu dosáhne své minimum, pouze pokud do něj „vložíme“ hustotu náboje v základním stavu. Toho se povedlo dosáhnout Walterovi Kohnovi a Pierrovi Hohenbergovi ve dvou teorémech, které jsou uvedeny v následující podkapitole.

2.4.1. Hohenbergův–Kohnův teorém

Podstatu teorie funkcionálu hustoty tvoří 2 následující teorémy.

Teorém 1: *Vnější potenciál V_{ext} (a tudíž i celková energie) je jednoznačný funkcionál elektronové hustoty.*

Pokud tedy máme systém elektronů ve dvou potenciálech se stejnou hustotou náboje v základním stavu, tyto potenciály musí být až na konstantu stejné. Hustota elektronů v základním stavu tedy jednoznačně určuje potenciál a potenciál dále určuje všechny vlastnosti systému, tj. například mnohaelektronovou vlnovou funkci.

Teorém 2: *Funkcionál energie základního stavu systému dává nejnižší energii pouze pokud vstupující hustota náboje je hustota náboje základního stavu.*

Minimální energii systému tedy dostaneme pouze tehdy, pokud je hustota náboje v základním stavu.

Nyní již víme, že Schrödingerovu rovnici můžeme řešit iteračně pomocí změny hustoty náboje. Stále ale nevíme, jak přesně řešení bude vypadat.

2.4.2. Kohnova-Shamova rovnice

Jak již bylo řečeno, naším cílem je najít řešení mnohaelektronové Schrödingerovy rovnice

$$[T + U + V] \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_k\}) = E_e \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_k\}), \quad (2.20)$$

2.4. TEORIE FUNKCIONÁLU HUSTOTY

kde T , U a V je operátor kinetické energie, potenciál interakce mezi elektrony a potenciál od jader.

Nyní se již pustíme do odvození Kohnovy-Shamovy rovnice. Z Hohenbergova–Kohnova teorému víme, že vlnová funkce v základním stavu se dá vypočítat z odpovídající hustoty náboje ρ_0 , tj.

$$\varphi_0 = \varphi[\rho_0], \quad (2.21)$$

Celková energie základního stavu se pak dostane ze vztahu

$$E_0[\rho_0] = \langle \varphi[\rho_0] | T + U + V | \varphi[\rho_0] \rangle. \quad (2.22)$$

Potenciál od jader $V[\rho]$ jako jediný závisí na systému, který počítáme. Ostatní funkcionály jsou na systému nezávislé (univerzální). Nyní, podobně jako Hartree zavedl efektivní potenciál, ve kterém se „pohybuje“ neinteragující elektron, zavedeme také efektivní potenciál. Jediný rozdíl bude v tom, že náš efektivní potenciál V_{ef} bude popisovat původní mnohačasticový systém naprosto přesně. Dále se pokusíme tento efektivní potenciál najít.

Nejdříve rozdělíme kinetický člen na dvě části – kinetickou část jednoelektronového neinteragujícího systému $T_f[\rho]$ a kinetickou energii korelační $T_c[\rho]$

$$T[\rho] = T_f[\rho] + T_c[\rho]. \quad (2.23)$$

Korelační kinetický funkcionál $T_c[\rho]$ tedy dává rozdíl mezi kinetickou energií mnoha elektronového systému a kinetickou energií neinteragujícího elektronu (volného elektronu). Podobně rozdělíme i interakční elektron-elektronový funkcionál na Hartreeho část $U_H[\rho]$ a na tzv. výměnný korelační funkcionál $U_{xc}[\rho]$

$$U[\rho] = U_H[\rho] + U_{xc}[\rho], \quad (2.24)$$

kde Hartreeho část je dána jako

$$U_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.25)$$

Dostáváme tedy funkcionál celkové energie jako

$$E[\rho] = T_f[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + T_c[\rho] + U_{xc}[\rho]. \quad (2.26)$$

Minimalizace funkcionálu energie pak dána jako

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_f[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta T_c[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta U_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (2.27)$$

2. ZÁKLADY KVANTOVĚ-MECHANICKÝCH VÝPOČTŮ

Podobně lze vyjádřit i minimum funkcionálu energie stejného systému jen popsaného pomocí volných elektronů a efektivního potenciálu

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_f[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta U_Z[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff} = 0. \quad (2.28)$$

Řešením podmínek pro hledání extrémů 2.27, 2.28 a dosazením příslušných členů pro kinetickou energii, potenciální energii a výměnného korelačního potenciálu dostáváme Kohnovy-Shamovy rovnice ve tvaru

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Problém hledání efektivního potenciálu jsme tedy převedli na hledání výměnné-korelační energie. To je podstatně jednodušší problém, který bude řešen v následující kapitole.

2.4.3. Výměnná-korelační energie

Při praktickém výpočtu hraje vždy hlavní roli doba výpočtu pro dosazení dostatečné přesnosti. Na to je třeba dbát i při volbě vhodné výměnné korelační energie. Například při výpočtu vnitřní struktury materiálu není většinou stěžejní zahrnout van der Waalsovské interakce, a tím prodloužit délku výpočtu.

Při samotném určení výměnné-korelační energie se často tato energie rozděluje na dvě odpovídající části – výměnnou část, která zprostředkovává Pauliho odpudivou interakci, a korelační část, která odpovídá Coulombovskému odpuzování elektronů. Dostáváme tak

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (2.30)$$

kde $E_x[\rho]$ je výměnná energie a $E_c[\rho]$ je korelační energie. Způsobům přesného určení těchto energií jsou věnovány následující odstavce.

Lokální funkcionály

V případě lokální výměnné-korelační energie je tato energie funkcionálem pouze lokální hustoty náboje, tj.

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho]. \quad (2.31)$$

Snad nejjednodušším přístupem je aproximace lokální hustotou (local density approximation – LDA). V této aproximaci se dosadí za výměnný funkcionál energie homogenního elektronového plynu [9, 10], tj.

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d^3 r \rho^{\frac{4}{3}}, \quad (2.32)$$

2.4. TEORIE FUNKCIONÁLU HUSTOTY

a korelační energie se dostane z vysoce přesných Kvantových Monte Carlo výpočtů.

Aproximace lokální hustoty funguje i přes svoji jednoduchost poměrně dobře. Tíhne však k více homogenním systémům a nadhodnocuje kohezní energii. Tyto a mnohé další problémy jsou částečně odstraněny v semi-lokálních funkcionálech.

Semi-lokální funkcionály

Pro lepší popis systému je nutné zahrnout nejen hodnotu hustoty náboje v daném bodě, ale i gradient hustoty. Tím zahrneme do popisu systému i informaci o vývoji hustoty náboje. Dostáváme tedy

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho, \nabla\rho]. \quad (2.33)$$

Semi-lokální funkcionály nám dávají oproti lokálním funkcionálům například přesnější kohezní energie nebo délky vazeb.

Základní skupinou semi-lokálních funkcionálů jsou aproximace zobecněného gradientu (General Gradient Approximation – GGA). Mezi nejpoužívanější funkcionály této skupiny patří Perdewův-Burkeho-Ernzerhoferův funkcional (PBE) [11] a Perdewův-Wangův funkcional (PW91) [12]. Existuje však velké množství dalších funkcionalů, například PBEsol [13], který lépe popisuje pevné látky, nebo revPBE [14].

GGA funkcionaly nepříliš dobře popisují van der Waalsovy interakce. Z tohoto důvodu existují tzv. van der Waalsovské funkcionaly, které přičítají k GGA funkcionalům člen odpovídající této interakci. Mezi zástupce patří například optPBE [15], optB88 [15] nebo optB86b [15].

Mezi semi-lokální funkcionaly můžeme zařadit i tzv. meta GGA funkcionaly. Jedná se o velice přesné a časově náročné funkcionaly, které zahrnují navíc i hustotu kinetické energie elektronu. Můžeme uvést například TPSS [16], RTPSS [16] nebo SCAN funkcional [17].

Hybridní funkcionaly

Poslední skupinou jsou hybridní funkcionaly. Hybridní funkcionaly kombinují Hartreeho-Fockovu metodu s lokálními a semilokálními funkcionaly, přičemž z Hartreeho-Fockovy metody přebírá výměnnou část a z DFT metod přebírá část korelační. Výhodou jsou přesnější výsledky u polovodičových struktur. Nevýhodou je pak mnohem delší výpočetní čas.

3. VASP – Vienna Ab-initio Simulation Package

Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [18, 19, 20, 21] je výpočetní program, který byl vyvinut za účelem popisu materiálů na atomární úrovni. V současné době poskytuje kromě řešení mnohačasticová Schrödingerovy rovnice pomocí DFT také řešení pomocí Hatreeho-Fockovy aproximace či molekulární dynamiky. Dále poskytuje i řešení pomocí hybridních funkcionalů, řešení pomocí Greenových funkcí a pomocí mnohačasticové poruchové teorie.

3.1. Využití modely systémů

Samotný program VASP počítá s periodickými okrajovými podmínkami. To je výhodou pro periodický systémy, jak 3D, tak i 2D. Tato výhoda se ale může obrátit v nevýhodu pro amorfní systémy, případně pro atomy a molekuly bez pravidelného periodického uspořádání. V těchto případech se využívá „semiperiodicity“ – vytvoříme dostatečně velkou výpočetní buňku, která simuluje neperiodický systém. Tato buňka se následně opakuje. V případě adsorpce molekul na povrch tak dostáváme vždy rozhraní materiál-vákuum, na které navazuje rozhraní vakuum-materiál atd. Je tedy nutné zajistit, aby vakuum mezi vrstvami bylo dostatečně velké a vrstvy se vzájemně neovlivňovaly.

Dalším usnadněním výpočtu je vyjádření výsledné vlnové funkce pomocí báze rovinných vln. Pokud by tato báze byla nekonečná, tak bychom mohli pomocí lineární kombinace těchto rovinných vln přesně popsat původní vlnovou funkci. V praxi se volí maximální hodnota energie rovinných vln, za níž je již výsledná energie systému stejná (anglicky *cut-off energy*).

Problém s rovinnými vlnami nastává v blízkosti jádra atomu. Zde, vzhledem k prudké změně potenciálu jádra, rychle osciluje vlnová funkce elektronů. Přesný popis by tak vyžadoval mnoho rovinných vln. Proto byl zaveden tzv. pseudopotenciál a pseudovlnová funkce. Tento přístup spočívá v nahrazení coulombovského potenciálu vnitřních elektronů a jádra hladším pseudopotenciálem. Vlnová funkce pak osciluje méně a není tak třeba vysoké energie rovinných vln. To značně zvyšuje rychlost výpočtu.

3.2. Vstupní soubory

Před samotným spuštěním souboru je nutné zadat počáteční soubory. V těchto souborech jsou uvedeny parametry výpočtu umístění a počtu bodů v reciprokém prostoru, rozměry výpočetní buňky, polohy atomů, parametry efektivního potenciálu a výměnného korelačního potenciálu. Některé další soubory mohou být volitelné, například vlnová funkce a rozložení náboje.

- Prvním souborem je `INCAR`, do kterého se vepisují příkazy pro daný výpočet. Některé příkazy mohou mít vliv na fyzikální podstatu výpočtu (například zapnutí spin-polarizovaného výpočtu, určení magnetického momentu jednotlivých atomů na začátku výpočtů). Jiné příkazy určují dodatečný výpočet dalších dat (například průmět vlnové funkce do vlnových funkcí atomárních orbitalů). Další příkazy ovlivňují přesnost výpočtů (například hodnota konvergence) a rychlost výpočtů (různě rychlé a stabilní algoritmy).
- Další soubor je `KPOINTS`, který obsahuje informace o počtu a rozložení vzorkovacích bodů v první Brillouinově zóně. Tyto body mohou být zadány jednotlivě, jako vzorkovaná spojnice dvou bodů, nebo mohou být automaticky vygenerované.
- Informace o parametrech výpočetní buňky a umístění atomů v ní je v souboru `POSCAR`.
- Posledním souborem je `POTCAR`. Tento soubor poskytuje informaci o pseudopotenciálech jednotlivých prvků v souboru `POSCAR`. Dále je zde uvedeno mnoho informací o hmotnosti, počtu valenčních elektronů a informaci o původní maximální a minimální energii rovinných vln pro daný prvek.

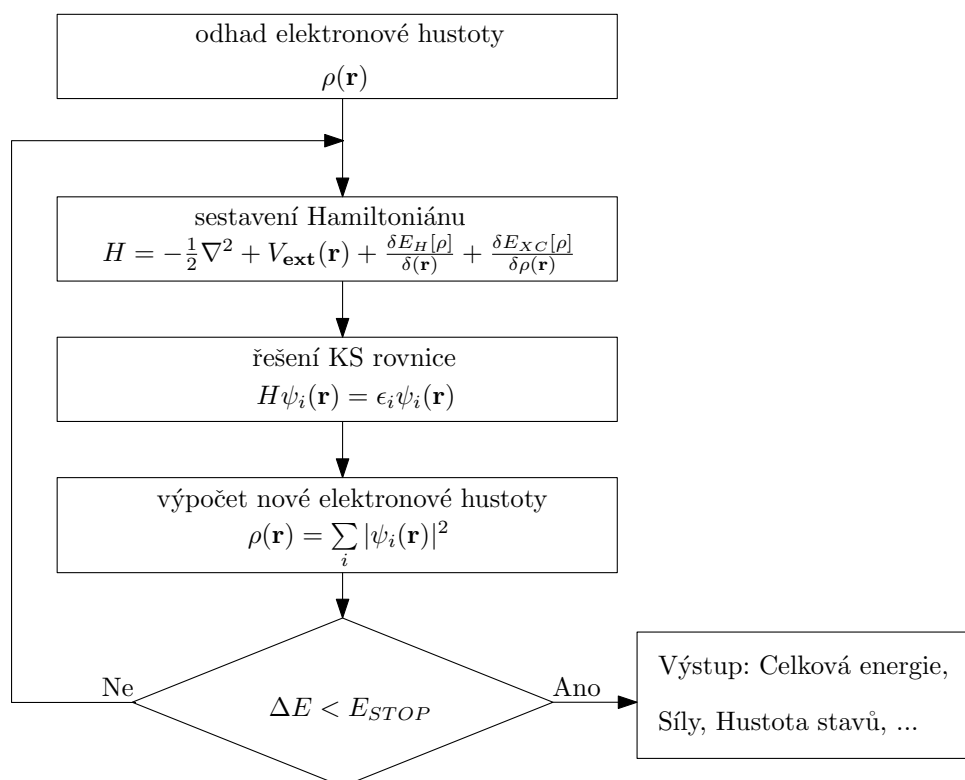
Další soubory mohou být před začátkem výpočtu vloženy. Jsou to například `WAVECAR` (obsahující vlnovou funkci), nebo `CHGCAR` (obsahující informaci o rozložení valenčního náboje). Toho se využívá pro zrychlení či upřesnění výpočtu.

3.3. Průběh výpočtu

Po definici vstupních souborů můžeme spustit výpočet. Ten probíhá v následujícím cyklu. Nejdříve se odhadne vstupní hustota náboje a související vlnové funkce. Dále se sestaví hamiltonián, do kterého je vložena odhadovaná hustota náboje. Pomocí metod diagonalizace se upřesní vlnová funkce a z ní se vypočítá nová hustota náboje. Kvůli stabilitě výpočtu

3.4. VÝSTUPNÍ SOUBORY

yní dochází k tzv. míchání, kdy se míchá původní a nově vypočítaná hustota náboje. Následně se určí rozdíl energií před a po výpočtu, a pokud je hodnota změny větší než námi zvolená hodnota konvergence, cyklus probíhá znovu. Pokud zvolíme i optimalizaci poloh atomů, tak se po úspěšné konvergenci vypočtou síly působící na atomy a pomocí algoritmů se odhadnou nové polohy jader (kvantově-mechanická molekulární dynamika). Tento cyklus následně probíhá tak dlouho, dokud nedojde opět ke splnění konvergenčních podmínek. Schéma tohoto cyklu je uvedeno na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Schéma výpočetního cyklu elektronové hustoty v programu VASPu. Převzato z [22]

3.4. Výstupní soubory

Po dokončení výpočtu VASP vypíše vypočítané hodnoty do různých souborů. Z těchto souborů buď sami vyčteme žádané hodnoty, nebo využijeme k vyčtení další software. Nejdůležitější výstupní soubory jsou:

- **CHGCAR** – zde je uložena informace o výpočetní buňce, pozici atomů a především rozložení hustoty valenčních elektronů (nebo elektronů zahrnutých do výpočtu). Díky informaci o výpočetní buňce a pozici atomů je snadno vykreslitelná, například pomocí programu VESTA [23].

3. VASP – VIENNA AB-INITIO SIMULATION PACKAGE

- **CONTCAR**, ve kterém je uložena výsledná struktura po optimalizaci. Obsahuje jak rozměry výpočetní buňky, tak pozici jednotlivých jader. Dále může být využit jako vstupní soubor **POSCAR** dalších výpočtů.
- Hustota stavů a integrovaná hustota stavů je uložena v souboru **DOSCAR**. Pokud se počítala i projekce vlnové funkce do atomových orbitalů, tyto projekce jsou uloženy v tomto souboru taktéž.
- Pro zobrazení pásové struktury potřebujeme znát energie, tj. vlastní hodnoty Kohnovy-Shamovy rovnice v závislosti na *k-bodech*. Tyto hodnoty jsou uloženy v souboru **EIGENVAL**.
- Průběh elektronové optimalizace je uložen do souboru **OSZICAR**. To umožňuje snadné a rychlé vyčítání hodnot.
- Nejdůležitějším souborem je **OUTCAR**, ve kterém jsou obsaženy veškeré informace o výpočtu. Tento soubor je pro výpočet naprosto stěžejní, protože je nutný pro kontrolu výsledných hodnot v porovnání s očekávaným výsledkem.
- Posledním významným souborem je **WAVECAR**, ve kterém je uložena vlnová funkce.

Získaná data však většinou sama o sobě nemají až takový význam. Důležitým krokem je následné zpracování dat. Díky tomu, že výpočty jsou *ab-initio*, tj. z prvotních principů, můžeme při správném zpracování dostat mnoho dalších užitečných výsledků.

3.5. Následné zpracování dat

Za nejjednodušší následné zpracování dat můžeme považovat například výpočet formační či adsorpční energie jako rozdíl energií finálního a počátečního stavu. Pro složitější vyhodnocování se často používají skripty. Ty slouží ke snadnému vypočtení požadovaných hodnot. Můžeme tak získat například fononové spektrum, termální korekce energií, pro polovodiče důležitou efektivní hmotnost elektronů, rovinný a makroskopický průměr potenciálu, výstupní práce a mnohé další.

Jako program pro výpočet se často používá například VASPKIT [24]. Ten obsahuje četné nástroje pro přípravu vstupních souborů do VASPU a grafické znázornění výsledků. Především však obsahuje mnoho nástrojů pro následné zpracování dat, například výpočet termálních korekcí, optických vlastností materiálů, snadně zjištění velikosti zakázaného pásu, určení efektivní hmotnosti, energie magnetické anizotropie, výstupních prací a mnohé další.

3.5. NÁSLEDNÉ ZPRACOVÁNÍ DAT

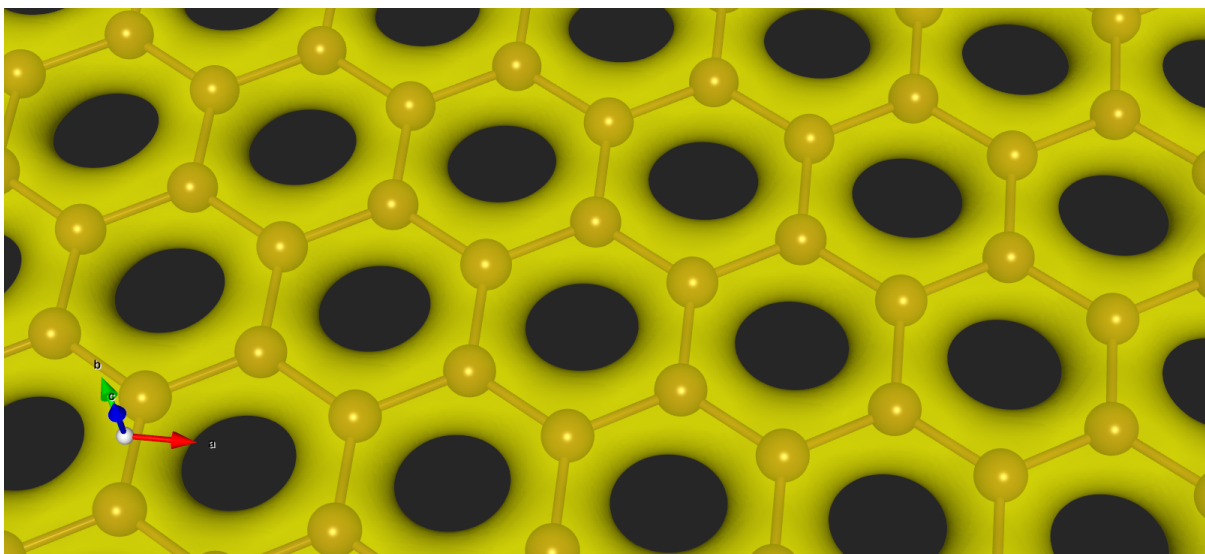
Dalším důležitým programem je VESTA [23], který poskytuje grafické znázornění výpočetní buňky, struktury a vazeb (včetně van der Waalsových interakcí) a prostorového rozložení hustoty náboje.

4. Grafen

Grafen je monovrstva uhlíků neboli jedna vrstva z grafitu. Je uspořádaná v šesterečné struktuře [25]. Tento materiál je pečlivě studován za účelem použití v elektronice [26], optice [27] a materiálovém inženýrství [28], a to díky svým unikátním mechanickým [29], elektronickým [30] a optickým [31] vlastnostem.

4.1. Základy fyziky grafenu

Jak již bylo zmíněno, grafen je monovrstva uhlíků, které jsou uspořádány do šesterečné struktury. Valenční orbitály uhlíku jsou tedy v hybridizovaném sp^2 stavu, a tudíž tvoří silnou σ vazbu. To přispívá k výjimečným mechanickým vlastnostem. V grafenu dále zůstává jedním elektronem obsazený nehybridizovaný p_z orbital, který přispívá k elektronickým vlastnostem. Náboj ve valenčních stavech je tedy rozprostřen podobně, jak je tomu v benzenovém jádře, viz obrázek 4.1.



Obrázek 4.1: Rozložení valenčního náboje grafenu.

Hexagonální 2D strukturu grafenu můžeme popsat následným způsobem. Najdeme dva bázevé druhy atomů A a B . Pozici všech dalších pak dostaneme lineární kombinací translačních vektorů \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 . Pro snazší práci a výpočet pak můžeme tyto vektory vztáhnout k nejmenší vzdálenosti mezi uhlíky. Dostáváme tak vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 ve tvaru

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad a = 1,42 \text{ \AA},^1 \quad (4.1)$$

¹Hodnota vzdálenosti mezi dvěma nejbližšími uhlíky a byla získána výpočty metodou těsné vazby (tight-binding) [25].

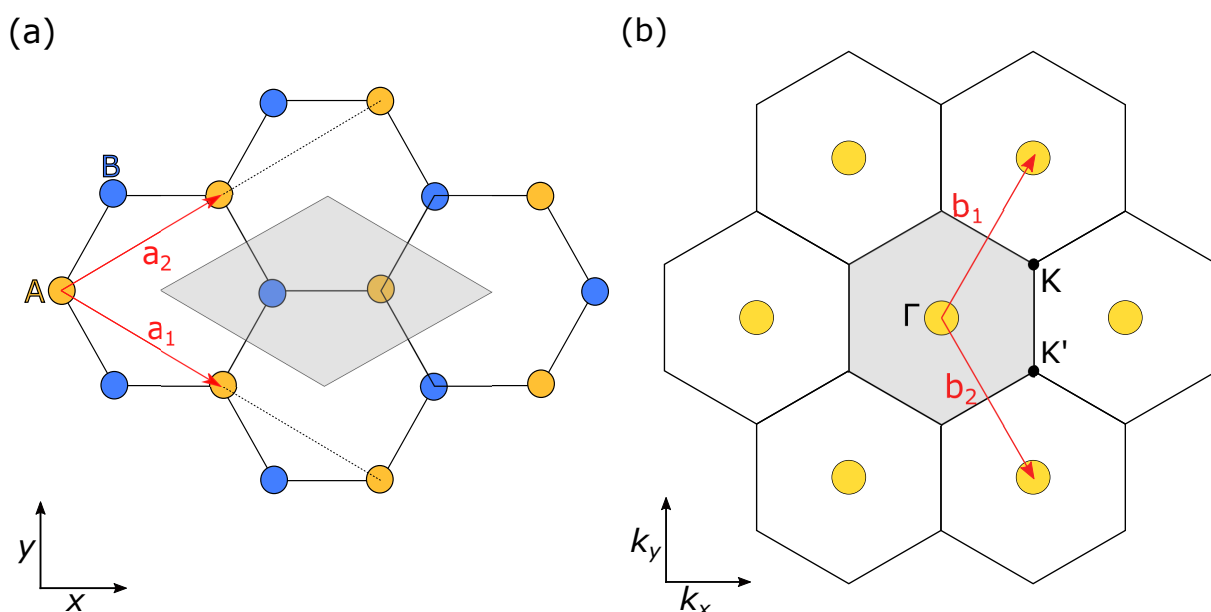
kde a je vzdálenost mezi dvěma nejbližšími uhlíky. Grafické znázornění je uvedeno na obrázku 4.2a. Z těchto translačních vektorů v reálném prostoru můžeme dopočítat i translační vektory v reciprokém prostoru \mathbf{b}_j , a to podle vztahu

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}, \quad (4.2)$$

kde $\delta_{i,j}$ je Kroneckerovo delta. Dostáváme tak

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{-1}{\sqrt{3}} \right), \quad a = 1,42 \text{ \AA}. \quad (4.3)$$

Grafické znázornění je uvedeno na obrázku 4.2b.

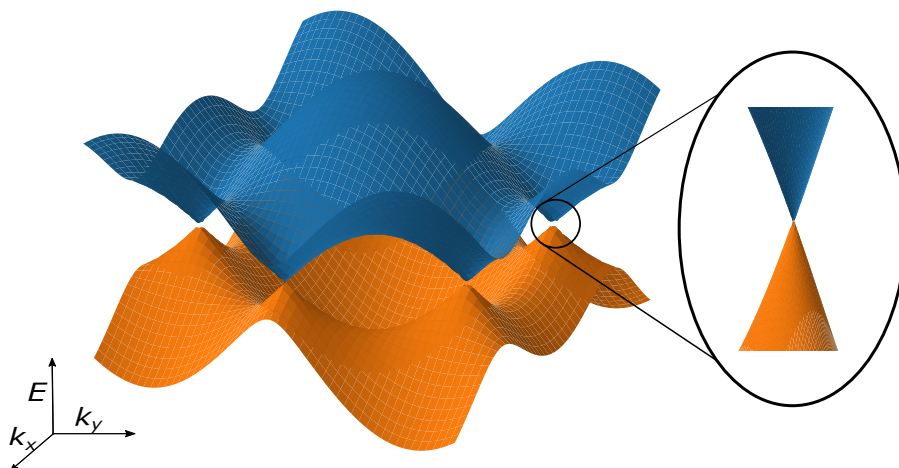


Obrázek 4.2: Grafické znázornění (a) struktury grafenu a jeho translační vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 , (b) reciproké mřížky a odpovídajících translačních vektorů \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 . K a K' znázorňují významné Diracovy body, Γ je centrální bod reciprokého prostoru. Šedě je vyznačena (a) Wignerova-Seitzova buňka, (b) první Brillouinova zóna.

Valenční p_z orbitály vzájemně tvoří vazebný vodivostní π a antivazebný valenční π^* pás. Tento pás má velmi zajímavé elektronické vlastnosti. Disperzní závislost elektronu (obrázek 4.3) má totiž v blízkosti K bodu lineární závislost (ve srovnání s kvadratickou závislostí volného elektronu). Tomuto bodu se říká Diracův bod, jelikož disperzní relace v okolí tohoto bodu je podobná disperzní relaci nehmotných relativistických kvazičástic. Chování by tedy ideálně mělo být popsáno Diracovou relativistickou rovnicí.

Elektrické vlastnosti grafenu můžeme dále měnit několika způsoby, například chemisorpcí, fyzisorpcí nebo magnetickým a elektrickým polem. Dochází tak k posouvání

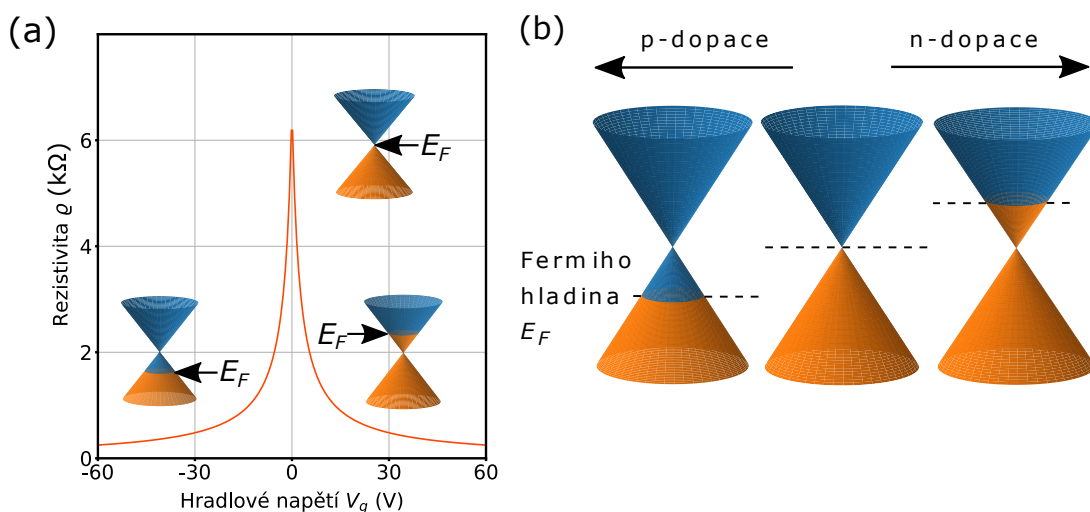
4.1. ZÁKLADY FYZIKY GRAFENU



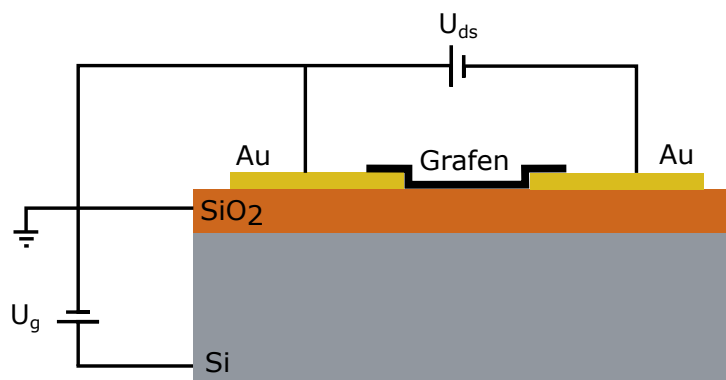
Obrázek 4.3: Disperzní závislost vodivostního π pásu (oranžově) a valenčního π^* pásu (modře). V okolí K bodu je závislost lineární.

Fermiho hladiny v energiovém spektru nahoru (n-dopování), nebo naopak dolů (p-dopování). Při n-dopování dochází k elektronové vodivosti, při p-dopování dochází k vodivosti děrové.

Jak již bylo řečeno, typickým příkladem změny elektrických vlastností grafenu je adsorpce molekul. Díky adsorpci dochází k dopování náboje na grafen. V experimentu se pak zjištění dopování provádí přiložením hradlového napětí a hledáním maximálního odporu (viz schéma na obrázku 4.4). Při maximálním odporu má totiž grafen Fermiho hladinu na úrovni Diracova bodu. Tento postup je základem pro grafenové senzory, kterým je věnována další podkapitola.



Obrázek 4.4: Schéma (a) závislosti rezistivity na hradlovém napětí pro čistý grafen, (b) posun Fermiho hladiny při p-dopování a n-dopování.



Obrázek 4.5: Schéma polem řízeného tranzistoru na bázi grafenu. Na zlaté elektrody (zdrojová a odtoková) je připojeno napětí U_{ds} a na křemíkový substrát je přivedeno hradlové napětí U_g .

4.2. Grafenové senzory

Pro praktické měření se často používá zapojení grafenu jako polem řízeného tranzistoru (FET - Field Effect Transistor). Schéma tohoto zapojení je znázorněno na obrázku 4.5. Výhodou tohoto zapojení je jak jednoduchost, tak i možnost poměrně přesně kontrolovat tloušťku izolační vrstvy SiO_2 . To je důležité, jelikož tloušťka této vrstvy určuje následnou míru dopování grafenu. Zapojení FET tranzistoru můžeme zjednodušit modelem deskového kondenzátoru. V tomto modelu pak můžeme koncentraci nosičů náboje n vyjádřit podle vztahu [32]

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} U_g, \quad (4.4)$$

kde ϵ_0 , ϵ_r je permitivita vakua a relativní permitivita, d je tloušťka izolační vrstvy a U_g je hradlové napětí.

5. Rešerše

Nyní budou uvedeny články, které tvoří základ pro praktickou část, nebo které zasazují tuto práci do kontextu současného výzkumu v oblasti kvantově-mechanických výpočtů adsorpce kyslíku a močoviny na grafen.

5.1. Adsorpce kyslíku na grafen

V článku [33] počítali Xinghua Zhu et al. vliv adsorpcí jednoho i více atomů kyslíku na strukturu a elektronové vlastnosti grafenu. K výpočtům použili program CASTEP [34] s výměnným-korelačním funkcioálem PBE [11]. Výpočty provedli na superbuňce o velikosti $4 \times 4 \times 1$ původní buňka, která obsahovala 32 atomů uhlíku.

Následně provedli výpočet pásové struktury pro optimalizované struktury grafen-oxidu, který obsahoval jeden, dva a tři kyslíky v pozici nad spojnicí dvou uhlíku (tj. pozice „bridge“). Zjistili, že v případě adsorpce jednoho kyslíku se nevytváří zakázaný pás. Pro dva adsorbované kyslíky se vytváří zakázaný pás v závislosti na vzájemné pozici kyslíků o velikosti 0,279 eV pro meta-pozice a 0,056 eV pro para-pozice. Adsorpce tří kyslíků v meta-pozicích pak překvapivě opět neotevřává zakázaný pás.

Dále provedli výpočet vakancí jednoho i více uhlíků. Vakance byly v případě vícečetných poruch sdružené. Tyto vakance vždy otevřely zakázaný pás. V případě vakance jednoho atomu uhlíku je šířka zakázaného pásu 0,358 eV, v případě dvou atomů 0,110 eV, v případě tří atomů uhlíku 0,472 eV. Následně „vyplnili“ vakance kyslíky (provedli substituci atomů uhlíku). Takto substituovaná struktura měla vždy větší šířku zakázaného pásu, a to 0,578 eV pro jeden substituovaný atom, 0,557 eV pro dva a 0,666 eV pro tři substituované atomy.

H. J. Yan et al. publikovali v článku [35] výsledky studie zaměřené na chemisorpci atomárního kyslíku a fyzisorpci molekulárního kyslíku na grafen. Dále studovali vliv substituovaného atomu dusíku na tyto adsorpce. K výpočtům použili program VASP [18, 19, 20, 21], výměnný korelační funkcioál PW91 [12] a superbuňku o velikosti $4 \times 4 \times 1$ původní buňka obsahující 32 atomů uhlíku.

Při výpočtu fyzisorpce molekuly kyslíku zjistili protažení vazby mezi kyslíky na 1,263 Å z původních 1,235 Å a adsorpční vzdálenosti 2,824 Å. Adsorpční energie definovaná jako $E_{ad} = -\frac{1}{2} \times [E(GO) - E(G) - E(O_2)]$ byla 0,13 eV. Po substituování atomu uhlíku atomem dusíku se molekula přiklonila a natočila k atomu dusíku. Adsorpční vzdálenost se

snížila na 2,461 Å pro kyslík blíže dusíku a na 2,280 Å pro kyslík dále od dusíku. Samotná vazba mezi kyslíky byla opět protažena, a to na 1,280 Å.

Při chemisorpci atomu kyslíku našli dvě stabilní pozice – nad atomem uhlíku (pozice TOP) a nad spojnicí dvou nejbližších atomů uhlíku (pozice BRIDGE). S adsorpční energií zdefinovanou jako $E_{ad} = -1 \times [E(C_{32}O) - E(C_{32}) - E(O)]$ je stabilnější pozice BRIDGE s adsorpční energií 3,97 eV vůči pozici TOP s adsorpční energií 3,25 eV. Délka vazby přímo odpovídá adsorpční energii a je dlouhá 1,472 Å pro BRIDGE pozici a 1,418 Å pro TOP pozici. Dochází také k prohnutí grafenové vrstvy, a to o 0,340 Å pro BRIDGE pozici a o 0,398 Å pro TOP pozici.

V neposlední řadě sledovali pomocí metody CINEB (Climbing Image Nudge Elastic Band) [36] migrační trasy podél vazeb atomů uhlíku. Dospěli k maximálnímu rozdílu energií 0,72 eV. V případě disociace molekuly kyslíku fyzikálně vázanou ke grafenu na dva kyslíky chemicky vázané ke grafenu pozorovali energiovou bariéru 2,39 eV. V případě grafenu dopovaného dusíkem je tato bariéra poloviční.

5.2. Adsorpce močoviny na grafen

Močovina neboli karbonyldiamid ((NH₂)₂CO), je organická molekula složená z dvou amidových skupin NH₂ připojených na karbonylovou skupinu CO. Od svého objevení v roce 1727 [37] začala postupně získávat na významu v chemickém [38], lékařském [39, 40, 41], zemědělském [42] i automobilovém [43] průmyslu.

Stěžejní článek byl publikován Rajanem Singhem a Royem Pailym z Indického technologického institutu Guwahati [37]. Provedli výpočet adsorpce močoviny na vrstvu čistého grafenu a grafenu dopovaného přechodnými kovy. K výpočtu použili program SIESTA [44] a výměnný korelační funkcionál PBE [11]. Dále použili 5 × 5 × 1 superbuňku grafenu, která obsahovala 50 atomů uhlíku. Při dopování byl nahrazen jeden atom uhlíku atomem daného tranzitního kovu.

Struktura byla nejdříve optimalizována algoritmem sdruženého gradientu. Jako kritérium bylo zvoleno, že maximální síla působící na ionty nesmí přesáhnout 0,01 eV/Å. Vrstva vakua mezi jednotlivými rovinami grafenu byla nastavena na 15 Å. Objevili tak dvě metastabilní orientace močoviny a jednu orientaci stabilní. Stabilní orientace byla vždy planárně orientována s rovinou grafenu. Vypočetli adsorpční energii molekuly močoviny na čistý grafen 0,776 eV.

5.2. ADSORPCE MOČOVINY NA GRAFEN

Dále stanovili hustotu stavů a porovnali ji s čistým grafenem. Nedošlo zde k žádným změnám v okolí Fermiho hladiny. Přenos náboje byl spočítán jako velmi malý a to 0,065 elektronů od grafenu na molekulu močoviny.

Také hledali vhodný přechodný kov, který by zesílil adsorpční efekt. Jako kandidáty zvolili vanad, titan, železo a chrom. Zjistili, že pro zesílení adsorpčních vlivů je nejvhodnější vanad s adsorpční energií 2,702 eV a přeneseným nábojem 0,141 e⁻ směrem na grafenovou vrstvu (tj. opačným směrem než v případě čistého grafenu).

6. Výsledky výpočtů adsorpce kyslíku a močoviny na grafen

V následující části budou uvedeny výsledky vypočítané v programu VASP [18, 19, 20, 21] s využitím tzv. Projector Augmented Wave (PAW) [45, 46] pseudopotenciálů.

6.1. Optimalizace potřebných struktur

Pro dosažení správných výpočtů je nejdříve nutné správně optimalizovat původní strukturu. V opačném případě by například mohlo dojít k vytvoření napětí uvnitř grafenové vrstvy, a tudíž k otevření zakázaného pásu [47]. Správné optimalizace dosáhneme pouze tehdy, pokud vhodně nastavíme parametry pro výpočet. Další parametry přímo ovlivňují fyzikální podstatu výpočtu, jiné určují přesnost výpočtu. Některé parametry jsou pak pouze technického rázu a ovlivňují většinou pouze rychlost výpočtu.

Důležitými parametry při optimalizaci struktury jsou kriteria konvergence elektronové struktury a pozice atomů. Elektronová struktura byla považována za zkonvergovanou, pokud rozdíl energie mezi posledními dvěma kroky byl maximálně $1 \cdot 10^{-6}$ eV (parametr EDIFF = 1E-6). Pozice atomů byly považovány za zkonvergované, pokud byla maximální síla působící na atomy menší než 0,01 eV/Å (parametr EDIFFG = -0.01).

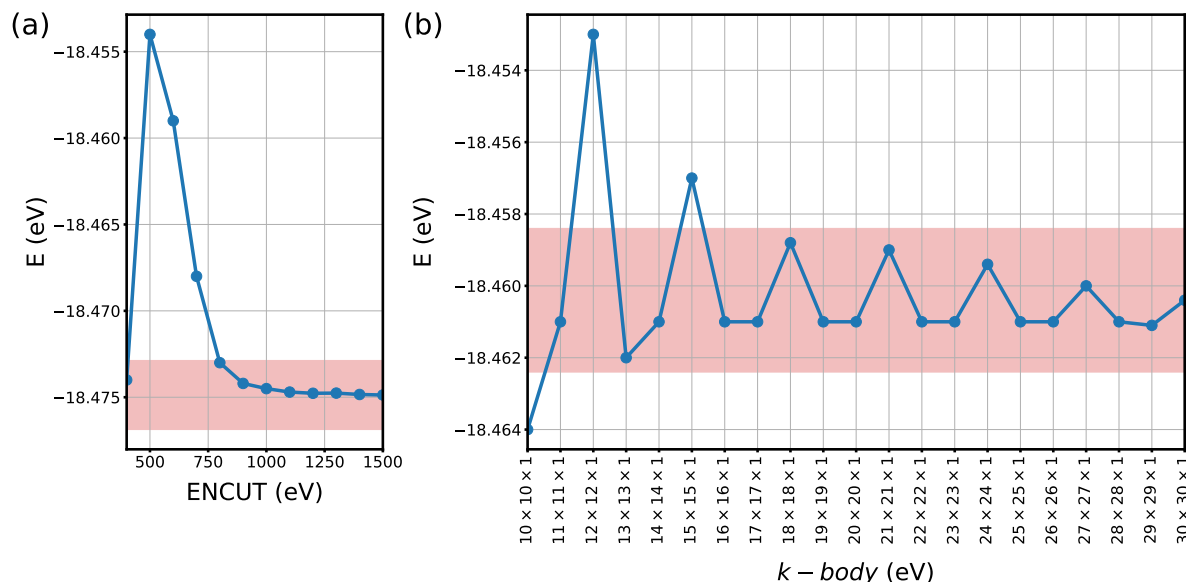
Dalším důležitým parametrem je vzorkování reciprokého prostoru, v kterém probíhá výpočet. Bez dostatečně husté sítě nebudeme mít adekvátně popsanou elektronovou strukturu. Energie a i pozice atomů se tak může od optimální lišit. Dále je také důležité určit rozložení těchto bodů v první Brillouinově zóně. Body, ve kterých probíhá výpočet (tzv. *k-points*, česky „*k-body*“), by měly zahrnovat význačná místa, která určují vlastnosti materiálu. Dále je vhodné tyto body rozmístit tak, aby se dalo využít symetrie reciprokého prostoru. Výhodou při výpočtu pak může být skutečnost, že čím větší výpočetní buňku máme, tím menší je odpovídající buňka v recipročném prostoru, a tudíž je potřeba i méně výpočetních bodů. Množství *k-bodů* se liší i v závislosti na použitém výměnném-korelačním funkcionalu, proto budou jednotlivé hodnoty uvedeny až u daného výpočtu.

V neposlední řadě je důležitým parametrem maximální energie, kterou mohou mít rovinné vlny, do kterých je vlnová funkce rozložena (parametr ENFCUT). Při příliš nízkém nastavení nemusí být opět vlnová funkce správně popsána. Je zde mnoho dalších parametrů, které se dají nastavit, avšak většina z nich již nemá vliv na přesnost výpočtu, a bude proto zmíněna pouze u daného výpočtu.

6.1.1. Optimalizace elementární buňky

Pro zajištění kvalitního počátečního odhadu mřížkových parametrů a pozic jednotlivých atomů byla stažena již optimalizovaná struktura, která byla publikována v článku [48]. Pro výpočty byl nejdříve použit GGA výměnný-korelační funkcionál – konkrétně Perdewův-Burkeho-Ernzerhofův funkcionál (PBE) [11]. Pro optimalizaci elektronové struktury bylo použito stabilnější Davidsonovo iterační schéma (blocked Davidson iteration scheme, parametr `ALGO = Normal`) a pro optimalizaci atomových pozic byl použit robustnější algoritmus sdruženého gradientu (conjugate gradient algorithm, `IBRION = 2`).

Dále byly určeny počty *k*-bodů a hodnota `ENCUT`. Byly provedeny výpočty s postupně narůstajícími hodnotami: v případě *k*-bodů od $3 \times 3 \times 1$ do $30 \times 30 \times 1$; v případě hodnot `ENCUT` od 300 eV do 1500 eV. Kritérium bylo zvoleno tak, že energie získaná výpočtem se musela lišit maximálně o 1 meV/atom od teoreticky nejpřesnějšího provedeného výpočtu. Počet výpočetních bodů v první Brillouinově zóně tak byl $18 \times 18 \times 1$ s vystředěním v charakteristickém bodě Γ (střed první Brillouinovy zóny), viz obrázek 6.1b. Vystředění do bodu Γ je důležité zejména kvůli správnému popisu elektronických vlastností grafenu a využití symetrie rozložení bodů v první Brillouinově zóně. Optimální maximální energie rovinných vln, do kterých je vlnová funkce rozvedena, byla 800 eV (`ENCUT = 800`), viz obrázek 6.1a.



Obrázek 6.1: Konvergence (a) hodnot maximální energie rovinných vln (`ENCUT`), (b) *k*-bodů. Konvergenční pás 1 meV/atom je vyznačen červeně.

Využití Blochových funkcí ve VASPU sice dává výpočetní výhodu při počítání periodických struktur, ale například molekuly je pak těžší optimalizovat. Při takových výpočtech

6.1. OPTIMALIZACE POTŘEBNÝCH STRUKTUR

se volí velikost výpočetní buňky taková, aby molekuly v sousedních buňkách vzájemně neinteragovaly. V případě 2D materiálů (v našem případě grafenu) je tedy potřeba zvolit optimální vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami. Při příliš malé vzdálenosti dojde k vzájemnému ovlivnění jednotlivých vrstev, a tím pádem počítáme spíše 3D materiál z periodicky uspořádaných 2D vrstev. Při příliš velké vzdálenosti se zbytečně prodlužuje délka všech následujících výpočtů. Proto byla optimalizována vzdálenost jednotlivých rovin grafenu od sebe. Optimální vzdálenost rovin byla 15 Å, což je plně dostačující na zkoumání adsorpcí v této práci zkoumaných molekul.

Na závěr byly optimalizovány samotné parametry elementární buňky, tj. translační vektory a úhly, které svírají, a objem buňky. Nejprve byly optimalizovány jak délky jednotlivých vektorů, tak i jejich úhly, a i celkový objem výpočetní buňky (parametr ISIF = 3). Následně byl objem buňky „zmrazen“ a byla provedena série výpočtů, při kterých se škálovala velikost všech vektorů v rozmezí od 0,95 do 1,05 násobku původní délky (parametr ISIF = 4, škálování vektorů nastaveno v souboru POSCAR). Energie těchto optimalizovaných buněk byly vykresleny a proloženy metodou nejmenších čtverců. Tím byly získány parametry buňky s nejnižší energií. S těmito parametry byla provedena finální optimalizace, při které se opět optimalizovaly všechny parametry (tj. translační vektory a jejich úhly, objem buňky). U výsledné struktury bylo zkontrolováno, zda má nejnižší energii ze všech provedených výpočtů a byla prohlášena za optimalizovanou. Vypočítané parametry budou uvedeny a diskutovány dále (tabulka 6.1).

6.1.2. Optimalizace superbuňek grafenu

Při studiu adsorpcí molekul na povrch substrátu je jedním z důležitých parametrů adsorpční energie dané molekuly. Následně pak můžeme například studovat, jak adsorpce mění rozložení náboje na substrátu. Pokud však budou dvě adsorbované molekuly příliš blízko sebe, bude rozložení náboje ovlivněno i vzájemnou interakcí. Aby se vzájemné působení odstranilo, vytvoří se tzv. superbuňky (z anglického *supercells*) jako celočíselné násobky původních buněk. Na tyto superbuňky se následně nechávají adsorbovat molekuly, přičemž se sleduje závislost energie na velikosti výpočetní buňky. Pokud se již adsorpční energie nemění, můžeme říci, že buňka je dostatečně velká.

Z těchto důvodů byly vytvořeny superbuňky o velikost $2 \times 2 \times 1$ až $6 \times 6 \times 1$. Větší buňky nebylo kvůli dostupným výpočetním kapacitám možné optimalizovat. Superbuňky byly vytvořeny z již předešlé optimalizované buňky (viz. předchozí kapitola). Proto nebylo nutné superbuňku rozměrově optimalizovat. Jako ověření byla nastavena optimalizace pozic atomů (parametr ISIF = 2), při které došlo ke konvergenci již při prvním kroku. Počet

6. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ ADSORPCE KYSLÍKU A MOČOVINY NA GRAFEN

k -bodů byl úměrně zmenšen z původních $18 \times 18 \times 1$ bodů, tj. například pro superbuňku $3 \times 3 \times 1$ byl zvolen počet k -bodů jako $6 \times 6 \times 1$.

6.1.3. Zahrnutí van der Waalsovy interakce

V principu můžeme pozorovat dva druhy adsorpce: chemisorpci a fyzisorpci. Při chemisorpci se vytváří chemické vazby mezi substrátem a adsorbovanou molekulou. Energie této vazby je vyšší než v případě fyzisorpce a vzdálenost mezi adsorbovanou molekulou a substrátem je nižší. Naopak v případě fyzisorpce nedochází k vytvoření chemické vazby. Vazbu zprostředkovávají interakce, které jsou z principu méně lokalizované. Souhrnně se tyto interakce nazývají van der Waalsovy interakce. Tyto interakce můžeme dále dělit podle způsobu vzniku na coulombovské, indukované, a disperzní. Coulombovské interakce vznikají mezi polarizovanými molekulami vlivem prosté elektrostatické interakce. U indukovaných interakcí je jedna z molekul přirozeně polarizovaná, druhá je naopak nepolární. Polarizovaná molekula pak indukuje náboj v nepolární molekule a vzniká interakce. Třetí, disperzní interakce, vzniká mezi nepolárními molekulami. I když časový průměr hustoty náboje je v těchto molekulách rovnoměrný, dochází zde vlivem oscilací k dočasným nepatrným výchylkám rozložení náboje. Při přiblížení těchto molekul pak dojde k synchronizaci těchto výchylek a interakci.

V předešlých odstavcích byl pro optimalizaci použit výměnný korelační funkcionál PBE. Tento funkcionál však nepostihuje van der Waalsovy interakce, které jsou pro fyzisorpci molekul velmi důležité. Z tohoto důvodu byly vyvinuty tzv. van der waalsovské funkcionály, které přidávají další člen, který postihuje právě tyto interakce. Daň za přesnější výpočty je však delší doba výpočtu. V našem případě byl použit optB86b van der waalsovský výměnný korelační funkcionál [15]. Postup optimalizace byl stejný jako v případě PBE funkcionálu. Jediný rozdíl spočívá ve zvolené maximální energii rovinných vln. V případě funkcionálu optB86b byl nastaven na 900 eV (ENCUT = 900).

Tabulka 6.1: Mřížková konstanta a a charakteristický úhel α grafenu při výpočtu pomocí funkcionálu PBE a optB86b a při porovnání s literaturou, kde byl použit funkcionál PBE.

	PBE	optB86b	Jiné články [33]
a (Å)	1,424	1,429	1,420
α (°)	120,0	120,0	120,0

6.1. OPTIMALIZACE POTŘEBNÝCH STRUKTUR

Při srovnání PBE funkcionálu s funkcionálem optB86b v tabulce 6.1 je rozdíl v řádu tisícín Å, tj. zanedbatelný. Při srovnání s článkem [33], při kterém byl použit software CASTEP [34] a výměnný korelační funkcionál PBE, dostáváme velmi podobné hodnoty.

6.1.4. Optimalizace adsorbátu

Jako adsorbát byly v souladu se zadáním zvoleny atomární kyslík, molekulární kyslík a molekula močoviny. Maximální hodnota energie rovinných vln byla nastavena na hodnotu 1200 eV, což je dostatečně velká hodnota (pod limitem 1 meV/atom vůči energii 1500 eV). Výpočty proběhly s oběma výměnnými korelačními funkcionály, vždy s jedním *k*-bodem uprostřed první Brillouinovy zóny. VASP při výpočtech využívá symetrizaci na základě tvaru výpočetní buňky. V některých případech tak může dojít k umělé symetrizace náboje atomu. Z toho důvodu byly použity výpočetní buňky s narušenou symetrií s mřížkovými parametry $a = (15; 2; 1)$, $b = (1; 14, 5; 3)$ a $c = (1; 3; 15, 5)$. U atomu kyslíku i molekuly kyslíku očekáváme dva nespárované elektrony, které přispívají k magnetizaci. Proto byly výpočty spinově polarizované (parametr ISPIN = 2). U molekuly močoviny sice není takové chování očekávané, avšak i tak byl proveden kontrolní spinově polarizovaný výpočet, který tuto domněnku potvrdil.

6.1.5. Optimalizace grafenové vrstvy s adsorbáty

Následně byly optimalizovány struktury grafen-oxidu, grafen s adsorbovaným molekulárním kyslíkem a grafen s adsorbovanou močovinou. Parametry výpočtu byly zvoleny stejně jako při předchozích strukturních optimalizacích. Uvedené výsledky byly počítány pro největší superbuňku $6 \times 6 \times 1$.

Grafen s atomárním kyslíkem

Jak již bylo zmíněno v kapitole 5, podle článku [35] atomární kyslík adsorbuje ve dvou charakteristických pozicích – nad spojnicí dvou nejbližších atomů uhlíku (pozice „bridge“) a nad uhlíkovým atomem (pozice „top“), přičemž pozice nad spojnicí je stabilnější o 0,755 meV. Z tohoto důvodu byl kyslík optimalizován právě v této pozici. Při adsorpci se všechny elektrony vyskytují v párech. Z tohoto důvodu byl zvolen spinově nepolarizovaný výpočet (parametr ISPIN = 1). Rovněž bylo provedeno ověření se spinově polarizovaným výpočtem, dávající stejný výsledek.

Vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.2. Dochází k prohnutí grafenové vrstvy směrem ke kyslíku. Výška prohnutí je v případě PBE funkcionálu menší (0,527 Å) než

6. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ ADSORPCE KYSLÍKU A MOČOVINY NA GRAFEN

v případě optB86b funkcionálu (0,491 Å) a ve srovnání s článkem [35], kde byl použit funkcionál PW91, je prohnutí přibližně o polovinu větší. Vzdálenost kyslíku od uhlíku je v případě obou funkcionálů podobný – přibližně 1,47 Å, což je přibližně o 0,2 Å delší vzdálenost, než je vzdálenost dvou nejbližších uhlíků. Při srovnání s funkcionálem PW91 v článku [35] dostáváme opět podobný výsledek.

Grafen s molekulou kyslíku

Podle článku [35] tíhne molekula kyslíku k uspořádání na spojnici dvou nejbližších uhlíků. V našem případě docházelo ke stejnému uspořádání. Vzhledem k očekávané magnetizaci byl zvolen spinově polarizovaný výpočet. Výsledný magnetický moment systému byl vždy zanedbatelně menší, než v případě samotné molekuly kyslíku, a to $1,9992 \mu_B$. To může být následek slabé interakce mezi adsorbentem a substrátem.

Vypočítané hodnoty jsou opět uvedeny v tabulce 6.2. Vzdálenost molekuly od grafenu je při zahrnutí přitažlivé van der Waalsovi interakce přibližně o 0,5 Å kratší než v případě PBE funkcionálu. Naopak délka vazby mezi kyslíky je delší, kvůli přiblížení povrchu grafenu, a tudíž i silnější interakci s grafenem. Vazba se tak „napíná“ a snaží se přiblížit délce vazby mezi uhlíky. To je vidět i v porovnání s délkou vazby volné molekuly kyslíku. Prodloužení vazby je však poměrově malé – v rámci jednotek procent. Při porovnání se funkcionálem PW91 použitým ve článku [35] je vzdálenost molekuly od grafenové vrstvy větší, a to i v případě funkcionálu optB86b. Délka kyslíkové vazby, ať na substrátu, nebo i ve volném prostoru, však vychází totožně (v rámci nejistot výpočtu).

Grafen s molekulou močoviny

Již dříve bylo zmíněno, že při vazbě močoviny s grafenem budou hlavní roli hrát van der Waalsovy interakce. Molekula močoviny by tedy měla přirozeně tíhnout k planárnímu uspořádání s grafenem, jelikož právě v tomto uspořádání bude interakce nejsilnější. Ke stejnému závěru dospěli výpočtem v článku Soler et al. [37]. Z tohoto důvodu byla optimalizována struktura právě v tomto uspořádání. Posunutím molekuly močoviny v rovině grafenu docházelo pouze k zanedbatelným změnám energie. Byla také testována jiné natočení a jiné pozice molekuly močoviny. Všechny stavy však byly buď metastabilní a méně stabilní než v planárním uspořádání, nebo rovnou tíhly k planárnímu uspořádání.

V tabulce 6.2 můžeme vidět vypočítané vzdálenosti močoviny od roviny grafenu s využitím výměnných korelačních funkcionálů PBE a optB86b. Podobně jako v případě adsorpce molekuly kyslíku, je vzdálenost močoviny od grafenu menší při zahrnutí van der

6.2. ADSORPČNÍ ENERGIE

Waalsovských interakcí. V porovnání se článkem [37] (uvedeným v rešerši, kapitola 5), ve kterém použili PBE funkcionál, dostáváme výrazně větší vzdálenosti. V případě použití stejného PBE funkcionálu dostáváme vzdálenost přibližně o 0,8 Å vyšší a i při zahrnutí van der Waalsových interakcí je tato vzdálenost větší. To může být způsobeno použitím jiného výpočetního programu – SIESTy, která využívá bázi lokalizovaných atomových orbitalů (na rozdíl rovinných vln používaných VASPem).

Tabulka 6.2: Délka vazby C–O $d_{GO}(C; O)$ a prohnutí grafenové vrstvy $d_{GO}(C_{max}; G)$ v grafen-oxidu, vzdálenost molekuly kyslíku od grafenu $d_{GO_2}(C; O_2)$ a délka vazby molekuly kyslíku $d_{GO_2}(O; O)$ při adsorpci molekuly kyslíku na grafen, délka vazby volné molekuly kyslíku $d_{O_2}(O; O)$ a vzdálenost močoviny od grafenu $d_{Gu}(urea; G)$. Všechny hodnoty jsou vypočítané funkcionály PBE a optB86b a porovnány s hodnotami v jiných člancích.

	PBE	optB86b	Jiné výpočty
$d_{GO}(C; O)$ (Å)	1,464	1,470	1,472 [35]
$d_{GO}(C_{max}; G)$ (Å)	0,527	0,491	0,340 [35]
$d_{GO_2}(C; O_2)$ (Å)	3,440	2,928	2,824 [35]
$d_{GO_2}(O; O)$ (Å)	1,240	1,264	1,245 [35]
$d_{O_2}(O; O)$ (Å)	1,232	1,233	1,235 [35]
$d_{Gu}(urea; G)$ (Å)	3,672	3,196	2,86 [37]

6.2. Adsorpční energie

Dále byly vypočteny adsorpční energie jednotlivých molekul. Adsorpční energie je definována jako uvolněná energie při dosednutí adsorbátů na substrát. Dostáváme tedy vztah

$$E_{ad} = - [E_{G+ad} - (E_G + E_{ad})] \quad (6.1)$$

kde E_{G+ad} , E_G a E_{ad} je vypočítaná energie grafenu s adsorbátů, grafenu a samotného adsorbátu v tomto pořadí.

Z hlediska chemických reakcí se dá energie adsorbátu E_{ad} nahradit jiným členem, který odpovídá dané chemické rovnici. Například pro reakci



kde G je vrstva grafenu, O_2 je molekula kyslíku a GO je grafen-oxid, dostáváme místo energie adsorbátu pouze jednu polovinu energie adsorbentu $\frac{1}{2}E_{O_2}$. Adsorpční energie tedy závisí na volbě chemické reakce.

6.2.1. Vypočtené adsorpční energie

Hodnoty adsorpčních energií byly vypočítány opět funkcionaly PBE a optB86b podle rovnice 6.1 pro největší superbuňku $6 \times 6 \times 1$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.3.

Adsorpce atomárního kyslíku na grafen by měla podle výpočtů proběhnout vždy. Adsorpční energie se zahrnutím van der Waalsových interakcí je pak vyšší, což je v souladu s očekáváním. Při srovnání s článkem [35], ve kterém byl použit funkcional PW91, je však adsorpční energie přibližně o 1,5 eV nižší. Při dosednutí molekuly kyslíku na grafen nikdy nedojde bez vnějších vlivů k jeho samovolnému rozštěpení, jelikož adsorpční energie vychází záporně.

Adsorpční energie molekuly kyslíku vypočítaná funkcionalem PBE je velice nízká – přibližně 0,26 eV. Podobně jako v případě atomárního kyslíku je rozdíl mezi funkcionalem PBE a optB86b přibližně 200 meV. Adsorpční energie je tak s van der Waalsovými interakcemi podle očekávání vyšší. Ve srovnání s článkem [35], ve kterém byl použit funkcional PW91 je však i tak adsorpční energie mnohem nižší. Rozdíl oproti funkcionalu PBE je více jak 200 meV.

Zajímavý je pak případ močoviny. Adsorpční energie vypočítána funkcionalem PBE vychází mnohem nižší než v článku zmíněném v rešerši [37]. Výsledky článku se však nepodařilo reprodukovat. Příčinou je pravděpodobně použití jiného výpočetního programu – v našem případě VASP, v jejich případě SIESTA. Program SIESTA na rozdíl od VASPU využívá „linear-scaling DFT“, které zahrnuje některé dodatečné aproximace [49, 50].

Tabulka 6.3: Adsorpční energie atomárního kyslíku $E_{ad,O}$, molekulárního kyslíku E_{ad,O_2} a močoviny $E_{ad,urea}$ vztažené vůči atomárního kyslíku O a molekulárního kyslíku O_2 , vypočítané funkcionaly PBE a optB86b ve srovnání s výpočty v jiných člancích.

	PBE	optB86b	Jinné články
$E_{ad,O}$, ref O (eV)	2,377	2,550	3,97 [35]
$E_{ad,O}$, ref O_2 (eV)	-0,909	-0,740	-
E_{ad,O_2} , ref O_2 (eV)	0,026	0,205	0,260 [35]
$E_{ad,urea}$ (eV)	0,073	0,452	0,776 [37]

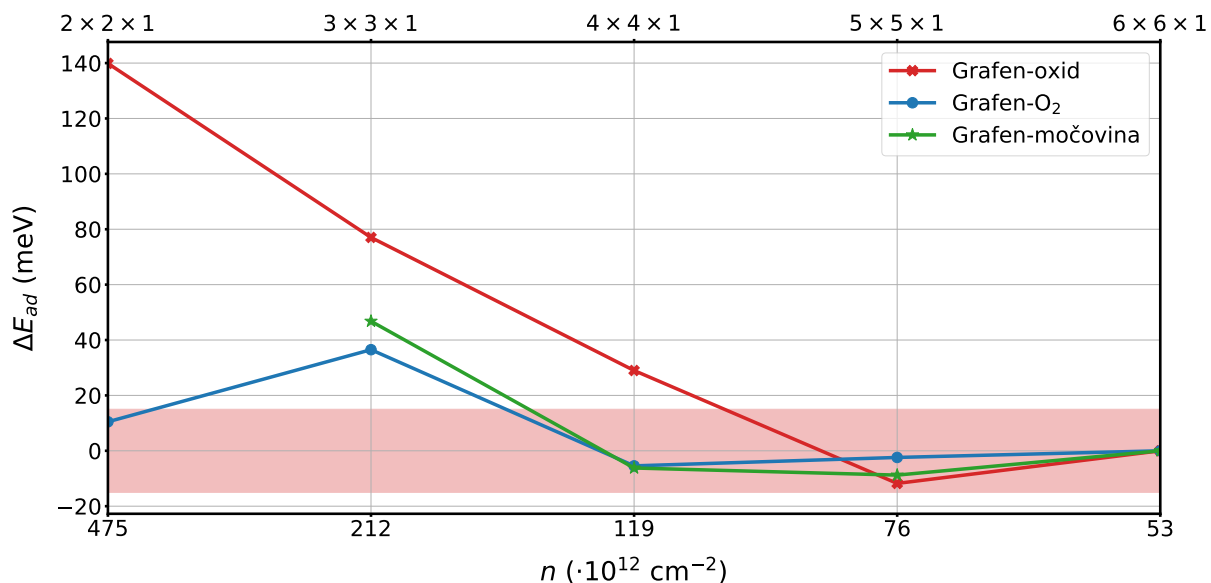
6.2.2. Závislost adsorpční energie na koncentraci adsorbátu

Díky způsobu určení konvergentní hodnoty adsorpční energie získáváme taktéž závislost adsorpční energie na koncentraci adsorbátu. Stačí pouze určit plochu S dané grafenové

6.2. ADSORPČNÍ ENERGIE

superbuňky. Koncentrace n je pak jednoduše $n = \frac{1}{S}$. Tento přepočít je pak důležitý zejména pro porovnání s experimentem.

Vypočítaná závislost je vykreslena na obrázku 6.2. Adsorpční energie atomu kyslíku konverguje při konvergenčním limitu 15 meV pro superbuňku o velikosti $5 \times 5 \times 1$ původní buňky. V případě molekuly kyslíku a močoviny vidíme tuto konvergenci již při superbuňce o velikosti $4 \times 4 \times 1$. To může naznačovat větší a více rozprostřený přenesený náboj při adsorpci atomárního kyslíku.



Obrázek 6.2: Změny adsorpční energie atomu kyslíku a molekuly močoviny vůči nejmenší vypočítané koncentraci ($53 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-12}$). Tato změna adsorpční energie je uvedena v závislosti na koncentraci adsorbentu a velikosti superbuňky. Červeně je vyznačeno zvolené konvergenční kritérium $\pm 15 \text{ meV}$.

6.2.3. Termální korekce

Na adsorpci molekul se rovněž můžeme podívat z poněkud odlišného hlediska – z pohledu termodynamiky. Předpokládejme, že experiment probíhá v prostředí o konstantním tlaku a teplotě. To je v případě našeho experimentu rozumný předpoklad, jelikož adsorpce probíhají za pokojových podmínek. V takovýchto případech je výhodné použití Gibbsovy energie (dříve Gibbsova volná energie nebo volná entalpie). Ta je dána vztahem

$$G = H - TS = U + pV - TS, \quad (6.3)$$

6. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ ADSORPCE KYSLÍKU A MOČOVINY NA GRAFEN

kde H je entalpie, U je vnitřní energie, p je tlak, V je objem, T je teplota a S je entropie systému. Pokud nyní daný vztah diferencujeme, pak díky prvnímu zákonu termodynamiky $dU = \delta Q - pdV$ dostáváme za konstantního tlaku a teploty

$$dG = \delta Q - TdS. \quad (6.4)$$

Nyní při porovnání s druhým termodynamickým zákonem pro uzavřený systém $TdS \geq \delta Q$ dostáváme

$$dG \leq 0 \quad (6.5)$$

při samovolné reakci. Tohoto výsledku lze s výhodou využít, jelikož reakce bude samovolně probíhat pouze tehdy, pokud bude změna Gibbsovy energie záporná. Při samotné adsorpci molekuly na povrch substrátu se entropie systému vždy musí zmenšit, jelikož jsou omezeny stupně volnosti adsorbátu. Tudíž podle rovnic 6.4 a 6.5 vždy při adsorpci dojde k uvolnění tepla. Jedná se tedy o exotermní reakci.

Při samotných výpočtech často dostáváme pouze energii systému ve svém lokálním minimu při teplotě 0 K. Proto se dále dělají teplotní korekce, které nám dávají lepší představu, zda reakce proběhne či ne. Některé výpočetní programy mají tyto korekce již zabudované (například program Gaussian [51]), jiné programy tyto korekce zahrnuté nemají (například VASP). V těchto případech se dá udělat následné zpracování dat (anglicky *post-processing*).

V této práci bylo využito programu VASPKIT [24], které pomáhá termální korekce dopočítat. Tento program využívá stejné postupy jako program Gaussian a funguje následovně. Pro molekuly v plynné fázi nejprve určí vnitřní energii a entropii ze vztahů

$$U = RT^2 \left(\frac{\delta \ln(q_t q_v q_r q_e)}{\delta T} \right)_V, \quad (6.6a)$$

$$S = R \left(\ln(q_t q_v q_r q_e) + T \left(\frac{\delta \ln(q_t q_v q_r q_e)}{\delta T} \right)_V \right), \quad (6.6b)$$

kde R je molární plynová konstanta, T a V jsou teplota a objem, e je Eulerovo číslo a q_t , q_v , q_r a q_e jsou translační, vibrační, rotační partiční funkce a partiční funkce elektronového pohybu. Vnitřní energie i entropie se tedy dá rozložit do rozličných složek – translační, vibrační, rotační a složky od pohybu elektronů. Každá složka se pak dá vypočítat z příslušné partiční funkce. Dostáváme tedy

$$U = E_t + E_v + E_r + E_e, \quad (6.7)$$

$$S = S_t + S_v + S_r + S_e. \quad (6.8)$$

6.2. ADSORPČNÍ ENERGIE

Příslušné partiční funkce jsou uvedeny v [52]. Dostáváme tak

$$E_t = \frac{3}{2}RT, \quad S_t = R \left(\ln q_t + 1 + \frac{3}{2} \right), \quad (6.9)$$

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right), \quad S_v = R \sum_K \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right), \quad (6.10)$$

$$E_r = \frac{3}{2}RT, \quad S_r = R \left(\ln q_r + \frac{3}{2} \right), \quad (6.11)$$

$$E_e = 0, \quad S_e = R(\ln q_e + 0). \quad (6.12)$$

kde $\Theta_{v,K} = \frac{h\nu_K}{k_B}$ jsou vibrační teploty vibračního stavu K o frekvenci ν_K . Tyto frekvence dostáváme z vibračních výpočtů v programu VASP (parametr IBRION = 5), které využívají parabolickou aproximaci.

Tyto termální korekce byly vypočteny pro funkcionál optB86b. Pro výpočet frekvencí bylo zvoleno vychýlení atomů ze své optimalizované polohy o 0,01Å (POTIM = 0.01). Také byla zvolena velmi vysoká přesnost elektronické konvergence $1 \cdot 10^{-8}$ eV (parametr EDIFF = 1E-8). Jak již bylo zmíněno, pro dopočítání korekcí byl využit program VASP-KIT [24]. Výpočet byl proveden pro standardizovanou teplotu (293,15 K) a atmosferický tlak. V tabulce 6.4 jsou uvedeny jak energie základních stavů E , tak i velikost termálních korekcí ΔG a samotná hodnota Gibbsovy energie G .

Tabulka 6.4: Energie základního stavu E , příspěvek Gibbsovy energie (termální korekce) ΔG , Gibbsova energie G a Gibbsova adsorpční energie/adsorpční energie G_{ad}/E_{ad} vypočítaná pro grafen-oxid, atom kyslíku, grafen-O₂, molekulu kyslíku a grafen-močovinu a močovinu pro superbuňku $6 \times 6 \times 1$ a funkcionál optB86b.

	E (eV)	ΔG (meV)	G (eV)	$G_{ad}/(E_{ad})$ (eV)
Grafen-oxid	-651,049	90	-650,959	2,058
Atom kyslíku	-0,683	-402	-1,085	(2,550)
Grafen-O ₂	-295,982	-34	-296,016	-0,234
Molekula kyslíku	-7,946	-473	-8,419	(0,205)
Grafen-močovina	-495,616	1486	-494,131	-0,160
Močovina	-45,352	-886	-44,465	(0,452)

Podle očekávání dostáváme nižší adsorpční energii u všech adsorbátů. V případě atomárního kyslíku se adsorpční energie snížila z původních 2,555 eV na 2,058 eV, tj. přibližně o 0,5 eV. V případě adsorpce molekuly kyslíku je termální korekce přibližně 440 meV. Má

6. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ ADSORPCE KYSLÍKU A MOČOVINY NA GRAFEN

však za následek tak velké snížení adsorpční energie, že daná molekula již, podle výpočtů, nebude adsorbovat. U adsorpce molekuly močoviny také dochází k snížení adsorpční energie, a to přibližně o 600 meV. To má za následek přesun adsorpční energie do záporných hodnot. To opět znamená, že za standardizované teploty a tlaku by molekula močoviny stabilně neadsorbovala na povrch grafenu, podobně jako v případě molekuly kyslíku.

Nyní je nutné připomenout, že výpočty byly provedeny za předpokladu močoviny v plynné fázi a jako neinteragující plyn. V případě biosenzorů se však používá roztok močoviny. V tomto případě bude vzhledem k silnějším interakcím s okolím pravděpodobně nižší entropie, a tudíž i menší tepelná korekce. Na druhou stranu, adsorpční energie močoviny na grafen je i bez termální korekce poměrně malá. Tudíž jakákoli korekce tuto energii ještě více sníží a tudíž sníží i přenos náboje mezi močovinou a grafenem. To může mít za následek velmi nízkou citlivost biosenzoru. Dalším problémem také může být neshoda adsorpční energie s jinými teoretickými výpočty nebo samotná chybovost/nejistota určení termální korekce.

Pro určení chyby termální korekce byla porovnána vypočítaná formační entalpie a Gibsova energie s tabelovanými hodnotami z databáze NIST (National Institute of Standards and Technology) [53] a z databáze Chemistry LibreText [54]. Toto srovnání je poměrně složité vzhledem k odlišnému přístupu chemiků oproti této práci. Chemický přístup počítá formační entalpii/Gibbsovu energii vůči sloučenině z daného prvku, která má nejnižší energii. V případě kyslíku je to molekula kyslíku, v případě dusíku molekula dusíku atd. Přestože je tento přístup v praxi užitečnější, výpočetně je tento přístup složitější vzhledem k nutnosti optimalizací daných sloučenin a následnému výpočtu termálních korekcí. Po nutných výpočtech byla získána hodnota formační entalpie močoviny 3,139 eV, tedy vyšší oproti tabelované hodnotě $2,441 \pm 0,012$ eV [53]. Dostáváme tak celkovou odchylku 0,697 eV (tj. 0,087 eV/atom).

6.3. Elektronové vlastnosti

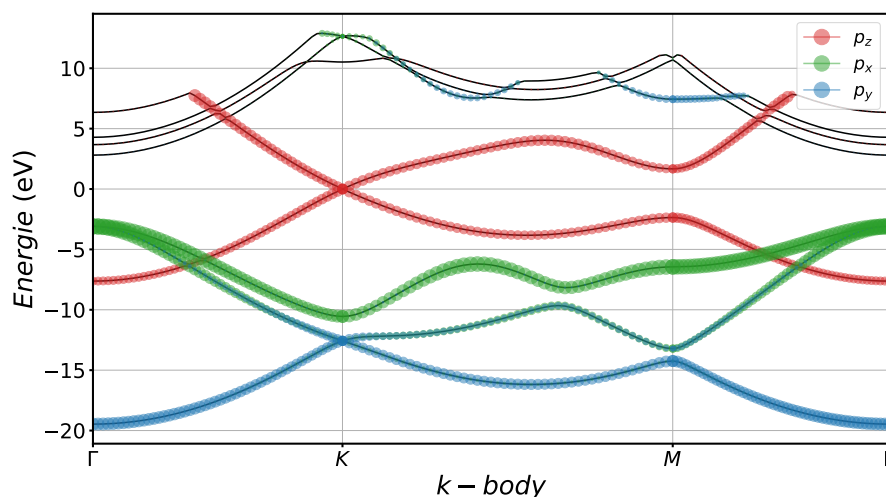
V následujících odstavcích bude popsán výpočet elektronových vlastností grafenu. Při výpočtech byl vždy použit výměnný korelační funkcionál optB86b.

6.3.1. Pásová struktura

Nejdříve byla vypočítána pásová struktura primitivní buňky grafenu. Pro výpočet byl vždy udělán statický, *self-konzistentní*, výpočet se stejným počtem *k-bodů* jako při opti-

6.3. ELEKTRONOVÉ VLASTNOSTI

malizaci. Výsledná elektronová hustota (soubor CHGCAR) byla následně vložena do dalšího, již *ne self-konzistentního* výpočtu (parametr ICHARG = 11). Pro tento výpočet bylo zvoleno vzorkování k -prostoru jako spojnice charakteristických reciprokových bodů, tj. Γ , M , K a Γ . Výsledná vlnová funkce byla promítnuta do vlnových funkcí atomových orbitalů (parametr LORBIT = 11) a vykresleny. Výsledek můžeme vidět na obrázku 6.3.



Obrázek 6.3: Vypočítaná pásová struktura grafenu s promítnutím vlnové funkce do p_x , p_y a p_z atomových orbitalů.

V okolí K bodu můžeme pozorovat lineární závislost energie a nulovou šířku zakázaného pásu. To potvrzuje dobře zkonvergovanou strukturu. Dále vydíme oddělený p_z orbital, kterému odpovídají oddělené pásy. Naopak vidíme, že se vlnová funkce promítá částečně jak do p_x tak i do p_y orbitalu. To naznačuje hybridizaci těchto dvou atomových orbitalů.

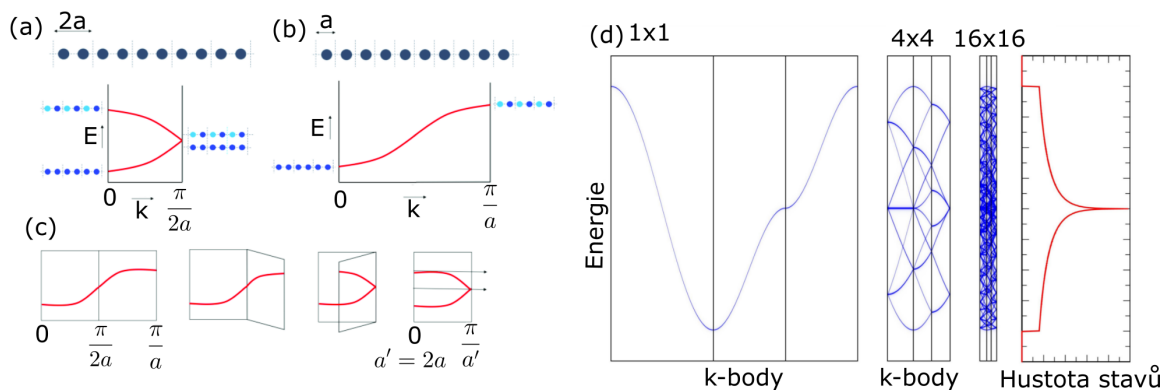
Rozbalení (unfolding) pásové struktury

Jak již bylo řečeno, při vytvoření superbuňky se odpovídajícím způsobem zmenší reciprokový prostor. Superbuňka ale oproti primitivní buňce obsahuje vnitřní skryté symetrie. Tyto skryté symetrie se zákonitě musí nějak promítnout do pásové struktury superbuňky. Dochází tak k tzv. zabalení (anglicky „*foldng*“) pásové struktury, viz obrázek 6.4.

Vypočítaná pásová struktura se pak dá „rozbalit“. K tomu byl použit opět program VASPKIT.

Nejdříve byla vypočítána a „rozbalena“ pásová struktura $2 \times 2 \times 1$ superbuňky čísteého grafenu. Výsledek je uveden na obrázku 6.5a. Vidíme, že pásová struktura je shodná s primitivní buňkou grafenu. Následně byla vypočítána a „rozbalena“ pásová struktura $2 \times 2 \times 1$ superbuňky grafen-oxidu, viz 6.5b. Zde již můžeme pozorovat značné defektní

6. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ ADSORPCE KYSLÍKU A MOČOVINY NA GRAFEN



Obrázek 6.4: Schéma rozbalení pásové struktury superbuňky: (a) schéma pásové struktury superbuňky a (b) odpovídající pásová struktura primitivní buňky. (c) princip rozbalení struktury a (d) zabalení pásové struktury při zvětšování superbuňky, přičemž hustota stavů zůstává zachována. Převzato a upraveno z (a)-(c) [55], (d) [56].

stavy, které jsou způsobeny adsorpcí kyslíku. Rovněž pozorujeme vytvoření zakázaného pásu. Tento zakázaný pás je však pouze „zdánlivý“, jelikož se jedná o efektivní pásovou strukturu, na které jsou uvedeny jednotlivé pásy s příslušnou vahou. Při důkladném prozkoumání pozorujeme opět nulovou šířku zakázaného pásu. Těchto stavů je však málo, a proto nejsou na obrázku téměř pozorovatelné. To odpovídá i očekávání – v superbuňce $2 \times 2 \times 1$ opravdu bude většina uhlíku narušena atomem kyslíku.

Na obrázku 6.5c můžeme vidět „rozbalenou“ pásovou strukturu $4 \times 4 \times 1$ superbuňky grafenu s adsorbovanou molekulou močoviny. Vidíme, že zde v porovnání s čistým grafenem nedochází k žádným změnám. Tento výsledek je vzhledem k velmi slabé vazbě očekávaný.

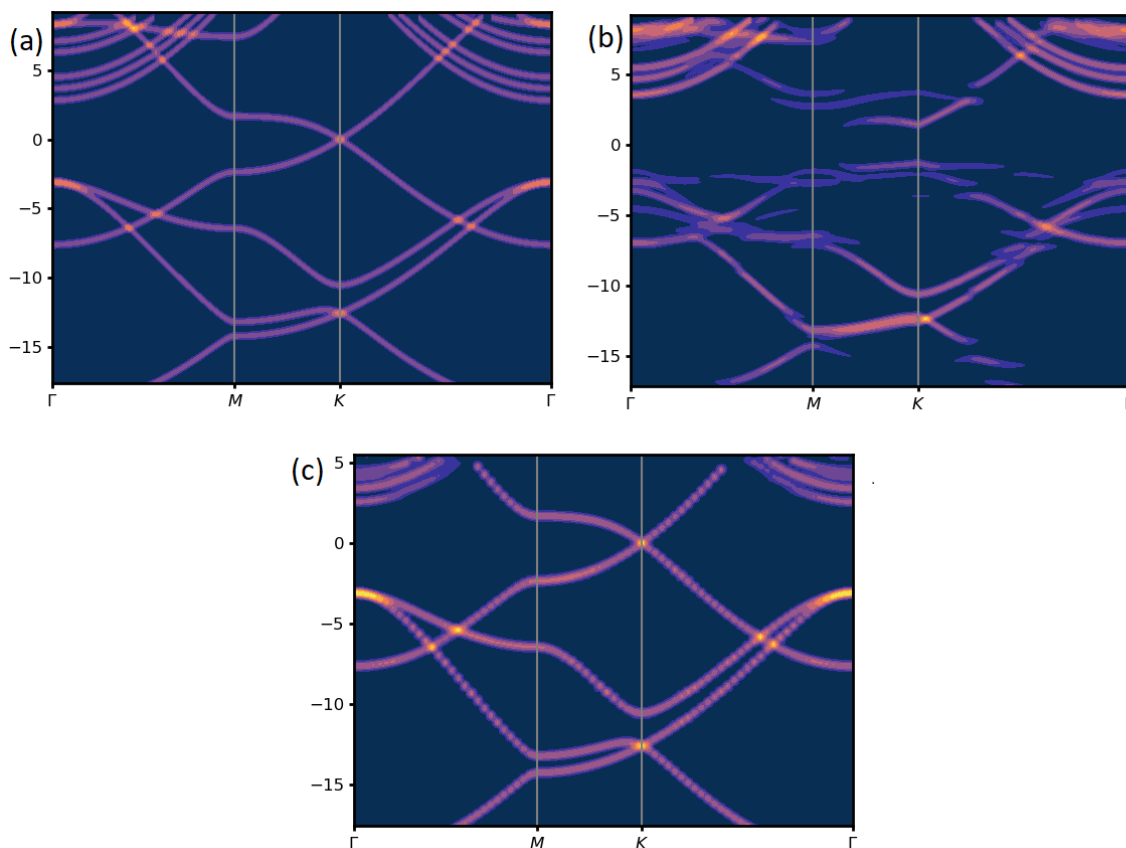
6.3.2. Rozložení hustoty náboje

Dále pak bylo vypočítáno rozložení hustoty náboje v prostoru. Byl vypočítán rozdíl náboje před a po adsorpci dané molekuly na grafen

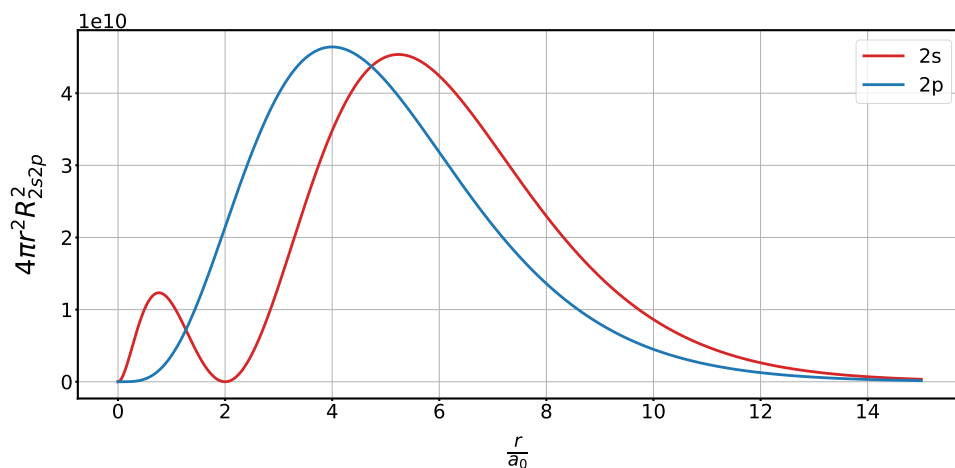
$$\Delta\rho = \rho_{G+ad} - (\rho_G + \rho_{ad}), \quad (6.13)$$

kde ρ_{G+ad} je hustota náboje po adsorpci a ρ_G , ρ_{ad} jsou hustoty náboje čistého grafenu a samotného adsorbátu. Hustota náboje grafenu je vypočítána ze strukturního rozložení až po adsorpci a následném odebrání adsorbátu. Tak bylo učiněno z důvodu prohnutí grafenu (výrazném v případě adsorpce kyslíku). Výhodou tohoto postupu je například schopnost vidět přesun nábojů p -orbitalů. U p -orbitalů totiž klesá hustota náboje se vzdáleností od jádra rychleji než u s -orbitalů a je tedy s -orbitalem překryta, viz obrázek 6.6.

6.3. ELEKTRONOVÉ VLASTNOSTI



Obrázek 6.5: Rozbalené pásové struktury (a) $2 \times 2 \times 1$ superbuňky grafenu, (b) $2 \times 2 \times 1$ superbuňky grafen-oxidu a (c) $4 \times 4 \times 1$ superbuňky grafen-močoviny.

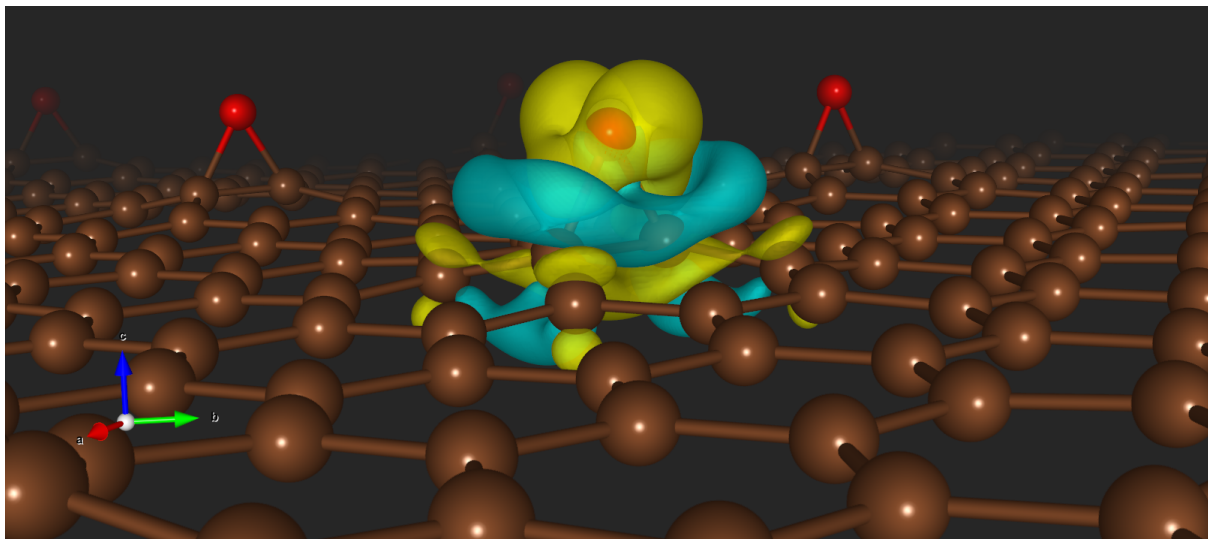


Obrázek 6.6: Radiální pravděpodobnost výskytu elektronu v atomu vodíku – 2s a 2p orbitály.

Na obrázku 6.7 můžeme vidět vypočítaný rozdíl rozložení hustoty náboje grafen-oxidu pro isopovrch o hodnotě $0,22 \cdot 10^{-3} \text{ e}^-/\text{Å}$. Žlutou barvou je znázorněn kladný příspěvek, tj. více elektronů, a modrou barvou úbytek elektronů. Na tomto obrázku je vidět výrazný přesun náboje z prostoru nad rovinou grafenu do prostoru kyslíku a na spojnici kyslíku a grafenu.

6. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ ADSORPCE KYSLÍKU A MOČOVINY NA GRAFEN

Jelikož pozorujeme pouze isopovrch o zvolené hodnotě, není možné zcela jistě určit, kam se náboj přesouvá. Můžeme pouze odhadovat, jak přesun nábojů ve výsledku dopadne na základě různě zvolených isopovrchů. V případě adsorpce grafen-oxidu můžeme odhadnout, že kyslík bude způsobovat p-dopování grafenu, tj. grafen bude odevzdávat elektrony na úkor kyslíku. Nedostáváme však velikost přeneseného náboje. V následující kapitole tak bude uvedena metoda na přesný výpočet přeneseného náboje.

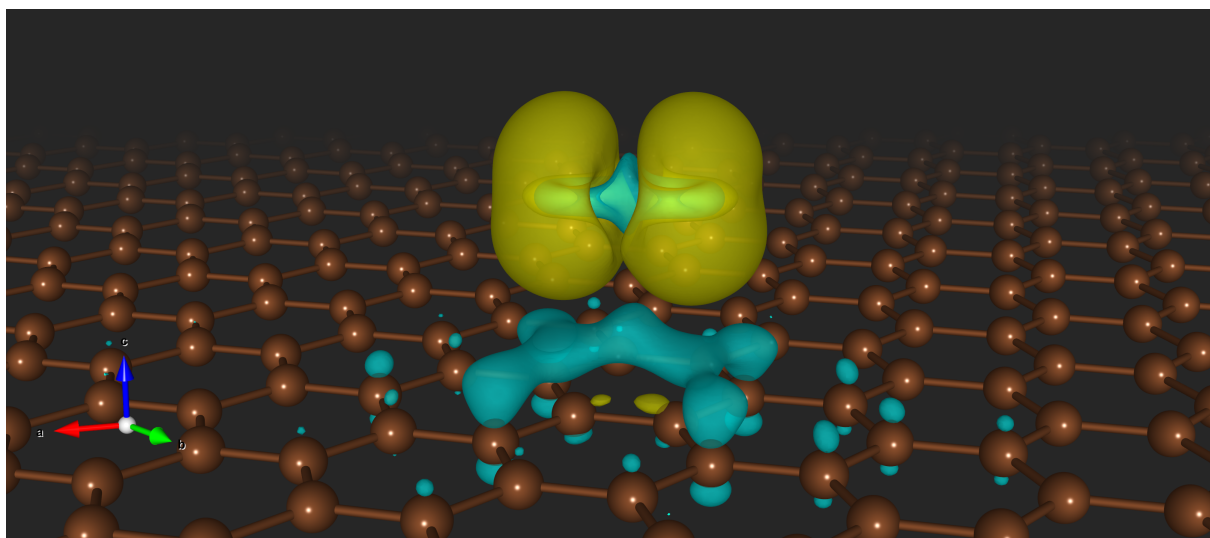


Obrázek 6.7: Rozdíl rozložení hustoty náboje před a po adsorpci atomu kyslíku na grafen.

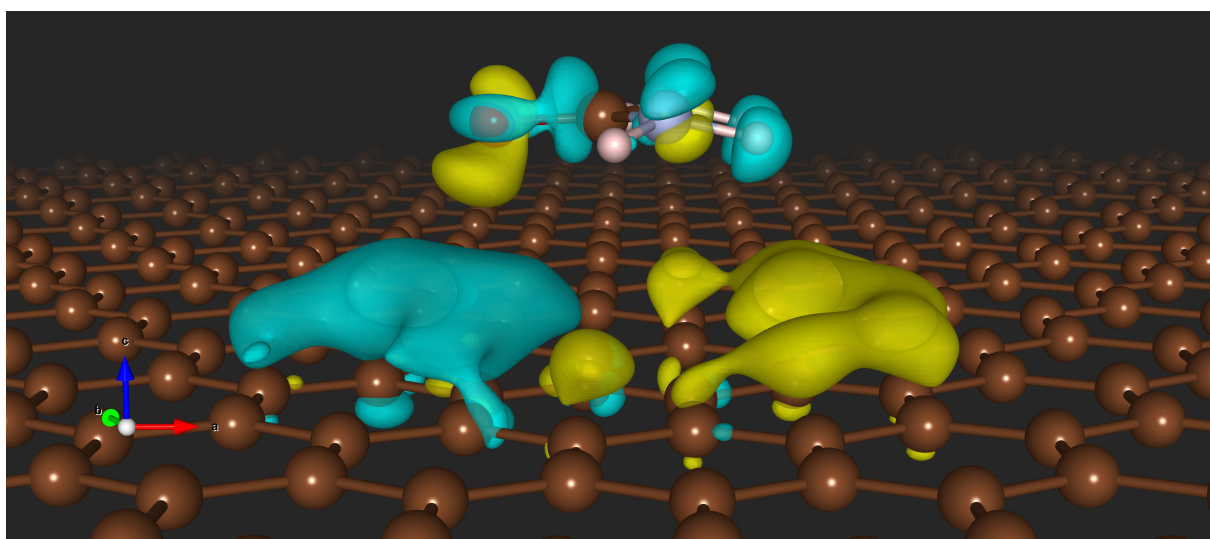
Na obrázku 6.8 vidíme změnu rozložení hustoty náboje po adsorpci molekuly kyslíku pro isopovrch o hodnotě $0,26 \cdot 10^{-3} e^-/\text{Å}$. Můžeme zde pozorovat primárně přesun náboje z grafenu na jednotlivé atomy kyslíku. V rámci molekuly kyslíku pak dochází k přesunu náboje z prostoru vazby do okolí jednotlivých kyslíků – náboj se tak více lokalizuje na atomu kyslíku. Přesunu náboje z vazby mezi kyslíky odpovídá i prodloužení a oslabení této vazby, jak již bylo zmíněno v kapitole 6.1.5.

V případě adsorpce močoviny na grafen dochází k slabé výměně náboje především na dvou místech – mezi kyslíkem a grafenem a mezi vodíkem a grafenem. Nastávají tedy dvě interakce mezi močovinou – polární sloučeninou a grafenem. V případě reakce kyslík-grafen má kyslík větší elektronegativitu než uhlík. Dochází tak k přesunu náboje z grafenu na kyslík. K obrácenému přenosu dochází v případě vodíků a grafenu. Náboj z vodíků je částečně přenesen na nejbližší uhlík v grafenu. Vytváří se tak vazba na principu tzv. *vodíkových můstků*. Velikost i směr přenesení náboje je v tomto případě z pozorování nejasný a je potřeba provést výpočet, viz následující kapitola. Vyobrazení rozložení hustoty pro isopovrch o hodnotě $0,35 \cdot 10^{-3} e^-/\text{Å}$ můžeme vidět na obrázku 6.9.

6.3. ELEKTRONOVÉ VLASTNOSTI



Obrázek 6.8: Rozdíl rozložení hustoty náboje před a po adsorpci molekuly kyslíku na grafen.



Obrázek 6.9: Rozdíl rozložení hustoty náboje před a po adsorpci molekuly močoviny na grafen.

6.3.3. Kvantifikace rozložení hustoty náboje

Pro kvantifikaci přenosu náboje byla použita Baderova analýza, která byla zapracována do skriptu Hanklemanovy výzkumné skupiny Texaské univerzity v Austinu [57]. Tato analýza přisuzuje náboj danému atomu následujícím způsobem. V rozložení náboje hledá místa, ve kterých je náboj minimální, tj. je zde nulová derivace. Tím dostáváme hranici (plochu), která ohraničuje daný atom. Všechn náboj uvnitř této plochy je pak přisouzen danému atomu.

Kvůli využití pseudopotenciálu je však velikost náboje i rozložení jeho hustoty pod valenční slupkou neodpovídající. Z tohoto důvodu byla zapsána hustota náboje v okolí

6. VÝSLEDKY VÝPOČTŮ ADSORPCE KYSLÍKU A MOČOVINY NA GRAFEN

jádra (parametr LAECHG = .TRUE.). Tento parametr také nastaví zapsání rozložení výsledné hustoty náboje nad valenční slupkou. Tyto dva soubory (hustota náboje v okolí jádra a hustota náboje valenčních elektronů) pak byly sečteny pomocí vtst scriptu [58, 59]. Dostáváme tak výslednou hustotu náboje, do které je zahrnut i náboj nacházející se pod valenční slupkou. Toto celkové rozložení následně použijeme jako referenční pro výpočet Baderovy analýzy valenčních elektronů. Baderova analýza byla také stejným způsobem provedena na rozložení elektronové hustoty struktury samotného grafenu a adsorbátu.

Naším cílem je touto metodou spočítat přenesený náboj. To již nyní můžeme snadno. Nejprve vypočteme rozdíl nábojů na každém atomu před a po adsorpci. Následně sečteme celkový náboj na grafenové vrstvě a celkový náboj na adsorbátu. Tím získáme počet přenesených elektronů. Rozdíl těchto hodnot je pak chyba výpočtu. V tabulce 6.5 jsou uvedeny sečtené hodnoty náboje na vrstvě grafenu N_G a na adsorbentu N_{ad} a chyba výpočtu pro grafen-oxid, adsorbovanou molekulu kyslíku a adsorbovanou molekulu močoviny.

Tabulka 6.5: Rozdíl počtu elektronů na grafenu N_G a adsorbátu N_{ad} po dosednutí adsorbátu na vrstvu grafenu a chyba výpočtu. Vypočítáno pro superbuňku $6 \times 6 \times 1$ grafen-oxidu, grafen- O_2 a grafen-močoviny za použití funkcionálu optB86b.

	N_G (e^-)	N_{ad} (e^-)	Chyba (e^-)
Grafen-oxid	-0,787	+0,787	$3 \cdot 10^{-6}$
Grafen- O_2	-0,099	+0,099	$2 \cdot 10^{-6}$
Grafen-močovina	+0,001	-0,001	$1 \cdot 10^{-6}$

V případě chemisorpce atomu kyslíku a tvorby grafen-oxidu dochází k p-dopování grafenu a přenosu 0,787 elektronů na atom kyslíku. Chemisorpcí se však narušuje i samotná pásová struktura. K tomuto narušení nedochází v případě fyzisorpce molekuly kyslíku. Při této adsorpci dochází k přenosu jen 0,099 elektronů na molekulu kyslíku, a tím dochází k p-dopování grafenu. Zajímavý je pak případ adsorpce močoviny, kdy prostorové rozložení hustoty náboje spíše naznačovalo p-dopování grafenu. Po výpočtu přeneseného náboje však dostáváme malý přenesený náboj směrem na grafen (0,001 elektronů), tj. n-dopování grafenu. Poměrně silně elektronegativní kyslík tak nedokáže přitáhnout dostatečný počet elektronů z grafenu, aby vyrovnal ochotu ostatních atomů močoviny (především vodíků) darovat část svého náboje grafenu. Přenesený náboj je sice velice malý, ale mohl by být zesílený „zřetězením“ více molekul močoviny v řadě. Docházelo by tak k dalšímu oslabení schopnosti kyslíku přitáhnout elektrony z grafenu, přičemž by dva nevázané vodíky stále snadno poskytovaly elektron. Výsledné n-dopování grafenu by tak mohlo být ještě silnější.

7. Závěr

V této práci byla studována adsorpce kyslíku a močoviny na grafen a vliv této adsorpce na elektronové vlastnosti grafenu. Byl studován vliv van der Waalsových interakcí na strukturu a adsorpční energii. Z tohoto důvodu byly testovány dva výměnné-korelační funkcionály: všeobecně užívaný PBE, nezahrnující van der Waalsovy interakce, a optB86b, který tyto interakce zahrnuje. Vliv na strukturní rozložení je v případě chemisorpce kyslíku zanedbatelný – délka vazby C-O se při použití van der Waalsovského výměnného korelačního funkcionálu prodloužila o pouhých 0,006 Å a prohnutí grafenové vrstvy se snížilo přibližně o 0,035 Å. Pro fyzisorpci molekuly kyslíku a močoviny je však již situace opačná. Při zahrnutí van der Waalsových interakcí se adsorpční vzdálenost molekuly kyslíku i močoviny snížila přibližně o 0,5 Å.

Vliv van der Waalsových interakcí na adsorpční energii není ani v jednom z případů zanedbatelný. Adsorpční energie se při zahrnutí van der Waalsových interakcí vždy zvýší, a to v případě chemisorpce kyslíku z 2,377 eV na 2,550 eV, u fyzisorpce molekulárního kyslíku z 0,026 na 0,205 eV a pro močovinu se adsorpční energie zvýší z 0,073 eV na 0,452 eV. Celkově tedy van der Waalsovy interakce pouze zvyšují adsorpční energii a to v řádech desetin eV, trend adsorpce je však stále zachován. U močoviny je vliv van der Waalsových interakcí nejvyšší díky planárnímu uspořádání vůči rovině grafenu.

Dále byly provedeny teplotní korekce adsorpční energie. Tyto korekce obecně působily proti tendenci adsorbátu dosedat na povrch grafenu kvůli omezení stupňů volnosti systému po adsorpci. V případě fyzisorpce molekuly kyslíku a močoviny byla korekce dokonce tak velká, že převrátila trend adsorpce.

Následně byly vypočítány elektronové vlastnosti grafenu, grafen-oxidu a grafenu s adsorbovanou močovinou. Chemisorpce kyslíku při koncentraci $475 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ výrazně narušila efektivní pásovou strukturu grafenu a vytvořila defektní stavy. Naopak adsorpce močoviny nijak tuto strukturu nenaruší. V obou případech adsorpcí kyslíku se přenáší náboj z grafenu na kyslík. Dochází tak k p-dopování grafenu nábojem o velikosti $-0,787 e^-$ v případě chemisorpce atomu kyslíku a nábojem $-0,099 e^-$ v případě fyzisorpce molekuly kyslíku. Při adsorpci močoviny dochází k opačnému jevu. Močovina n-dopuje grafen nábojem o velikosti $0,001 e^-$. Toto elektronové dopování je sice velice malé, mohlo by však být pravděpodobně zvýšeno „zřetězením“ více močoviny za sebou.

Literatura

- [1] IKRAM, M. et al. *Advanced Carbon Materials*. IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.95869. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/online-first/advanced-carbon-materials-base-of-21st-century-scientific-innovations-in-chemical-polymer-sensing-en>.
- [2] LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008, 321(5887), s. 385–388. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1157996. Dostupné z: <https://science.sciencemag.org/content/321/5887/385>.
- [3] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005, 438(7065), s. 197–200. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/nature04233. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature04233>.
- [4] BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*. 2008, 8(3), s. 902–907. doi: 10.1021/nl0731872. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nl0731872>. PMID: 18284217.
- [5] ZHU, Y. et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*. 2010, 22(35), s. 3906–3924. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201001068>.
- [6] LIAO, C., Y. LI a S. TJONG. Graphene Nanomaterials. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018, 19(11). ISSN 1422-0067. doi: 10.3390/ijms19113564. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/19/11/3564>.
- [7] SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* Dec 1926, 28), s. 1049–1070. doi: 10.1103/PhysRev.28.1049. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [8] CELÝ, J. *Kvazičástice v pevných látkách*. VUTIUM, 2. akt vyd, 2004. ISBN 80-214-5944-X.
- [9] PARR, R. G. a W. YANG. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Clarendon Press, 1989. ISBN 0195042794.
- [10] DIRAC, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1930, 26(3), s. 376–385. doi: 10.1017/S0305004100016108.

- [11] PERDEW, J. P., K. BURKE a M. ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* Oct 1996, 77), s. 3865–3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [12] PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B.* Sep 1992, 46), s. 6671–6687. doi: 10.1103/PhysRevB.46.6671. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [13] CSONKA, G. I. et al. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Phys. Rev. B.* Apr 2009, 79), s. 155107. doi: 10.1103/PhysRevB.79.155107. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.155107>.
- [14] ZHANG, Y. a W. YANG. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Phys. Rev. Lett.* Jan 1998, 80), s. 890–890. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.890. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.890>.
- [15] KLIMEŠ, J., D. R. BOWLER a A. MICHAELIDES. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2010-01-20, 22(2. ISSN 0953-8984. doi: 10.1088/0953-8984/22/2/022201. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/2/022201>.
- [16] SUN, J. et al. Self-consistent meta-generalized gradient approximation within the projector-augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* Jul 2011, 84), s. 035117. doi: 10.1103/PhysRevB.84.035117. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.035117>.
- [17] SUN, J., A. RUZSINSZKY a J. P. PERDEW. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.* Jul 2015, 115), s. 036402. doi: 10.1103/PhysRevLett.115.036402. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.036402>.
- [18] KRESSE, G. a J. HAFNER. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* Jan 1993, 47), s. 558–561. doi: 10.1103/PhysRevB.47.558. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [19] KRESSE, G. a J. HAFNER. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B.* 1994, 49(20), s. 14251–14269. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.14251>.

LITERATURA

- [20] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*. 1996, 6(1), s. 15–50. ISSN 0927-0256. doi: [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927025696000080>.
- [21] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*. Oct 1996, 54), s. 11169–11186. doi: [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169). Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [22] NEZVAL, D. *Výpočty interakce systému grafen/SiO₂ s adsorbovanými atomy a molekulami pomocí DFT metod*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Brno, 2015. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=104625.
- [23] MOMMA, K. a F. IZUMI. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*. Dec 2011, 44(6), s. 1272–1276. doi: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970). Dostupné z: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [24] WANG, V. et al. VASPKIT: A User-friendly Interface Facilitating High-throughput Computing and Analysis Using VASP Code. 2020. Dostupné z: <https://arxiv.org/abs/1908.08269>.
- [25] GEIM, A. a K. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. March 2007, 6(3), s. 183–191. ISSN 1476-1122. doi: [10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849).
- [26] KONEČNÝ, M. et al. Kelvin Probe Force Microscopy and Calculation of Charge Transport in a Graphene/Silicon Dioxide System at Different Relative Humidity. *ACS applied materials & interfaces*. 2018, 10(14), s. 11987. doi: [10.1021/acsami.7b18041](https://doi.org/10.1021/acsami.7b18041). Dostupné z: [10.1021/acsami.7b18041](https://doi.org/10.1021/acsami.7b18041).
- [27] VAKIL, A. a N. ENGHETA. Transformation Optics Using Graphene. *Science*. Jun 10 2011, 332(6035), s. 1291–1294. Dostupné z: <https://search.proquest.com/scholarly-journals/transformation-optics-using-graphene/docview/871177860/se-2?accountid=17115>. Copyright - Copyright © 2011, American Association for the Advancement of Science; Last updated - 2017-11-18; CODEN - SCIEAS.

- [28] MATSUMOTO, K. (Ed.). *Frontiers of graphene and carbon nanotubes*. Springer, 2015. ISBN 978-4-431-55371-7.
- [29] LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008, 321(5887), s. 385–388. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1157996. Dostupné z: <https://science.sciencemag.org/content/321/5887/385>.
- [30] DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*. 2008, 3(8), s. 491–495. ISSN 1748-3387. doi: 10.1038/nnano.2008.199. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nnano.2008.199>.
- [31] BAO, Q. a K. P. LOH. Graphene Photonics, Plasmonics, and Broadband Optoelectronic Devices. *ACS Nano*. 2012, 6(5), s. 3677–3694. doi: 10.1021/nn300989g. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nn300989g>. PMID: 22512399.
- [32] PIASTEK, J. *Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektronových vlastností*. Diplomová práce, Vysoké učení technické Brno, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno, 2015. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=106044.
- [33] ZHU, X. et al. Effect of oxygen atoms on graphene: Adsorption and doping. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2020, 117), s. 113827. ISSN 1386-9477. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113827>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947719313785>.
- [34] CLARK, S. et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2005, 220(5-6), s. 567–570. ISSN 0044-2968. doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075. Reproduced with permission from the publisher.
- [35] YAN, H. J. et al. First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for Li-air batteries. *Journal of Applied Physics*. 2012-11-15, 112(10). ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.4766919. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4766919>.
- [36] HENKELMAN, G. a H. JÓNSSON. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*. 2000, 113(22), s. 9978–9985. doi: 10.1063/1.1323224. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1323224>.

LITERATURA

- [37] SINGH, R. a R. PAILY. Adsorption of Urea over Transition Metal-Doped Graphene. *Journal of Electronic Materials*. 2019, 48(11), s. 6940–6948. ISSN 0361-5235. doi: 10.1007/s11664-019-07573-0. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-019-07573-0>.
- [38] *Urea: chemical compound*. The Encyclopaedia Britannica, United Kingdom, 2019. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/urea>.
- [39] CRAWFORD, H. a J. F. MCINTOSH. The use of urea as a diuretic in advanced heart failure. *Archives of Internal Medicine*. 10 1925, 36(4), s. 530–541. ISSN 0730-188X. doi: 10.1001/archinte.1925.00120160088004. Dostupné z: <https://doi.org/10.1001/archinte.1925.00120160088004>.
- [40] GREENHALF, J. O. a P. L. C. DIGGORY. Induction of Therapeutic Abortion by Intra-amniotic Injection of Urea. *BMJ*. 1971, 1(5739), s. 28–29. ISSN 0007-1447. doi: 10.1136/bmj.1.5739.28. Dostupné z: <https://www.bmj.com/content/1/5739/28>.
- [41] TRAYNOR, J. et al. How to measure renal function in clinical practice. *BMJ*. 2006, 333(7571), s. 733–737. ISSN 0959-8138. doi: 10.1136/bmj.38975.390370.7C. Dostupné z: <https://www.bmj.com/content/333/7571/733>.
- [42] MEESSEN, J. H. a H. PETERSEN. *Urea*. American Cancer Society, 2000. doi: https://doi.org/10.1002/14356007.a27_333. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a27_333. ISBN 9783527306732.
- [43] DUO, W., K. DAM-JOHANSEN a K. ØSTERGAARD. Kinetics of the gas-phase reaction between nitric oxide, ammonia and oxygen. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1992, 70(5), s. 1014–1020. doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450700525>. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.5450700525>.
- [44] SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for an ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. mar 2002, 14(11), s. 2745–2779. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>.
- [45] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. Dec 1994, 50), s. 17953–17979. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.

- [46] KRESSE, G. a D. JOUBERT. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* Jan 1999, 59), s. 1758–1775. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [47] COCCO, G. a V. FIORENTINI. Vibrational stability of graphene under combined shear and axial strains. *Phys. Rev. B.* Jul 2015, 92), s. 045411. doi: 10.1103/PhysRevB.92.045411. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.045411>.
- [48] PERSSON, K. Materials Data on C by Materials Project. 7 2020. doi: 10.17188/1208406. Dostupné z: <https://materialsproject.org/materials/mp-48/>.
- [49] HINE, N. et al. Electrostatic Interactions in Finite Systems treated with Periodic Boundary Conditions: Application to Linear-Scaling Density Functional Theory. *The Journal of chemical physics.* 11 2011, 135), s. 204103. doi: 10.1063/1.3662863.
- [50] LESLIE, M. a N. J. GILLAN. The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method. *Journal of Physics C: Solid State Physics.* feb 1985, 18(5), s. 973–982. doi: 10.1088/0022-3719/18/5/005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/5/005>.
- [51] FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 16 Revision C.01.* 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [52] OCHTERSKI, J. W. Thermochemistry in Gaussian. *Gaussian, Inc.* 2000, 2000(7), s. 1–19. Dostupné z: <https://gaussian.com/thermo/>.
- [53] STANDARDS, N. I. a TECHNOLOGY. Security Requirements for Cryptographic Modules. Technical Report Federal Information Processing Standards Publications (FIPS PUBS) 140-2, Change Notice 2 December 03, 2002, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 2001.
- [54] *Standard Thermodynamic Quantities.* Department of Education Open Textbook Pilot Project, the UC Davis Office of the Provost, the UC Davis Library, the California State University Affordable Learning Solutions Program, and Merlot. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables.
- [55] KU, W., T. BERLIJN a C.-C. LEE. Unfolding First-Principles Band Structures. *Physical review letters.* 05 2010, 104), s. 216401. doi: 10.1103/PhysRevLett.104.216401.

LITERATURA

- [56] YANG, S.-Y. et al. Symmetry Demanded Topological Nodal-line Materials. *Advances in Physics: X*. 07 2017, 3. doi: 10.1080/23746149.2017.1414631.
- [57] TANG, W., E. SANVILLE a G. HENKELMAN. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*. jan 2009, 21(8), s. 084204. doi: 10.1088/0953-8984/21/8/084204. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>.
- [58] HENKELMAN, G., B. P. UBERUAGA a H. JÓNSSON. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*. 2000, 113(22), s. 9901–9904. doi: 10.1063/1.1329672. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
- [59] HENKELMAN, G. a H. JÓNSSON. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *The Journal of Chemical Physics*. 1999, 111(15), s. 7010–7022. doi: 10.1063/1.480097. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.480097>.

8. Seznam použitých zkratek a symbolů

\hat{H}	Hamiltonián
\hbar	Redukovaná Planckova konstanta
Ψ	Časově závislá vlnová funkce
\mathbf{r}	Polohový vektor
e	Náboj elektronu
Z	Atomové číslo prvku
t	Čas
E	Energie systému
ψ	Prostorová vlnová funkce
φ	Vlnová funkce neinteragující částice
Φ	Vlnová funkce jader
U_{ef}^H	Hartreeho efektivní potenciál
\mathbf{x}	Zobecněná souřadnice
T	Operátor kinetické energie
E_{xc}	Výměnná-korelační energie
GGA	Aproximace zobecněného gradientu
PBE	Perdewův-Burkeho-Ernzerhoferův výměnný-korelační funkcionál
PW91	Perdewův-Wangův výměnný-korelační funkcionál
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DFT	Teorie funkcionálu hustoty
\mathbf{a}	Translační vektor
\mathbf{b}	Reciproký translační vektor
FET	Polem řízený tranzistor
n	Hustota nosičů náboje
ϵ_0	Permitivita vákua
ϵ_r	Relativní permitivita
G	Gibbsova energie
H	Entalpie
T	Teplota
S	Entropie
U	Vnitřní energie
p	Tlak
V	Objem
Q	Teplo
q	Partiční funkce
E_{ad}	Adsorpční energie
ρ	Hustota náboje