

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

### **Adsorpce vodíku a halogenů na grafen**

Autor: Dagmar Matochová

Studijní program: B1407 Chemie

Studijní obor: 1407R023/00 – 1 Nanomateriálová chemie

Forma studia: Prezenční

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

Termín odevzdání práce: květen 2015

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

V Olomouci dne.....

.....

vlastnoruční podpis

## Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Mgr. Františku Karlickému, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a trpělivost při řešení problémů.

## Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora	Dagmar Matochová
Název práce	Adsorpce vodíku a halogenů na grafen
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	Mgr. František Karlický, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2015
Abstrakt	<p>Práce se zabývá adsorpcí atomu vodíku, fluoru a chloru na grafen a zkoumá parametry vazby adsorbovaného atomu s grafenem. Elektronová struktura zkoumaných systémů byla počítána teorií funkcionálu hustoty.</p> <p>Vodík se může vázat jak kovalentně, tak i slabými interakcemi. Fluor se naopak váže jedině kovalentně s velkým příspěvkem iontové interakce. Chlor se neváže kovalentně. Jeho přiblížením ke grafenu dojde k přenosu náboje z uhlíku na chlor a vzniklá vazba je čistě elektrostatická. I přes to se chlor váže podobně silnou vazbou jako kovalentně navázaný vodík.</p> <p>Navázáním atomů se mění elektrické vlastnosti grafenu, proto je možné adsorpcí ladit šířku zakázaného pásu a získat tak struktury velmi užitečné pro aplikace v elektronice.</p>
Klíčová slova	Funkcionalizace grafenu, adsorpce vodíku, adsorpce fluoru, adsorpce chloru, teorie funkcionálu hustoty
Počet stran	49
Jazyk	Český

## **Bibliographical identification:**

Autor's first name and surname	Dagmar Matochová
Title	Adsorption of Hydrogen and Halogen Atoms on Graphene
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	Mgr. František Karlický, Ph.D.
The year of presentation	2015
Abstract	<p>The aim of this bachelor thesis is to study adsorption of hydrogen, fluorine and chlorine atom on graphene. Properties of bonds of adsorbed atoms on graphene were studied. For all calculations Density Functional Theory was used.</p> <p>Hydrogen can make both covalent and noncovalent bond. Fluorine can make only covalent bond with a big contribution of ionic interaction. On the other hand, chlorine cannot make covalent bond. In a proper distance from graphene chlorine and carbon atom becomes charged and they are bonded with electrostatic interaction. Strength of this interaction is similar to covalent bond of hydrogen and graphene.</p> <p>Functionalization of graphene changes electrical properties of this material. We can sensitively tune the size of the band gap and obtain useful structures for electronic applications.</p>
Keywords	Functionalization of graphene, hydrogen adsorption, fluorine adsorption, chlorine adsorption, Density Functional Theory
Number of pages	49
Language	Czech

Vysoká škola: Univerzita Palackého v Olomouci      Fakulta: přírodovědecká  
Katedra: Katedra fyzikální chemie      Školní rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno: **DAGMAR MATOCHOVÁ**

Studijní obor: Nanomateriálová chemie

Název práce: Adsorpce vodíku a halogenů na grafen  
česky:

anglicky: Adsorption of hydrogen and halogen atoms on graphene

### Zásady pro vypracování:

1. Studium uvedené odborné literatury, seznámení se se vstupy a výstupy vybraného kvantově-chemického programu
2. Vypracování literární rešerše o adsorpčních vlastnostech grafenu
3. Optimalizace struktur grafen-atom, výpočty interakčních křivek různými variantami metody funkcionálu hustoty a analýza nábojové a spinové hustoty.
4. Vizualizace a interpretace výsledků a srovnání s dostupnými teoretickými a experimentálními daty
5. Vypracování bakalářské práce
6. Příprava a prezentace multimediální prezentace bakalářské práce

Rozsah grafických prací: podle potřeby

Rozsah původní zprávy: 30-50 stran

- Seznam odborné literatury:
- Sholl, D., Steckel, J. A., Density Functional Theory: A Practical Introduction. Wiley, 2009.
  - Kittel, Ch. Úvod do fyziky pevných látek. Academia, Praha 1985.
  - Yang M., Zhou L., Wang J., Liu Z., Liu Z.: Evolutionary Chlorination of Graphene: From Charge-Transfer Complex to Covalent Bonding and Nonbonding. *J. Phys. Chem. C* 116, 844-850, 2012.
  - Sahin H., Ciraci S.: Chlorine Adsorption on Graphene: Chlorographene, *J. Phys. Chem. C* 116, 24075-24083, 2012.
  - Kartický F., Lepetit B., Lemoine D.: Quantum modeling of hydrogen chemisorption on graphite and graphene. *J. Chem. Phys.* 140(12), 124702, 2014
  - Manuály použitých kvantově-chemických programů a další časopisecká sdělení nalezená při vlastní literární rešerši.

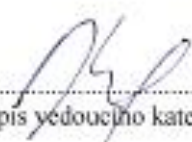
Vedoucí bakalářské práce: Mgr. František Karlický, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 8. 10. 2014

Termín odevzdání bakalářské práce: letní semestr 2014/2015

  
.....  
podpis studenta

  
.....  
podpis školitele

  
.....  
podpis vedoucího katedry

## Obsah

1. Úvod.....	10
2. Teoretická část .....	11
2.1. Obecně o grafenu .....	11
2.1.1.Struktura grafenu .....	11
2.1.2.Elektrické a elektrochemické vlastnosti .....	13
2.2. Funkcionalizace grafenu .....	14
2.2.1.Adsorpce vodíku na grafen.....	15
2.2.2.Adsorpce fluoru na grafen .....	16
2.2.3.Adsorpce chloru na grafen .....	18
2.3. Bezčasová Schrödingerova rovnice .....	20
2.4. Teorie funkcionálu hustoty .....	22
2.4.1.Výměnný korelační funkcionál .....	23
2.5. Řešení pro krystal .....	24
3. Praktická část .....	26
3.1. Cíl práce.....	26
3.2. Nastavení parametrů výpočtu .....	26
3.2.1.Konvergence počtu k-bodů v první Brillouinově zóně .....	26
3.2.2.Konvergence vzhledem k počtu rovinných vln zahrnutých v bázi.....	27
3.2.3.Zkouška parametrů výpočtu křivek vazebných energií.....	28
3.3. Zjištění nejvýhodnější pozice adsorbovaného atomu nad rovinou grafenu .....	29
3.4. Optimalizace geometrie .....	31
3.4.1.Grafen a vodík .....	31
3.4.2.Grafen a fluor .....	34
3.4.3.Grafen a chlor .....	36
3.5. Výpočet křivek adsorpce .....	38
3.5.1.Křivka adsorpce atomu vodíku na grafen.....	38
3.5.2.Křivka adsorpce atomu fluoru na grafen .....	40



3.5.3.Křivka adsorpce atomu chloru na grafen.....	42
4. Závěr .....	45
5. Summary.....	47
6. Seznam použité literatury .....	48

## 1. Úvod

V roce 2004 se vědcům Geimovi a Novoselovi podařilo vytvořit novou formu uhlíku. Jedná se o jednu vrstvu uhlíkových atomů vázaných do hexagonální struktury. Materiál pojmenovali grafen. Díky jeho velice zajímavým vlastnostem je zájem o jeho možné využití obrovský.

Jedná se o velmi tenký, jen jeden atom silný, a velmi lehký materiál. Přesto je grafen až třistakrát pevnější než ocel. Vysoce kvalitní grafen je téměř transparentní. Snad by díky těmto vlastnostem v budoucnu mohl najít uplatnění v displejích a fotovoltaických článcích a nahradit tak tenké vrstvy oxidů kovů. Je také velmi dobrým vodičem tepla a elektřiny. Je to polokov s nulovým zakázaným pásem. Elektronů v grafenu navíc mají velice zajímavé vlastnosti. Pohybují se grafenem, jakoby neměly žádnou efektivní hmotnost. Blíží se proto téměř k rychlosti světla.

Navázáním atomů nebo funkčních skupin na povrch grafenu se mění jeho elektrické vlastnosti, rozšiřuje se jeho zakázaný pás a ze skvělého vodiče se může stát až izolant. Vědci proto zkoumají možnosti navázání různých atomů na grafen a změnu jeho vlastností s tím související. Byly objeveny některé velice zajímavé skutečnosti. Vazbou atomu totiž dojde ke změně hybridizace uhlíku z  $sp^2$  na  $sp^3$  a tím se z dvojrozměrné struktury stane trojrozměrná. Vliv na systém má také samozřejmě to, jak velké procento povrchu grafenu je obsazeno adsorbovanými atomy a o jaké atomy se jedná. Proto se objevila myšlenka, že bychom vazbou různých atomů (a různou koncentrací těchto atomů na povrchu grafenu) mohli velmi jemně ladit šířku zakázaného pásu materiálu a mít tak možnost připravit materiál s vlastnostmi, které potřebujeme pro aplikace. Velice tenké polovodivé či izolující vrstvy by mohly výrazně pomoci v elektronických aplikacích.

Tato práce se proto zabývá adsorpcí atomů vodíku, fluoru a chloru na grafen. Je zaměřena na charakter a vlastnosti vazeb těchto atomů s grafenem. Jelikož jsou to experimentálně těžko připravitelné struktury, využila jsem nástrojů výpočetní chemie. Pracovala jsem v programu VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Navržené systémy jsem řešila pomocí teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory - DFT). U získaných struktur jsem také vypočetla hustotu stavů, tzn. kolik elektronových stavů je povoleno pro danou energii.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Obecně o grafenu

Grafen je alotropní modifikace uhlíku. Jedná se o dvojdimenzionální strukturu tvořenou jednou vrstvou uhlíkových atomů vázaných v  $sp^2$  hybridizaci do hexagonální struktury. Zjednodušeně řečeno je to jedna vrstva grafitu.

Jedná se o velmi pružný materiál s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti. Má velmi vysokou hodnotu elektrické a tepelné vodivosti. Pro své vlastnosti by jednou mohl nahradit kovové vodiče v elektrických zařízeních. Je také možné, že nahradí chemicky nestabilní oxid indium a cín v displejích a dotykových obrazovkách. <sup>[1]</sup>

V grafenu jsou všechny atomy přístupné k chemické reakci ze dvou stran. Navíc časté poruchy ve struktuře ještě zvyšují jeho reaktivitu. Například reakce s kyslíkem probíhá již při teplotě nižší než 260°C. Grafen je tudíž nejreaktivnější formou uhlíku. <sup>[2]</sup>

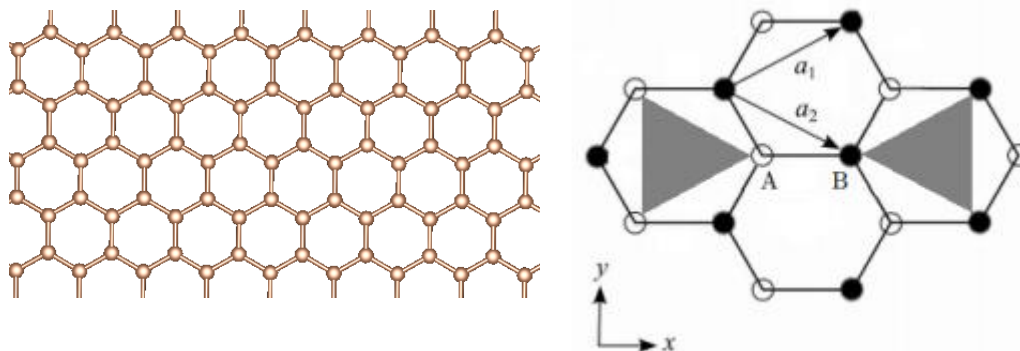
Bohužel je jeho výroba za normálních podmínek poměrně komplikovaná. Kvůli své velké ploše povrchu má tendenci vyvážet nevratné aglomeráty nebo se srovnávat do vrstev vázaných mezi sebou slabými van der Waalsovými interakcemi. <sup>[1]</sup> Pokud se ale podaří vymyslet ekonomicky výhodnou a rychlou výrobu, bude grafen velice levným materiálem. <sup>[3]</sup>

Díky těmto vlastnostem by grafen v budoucnu mohl mít velice široké využití. Proto se jeho výzkumem zabývají vědci po celém světě. Podívejme se blíže na některé jeho vlastnosti.

#### 2.1.1. Struktura grafenu

K prozkoumání přesné struktury připraveného grafenu bylo použito mnoho metod: mikroskopie atomárních sil, transmisní elektronová mikroskopie, skenovací tunelovací mikroskopie, rentgenová strukturní analýza či Ramanova spektroskopie. <sup>[2]</sup> Bylo dokonce zjištěno, že vrstva grafenu na silikonové podložce s 300 nm tlustou vrstvou oxidu křemičitého se stává viditelnou i v optickém mikroskopu. Zmíněné metody potvrdily, že experimentálně získaný grafen je opravdu tvořen jednou vrstvou uhlíkových atomů vázaných do šestičlenných cyklů. Celá struktura připomíná tvarem včelí plástev tvořenou dvěma uhlíkovými podmřížkami (Obr. 1). <sup>[4]</sup>

Celou strukturu grafenu můžeme popsat jako elementární buňku obsahující dva atomy, které posouváme ve směru translačních vektorů. Získáme takto periodicky se opakující dvojrozměrnou hexagonální síť grafenu.



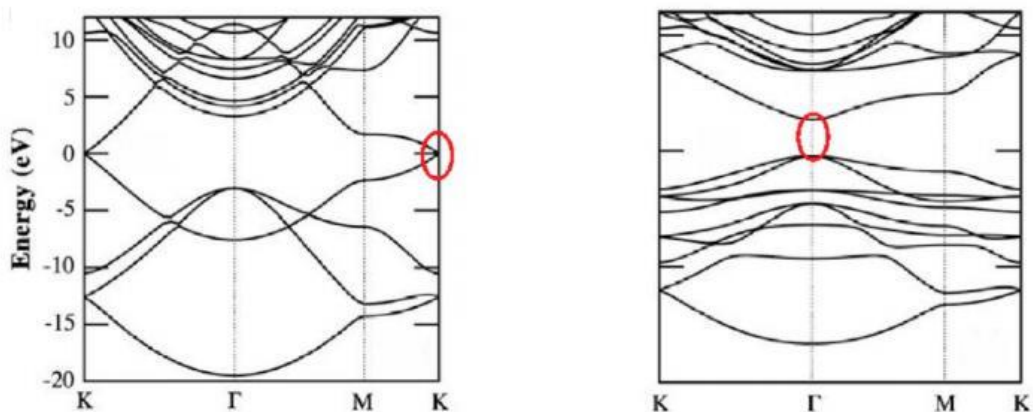
Obr. 1: Hexagonální struktura grafenu (vlevo). Dvě uhlíkové podmřížky ve struktuře grafenu (rozlišeny černými a bílými atomy). Jsou zde vyznačeny translační vektory  $\vec{a}_1$  a  $\vec{a}_2$  (vpravo). Převzato z <sup>[5]</sup>.

Díky teplotním fluktuacím však není celá struktura planární, ale dochází ke zvlnění, a tím k energeticky výhodnějšímu uspořádání. Navíc jsou v grafenu časté chyby, atom uhlíku chybí nebo naopak přebývá či je nahrazen nečistotou. <sup>[2]</sup> Každý atom uhlíku se váže  $\sigma$  vazbami pomocí svého  $s$ ,  $p_x$  a  $p_y$  orbitalu se sousedními atomy. Volné  $p_z$  orbitaly s jedním elektronem od každého uhlíku tvoří delokalizované vazebné a antivazebné pásy nad a pod rovinou grafenu a dávají možnost navázání dalších atomů. <sup>[6]</sup> Díky tomuto je grafen aromatický a z reakcí podporuje nejvíce elektrofilní substituci. <sup>[1]</sup>

V praxi jsou zajímavé i aplikace vícevrstevných struktur. Oproti jedné vrstvě jde o stabilnější strukturu s možností navázání, skladování a transportu atomů uložených mezi vrstvami. Toto bude snad v budoucnu využito například pro uchovávání vodíku jako ekologicky čistého a obnovitelného paliva. <sup>[4]</sup>

### 2.1.2. Elektrické a elektrochemické vlastnosti

Grafen je polovodič s nulovým zakázaným pásem. Při pohledu na jeho pásovou strukturu zjistíme, že se jeho valenční a vodivostní pásy stýkají v tzv. Diracově bodě (Obr. 2 vlevo). To znamená, že grafen je polokov. <sup>[3]</sup>



Obr. 2: Pásová struktura čistého grafenu (vlevo) a fluorografenu (vpravo). U grafenu se valenční a vodivostní pásy stýkají v bodě K, zatímco u fluorografenu je znatelný zakázaný pás v bodě  $\Gamma$ . Převzato z <sup>[7]</sup>.

Grafen je beze sporu skvělý vodič elektrického proudu. Stačí však, aby byl tvořen více vrstvami, a změní se jeho vodivost. Z experimentů s vícevrstevným grafenem vyplynula taková závislost na teplotě, při které elektrický odpor prudce stoupá při teplotách menších než 50 K, a naopak rychle klesá při vysokých teplotách, což je typické chování pro polovodiče. Vodivost také závisí na způsobu přípravy a počtu poruch ve struktuře materiálu. <sup>[4]</sup>

Velmi zkoumanou vlastností je laditelná šířka zakázaného pásu pomocí funkcionalizace. Pokud na grafen navážeme donor nebo akceptor elektronů dochází k n-dopingu (zvýšení elektronové hustoty na grafenu) nebo k p-dopingu (snížení elektronové hustoty na grafenu), podle toho se potom mění vodivost materiálu. <sup>[1]</sup>

Mnoho zajímavých elektrických vlastností grafenu by mohlo najít uplatnění. Polokovový charakter grafenu připraveného termální redukcí z grafen oxidu lze využít pro FET tranzistory. Možný je i supravodivý tranzistor na bázi grafenu. Nutno však říci, že grafen není sám od sebe supravodičem, ale dáme-li ho mezi dvě supravodivé elektrody, objeví se v něm supraproudy na krátkých vzdálenostech. Nebo například palladiové pláty mezi dvěma vrstvami grafenu získají supravodivé vlastnosti při teplotě 3,6 K. Možné je i využití jeho optických vlastností na displeje a solární panely. <sup>[4]</sup>

## 2.2. Funkcionalizace grafenu

Rok 2004 přinesl objev grafenu a s tím i raketový nárůst pozornosti vědců o tento materiál. Pro své unikátní vlastnosti je grafen často označován za materiál budoucnosti. Proto se objevila myšlenka, že by bylo možné na povrch grafenu navázat další funkční skupiny, a tím měnit vlastnosti materiálu. Navázáním karboxylových a hydroxidových skupin a jejich reakcí s  $\text{SOCl}_2$  například získáme grafen s  $\text{COCl}$  skupinami na povrchu, čímž dosáhneme lepší rozpustnosti. Nebo naopak grafen modifikovaný nanočásticemi kovů jako jsou zlato, platina nebo paladium by mohl najít uplatnění v nanoelektronice, katalýze či nanobiotechnologiích.

Objevila se myšlenka, že bychom určitou úpravou vodivosti grafenu mohli získat velice výhodný materiál pro elektroniku. Vědci nejdříve zkoušeli vlastnosti grafenového materiálu omezeného v jednom směru, takzvaných nano-ribbons, a omezeného ve dvou směrech, takzvaných grafenových kvantových teček. Vodivost těchto materiálů byla však jen nepatrně menší, což nestačilo pro potřeby současné mikroelektroniky. Proto se objevila myšlenka o adsorbování jiných atomů. <sup>[6]</sup> Bylo zjištěno, že navázáním atomů nebo celých funkčních skupin na grafen se změní vlastnosti materiálu a z vodiče se stává polovodič až izolant. Takovouto funkcionalizací dojde k rozšíření zakázaného pásu (Obr. 2).

Vědci proto zkoumají možnosti navázání různých atomů na grafen a změnu jeho vlastností s tím související. Mohli bychom říci, že existují dva typy funkcionalizace. První, kdy vzniká kovalentní vazba (tzv. chemisorpce), a druhá, kdy jsou skupiny vázány pouze slabými van der Waalsovými silami (tzv. fyzisorpce).

Kovalentní funkcionalizace s sebou přináší větší změny ve struktuře a ve vlastnostech materiálu. V čistém grafenu má každý uhlík tři sousedy, s nimiž tvoří tři rovnocenné vazby. Můžeme tu mluvit o  $sp^2$  hybridizaci uhlíku. Navázáním jiného atomu se však změní situace. Uhlík v tuto chvíli už má čtyři sousední atomy, se kterými se váže kovalentní vazbou, tyto čtyři vazby však už nejsou úplně rovnocenné, protože přidaný atom (pokud se nejedná o další uhlík) má jiné vlastnosti – jinou míru elektronegativity, jinou elektronovou konfiguraci, jiný atomový poloměr atd. Tomuto odpovídají i jiné vazebné úhly, než bychom čekali u typického uspořádání do tetraedru u  $sp^3$  hybridizace.

U navázání slabými van der Waalsovými silami je situace jiná. Tato nevazebná interakce neovlivní uspořádání atomů uhlíku v grafenu. Dostaneme tudíž rovinu grafenu s uhlíky v  $sp^2$  hybridizaci, k níž jsou v mnohem větší vzdálenosti než

u kovalentní vazby navázány slabě další atomy. V některých případech, kdy je grafen plně pokryt adsorbovanými atomy, jako například u halogenů s výjimkou fluoru nebo u vodíku, je právě struktura vzniklá navázáním slabými interakcemi dokonce stabilnější, než by tomu bylo u kovalentní vazby. Fluor naopak slabé vazby s grafenem v žádném případě nevytváří. <sup>[8]</sup>

Vědci se zabývají mnohými způsoby funkcionalizace, v tomto textu budeme diskutovat adsorpci tří prvků, a to vodíku, fluoru a chloru.

### 2.2.1 Adsorpce vodíku na grafen

Jak už bylo zmíněno výše, adsorpcí atomů na grafen se mění elektrické vlastnosti tohoto materiálu. Mění se šířka zakázaného pásu, a tím i chování grafenu při průchodu elektrického proudu. Vědci proto přišli s myšlenkou, že by bylo možné šířku zakázaného pásu ovlivňovat a ladit na požadovanou hodnotu právě adsorpcí některých atomů. Jelikož mají uhlíky vázané v grafenu možnost vytvářet jen jednu vazbu navíc, jeví se jako správná volba adsorpce jednovazebných prvků. Jako první se nabízí vodík a skupina alkalických kovů a také skupina halogenů.

Bylo zjištěno, že vodík se s grafenem může vázat jak kovalentně, tak i slabými interakcemi. Při vzniku kovalentní vazby dochází k deformaci grafenové vrstvy. Uhlík je vodíkem vytažen nad rovinu grafenu, což ovlivní i ostatní uhlíky v okolí. <sup>[6]</sup>

Yang a kol. uvádí, že uhlík je vodíkem povytažen nad rovinu grafenu o 0,31 Å <sup>[9]</sup>, přechází z  $sp^2$  na  $sp^3$  hybridizaci a mění se tak vazebná vzdálenost mezi uhlíky. Proto se vazby mezi nimi oslabí, což vede k destabilizaci celého systému. <sup>[8]</sup> Energie kovalentní vazby jediného vodíku s grafenem byla pomocí LDA funkcionálu určena na -1,11 eV, odpovídající vazebná vzdálenost byla 1,13 Å. <sup>[9]</sup> Huang a kol. použili GGA funkcionál a v hodnotě vazebné vzdálenosti se shodují, ale uhlík je ale podle nich nad rovinu grafenu povytažen o 0,45 Å. Ještě větší rozdíl je u vazebné energie -0,75 eV. <sup>[10]</sup> Nakada a kol. přichází s velmi odlišnými výsledky. Pomocí LDA funkcionálu určili vazebnou energii zhruba dvojnásobnou -1,96 eV a vzdálenost adsorbovaného atomu od roviny grafenu na 1,49 Å. <sup>[11]</sup>

Tab. 1: Adsorpční energie a vazebné vzdálenosti atomu vodíku navázaného na grafen.

	Yang a kol. [9]	Huang a kol. [10]	Nakada a kol. [11]
použitý funkcionál	LDA	GGA	LDA
vazebná energie [eV]	-1,11	-0,75	-1,96
vazebná vzdálenost C-H [Å]	1,13	1,13	
povytažení C nad rovinu grafenu [Å]	0,31	0,45	
vzdálenost H od roviny grafenu [Å]	1,44	1,58	1,49

Adsorpcí vodíku dojde k narušení rozložení  $\pi$  elektronů ve vazebném a protivazebném pásu nad a pod rovinou grafenu. Díky nové vazbě zůstane jeden elektron z protivazebného pásu nevykompenzovaný, díky čemuž vznikne magnetický moment  $1 \mu_B$ .<sup>[12]</sup> Na rozdíl od dalších dvou diskutovaných atomů je u vodíku charakter vazby čistě kovalentní. U fluoru a chloru už je totiž větší rozdíl elektronegativit, tudíž má vazba částečně i iontový charakter.<sup>[9]</sup>

Kumar a kol. uvádí ve své teoretické práci zajímavou závislost. Pokud je počet vodíků na grafenu lichý, jedná se o vodič, pokud je sudý, dochází k rozšíření zakázaného pásu. S rostoucím počtem vodíků se zakázaný pás rozšiřuje více a více. S rostoucím zaplněním grafenu také roste vazebná energie mezi uhlíkem a vodíkem.<sup>[3]</sup>

Experimentálně bylo zjištěno, že grafen lze zcela zaplnit adsorbovanými atomy vodíku. Pokud se jedná o kovalentní vazby, říká se této sloučenině grafan. Vodíky se adsorbují střídavě na obě strany grafenu, dojde k deformaci celé struktury. Grafen už není plochý, uhlíky jsou díky kovalentní vazbě posunuty výše nebo níže z předchozí pozice. Díky tomuto se z původního vodiče stane izolant. Zakázaný pás je tu však příliš velký ( $> 3$  eV) pro využití v mikroelektronice.<sup>[8]</sup> Navíc se jedná o sloučeninu nepříliš stabilní, a tak je tu hydrogenace reverzibilním dějem. Tohoto by se v budoucnu mohlo využít při přechovávání vodíku jako obnovitelného a ekologicky bezpečného paliva.<sup>[12]</sup>

### 2.2.2. Adsorpce fluoru na grafen

Fluor naopak netvoří nevazebné interakce a váže se jedině kovalentně. Proto při vazbě atomu fluoru dochází ke změně hybridizace uhlíku z  $sp^2$  na  $sp^3$ . Yang a kol. uvádí, že navázaný uhlík bude 0,31 Å nad rovinou grafenu. Pomocí LDA funkcionálu určili také vazebnou energii na -2,57 eV a vazebnou vzdálenost na 1,51 Å. Z rozložení elektronové hustoty je patrné, že se elektrony vyskytují na spojnici svázaných atomů, dochází tedy



k výměně elektronů a jedná se o kovalentní vazbu. <sup>[9]</sup> Zhou a kol. ve své studii použili pro výpočet GGA funkcionál, navázaný uhlík tentokrát byl o 0,35 Å nad rovinou grafenu a vazebná vzdálenost uhlíku a fluoru pak byla stanovena na 1,60 Å. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s předchozí studií, ale vazebná energie vyšla menší, a to -1,80 eV. <sup>[13]</sup> Vazebnou vzdálenost také ve své studii potvrdili Han a kol. Stanovili ji pomocí PBE funkcionálu na 1,53 Å. <sup>[14]</sup> Stejný funkcionál použili také Wang a kol. Adsorpční energii stanovili na -1,90 eV a délku vazby na 1,57 Å. <sup>[15]</sup>

Tab. 2: Adsorpční energie a vazebné vzdálenosti atomu fluoru navázaného na grafen.

	Yang a kol. <sup>[9]</sup>	Zhou a kol. <sup>[13]</sup>	Han a kol. <sup>[14]</sup>	Wang a kol. <sup>[15]</sup>
použitý funkcionál	LDA	GGA	PBE	PBE
vazebná energie [eV]	-2,57	-1,80		-1,90
vazebná vzdálenost C-F [Å]	1,51	1,60	1,53	1,57
povytažení C nad rovinu grafenu [Å]	0,31	0,35		

Situace je odlišná při adsorpci více atomů. Při vystavení grafenu atomům fluoru pouze z jedné strany bylo maximální pokrytí stanoveno na 25%, při oboustranné expozici je pak možné až 100% zaplnění. <sup>[9]</sup> Různým postupem fluorace je možné získat struktury s malým množstvím adsorbovaných atomů i s úplně zaplněným povrchem. Od koncentrace navázaných atomů se pak odvíjí celkové vlastnosti systému. Experimentální i teoretické studie se shodují na vlastnostech plně fluorovaného grafenu – fluorografenu. Jedná se o izolant se širokým zakázaným pásem (přibližně 7 až 8 eV). <sup>[7]</sup> Zprohýbání grafenu je u úplně zaplněného grafenu fluorem menší než u zaplnění vodíkem. Stejně jako u hydrogenace i tady s rostoucím počtem adsorbovaných fluorů roste vazebná energie i zakázaný pás. Fluor je však elektronegativnější než vodík, takže jeho působení na tyto vlastnosti je větší, proto u struktur s fluorem bude vazebná energie větší, bude se i rychleji rozšiřovat zakázaný pás. Fluorografen je velmi stabilní. <sup>[3]</sup>

O ostatních strukturách s menším zaplněním zatím příliš informací nemáme. Jisté je, že navázaný fluor si přitáhne část elektronové hustoty a dojde k přenosu náboje (u fluorografenu je přenos náboje až 0,6 e) <sup>[7]</sup>, a také čím větší je zaplnění grafenu, tím větší je deformace původní struktury. Proto se s více adsorbovanými atomy rozšiřuje zakázaný pás materiálu. <sup>[14]</sup> Víme také, že pokud je lichý počet navázaných fluorů

(s výjimkou jednoho fluoru), materiál získává magnetický moment. Se zvyšující se koncentrací adsorbovaných atomů se magnetický moment zvyšuje až na hodnotu  $1 \mu_B$ . Při zaplnění z 22% a 97% s lichým počtem fluorů materiál dokonce získává feromagnetické vlastnosti. <sup>[15]</sup>

Dosavadní poznatky o chemické vazbě fluoru a uhlíku v těchto strukturách ukazují na dva možné scénáře. První říká, že charakter vazby závisí na koncentraci adsorbovaných atomů. Druhý tvrdí, že kovalentní charakter vazby nezávisí na koncentraci fluoru. Navázáním atomů se změní hyperkonjugace uhlíkových vazeb v grafenu a vazeb uhlíků s fluorem, což vede ke změně vlastností systému. <sup>[13]</sup> Jisté ale je, že se zvyšující se koncentrací fluoru se snižuje elektrická vodivost - rozšiřuje se zakázaný pás. Fluor způsobuje p-doping materiálu. <sup>[15]</sup> Grafen s jediným atomem fluoru je ještě výborným vodičem, ale při stoprocentním zaplnění už se stane izolantem. <sup>[14]</sup>

### 2.2.3. Adsorpce chloru na grafen

Předpokládá se, že další halogeny se budou vázat jinak než vodík a fluor. V případě chloru se toto potvrdilo. Situace je tu už o něco složitější a záleží velmi na tom, jak velké procento grafenu je pokryto adsorbovanými atomy. Stoprocentní pokrytí grafenu už je tu pravděpodobně za normálních podmínek nedosažitelné. <sup>[12]</sup> Yang a kol. ve své studii zjistili, že při vazbě samotného atomu chloru nedochází k tvorbě kovalentní vazby. Při přiblížení chloru ke grafenu na dostatečnou vzdálenost se přenesou část náboje z grafenu na chlor ( $\Delta q = 0,44 e$ ), čímž se chlor nabije záporně a grafen kladně. Vzniklá elektrostatická interakce odpovídá vypočtené vazebné energii  $-1,13 eV$ . Vazebná vzdálenost chloru a uhlíku pak je  $2,53 \text{ \AA}$ . (počítáno pomocí LDA funkcionálu). Vzniká takzvaný charge-transfer komplex, kdy na spojnici jader nejsou elektrony, nejedná se tudíž o kovalentní vazbu, dochází však k celkovému poklesu energie systému, takže je to jistý druh vazby. Grafen přitom nemění svůj tvar a nedochází ke změně hybridizace uhlíku. Adsorpce také způsobí spinovou polarizaci materiálu s magnetickým momentem  $0,52 \mu_B$ . Ze studie také vyplývá, že chlor se bude vázat nad atom uhlíku spíše než nad vazbu mezi uhlíky, či nad prázdné místo uprostřed šestičlenného cyklu uhlíků. <sup>[9]</sup>

Jelikož má ale LDA funkcionál tendenci zveličovat přenos náboje, rozhodli se Yang a kol. vyzkoušet stejnou situaci s GGA a GGA-vdW funkcionály. V prvním případě se přenos náboje téměř nezměnil  $\Delta q = 0,43 e$ , vazebná energie však vyšla menší  $-0,88 eV$

a vazebná vzdálenost naopak o něco větší 2,86 Å. Podobně vyšel i GGA-vdW funkcionál:  $\Delta q = 0,41$  e;  $E_b = -0,95$  eV;  $a = 2,81$  Å. <sup>[9]</sup>

Tab. 3: Adsorpční energie a vazebné vzdálenosti atomu chloru navázaného na grafen.

použitý funkcionál	Yang a kol. <sup>[9]</sup>		
	LDA	GGA	GGA-vdW
vazebná energie [eV]	-1,13	-0,88	-0,95
vazebná vzdálenost C-Cl [Å]	2,53	2,86	2,81
přenos náboje [e]	0,44	0,43	0,41

Při adsorpci více atomů chloru mohou nastat dvě odlišné situace. Chlor se může vázat kovalentně, a tudíž dochází ke změně hybridizace uhlíku z  $sp^2$  na  $sp^3$ . Je tu však také možnost nevazebné interakce, kdy nedochází k deformaci roviny grafenu a vazebná vzdálenost je větší. <sup>[8]</sup> Celková energie systému v této situaci je menší než u kovalentně vázaných atomů, a tudíž je stabilnější. I tak ale chlor může lehce vytvořit molekuly  $Cl_2$  a ze systému uniknout. <sup>[9]</sup>

Diskutováno bylo také to, jak velké procentuální zaplnění povrchu grafenu adsorbovanými atomy chloru je možné. Teoretické studie tvrdí, že při vystavení grafenu adsorbovaným atomům pouze z jedné strany, je nejvýhodnější konfigurace  $C_4Cl$ , tzn. 25% zaplnění atomů grafenu chlorem. <sup>[9]</sup> Z experimentů bylo zjištěno, že atomy chloru preferují tvorbu klastrů, což nebylo v teoretických studiích uváženo. Proto při experimentu, kdy atomy chloru vytvářely klastry, vyšlo menší procentuální pokrytí. <sup>[16]</sup> Záleží však nejspíše na podmínkách přípravy, jestli atomy chloru budou preferovat tvorbu klastrů či homogenní rozložení nad rovinou grafenu. Při chloraci z obou stran lze dosáhnout většího pokrytí, nejspíše však ne 100% za normálních podmínek, jak je tomu u fluoru. <sup>[9]</sup>

Medeiros a kol. zkoumali pomocí PBE funkcionálu ve své studii několik situací. Prověřovali vlastnosti systémů, kdy jsou z obou stran grafenu navázány po celé ploše jen halogeny a kdy jsou z jedné strany jen vodíky a z druhé jen halogeny. Potvrdili, že se všechny atomy kromě fluoru mohou vázat kovalentně i slabými interakcemi a že nevazebné interakce dávají stabilnější strukturu při stoprocentním zaplnění. U vazby slabými van der Waalsovými interakcemi se totiž nemění struktura grafenu. Mřížkové parametry zůstávají stejné, což zajišťuje silnější vazbu a brání polarizaci elektronových

oblaků adsorbovanými atomy. U kovalentní vazby je tomu naopak, díky změně hybridizace se prodlouží vazby mezi uhlíky a dojde ke zprohýbání roviny grafenu, čímž dojde k oslabení vazby mezi uhlíky. Nevazebné  $\pi$  elektrony grafenu navíc odpuzují adsorbované atomy. Ty mají proto tendenci prodlužovat vazebnou vzdálenost, dokud se repulze nevyrovná se slabými interakcemi. Jelikož je repulze silnější než slabé interakce, vyrovnají je jejich příspěvky až ve velké vazebné vzdálenosti. Přesnou velikost těchto vazebných vzdáleností ve studii neuvádí, protože použitý PBE funkcionál není vhodný na výpočet slabých interakcí. <sup>[8]</sup>

### 2.3. Bezčasová Schrödingerova rovnice

Už dlouhý čas se vědci snaží nalézt přesný způsob, jak popsat model atomu tak, aby co nejvěrněji znázorňoval skutečnost. Všechny modely však měly veliké nepřesnosti. Až ve dvacátém století došlo k rozvoji kvantové mechaniky. Erwin Schrödinger přišel se svou formulací, která je vhodná pro popis reálných úloh. Zformuloval bezčasovou neboli stacionární Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

kde  $\hat{H}$  je takzvaný Hamiltonův operátor neboli hamiltonián (popisuje celkovou energii systému),  $\psi$  je vlnová funkce (soubor řešení pro daný hamiltonián) a  $E$  je energie systému. Rovnice se zdá jednoduchá, ale hlavním problémem je právě nalezení přesného znění Hamiltonova operátoru a následné řešení rovnice. Pro některé modely jako je částice v krabici či harmonický oscilátor je hamiltonián v jednoduchém tvaru a můžeme rovnici řešit analyticky. Pro složitější systémy s více atomy je však výpočet velice složitý a musíme sáhnout po numerickém řešení.

Představme si, že máme systém o několika atomech. Potřebujeme zjistit, jakého uspořádání by ve skutečnosti tento systém nabyl. Proto hledáme nejpravděpodobnější konfiguraci, kdy je energie systému nejnižší, takzvaný základní stav (ten je nezávislý na čase, proto bezčasová Schrödingerova rovnice). Pro popis systému potřebujeme znát polohu  $M$  jader a  $N$  elektronů. Jelikož jsou jádra mnohem těžší než elektronové obaly (proton je asi 1800krát těžší než elektron), jsou mnohem méně náchylná na změny okolí než elektrony. Proto můžeme separovat jádra a elektrony do jednotlivých matematických problémů. Díky tomuto můžeme při řešení problému rozložení elektronů považovat jádra za nehybná, čímž nám v hamiltoniánu zůstávají tři členy – kinetická energie elektronů, interakce jader a elektronů a interakce mezi

elektrony navzájem. Toto zjednodušení se nazývá Bornova-Oppenheimerova aproximace. Schrödingerova rovnice potom nabývá tvaru

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ae} + \hat{V}_{ee})\psi = E\psi, \quad (2)$$

kde  $\hat{T}_e$  je kinetická energie elektronů,  $\hat{V}_{Ae}$  je interakce elektronů a jader a  $\hat{V}_{ee}$  je interakce mezi elektrony navzájem.

Vlnová funkce je pak funkcí všech prostorových souřadnic elektronů v systému. Je výhodné zavést další aproximaci, díky které můžeme považovat vlnovou funkci za součin vlnových funkcí jednotlivých elektronů. V jednoduchém součinu by však nebyl obsažen princip antisymetrie, který říká, že pokud si elektrony vymění své pozice, změní se znaménko jejich vlnové funkce. Lepší aproximace vlnové funkce dosáhneme použitím tzv. Slaterova determinantu

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_2(\vec{r}_1) & \dots \\ \Phi_1(\vec{r}_2) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \quad (3)$$

kde  $N$  je počet elektronů,  $\Phi$  v determinantu jsou vlnové funkce jednotlivých elektronů a  $\vec{r}_i$  je polohový vektor elektronu  $i$ . Každou jednoelektronovou vlnovou funkci dále lze zapsat jako lineární kombinaci známých funkcí (tzv. báze), v případě molekul jsou to např. Gaussovy orbitály a v případě krystalu rovinné vlny (viz níže). Počet a druh bázevých funkcí je pak vstupem pro výpočet pomocí výpočetní techniky. Koeficienty v těchto rozvojiích jednoelektronových funkcí jsou neznámé a hledají se postupně (iterativně) numerickými metodami. Řešení Schrödingerovy rovnice je tak výpočetně poměrně náročné.

Vlnovou funkci nemůžeme přímo měřit. Měřitelná je až pravděpodobnost výskytu elektronů v určité části prostoru. K tomu se přidává ještě fakt, že elektrony jsou nerozlišitelné. Proto nás nemůže zajímat vlnová funkce konkrétního elektronu, ale právě jen pravděpodobnost, že se elektron bude vyskytovat v určité pozici, jíž odpovídá veličina zvaná elektronová hustota. V rámci aproximace pomocí jednoelektronových vlnových funkcí ji můžeme vyjádřit rovnicí

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}), \quad (4)$$

kde výraz v sumě je součin jednoelektronových vlnových funkcí (hvězdička ve výrazu znamená početní operaci zvanou komplexní sdružení). Dvojka před celým výrazem vychází z Pauliho vylučovacího principu, který říká, že stejnou energetickou hladinu mohou okupovat maximálně dva elektrony jedině, pokud mají opačný spin.

Tímto získáváme funkci elektronové hustoty, která je závislá pouze na třech souřadnicích elektronu a která v sobě skrývá obrovské množství informací. Je to veliké zjednodušení oproti Schrödingerově rovnici, kde bylo zapotřebí  $3N$  souřadnic. Elektronovou hustotu využívá teorie funkcionálu hustoty. <sup>[17]</sup>

#### 2.4. Teorie funkcionálu hustoty

Teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory - DFT) je postavena na dvou teorémech. Prvním z nich je tvrzení pánů Kohna a Hohenberga, které říká, že pokud známe elektronovou hustotu základního stavu, známe také vlnovou funkci základního stavu. Z tohoto teorému také vyplývá, že energie je funkcionálem elektronové hustoty. Problémem je, že my sice víme, že takový funkcionál existuje, neznáme však jeho vyjádření. K jeho nalezení nám může pomoci druhý teorém vyplývající z variačního principu: kdybychom znali pravý tvar funkcionálu, stačilo by měnit elektronovou hustotu a ve chvíli, kdy by hodnota energie dosáhla minima, znali bychom hustotu základního stavu systému.

Abychom se dostali blíže k přesnému znění funkcionálu elektronové hustoty, můžeme si jej rozdělit na části známé, které odpovídají kinetické energii elektronů, interakci elektronů a jader, interakci mezi elektrony a interakci mezi jádry. Zbývá tam však ještě nezanedbatelná (a neznámá) část funkcionálu odpovídající energii, kterou nemůžeme zahrnout ani do jednoho z výše uvedených příspěvků. Této části se říká výměnný korelační funkcionál.

Můžeme jej přibližně najít díky práci pánu Kohna a Shama, kteří ukázali, že správnou elektronovou hustotu můžeme nalézt pomocí řešení jednoelektronových rovnic v následujícím tvaru

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (5)$$

$V(\vec{r})$  zde představuje interakci elektronu a jader,  $V_H(\vec{r})$  je takzvaný Hartreeho potenciál, který popisuje coulombovskou repulzi mezi uvažovaným elektronem a celkovou

elektronovou hustotou. Tímto je ale započítána i jakási interakce elektronu se sebou samým, což je samozřejmě nesmysl. Proto je do rovnice přidán poslední člen  $V_{XC}(\vec{r})$ , který mimo jiné koriguje tuto chybu.

Teď se ale zase dostáváme k problému. Na vyřešení Kohnových-Shamových rovnic potřebujeme znát Hartreeho potenciál, na který potřebujeme znát elektronovou hustotu, tu ale bychom měli získat řešením Kohnových-Shamových rovnic. Proto se volí iterativní řešení problému, což znamená, že si na začátku určíme nějakou prvotní elektronovou hustotu, vyřešíme Kohnovy-Shamovy rovnice a získáme jednoelektronové vlnové funkce, pomocí nichž spočítáme elektronovou hustotu. Pokud se vypočítaná elektronová hustota shoduje s tou prvotní, našli jsme řešení, pokud tomu tak ale není, musíme změnit předpoklad a počítat znovu. <sup>[17]</sup>

#### 2.4.1. Výměnný korelační funkcionál

Abychom vyřešili Kohnovy-Shamovy rovnice, potřebujeme vědět přesný tvar výměnného korelačního funkcionálu. Ten však neznáme. Musíme používat různé aproximace, abychom mohli odvodit funkcionály, které dávají do jisté míry správné výsledky. Základní aproximací je takzvaný model homogenního elektronového plynu, ve kterém je elektronová hustota konstantní ve všech bodech systému. Je to samozřejmě nereálné, ukázalo se však, že je možné toho využít. Můžeme vzít výměnný korelační potenciál z modelu homogenního elektronového plynu a použít ho pro výpočet reálného systému. Jelikož tato aproximace využívá lokální elektronové hustoty na vyjádření výměnného korelačního funkcionálu, říkáme jí aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation – LDA).

Teorie funkcionálu hustoty samozřejmě využívá i jiných funkcionálů. Dalším příkladem může být zobecněná gradientní aproximace (Generalized Gradient Approximation – GGA), která využívá informace o lokální elektronové hustotě a lokálním gradientu elektronové hustoty. GGA funkcionálů je hodně druhů, za zmínku určitě stojí dva nejznámější, pojmenované podle svých autorů. Perdew a Wang vytvořili PW91 funkcionál a Perdew, Burke a Ernzerhof vytvořili PBE funkcionál. <sup>[17]</sup>

Tradiční funkcionály hustoty neuvažují slabé vazebné interakce. V reálném světě je však vliv van der Waalsových sil obrovský. Proto je zapotřebí i v teoretických výpočtech tyto jevy uvažovat. Navíc se v poslední době pozornost obrací více a více k biologickým materiálům a nanomateriálům, kde slabé interakce hrají důležitou roli.

Vědci se proto snaží vzít již existující nástroj DFT a implementovat do něj dodatek, který by vyřešil problém van der Waalsových sil.

Možností implementace slabých interakcí do výpočtu je obecně více. Například PBE-D2 funkcionál využívá matematického aparátu PBE funkcionálu a k výsledku přičítá člen  $\frac{C}{r^6}$ , takzvanou Grimmeho korekci odpovídající interakci dvou indukovaných dipólů. Konstanta  $C$  je charakteristická pro dané interagující atomy a  $r$  je jejich vzdálenost. Tento způsob nazýváme empirická korekce disperze.

Druhou možností je implementovat výpočet pro slabé interakce přímo do funkcionálu. Hledaný funkcionál by měl ve svém výměnném korelačním funkcionálu mít zahrnutou i závislost energie na elektronové hustotě, která odráží existenci slabých interakcí. První pokusy se zaměřovaly na nelokální korelaci, snažily se najít způsob, jak spojit teoretické výpočty s dosavadními poznatky o van der Waalsových silách. Zahrnovaly hlavně asymptotické chování modelů, čímž dosáhly celkem dobrých výsledků. Další dodatky měly odstranit tendenci přeceňovat separační vzdálenost. Nynější vdW-DF funkcionál stále není úplně dokonalý, chybí zde spinové a výměnné mechanismy, vykazuje malou přesnost ve výpočtech se vzácnými plyny, a navíc pro velké systémy bývá příliš pomalý.<sup>[18]</sup>

Rodina funkcionálů je velice rozsáhlá. Proto je nutné u každého výpočtu uvést, který funkcionál jsme si zvolili. Zvolený funkcionál odhaduje výborně určitý aspekt systému, jiný zase může spočítat s velkou chybou. Je proto dobré znát funkcionály a vědět o jejich možnostech a nevýhodách.

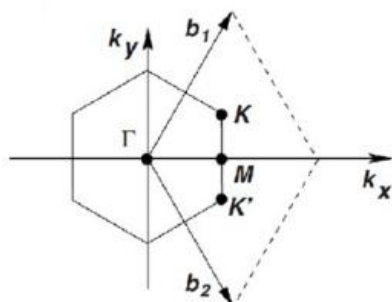
## 2.5. Řešení pro krystal

Zaměříme se nyní na to, jak se řeší Schrödingerova rovnice pro krystal. Strukturu krystalu si můžeme představit jako periodické opakování takzvané elementární buňky, ta je dána třemi translačními vektory.

Elementární buňka krystalu však není definována jednoznačně, proto se zavádí takzvaná Wigner-Seitzova buňka, která je přesně definovaná. Řešení Schrödingerovy rovnice v reálném prostoru by však bylo velice komplikované, proto se zavádí takzvaný reciprokový prostor, který je s reálným prostorem sdružený prostřednictvím Fourierovy transformace. Pro každou elementární buňku v reálném prostoru existuje elementární



buňka se stejnou symetrií v recipročném prostoru, takzvaná Brillouinova zóna. První Brillouinova zóna odpovídá Wigner-Seitzově buňce v recipročném prostoru.



Obr. 3: Ukázka první Brillouinovy zóny grafenu. Převzato z [7].

U ideálního krystalu bez příměsí a bez poruch můžeme spektrum energií hamiltoniánu jednoznačně určit tvarem potenciálu, ve kterém je započítán vliv jader atomů v uzlových bodech mřížky a interakce mezi elektrony navzájem. Získání tohoto potenciálu je však velice složité. Jelikož se jedná o periodický potenciál, je výhodné výpočet přenést do recipročného prostoru (k-prostoru). Blochův teorém pak říká, že v periodickém potenciálu krystalu můžeme napsat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru rovinné vlny vynásobené periodickou funkcí, která má shodnou periodu s periodou krystalu. Získáme tak řešení ve tvaru rovinných vln. [19]

Při numerických výpočtech prováděných na počítačích nemohou být rozvoje rovinných vln nekonečné, ale počet těchto bázových funkcí musí být rozumně omezen. To lze provést jedinou hodnotou kinetické energie – všechny rovinné vlny s kinetickou energií nižší než je tato hodnota jsou v bázi zahrnuty. Dalším parametrem, který v práci diskutuji, je počet k-bodů v recipročném prostoru. Od počtu k-bodů v recipročném prostoru, ve kterých je řešena Schrödingerova rovnice, se také odvíjí přesnost výpočtu. Čím více k-bodů a větší počet bázových funkcí, tím přesnější výpočet, ale delší výpočetní čas.

### 3. Praktická část

#### 3.1. Cíl práce

Cílem mé práce bylo prozkoumat adsorpci atomu vodíku, fluoru a chloru na grafen. Zaměřila jsem se na charakter vazby. Zdali se jedná o kovalentní vazbu či nikoli, jaká je energie vazby a vazebná vzdálenost, nakolik se zdeformuje rovina grafenu navázáním nového atomu atd. Vypočetla jsem také hustoty stavů těchto materiálů.

#### 3.2. Nastavení parametrů výpočtu

Výpočty jsem prováděla pomocí programu VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), který provádí výpočty pomocí teorie funkcionálu hustoty. Použila jsem tři funkcionály, a to PBE, PBE-D2 a vdW-DF.

Před každou teoretickou prací je nutné správně nastavit parametry programu, aby byly výsledky reprezentativní a odpovídaly skutečnosti s co nejmenší chybou. Proto jsem nejdříve provedla konvergenční studii vybraných parametrů, abych měla jistotu, že dostanu výsledky s minimální chybou.

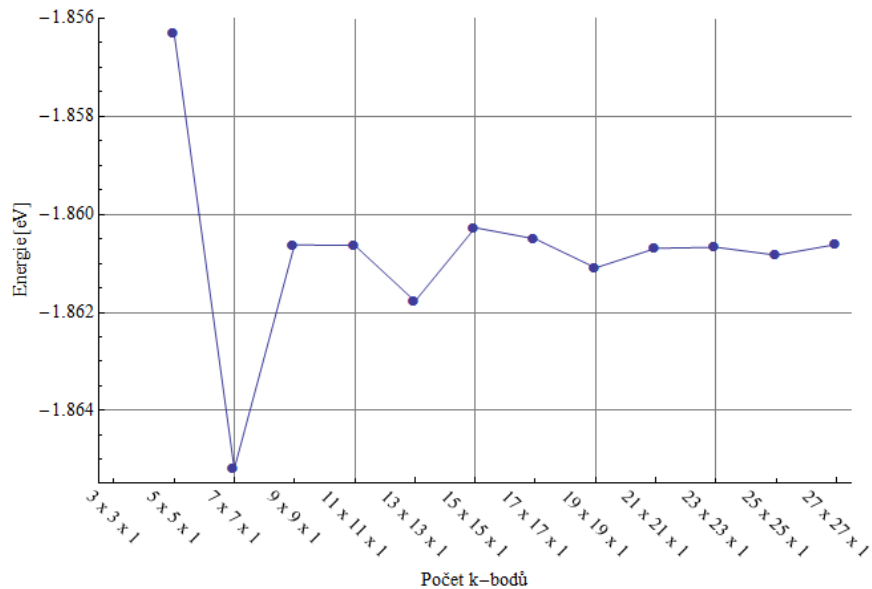
##### 3.2.1. Konvergence počtu k-bodů v první Brillouinově zóně

Počet k-bodů v první Brillouinově zóně je jeden z důležitých parametrů výpočtu. Proto moje první výpočty testovaly závislost vypočtené energie na počtu k-bodů. Jedním modelovým systémem byl čistý grafen a druhým byl grafen s navázaným fluorem. Používala jsem zde PBE-D2 funkcionál.

Ze získaných hodnot jsem vytvořila graf energií vazby C-F, které byly vypočteny podle tohoto vztahu

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{gr-F}} - E_{\text{F}} - E_{\text{gr}}, \quad (6)$$

kde  $E_{\text{ad}}$  je vazebná (neboli adsorpční) energie,  $E_{\text{gr-F}}$  je energie grafenu s navázaným atomem fluoru,  $E_{\text{F}}$  je energie samotného atomu fluoru a  $E_{\text{gr}}$  je energie čistého grafenu.

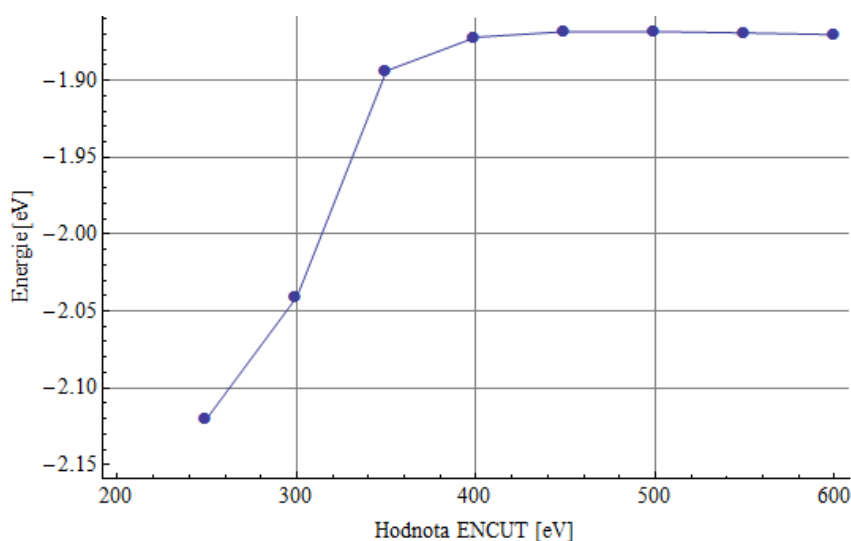


Obr. 4: Konvergence počtu k-bodů ve výpočtu energie vazby C-F.

Pro další výpočty jsem se rozhodla pro  $5 \times 5 \times 1$  k-bodů, protože při tomto nastavení získáme výsledky s nepřesností maximálně 0,005 eV, což pro mé účely stačí.

### 3.2.2. Konvergence vzhledem k počtu rovinných vln zahrnutých v bázi

Dalším kritériem, které jsem prověřila, byla hodnota ENCUT. Tato hodnota udává, kolik rovinných vln bude zahrnuto v bázi – jsou to ty rovinné vlny s kinetickou energií nižší než je hodnota ENCUT. Spočítala jsem znovu energii čistého grafenu a energii grafenu s atomem fluoru s různými hodnotami ENCUT (použila jsem PBE-D2 funkcionál), podle rovnice (6) jsem spočítala hodnoty vazebných energií, a ty jsem vynesla do grafu.



Obr. 5: Konvergence hodnot ENCUT ve výpočtu energie vazby C-F.

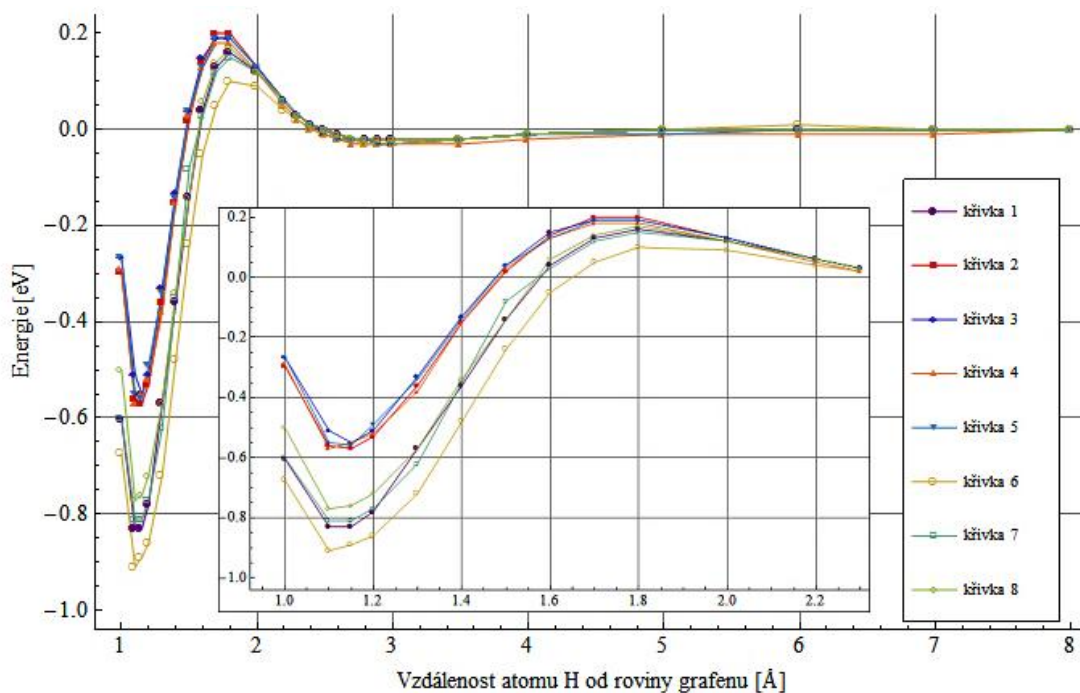
Ze získaných hodnot vychází, že pro výpočet postačí hodnota ENCUT = 500 eV, neboť s touto hodnotou dostaneme výsledky se stejnou přesností jako u KPOINTS, tedy 0,005 eV.

### 3.2.3. Zkouška parametrů výpočtu křivek vazebných energií

Jako poslední z konvergenčních studií jsem se rozhodla vyzkoušet více parametrů najednou při výpočtu energií systému v různých vzdálenostech atomu od grafenu. Zkoušela jsem parametry ENCUT a KPOINTS, a také PREC a LREAL. Parametr PREC ovlivňuje automatické nastavení přesnosti výpočtu. Parametr LREAL ovlivňuje, jestli projekční operátory budou počítány v reálném nebo reciprokém prostoru. Pokud LREAL nenastavíme, bude výpočet automaticky probíhat v reciprokém prostoru, pokud ho nastavíme na AUTO, bude probíhat v reálném prostoru. Studovaným systémem tentokrát byl grafen s jedním atomem vodíku. Znovu jsem použila PBE-D2 funkcionál. V tabulce níže uvádím, jaká kritéria jsem nastavila pro jednotlivé výpočty.

*Tab. 4: Shrnutí kritérií výpočtů křivek vazebných energií.*

	KPOINTS	ENCUT	PREC	LREAL
křivka 1	5x5x1	500	ACCURATE	
křivka 2	1x1x1	400	NORMAL	AUTO
křivka 3	1x1x1	400	NORMAL	
křivka 4	1x1x1	500	NORMAL	
křivka 5	1x1x1	500	ACCURATE	
křivka 6	3x3x1	500	ACCURATE	
křivka 7	7x7x1	500	ACCURATE	
křivka 8	5x5x1	400	NORMAL	AUTO



Obr. 6: Zkouška parametrů pro výpočet energií systému s atomem vodíku v různých vzdálenostech od roviny grafenu. Ve výřezu je přibližovaná oblast chemisorpce a energetické bariéry.

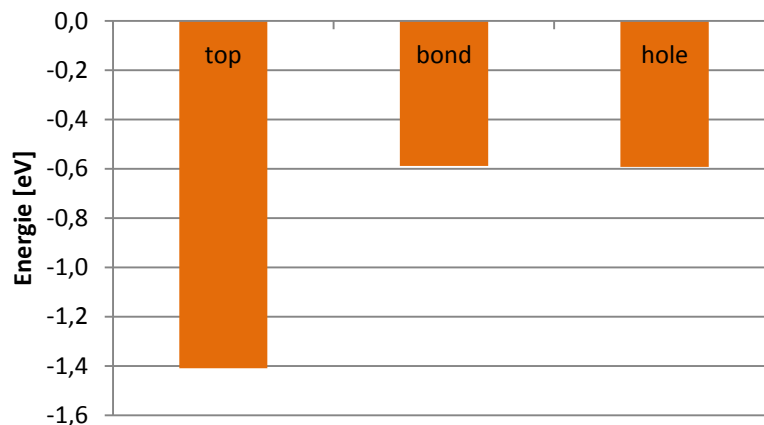
Z grafu je patrná jen velmi malá odchylka křivek (Obr. 6). Až po oblast fyzisorpce (mělké lokální minimum kolem vzdálenosti 3,0 Å) křivky leží téměř přesně na sobě. O něco větší rozdíly se objevují až v oblasti energetické bariéry (maximum na křivce) a chemisorpčního minima (globální minimum na křivce). Toto minimum označuje vzdálenost, při které vzniká chemická vazba. Rozhodla jsem se pro parametry křivky 1. Od křivky 7, u které byly parametry nejpřísnější, se v chemisorpčním minimu liší jen o 0,02 eV. Křivka 1 se zdála být zlatou střední cestou přesnosti a ne příliš vysokého výpočetního času.

### 3.3. Zjištění nejvýhodnější pozice adsorbovaného atomu nad rovinou grafenu

Jako první jsem se rozhodla ověřit, zda je pro adsorbovaný atom výhodnější pozice nad atomem uhlíku (top), nad vazbou mezi uhlíky (bond) nebo nad prázdným místem v šestičlenném cyklu uhlíků grafenu (hole). Další polohy jsem neuvažovala, protože z literatury je známo, že tyto tři jsou nejvýhodnější.

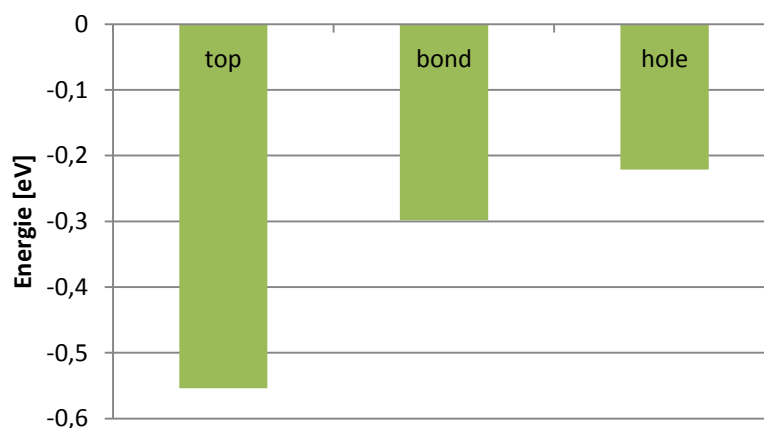
Pro výpočet jsem si zvolila PBE funkcionál. Všechny výpočty měly stejné parametry, a to ENCUT = 500 eV a KPOINTS  $5 \times 5 \times 1$ .

U vodíku se situace zdá jednoznačná. Pozice top je tu nejvíce preferovaná. Ostatní dvě pozice jsou energeticky velice podobné. Mezi pozicí top a ostatními dvěma pozicemi je rozdíl energií 0,8 eV (Obr. 7).



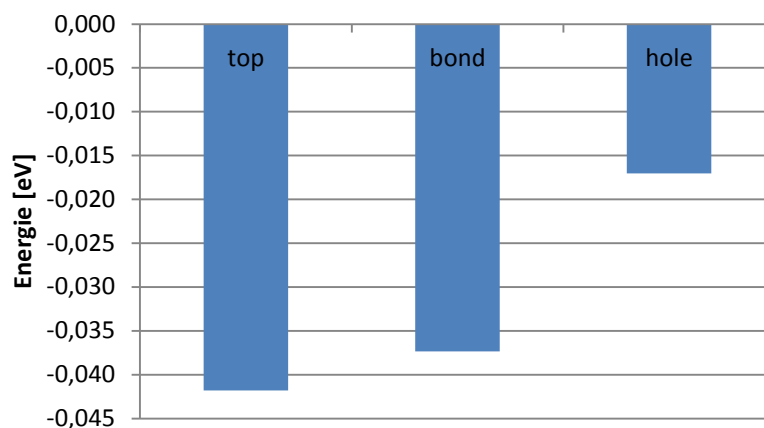
Obr. 7.: Porovnání energií systémů, kde je vodík v pozici nad atomem uhlíku (top), nad vazbou mezi uhlíky (bond) a nad prázdným místem v šestičlenném cyklu uhlíků (hole).

Fluor také preferuje pozici nad atomem uhlíku. Energetický rozdíl tu však není tak velký jako u vodíku, a to 0,3 eV mezi pozicí top a hole a 0,2 eV mezi pozicí top a bond (Obr. 8).



Obr. 8: Porovnání energií systémů, kde je fluor v pozici nad atomem uhlíku (top), nad vazbou mezi uhlíky (bond) a nad prázdným místem v šestičlenném cyklu uhlíků (hole).

U chloru není tak velký energetický rozdíl jako u ostatních dvou prvků (Obr. 9). Pozice top a hole se liší o 0,02 eV a pozice top a bond se liší dokonce pouze o 0,005 eV. Je možné proto usuzovat, že se chlor díky teplotním fluktuacím bude moci snadno pohybovat nad rovinou grafenu.



Obr. 9: Porovnání energií systémů, kde je chlor v pozici nad atomem uhlíku (*top*), nad vazbou mezi uhlíky (*bond*) a nad prázdným místem v šestičlenném cyklu uhlíků (*hole*).

### 3.4. Optimalizace geometrie

Dále jsem se rozhodla postupovat výpočtem, v němž program bude smět volně pohybovat všemi atomy v systému, to znamená, že nalezne nejnižší možnou energii systému, a to energii při vytvoření vazby grafenu s adsorbovaným atomem. Poté jsem použila rovnici (6) k výpočtu energie vazby uhlíku a adsorbovaného atomu.

Pro všechny uvažované prvky jsem zvolila stejné parametry. Všechny výpočty jsem prováděla pomocí funkcionalů PBE, PBE-D2 a vdW-DF. Počet k-bodů jsem zadala na  $5 \times 5 \times 1$ , hodnota ENCUT byla rovna 500 eV. Velikost řešeného systému byla 32 atomů uhlíku a jeden adsorbovaný atom (vodík, fluor a chlor).

#### 3.4.1. Grafen a vodík

U grafenu s adsorbovaným atomem vodíku jsou výsledky všech tří funkcionalů poměrně podobné. Vodík se vždy navázal do pozice *top*, to znamená nad atom uhlíku v grafenu. PBE funkcional určil vazebnou energii na -0,78 eV, PBE-D2 poskytl vazebnou energii -0,85 eV a pomocí vdW-DF funkcionalu vyšla vazebná energie -0,88 eV. Délku vazby určily všechny použité funkcionaly na 1,15 Å. Uhlík svázaný s vodíkem je zde nad rovinu grafenu povytažen podle všech funkcionalů o 0,39 Å.

Tab. 5: Výsledky optimalizace geometrie grafenu s navázaným atomem vodíku.

	PBE	PBE-D2	vdW-DF
energie čistého grafenu [eV]	-295,08	-296,82	-298,33
energie atomu vodíku [eV]	-1,12	-1,12	-1,18
energie grafenu s vodíkem [eV]	-296,98	-298,78	-300,39
vazebná energie C-H [eV]	-0,78	-0,85	-0,88
vazebná vzdálenost C-H [Å]	1,15	1,15	1,15
povytažení atomu C nad rovinu grafenu [Å]	0,39	0,39	0,39
přenos náboje z C na H [e]	-0,08	-0,04	-0,04

Z přenosu náboje z uhlíku na vodík, můžeme spočítat, nakolik je vazba iontová nebo kovalentní. Spočítáme-li elektrostatickou interakci mezi těmito dvěma atomy podle rovnice

$$E_{elstat} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\Delta q|^2}{r}, \quad (7)$$

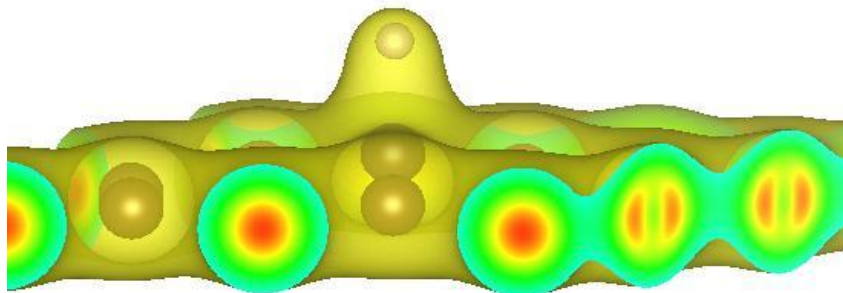
kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $\Delta q$  je přenos náboje a  $r$  je vzdálenost obou atomů, zjistíme, že pro PBE funkcionál vyšla tato energie -0,08 eV, pro PBE-D2 vyšla -0,02 eV a pro vdW-DF vyšla také -0,02 eV. Z toho vidíme, že elektrostatický příspěvek k vazebné energii je tu jen velmi malý. Pro PBE je to asi 10,26% z celkové vazebné energie, pro PBE-D2 je to 2,35% a pro vdW-DF je to 2,27%.

Tab. 6: Příspěvek elektrostatické energie k vazebné energii C-H.

	PBE	PBE-D2	vdW-DF
přenos náboje z C na H [e]	-0,08	-0,04	-0,04
elektrostatická energie [eV]	-0,08	-0,02	-0,02
vazebná energie [eV]	-0,78	-0,85	-0,88
zastoupení elektrostatické energie ve vazebné energii [%]	10,26	2,35	2,27

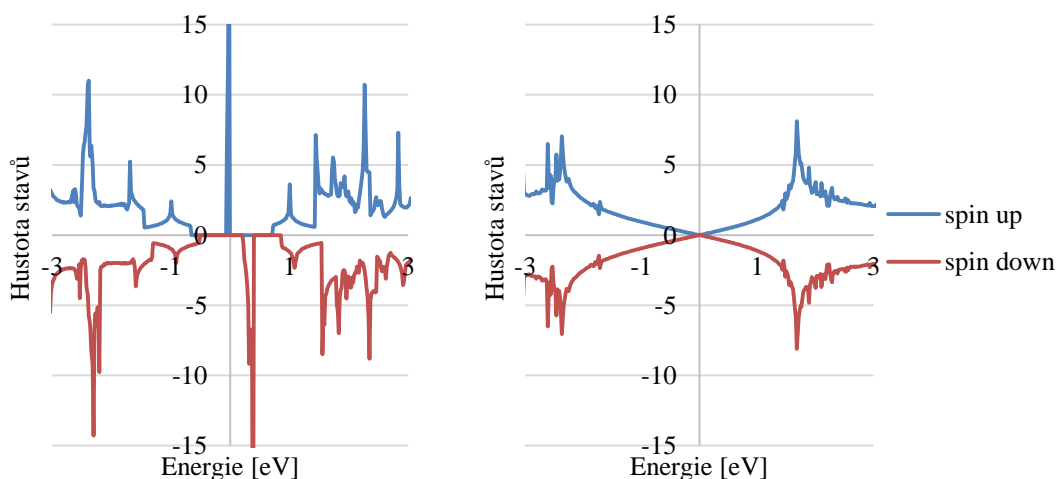
Při pohledu na rozložení elektronové hustoty (Obr. 10) je patrné, že dochází k výměně elektronů mezi uhlíkem a vodíkem. Jelikož je tedy elektronová hustota i na spojnici jader C-H a příspěvek elektrostatické energie není velký, můžeme usuzovat, že se v tomto případě jedná o kovalentní vazbu.





Obr. 10: Elektronová hustota (o hodnotě 0,096 a. u.) grafenu s navázaným atomem vodíku.

Pro stejnou strukturu jsem se rozhodla zjistit ještě hustoty stavů, tzn. kolik elektronových stavů je povoleno pro danou energii. Je známo, že pro elektronické vlastnosti je potřeba přísnější nastavení než pro energie. Pro tento výpočet jsem tedy musela zpřísnit parametr KPOINTS, aby získané křivky měly hladší průběh, zejména aby graf pro grafen obsahoval typický Diracův bod. Nastavila jsem jej na  $36 \times 36 \times 1$ . Z tvarů chování hustoty stavů lze usuzovat na to, zda je materiál vodič, polovodič či izolant.



Obr. 11: Porovnání hustoty stavů grafenu s kovalentně navázaným vodíkem (vlevo) a čistého grafenu (vpravo). Fermiho hladina je tu nastavena na hodnotu 0 eV.

Z grafů (Obr. 11) je znát, že se adsorbováním atomu vodíku mění hustota stavů materiálu. U čistého grafenu se hustoty stavů valenčních a vodivostních elektronů stýkají v Diracově bodě. Adsorbováním vodíku se však hustota stavů mění a my vidíme, že už není symetrická pro obě spinové orientace, to znamená, že je v materiálu přítomen magnetický moment ( $1 \mu_B$ ). Hustota stavů grafenu s vodíkem připomíná pásovou strukturou polovodič s píky v zakázaném pásu typickými pro dopaci.

### 3.4.2. Grafen a fluor

I fluor se navázal do pozice nad atom uhlíku v grafenu. U tohoto systému dal PBE funkcionál výsledek -1,77 eV pro energii vazby uhlíku s fluorem. PBE-D2 se nepatrně lišil s hodnotou vazebné energie -1,87 eV. Poslední vdW-DF vazebnou energii určil na -1,69 eV. Vazebná délka ve všech třech výpočtech vyšla 1,56 Å. Uhlík svázaný s fluorem je nad rovinu grafenu vytažen podle všech tří funkcionálů o 0,38 Å.

Tab. 7: Výsledky optimalizace geometrie grafenu s navázaným atomem fluoru.

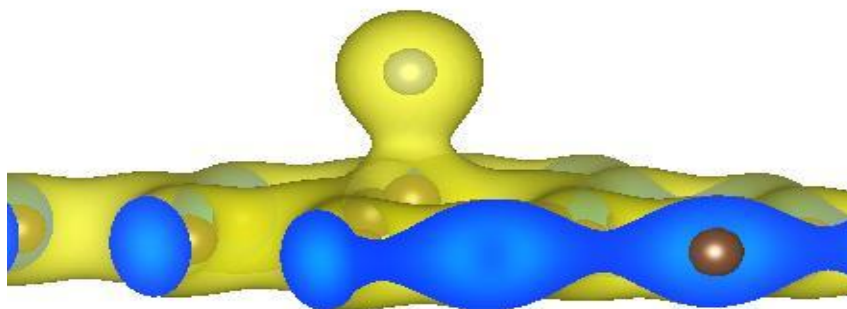
	PBE	PBE-D2	vdW-DF
energie čistého grafenu [eV]	-295,08	-296,82	-298,33
energie atomu fluoru [eV]	-0,62	-0,62	1,42
energie grafenu s fluorem [eV]	-297,47	-299,31	-298,60
vazebná energie C-F [eV]	-1,77	-1,87	-1,69
vazebná vzdálenost C-F [Å]	1,56	1,56	1,56
povytažení atomu C nad rovinu grafenu [Å]	0,38	0,38	0,38
přenos náboje z C na F [e]	0,29	0,37	0,37

Spočítáme-li příspěvek elektrostatické energie k vazebné energii podle rovnice (7), získáme pro PBE hodnotu -0,77 eV (asi 43,50% z vazebné energie), pro PBE-D2 získáme hodnotu -1,26 eV (asi 67,38% z vazebné energie) a pro vdW-DF také -1,26 eV (asi 75,90% z vazebné energie).

Tab. 8: Příspěvek elektrostatické energie k vazebné energii C-F.

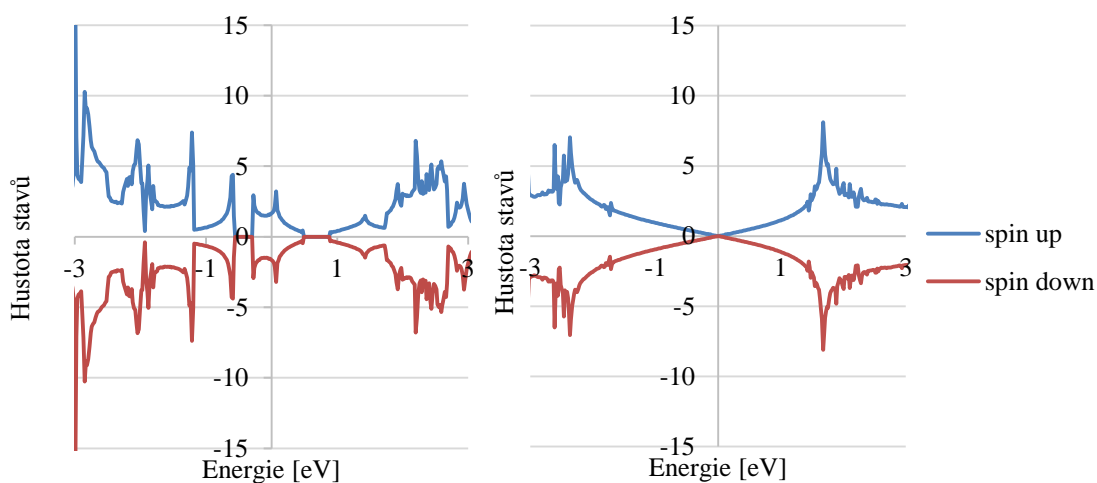
	PBE	PBE-D2	vdW-DF
přenos náboje z C na F [e]	0,29	0,37	0,37
elektrostatická energie [eV]	-0,77	-1,26	-1,26
vazebná energie [eV]	-1,77	-1,87	-1,69
zastoupení elektrostatické energie ve vazebné energii [%]	43,50	67,38	75,90

Prohlédneme-li si rozložení elektronové hustoty (Obr. 12), zjistíme, že situace je velice podobná, jako tomu bylo u vodíku. Jelikož je elektronová hustota i na spojnici jader C-F, bude se pravděpodobně jednat o kovalentní vazbu. Na rozdíl od vodíku je tu však velký příspěvek elektrostatické energie, a tudíž bude vazba z části i iontová.



Obr. 12: Elektronová hustota (o hodnotě 0,105 a. u.) grafenu s navázaným atomem fluoru.

I pro tuto strukturu jsem spustila další výpočet s přísnějším parametrem KPOINTS ( $36 \times 36 \times 1$ ), abych získala hustoty stavů.



Obr. 13: Porovnání hustoty stavů grafenu s kovalentně navázaným fluorem (vlevo) a čistého grafenu (vpravo). Fermiho hladina je nastavena na hodnotu 0 eV.

Z grafů (Obr. 13) je znát, že se adsorbováním atomu fluoru také mění hustota stavů materiálu. Vidíme, že hustoty stavů grafenu s adsorbovaným fluorem jsou pro obě spinové orientace symetrické, to znamená, že magnetický moment materiálu je nulový.

### 3.4.3. Grafen a chlor

I zde se adsorbovaný atom navázal do pozice nad atom uhlíku v grafenu. PBE funkcionál stanovil vazebnou energii rovnu -0,70 eV. To přibližně potvrdil PBE-D2 funkcionál s hodnotou vazebné energie -0,88 eV. Poslední vdW-DF funkcionál také přibližně souhlasí s energií vazby -0,98 eV. Vazebná délka vyšla ve všech třech výpočtech 2,98 Å. Nedochází tu k deformaci grafenu, všechny uhlíky jsou v rovině.

Tab. 9: Výsledky optimalizace geometrie grafenu s navázaným chlorem.

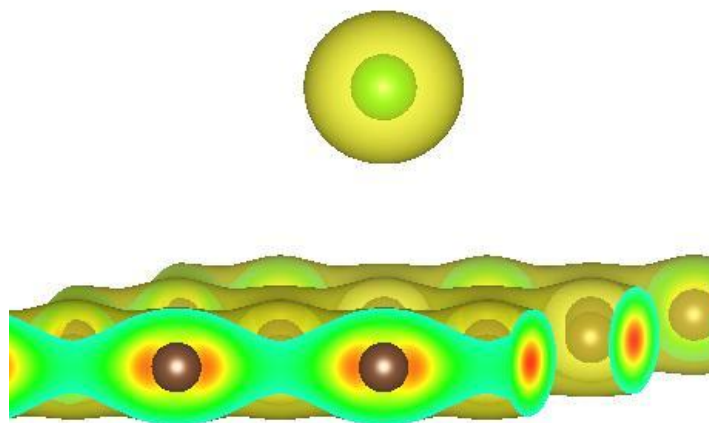
	PBE	PBE-D2	vdW-DF
energie čistého grafenu [eV]	-295,08	-296,82	-298,33
energie atomu chloru [eV]	-0,37	-0,37	1,48
energie grafenu s chlorem [eV]	-296,16	-298,08	-297,83
vazebná energie C-Cl [eV]	-0,70	-0,88	-0,98
vazebná vzdálenost C-Cl [Å]	2,98	2,98	2,98
přenos náboje z C na Cl [e]	0,38	0,42	0,33

Spočítáme-li znovu podle rovnice (7) příspěvek elektrostatické energie k vazebné energii, dostaneme pro funkcionál PBE hodnotu -0,70 eV, pro PBE-D2 hodnotu -0,85 eV a pro vdW-DF hodnotu -0,47 eV. U PBE a PBE-D2 dává elektrostatická interakce 100,00% a 96,59% z vazebné energie, ale u vdW-DF dává pouze 47,96%.

Tab. 10: Příspěvek elektrostatické energie k vazebné energii C-Cl.

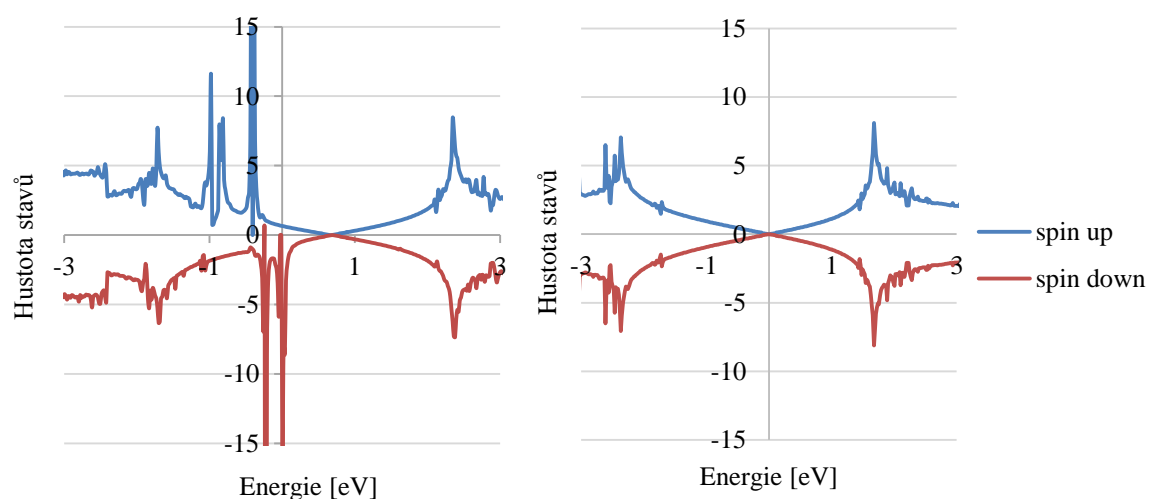
	PBE	PBE-D2	vdW-DF
přenos náboje z C na Cl [e]	0,38	0,42	0,33
elektrostatická energie [eV]	-0,70	-0,85	-0,47
vazebná energie [eV]	-0,70	-0,88	-0,98
zastoupení elektrostatické energie ve vazebné energii [%]	100,00	96,59	47,96

Z rozložení elektronové hustoty vyplývá (Obr. 14), že je zde situace jiná než u předchozích dvou systémů. Na spojnici jader C-Cl na obrázku elektronová hustota není, nejedná se tedy o kovalentní vazbu. Jedná se však o jistý druh vazby, kde dojde k přenosu náboje z uhlíku na chlor a vzniká tak elektrostatická interakce mezi těmito dvěma atomy.



Obr. 14: Elektronová hustota (o hodnotě 0,098 a. u.) grafenu s navázaným atomem chloru.

I pro získanou strukturu grafenu s chlorem jsem výpočet spustila znovu s přísnějším parametrem KPOINTS  $36 \times 36 \times 1$ , abych získala hladké křivky hustoty stavů.



Obr. 15: Porovnání hustoty stavů grafenu s chlorem (vlevo) navázaných v charge-transfer komplexu a čistého grafenu (vpravo). Fermiho hladina je tu nastavena na hodnotu 0 eV.

I adsorpci chloru se změní hustota stavů materiálu (Obr. 15), ale o dost méně než v případě vodíku a fluoru. Diracův bod je posunut do kladných hodnot přibližně o 0,7 eV a objeví se píky atomu chloru. Vidíme, že hustota pro obě orientace spinů je asymetrická, to znamená, že se jedná o strukturu s magnetickým momentem ( $0,57 \mu_B$ ).

### 3.5. Výpočet křivek adsorpce

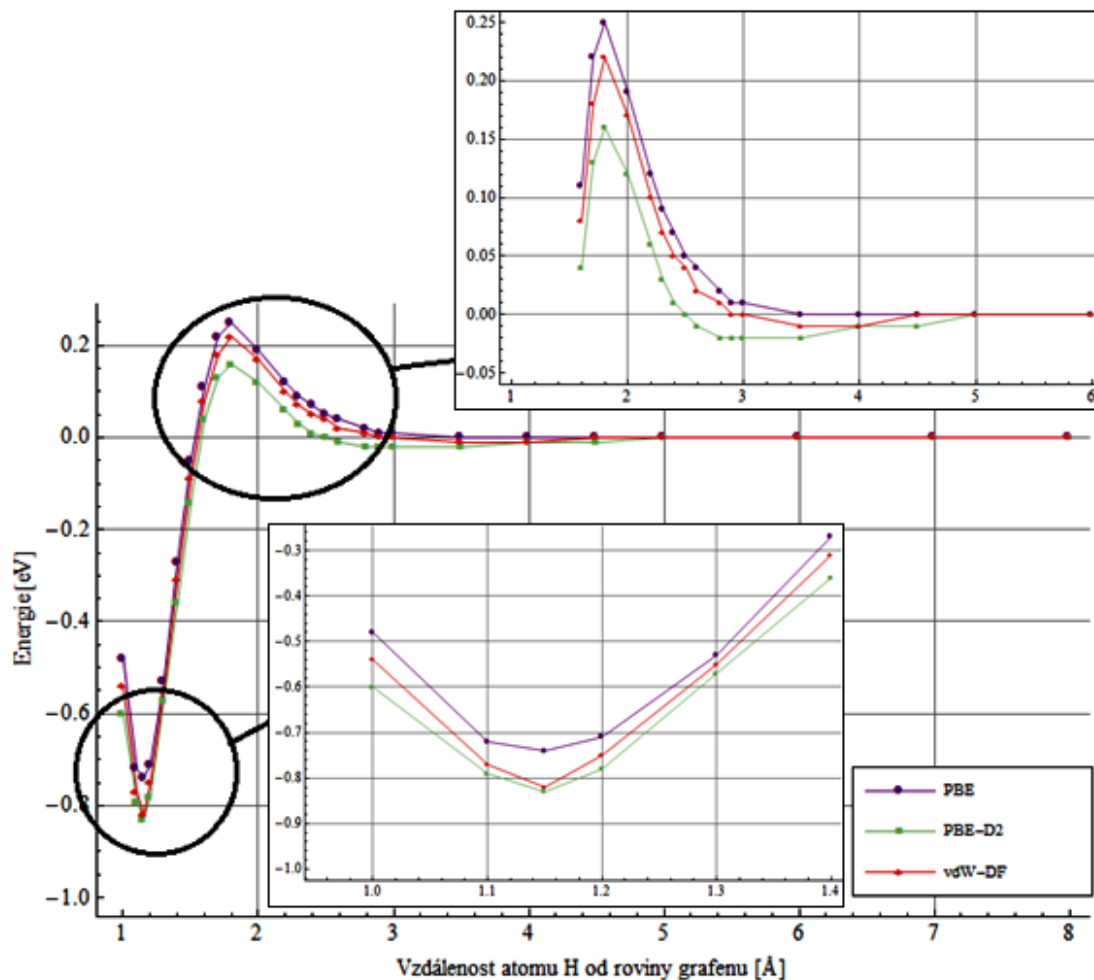
V dalším výpočtu jsem zafixovala atom uhlíku a adsorbovaný atom v určité vzdálenosti a ostatní uhlíky v grafenu jsem nechala volně relaxovat. Postupně jsem přibližovala atom ke grafenu a v různých vzdálenostech jsem spočetla energii systému. Ze získaných dat jsem pak vytvořila graf závislosti energie systému na vzdálenosti přidaného atomu od roviny grafenu. U všech prvků jsem křivku vypočítala třikrát, pokaždé s jiným funkciónálem (PBE, PBE-D2 a vdW-DF).

Parametry výpočtů byly u všech funkciónálů i systémů stejné. Počet k-bodů byl  $5 \times 5 \times 1$ , hodnota ENCUT byla 500 eV, velikost základní buňky znovu byla 32 atomů uhlíku a jeden adsorbovaný atom.

#### 3.5.1. Křivka adsorpce atomu vodíku na grafen

U grafenu s atomem vodíku vyšly křivky všech funkciónálů skoro stejné jen s nepatrnou odchylkou. Je vhodné podotknout, že při výpočtu jsem nadeřinovala celý systém tak, že šlo o periodicky se opakující vrstvy grafenu se vzdáleností 20 Å mezi vrstvami. Proto nemělo smysl dávat vodík do větší vzdálenosti než 8 Å. Ve větší vzdálenosti by totiž už mohl být vodík přitahován druhou vrstvou grafenu, což nebylo žádoucí pro tento výpočet.

Z grafu (Obr. 16) je patrné, že nejhlubší (chemisorpční) minimum, kdy vzniká kovalentní vazba mezi grafenem a vodíkem vyšlo u všech tří funkciónálů ve vzdálenosti 1,15 Å. Energie se liší jen nepatrně. PBE funkciónál dává hodnotu -0,74 eV, PBE-D2 říká -0,83 eV a vdW-DF vyšel -0,82 eV. Podobně je to s energetickou bariérou. Funkcionály se shodly na vzdálenosti, kdy je energie systému nejvyšší, a to 1,80 Å. PBE určil hodnotu energetické bariéry na 0,25 eV, PBE-D2 na 0,18 eV a vdW-DF na 0,23 eV. Oblast mělkého fyzisorpčního minima u PBE funkciónálu není patrná, protože tento funkciónál nepočítá se slabými interakcemi. U PBE-D2 a vdW-DF je však již toto lokální minimum patrné. PBE-D2 jej určil ve vzdálenosti 2,80 Å, energii určil na -0,02 eV. Funkcionál vdW-DF fyzisorpční minimum určí ve vzdálenosti 3,50 Å a energii určil na -0,01 eV. V energeticky nejnižších bodech jsem také spočítala, o kolik je atom uhlíku svázaný s vodíkem povytažen nad rovinu grafenu. PBE funkciónál říká, že o 0,44 Å, PBE-D2 také říká, že o 0,44 Å a vdW-DF říká, že o 0,48 Å.



Obr. 16: Křivka adsorpce atomu vodíku na grafen. Ve výřezu nahoře je přibližena oblast fyzisorpce a energetické bariéry. Ve výřezu dole je oblast chemisorpce.

Tab. 11: Shrnutí výsledků z optimalizace geometrie a výpočtu křivky adsorpce atomu vodíku na grafen.

	PBE		PBE-D2		vdW-DF	
	optimalizace	křivka	optimalizace	křivka	optimalizace	křivka
vazebná vzdálenost C-H [Å]	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
vazebná energie C-H [eV]	-0,78	-0,74	-0,85	-0,83	-0,88	-0,82
vzdálenost energetické bariéry [Å]		1,80		1,80		1,80
velikost energetické bariéry [eV]		0,25		0,18		0,23
vzdálenost minima fyzisorpce [Å]		---		2,80		3,50
energie minima fyzisorpce [eV]		---		-0,02		-0,01
povytažení atomu C nad rovinu grafenu [Å]	0,39	0,44	0,39	0,44	0,39	0,48

Z tabulky je patrná jen malá odchylka od výsledků optimalizace. Dokonce i výsledky různých funkcionalů jsou velice podobné. Největší rozdíl je ve vzdálenosti fyzisorpčního minima u PBE-D2 a vdW-DF funkcionalů. Jelikož však oba funkcionaly počítají slabé interakce jiným způsobem, je možné, že se výsledky budou takto lišit.

Porovnáme-li výsledky s literaturou, zjistíme, že se výsledky téměř shodují s prací Huang a kol. Pro svůj výpočet použili GGA funkcional a vazebná energie jim vyšla -0,75 eV a délka vazby 1,13 Å. <sup>[10]</sup> Vazebná délka odpovídá i u ostatních dvou zmiňovaných článků, energie vazby se však liší značně. Yang a kol. i Nakada a kol. použili ve svých výpočtech LDA funkcional a vazebná energie jim vyšla o mnoho větší, a to -1,11 eV <sup>[9]</sup> a -1,96 eV. <sup>[11]</sup> Tyto rozdíly jsou možné, protože LDA funkcional pro svůj výpočet využívá jen lokální elektronové hustoty, zatímco skupina GGA funkcionalů (kam patří i zde použitý PBE funkcional) využívá navíc ještě informaci o lokálním gradientu elektronové hustoty. Pro porovnání dodávám tabulku.

Tab. 12: Porovnání výsledků získaných vlastním výpočtem a zjištěných z literatury pro adsorpci vodíku na grafen.

použitý funkcional	výsledky z optimalizace geometrie			Yang a kol. <sup>[9]</sup>	Huang a kol. <sup>[10]</sup>	Nakada a kol. <sup>[11]</sup>
	PBE	PBE-D2	vdW-DF	LDA	GGA	LDA
vazebná energie C-H [eV]	-0,78	-0,85	-0,88	-1,11	-0,75	-1,96
vazebná vzdálenost C-H [Å]	1,15	1,15	1,15	1,13	1,13	
povytažení atomu C nad rovinu grafenu [Å]	0,39	0,39	0,39	0,31	0,45	

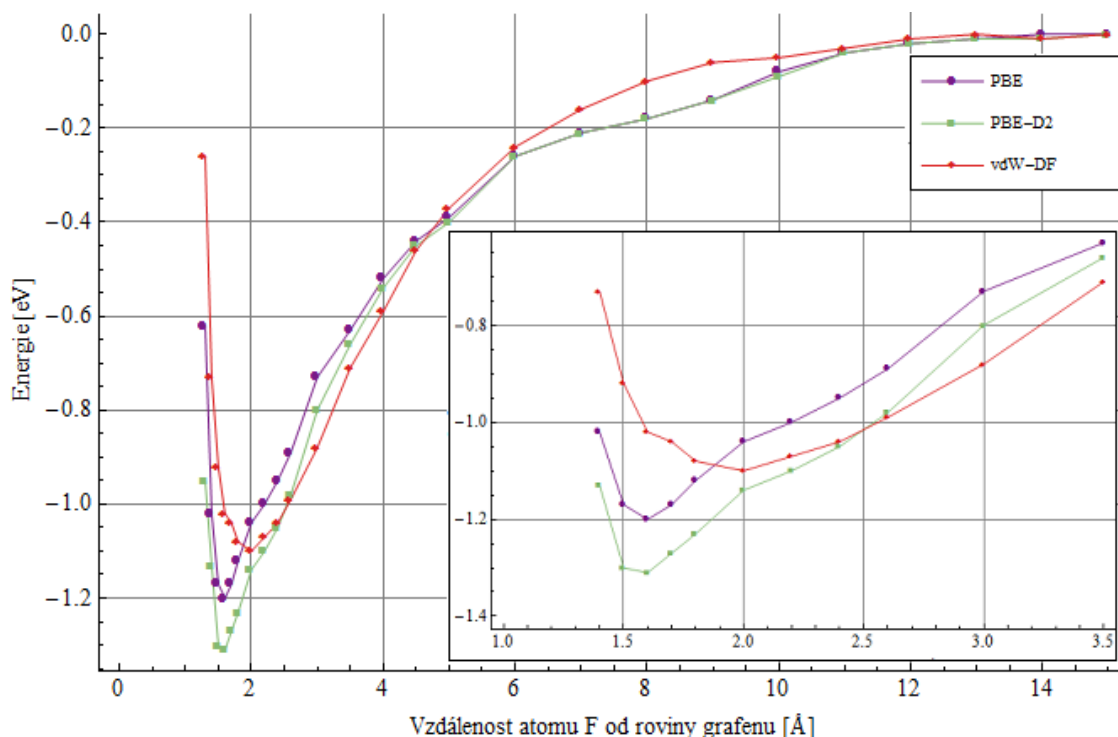
### 3.5.2. Křivka adsorpce atomu fluoru na grafen

Stejně jako u výpočtu s vodíkem jsem nejdříve počítala s vrstvami grafenu 20 Å vzdálenými. Protože se ale z grafů zdálo, že se nepodařilo fluor oddálit dostatečně, aby na něj již grafen neměl žádný vliv, došla jsem k závěru, že bude lepší oddálit vrstvy grafenu až na 30 Å a vyloučit tak nežádoucí vliv druhé vrstvy.

Ve druhém výpočtu (Obr. 17), kdy už jsem vzdálenost mezi vrstvami grafenu zvětšila na 30 Å, vyšla vazebná energie podle PBE funkcionalu -1,20 eV a délka vazby 1,60 Å. PBE-D2 vyřešil vazebnou energii na -1,31 eV a vazebnou vzdálenost na 1,60 Å. A podle vdW-DF je vazebná energie -1,10 eV a délka vazby 2,00 Å. Energetická bariéra tu chybí, stejně jako fyzisorpční minimum. Atom uhlíku svázaný s fluorem byl



podle PBE povytažen nad rovinu grafenu o 0,38 Å, podle PBE-D2 o 0,38 Å a podle vdW-DF o 0,19 Å.



Obr. 17: Křivka adsorpce atomu fluoru na grafen. Ve výřezu je přibližněná oblast chemisorpce.

Tab. 13: Shrnutí výsledků z optimalizace geometrie a výpočtu křivky adsorpce atomu fluoru na grafen

	PBE		PBE-D2		vdW-DF	
	optimalizace	křivka	optimalizace	křivka	optimalizace	křivka
vazebná vzdálenost C-F [Å]	1,56	1,60	1,56	1,60	1,56	2,00
vazebná energie C-F [eV]	-1,77	-1,20	-1,87	-1,31	-1,69	-1,10
povytažení atomu C nad rovinu grafenu [Å]	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,19

Z tabulky vidíme, že se výsledky vazebných délek u jednotlivých funkcionalů liší jen nepatrně. O něco větší odchylka je jen u vdW-DF funkcionalu. Vazebné energie se však neshodují. U optimalizace vždy vychází nižší vazebná energie, tzn. silnější vazba. Při snaze zjistit příčinu takto velkých rozdílů jsem přišla na to, že ani oddálení vrstev grafenu o 30 Å nestačí na to, aby fluor nebyl grafenem ovlivněn. Hodnota energie grafenu s fluorem 15 Å vzdáleným je pořád menší než součet energií čistého grafenu

a samotného atomu fluoru. Tento rozdíl přesně odpovídá rozdílům vazebných energií z optimalizace geometrie a z adsorpčních křivek.

Porovnáme-li získané výsledky s literaturou, vidíme, že jsou výsledky ve velmi dobré shodě s prací Wanga a kol. <sup>[15]</sup> a Hana a kol. <sup>[14]</sup>, kteří k výpočtu také použili PBE funkcionál. Zhou a kol. <sup>[13]</sup> přišli také s podobnými výsledky, protože použili GGA funkcionál. Práce Yanga a kol. <sup>[9]</sup> se stejně jako u vodíku shoduje délkou vazby, ale vazebnou energii určili mnohem vyšší. Tento rozdíl je nejspíše způsoben tím, že pro výpočet použili LDA funkcionál. Pro shrnutí přidávám tabulku.

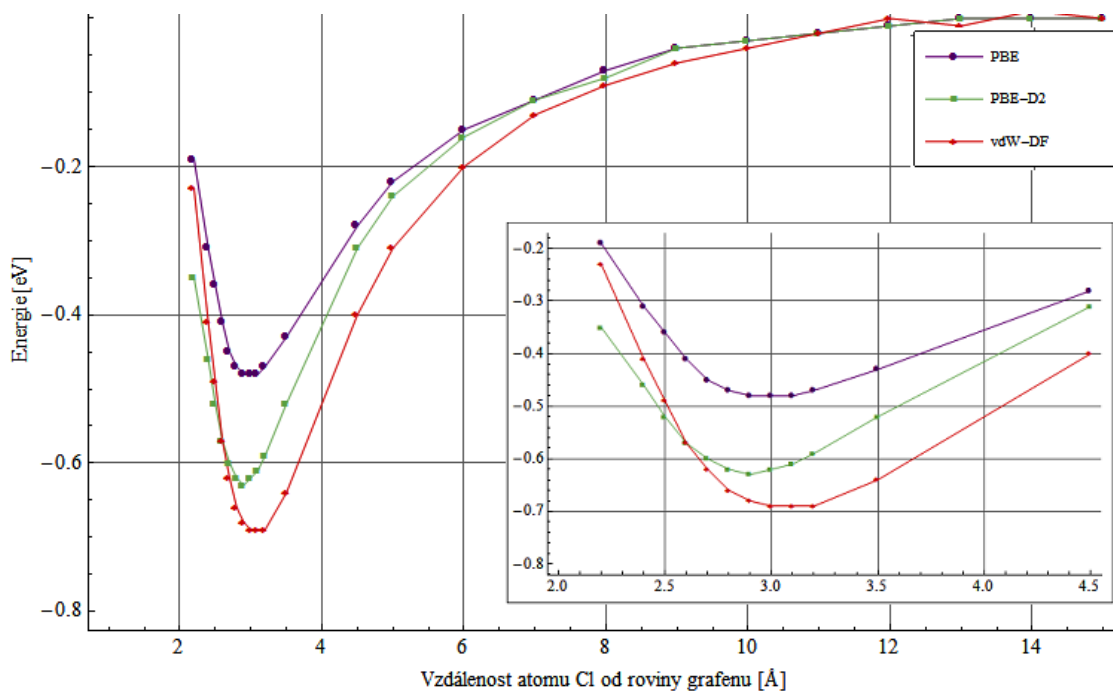
Tab. 14: Porovnání výsledků získaných vlastním výpočtem a zjištěných z literatury pro adsorpci fluoru na grafen.

použitý funkcionál	výsledky z optimalizace geometrie			Yang a kol. <sup>[9]</sup>	Zhou a kol. <sup>[13]</sup>	Han a kol. <sup>[14]</sup>	Wang a kol. <sup>[15]</sup>
	PBE	PBE-D2	vdW-DF	LDA	GGA	PBE	PBE
vazebná energie C-F [eV]	-1,77	-1,87	-1,69	-2,57	-1,80		-1,90
vazebná vzdálenost C-F [Å]	1,56	1,56	1,56	1,51	1,60	1,53	1,57
povytažení atomu C nad rovinu grafenu [Å]	0,38	0,38	0,38	0,31	0,35		

### 3.5.3. Křivka adsorpce atomu chloru na grafen

Obdobně jako tomu bylo u výpočtu s fluorem, počítala jsem nejdříve se systémem, kde jsou vrstvy grafenu od sebe vzdáleny 20 Å. Zde bylo však ještě patrnější než u fluoru, že i ve vzdálenosti téměř v polovině mezi vrstvami je chlor stále silně ovlivňován grafenem. Provedla jsem proto ještě jeden výpočet s vrstvami 30 Å vzdálenými.

Ve výpočtu se systémem, kde jsou od sebe vrstvy grafenu vzdáleny 30 Å (Obr. 18), dal PBE funkcionál vazebné energii hodnotu -0,48 eV a délce vazby 3,00 Å. PBE-D2 určila vazebnou energii na -0,63 eV a délku vazby na 2,90 Å. Toto potvrdil i vdW-DF funkcionál, když vazebnou energii určil na -0,69 eV a délku vazby na 3,10 Å. V oblasti chemisorpčních minim byl magnetický moment 0,52  $\mu_B$ . Uhlík není povytažen nad rovinu grafenu. Zde je již vidět, jak se hodnota energie ve velkých vzdálenostech blíží konstantní hodnotě.



Obr. 18: Křivka adsorpce atomu chloru na grafen. Ve výřezu je přibližná oblast chemisorpce.

Tab. 15: Shrnutí výsledků z optimalizace geometrie a výpočtů křivek adsorpce atomu chloru na grafen.

	PBE		PBE-D2		vdW-DF	
	optimalizace	křivka	optimalizace	křivka	optimalizace	křivka
vazebná vzdálenost C-Cl [Å]	2,98	3,00	2,98	2,90	2,98	3,10
vazebná energie C-Cl [eV]	-0,70	-0,48	-0,88	-0,63	-0,98	-0,69
povytažení atomu C nad rovinu grafenu [Å]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Z tabulky vidíme, že se PBE a PBE-D2 funkcionály shodují ve vazebné vzdálenosti, ale vdW-DF dává vazebnou vzdálenost poněkud delší. U křivek však vyšly vazebné energie znovu menší. PBE-D2 a vdW-DF funkcionály se v hodnotě vazebné energie téměř shodují, ale PBE funkcionál dal hodnotu vazebné energie o něco vyšší. Říká, že vazba bude o něco slabší. Je možné, že je tu podstatný i příspěvek slabých interakcí, protože PBE funkcionál je jediný ze tří použitých, který nezahrnuje tyto interakce. Rozdíl v hodnotách vazebných energií z optimalizace geometrie a křivek adsorpce je zde ze stejného důvodu jako u fluoru. I chlor ve vzdálenosti 15 Å od roviny grafenu je ještě grafenem ovlivňován, a tak má menší energii, což se ukáže i v menších vazebných

energiích, protože ty byly získány rozdílem energie grafenu s chlorem 15 Å vzdáleným a energie grafenu s chlorem ve vazebné vzdálenosti.

Porovnáme-li získané hodnoty s literaturou, zjistíme, že se přibližně shodují s výsledky Yanga a kol. <sup>[9]</sup> Ve své práci použili tři funkcionály, a to LDA, GGA a GGA-vdW. Vidíme, že se výsledky z GGA a GGA-vdW přibližně shodují se získanými hodnotami jak ve vazebné energii, tak v délce vazby. LDA funkcionál znovu dal větší vazebnou energii. Nejvíce se od všech výsledků znovu liší vdW-DF funkcionál. Vazebnou energii dal podobnou, ale délku vazby určil větší. Pro porovnání dodávám tabulku.

*Tab. 16: Porovnání výsledků získaných vlastním výpočtem a zjištěných z literatury pro adsorpci chloru na grafen.*

použitý funkcionál	výsledky z optimalizace geometrie			Yang a kol. <sup>[9]</sup>		
	PBE	PBE-D2	vdW-DF	LDA	GGA	GGA-vdW
vazebná energie C-Cl [eV]	-0,70	-0,88	-0,98	-1,13	-0,88	-0,95
vazebná vzdálenost C-Cl [Å]	2,98	2,98	2,98	2,53	2,86	2,81

#### 4. Závěr

Cílem mé práce bylo prozkoumat adsorpci atomu vodíku, fluoru a chloru na grafen. Ze získaných výsledků jsem interpretovala parametry vazeb mezi adsorbovaným atomem a uhlíkem v grafenu. Zjistila jsem také hustoty stavů a z jejich rozložení jsem interpretovala elektrické vlastnosti materiálu. K výpočtům jsem používala program VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), konkrétně tři funkcionály – PBE, PBE-D2 a vdW-DF.

U vodíku se situace zdá výpočetně nejjednodušší. Funkcionály se přibližně shodovaly ve všech počítaných parametrech. Lze usuzovat, že se jedná o kovalentní vazbu jen s malým podílem iontového příspěvku (maximálně 10% z vazebné energie). Na křivce adsorpce jsme také mohli studovat energetickou bariéru mezi oblastí globálního chemisorpčního a lokálního fyzisorpčního minima. Přítomnost lokálního minima ukazuje na to, že vodík se může s grafenem vázat i slabě. Při navázání vodíku kovalentní vazbou dochází k deformaci roviny grafenu a indukuje se magnetický moment  $1 \mu_B$ , ale při navázání slabými interakcemi si grafen zachovává svou původní strukturu.

Výsledky pro adsorpci fluoru se pro různé funkcionály poněkud liší. Při optimalizaci geometrie i při výpočtu křivky adsorpce se svou hodnotou lišil hlavně vdW-DF funkcionál, který určil větší vazebnou energii a delší vazebnou vzdálenost. Z tvaru adsorpční křivky můžeme usuzovat, že fluor netvoří slabé vazby s grafenem, protože zcela chybí fyzisorpční minimum i energetická bariéra. Z rozložení elektronové hustoty můžeme usuzovat, že se jedná o kovalentní vazbu. Z přenosu náboje z uhlíku na fluor (0,37 e) však vyplývá velký příspěvek elektrostatické interakce (až 60%) a vazba je tím pádem z velké části i iontová. Při navázání fluoru se deformuje rovina grafenu, materiál však zůstává nemagnetický.

Chlor se svým chováním od ostatních dvou studovaných atomů značně liší. Všechny funkcionály se zde shodly na mnohem delší vazebné vzdálenosti, než tomu bylo u předchozích atomů. Z rozložení elektronové hustoty jasně vidíme, že se v tomto případě nejedná o kovalentní vazbu. Dochází však k přenosu náboje z uhlíku na chlor ( $\sim 0,4$  e), takže jsou oba atomy svázané elektrostatickou interakcí a elektrostatická energie tvoří dominantní složku adsorpční energie (až 98%). Jelikož se chlor neváže na grafen kovalentně, nedochází k deformaci roviny grafenu, materiál však získává magnetický moment  $0,57 \mu_B$ .

Nabízí se pokračovat ve výpočtech pro větší koncentrace adsorbovaných atomů. Dalšími výpočty by také bylo možné zjistit hyperplochy potenciální energie tohoto materiálu a podrobněji prozkoumat podmínky adsorpce atomů.

## 5. Summary

The aim of my bachelor thesis was to study adsorption of hydrogen, fluorine and chlorine atom on graphene. From results I determined properties of bond of adsorbed atom and graphene. I also calculated density of states and interpreted electronic properties of this material. For calculations I used program VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), more precisely three functionals – PBE, PBE-D2 and vdW-DF.

Situation with hydrogen seems to be computationally the simplest. Functionals gave almost the same results for all calculated parameters. The curve of adsorption contains of chemisorption minimum and physisorption minimum, between them is an energetic barrier. Local minimum points at a fact, that hydrogen can make also weak interactions with graphene. Covalent bond deforms the planar structure of graphene; this induces magnetic moment  $1 \mu_B$ .

Results of fluorine adsorption from different functionals are different. The most different results gave the vdW-DF functional. From adsorption curve I is clear, that fluorine does not make weak interactions with graphene. From the distribution of electron density and charge transfer we can assume, that it makes covalent bond with a big contribution of ionic interaction (even 60% of bond energy). Bond with fluorine deforms the planar structure of graphene, but magnetic moment does not appear.

Chlorine adsorption considerably differs from other two studied elements. All functionals gave longer bond distances. Distribution of electron density shows us that this bond is not covalent. Chlorine and carbon atom become charged and they are bonded with electrostatic interaction, which is the dominant component of bond energy (even 100%). Because it is not a covalent bond chlorine adsorption does not deform planar structure of graphene, but magnetic moment  $0,57 \mu_B$  appears.

It is possible to continue this study with bigger concentrations of adsorbed atoms. Other calculations could show us potential energy surfaces of these materials and help us to study more precisely conditions of atom adsorption.

## 6. Seznam použité literatury

- [1] T. KUILA, S. BOSE, A. K. MISHRA, P. KHANRA, N. H. KIM, J. H. LEE. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*. 2012, **57**(7), 1061-1105.
- [2] A. K. GEIM, K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, (6), 183-191.
- [3] N. KUMAR, J. D. SHARMA, P. K. AHLUWALIA. First-principle study of nanostructures of functionalized graphene. *Pramana-Journal of Physics*. 2014, **82**(6), 1103-1117.
- [4] C. N. R. RAO, A. K. SOOD, K. S. SUBRAHMANYAM, A. GOVINDARAJ. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie*. 2009, **48**(42), 7752-7777.
- [5] M. KONEČNÝ, *Aplikace KPM na povrchu grafenu/Si modifikovaném metodou FIB*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 53s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miroslav Bartošik, Ph.D.
- [6] A. I. SHKREBTII, E. HERITAGE, P. McNELLES, J. L. CABELLOS, B. S. MENDOZA. Graphene and graphane functionalization with hydrogen: electronic and optical signatures. *Physica Status Solidi C*. 2012, **9**(6), 1378-1383.
- [7] F. KARLICKÝ, K. K. R. DATTA, M. OTYEPKA, R. ZBOŘIL. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives. *ACS Nano* 2013, **7**(8), 6434-6464.
- [8] P. V. C. MEDEIROS, A. J. S. MASCARENHAS, F. de B. MOTA, C. M. C. de CASTILHO. A DFT study of halogen atoms adsorbed on graphene layers. *Nanotechnology*. 2010, **21**(48).
- [9] M. M. YANG, L. ZHOU, J. Y. WANG, Z. F. LIU, Z. R. LIU. Evolutionary Chlorination of Graphene: From Charge-Transfer Complex to Covalent Bonding and Nonbonding. *Journal Physical Chemistry C*. **2012**, 116(1), 844-850.
- [10] L. F. HUANG, M. Y. NI, X. H. ZHENG, W. H. ZHOU, Y. G. LI, Z. ZENG. Ab Initio Simulations of the Kinetic Properties of the Hydrogen Monomer on Graphene. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010, **114**(51), 22636–22643.
- [11] K. NAKADA, A. ISHII. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. *Solid State Communications*. 2011, **151**(1), 13-16.
- [12] D. W. BOUKHVALOV, M. I. KATSNELSON. Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009, **21**(34).
- [13] S. ZHOU, S. D. SHERPA, D. W. HESS, A. BONGIORNO. Chemical Bonding of Partially Fluorinated Graphene. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014, **118** (45), 26402–26408.



- [14] S. S. HAN, T. H. YU, B. V. MERINOV, A. C. T. van DUIN, R. YAZAMI, W. A. GODDARD. Unraveling structural models of graphite fluorides by density functional theory calculations. *Chemistry of Materials*. 2010, **22**(6), 2142-2154.
- [15] Z. G. WANG, S. J. QIN, C. L. WANG, Q. HUI. Fluorine adsorption on the graphene films: From metal to insulator. *Computational Materials Science*. 2015, **97**(1), 14-19.
- [16] B. LI, L. ZHOU, D. WU, H. PENG, K. YAN, Y. ZHOU, Z. LIU. Photochemical Chlorination of Graphene. *ACS Nano*. 2011, **5**(7), 5957–5961.
- [17] D. S. SHOLL, J. A. STECKEL. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Hoboken, N.J.: Wiley. 2009. 252 p. ISBN: 978-0-470-37317-0.
- [18] K. BERLAND, V. R. COOPER, K. LEE, E. SCHRÖDER, T. THONHAUSER, P. HYLDGAARD, B. I. LUNDQVIST. Van der Waals forces in density functional theory: The vdW-DF method. *Physical Review Letters*. 2014, **140**.
- [19] J. SOUBUSTA, Fyzika pevných látek, Olomouc, Univerzita Palackého v Olomouci. 2012. 172 p.