

U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Modelování interakcí kov-grafen

Bakalářská práce

Autor:
Školitel:

Rostislav Langer
Ing. Matúš Dubecký, Ph.D.

Studijní program:
Studijní obor:
Forma studia:

B 1407 Chemie
Nanomateriálová chemie
Prezenční

Olomouc 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Matúše Dubeckého, Ph.D., a veškeré literární prameny použité v této práci jsem uvedl v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne:

.....
Rostislav Langer

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval Ing. Matúši Dubeckému, Ph.D. za jeho čas, cenné rady a vedení v průběhu celé naší spolupráce. Také bych chtěl poděkovat prof. Michalu Otyepkovi Ph.D. nejen za uvedení do tématu výpočetní chemie. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině za podporu při mém studiu a za trpělivost.

Bibliografická identifikace:	Rostislav Langer
Autor:	
Název práce:	Modelování interakcí kov-grafen
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie, UP v Olomouci
Vedoucí práce:	Ing. Matuš Dubecký, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2016
Abstrakt:	<p>Grafen patří mezi dvoudimenzionální materiály s mnoha zajímavými vlastnostmi. Při přípravě tohoto uhlíkového materiálu chemickými cestami vniká do vzorku mnoho nečistot, které pochází z použitých činidel a které mohou ovlivnit jeho vlastnosti.</p> <p>Cílem práce bylo studovat interakci vybraných kovů s grafenem. Pro výpočty jsme užili kvantově-chemických metod, na konečných modelech systému kov-koronen a dimer kovu-koronen jsme se snažili objasnit tyto interakce a jejich trendy.</p> <p>Pro analýzu interakce jsme spočítali stabilizační energie, analyzovali elektronovou strukturu, Müllikenovy náboje, provedli NBO analýzu.</p> <p>Tyto výsledky jsme interpretovali a srovnali s dalšími dostupnými daty.</p>
Klíčová slova:	grafen, DFT, stabilizační energie
Počet stran:	40
Jazyk:	Český

Bibliographical identification:

Author: Rostislav Langer

Title: Modelling of Metal-Graphene Interactions

Type of Thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry, UP Olomouc

Supervisor: Ing. Matúš Dubecký, Ph.D.

The year of presentation: 2016

Abstract: Graphene is a two-dimensional material with plenty of interesting properties. During the chemical synthesis of this carbon material new impurities enter the samples. They come from the used reagents and potentially can affect its properties. The aim of this work was the study of interaction between graphene and selected metals. For computations, we used quantum-chemical methods and finite metal atom/dimer-coronene models. In order to explain their interactions and related trends, we analysed stabilization energies, orbital energies, Mülliken charges, and natural orbital populations. These results were interpreted and compared with the existing data from literature.

Keywords: graphene, DFT, stabilization energy

Number of Pages: 40

Language: Czech

Obsah

1. Úvod	1
2. Grafen	2
2.1 Struktura	2
2.2 Příprava.....	3
2.3 Vlastnosti	4
2.4 Interakce s grafenem.....	6
2.4.1 Interakce alkalických kovů a kovů alkalických zemin s grafenem	7
2.4.2 Interakce grafenu s dalšími kovy.....	9
3. Metody a modely	14
3.1 Výpočetní chemie	14
3.1.1 Teorie funkcionálu hustoty.....	15
3.1.2 Metoda vázaných klastrů	16
3.2 Model grafenu	17
3.3 Výpočetní parametry a testy	18
3.4 Studované vlastnosti	22
4. Výsledky a diskuze.....	23
4.1 Struktury	23
4.1.1 Struktury systému kov-koronen po optimalizaci.....	23
4.1.2 Vzdálenosti systému kov-koronen.....	23
4.2 Stabilizační energie systému kov-koronen	24
4.3 Stabilizační energie vs. náboj systému kov-koronen.....	26
4.4 Elektronová struktura systému kov-koronen.....	28
4.4.1 Orbitální energie	28
4.4.2 Ionizační energie.....	30
4.4.3 NBO analýza	31
4.5 Dimery kovů na koronenu	32
4.6 Korelace s experimenty	33
4.6.1 Experimentální výskyt vs. stabilizační energie systému kov-koronen.....	33
5. Závěr.....	35
6. Summary.....	36
Literatura	38

1. Úvod

Jedním ze současně nejstudovanějších alotropů uhlíku je grafen. Jedná se o dvoudimenzionální strukturu sestávající z atomů uhlíku, které tvoří pouze jednu vrstvu. Lze říci, že se jedná o jednu vrstvu grafitu. Základním strukturním motivem jsou šestiúhelníky tvořené z atomů uhlíku, které jsou tvarem podobné včelímu plástu. Jakožto ideální planární dvoudimenzionální materiál by neměl z termodynamického hlediska existovat. Pomocí mikroskopických technik lze vypozorovat, že skutečně existuje, avšak je zvlněný.

Grafen má mnoho zajímavých vlastností, mezi které patří zejména velká plocha povrchu, elektrická i tepelná vodivost. Dalšími vlastnostmi, které je nutno zmínit, jsou neuvěřitelná mechanická pevnost a vysoká transparence. Díky těmto schopnostem se řadí mezi materiál s velkým potenciálem pro budoucí užití. Z těchto vlastností plyne i celá řada možných aplikací jako senzory, displeje, elektrické součástky, pro uskladnění různých látek a další aplikace.

Grafen, který je exfoliován z grafitu, obsahuje přirozené nečistoty. Rovněž při přípravě grafenu chemickými cestami vniká do vzorku mnoho nečistot, které pochází z použitých činidel a které mohou ovlivnit jeho vlastnosti. Například se grafit zoxiduje na grafenoxid, který se následně zredukuje na grafen. Právě tyto nečistoty mohou ovlivnit jeho vlastnosti elektrické, elektrochemické a další.

Cílem práce bylo obeznámení se zkoumanou problematikou (rešerše literatury), obeznámení se s metodami, s přípravou metodologie, geometrie a praktickými výpočty — ty vedly v našem případě k výpočtu semikvantitativních výsledků (poslouží účelu, ale není vždy možné kvantitativních předpovědí). Konkrétním cílem bylo studovat interakci grafenu s vybranými kovy a ionty, zejména s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin. Pomocí kvantově-mechanických metod jsme se snažili pochopit povahu, sílu interakce a trendy v interakcích.

Vypočítali jsme stabilizační energie systémů model grafenu-kov, analyzovali jsme nejvýhodnější polohy kovů na modelu grafenu, elektronovou strukturu těchto systémů, Müllikenovy náboje, ionizační energie, provedli NBO (natural bond orbitals) analýzu. Také jsme zkoumali kvantitativnost a kvalitativnost použitých struktur, metod a bází. Pro vybrané kovy jsme se pokusili uskutečnit kvalitativní analýzu pravděpodobnosti výskytu kovu v experimentálních vzorcích. Práce tak představuje první krok k širšímu pochopení původu a vlivu kovových nečistot často se vyskytujících na grafenu.

2. Grafen

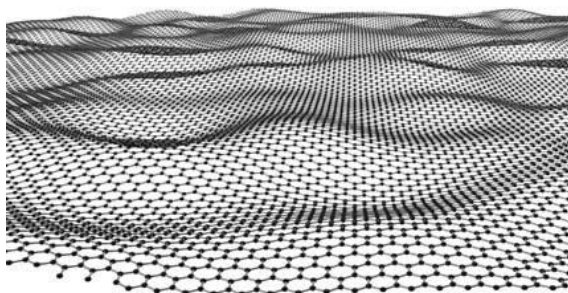
Do půlky 80. let se předpokládalo, že existují dvě základní přírodní formy uhlíku, a to grafit a diamant. Avšak v roce 1985 byl objeven fulleren, později pak uhlíkové trubičky (1991), grafen (2004) a další alotropy uhlíku.

Termín grafen byl poprvé použit Hannsem-Peterem Boehmem v roce 1986. Jedná se o kombinaci slova grafit, koncovka -en odkazuje na polycyklické aromatické uhlovodíky [1]. Pojem grafen byl v roce 1997 zapsán doporučením IUPAC do Kompendia chemických technologií. Definice v překladu zní: „Jedna uhlíková vrstva grafitické struktury, jejíž povaha je analogická s polycyklickými aromatickými uhlíky zdánlivě nekonečných rozměrů“ [2].

Zajímavostí je fakt, že grafen mělo lidstvo dlouhou dobu přímo před očima, ale až rozvoj vybavení, mezi které patří celá řada mikroskopů, pomohl objevit tento materiál s pozoruhodnými vlastnostmi. Grafen byl připraven mikromechanickou exfoliací a publikován v časopise Science v roce 2004 Geimem a Novoselovem [3]. Roku 2010 získali objevitelé grafenu Geim a Novoselov Nobelovu cenu za fyziku [3].

2.1 Struktura

Grafen se skládá z uhlíkových atomů, přesněji se jedná o monovrstvu grafitu o tloušťce jednoho atomu uhlíku. Řadíme jej mezi dvoudimenzionální materiály. Zbylá třetí dimenze, výška, se považuje za irelevantní. Patří mezi nanoalotropy uhlíku, kde jsou atomy uhlíku vázány do šestiúhelníkové struktury, které připomínají včelí plástve (Obr. 1).

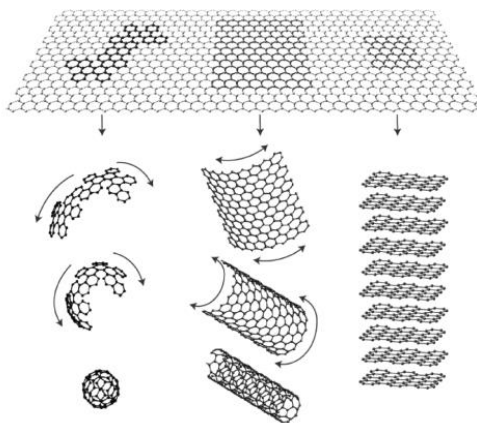


Obr. 1 Struktura grafenu, typické zvlněné „včelí plástve“ [4]

Každý atom uhlíku je vázán s dalšími třemi atomy uhlíku, vazebná délka mezi atomy uhlíku je 0,142 nm [5] a hybridizace vazeb je sp^2 . Předpokládalo se, že jako 2D materiál nebude stabilní, ale právě díky sp^2 hybridizaci, přesněji kombinace s, p_x a p_y orbitalů tvořící σ vazbu a p_z orbitalu vytvářející π vazbu se jej podařilo roku 2004 připravit [1]. Navíc jsou π -vazebné a π -protivazebné pásy zodpovědné za mimořádné elektrické vlastnosti grafenu [6].

Struktura grafenu je zajímavá i proto, že je schopna tzv. samoléčení, a to po expozici molekulami obsahujícími uhlík. Je-li grafen s poruchami exponován pouze uhlíkovými atomy, tak se dokonce vytváří opět přesně definované šestiúhelníky [7].

Pozoruhodné je rovněž to, že grafen je vlastně „základním kamenem“ grafitu, navíc lze vhodným stočením anebo sbalením vrstvy grafenu vytvořit uhlíkové trubičky nebo fullereny (Obr. 2).



Obr. 2 Grafen je „základním kamenem“ dalších uhlíkových alotropů (zde fullerenu, uhlíkových trubiček a grafitu) [8]

2.2 Příprava

Přestože byl grafen syntetizován již před dávnou dobou, jeho syntéza je i dnes stále poměrně složitá. Existuje celá řada metod přípravy grafenu. Stěžejní přípravou byla mechanická exfoliace vrstvy grafenu, kterou provedli Geim a Novoselov v roce 2004. Použilo se lepicí pásky, která strhávala vrstvy grafenu, ty byly poté rozpuštěny v acetonu. Nakonec se vzniklé vrstvy umístily na křemíkovou destičku a pod mikroskopem byly pozorovány i monovrstvy grafenu [3].

Dnes lze v zásadě vymezit několik způsobů přípravy grafenu, například štěpení krystalu grafitu, exfoliaci grafitických interkalačních sloučenin, chemickou depozici v plynné fázi [9]. Obecně lze vyčlenit dva základní způsoby přípravy, zaprvé TOP-DOWN: při které dochází k exfoliaci grafitu (buď přírodního, anebo syntetického) až na monovrstvu či více vrstev grafenu. Zadruhé BOTTOM-UP: u této metody se používá CVD (chemical vapor deposition) na kovovém substrátu, který slouží jako katalyzátor [10].

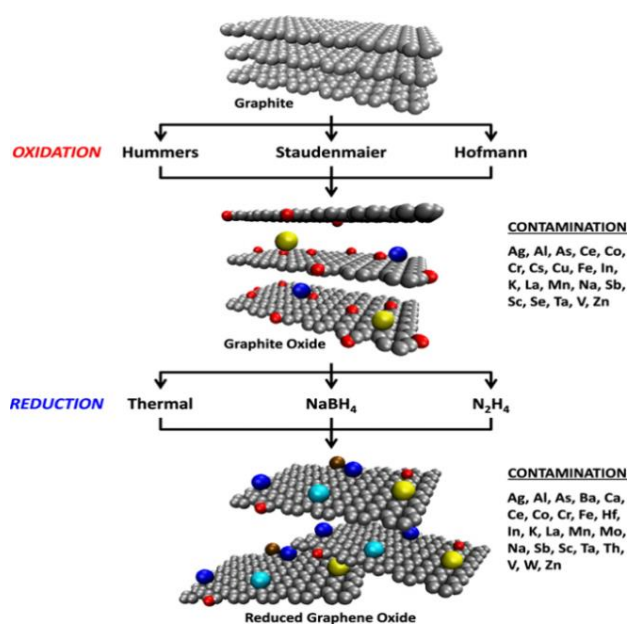
Častou metodou přípravy je oxidace grafitu na grafenoxid (GO) a následná redukce na grafen (Obr. 3). Nejčastěji se pro oxidaci užívá metody Hummersovy, Staudenmaierovy a Brodieho metody.

Hummers a Offeman využívají oxidačních činidel, jakými jsou kyselina sírová s dusičnanem sodným a manganistanem draselným. Ten se redukuje na ve vodě rozpustný MnSO_4 s H_2O_2 , poté se výsledný produkt opláchne methanolem [11].

Staudenmaierova-Hofmannova-Hamdiho příprava používá pro oxidaci grafitu na grafenoxid koncentrovanou kyselinu dusičnou (63%), koncentrovanou kyselinu sírovou a chlorečnan draselný [11].

Nebo se užívá Brodieho metoda, který užil k oxidaci dýmavou kyselinu dusičnou s chlorečnanem draselným [11]. Lze užít též elektrochemickou oxidaci, která do syntézy zavádí méně nežádáných sloučenin.

Pro následující redukci se používají všelijaká redukční činidla, nejčastěji vodík s argonem, hydrazin, tetrahydridoboritan sodný, oxid titaničitý [9].



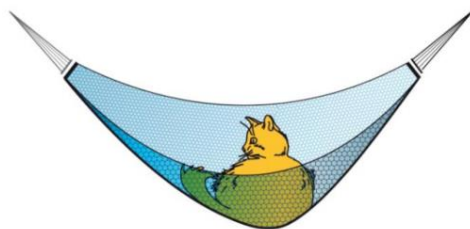
Obr. 3 Oxidace grafitu na grafenoxid a následná redukce na grafen vnáší celou řadu nečistot [12]

2.3 Vlastnosti

MECHANICKÉ VLASTNOSTI:

Nejpřesněji asi popíše mechanickou odolnost grafenu oznámení z předávání Nobelových cen z roku 2010: houpací síť z grafenu o rozměrech 1 metr čtvereční by dokázala unést

i 4 kilogramovou kočku (Obr. 4), a přitom by síť vážila neuvěřitelných 0,77 mg (a jako bonus by byla síť téměř transparentní) [13].



Obr. 4 Metr čtvereční velká síť vyrobená z grafenu by unesla 4 kg kočku [13]

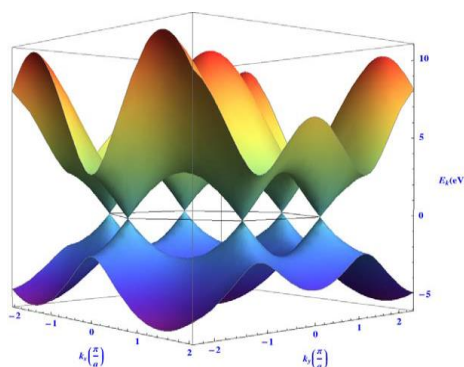
Jedná se totiž o nejsilnější materiál, který byl dosud testován. Pro roztržení grafenu je nutno vyvinout sílu 42 N/m. Pro srovnání, pokud by ocel byla také 2D rozměrným materiálem, tak by byl grafen více než stokrát pevnějším (pro ocel 0,084–0,40 N/m) [14].

Tabulka A: Mechanické vlastnosti grafenu

vlastnost	hodnota
pevnost v tahu	130 GPa [15]
Youngův modul pružnosti	1 TPa [15]
tepelná vodivost	2–4 kW·m ⁻¹ K ⁻¹ [16]
vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami grafenu v grafitu	3,4 Å [17]

ELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI:

Grafen má pozoruhodnou elektronickou strukturu díky jeho krystalové struktuře. Je to polokov s nulovým zakázaným pásem, který obsahuje Diracův bod (valenční a vodivostní pás se protínají v jediném bodu).



Obr. 5 Energie E , pro excitaci grafenu jako funkce vlnočtu. Černá čára ukazuje Fermiho energii pro nedopovaný krystal grafenu [13]

Obdivuhodná je pohyblivost elektronů už při pokojové teplotě, která činí od $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [18] do $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [19]. Pohyblivost elektronů není cca v rozmezí teplot $-263 \text{ }^\circ\text{C}$ až $173 \text{ }^\circ\text{C}$ teplotně závislá.

Grafen vykazuje fotokonduktivitu [20]. Rovněž vykazuje kvantový Hallův efekt. Jedná se o kvantovou verzi Hallova jevu, při kterém se vytváří elektrické pole při působení elektrického a magnetického pole. Vznikají póly (kladný a záporný), mezi kterými se tvoří napětí. Avšak pozoruhodným úkazem je to, že tento kvantový Hallův jev probíhá u grafenu při pokojové teplotě, bohužel při velké hodnotě magnetické indukce 45 T [21].

Zejména tyto elektrické vlastnosti mají obrovský potenciál pro budoucí aplikovatelnost. Toho by se dalo využít u vodičů, kde by se proud přenášel bez disipace energie [22].

Tabulka B: Elektrické vlastnosti grafenu

vlastnost	hodnota
zakázaný pás	0 eV
elektronová pohyblivost	$200\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [19]
elektronová pohyblivost (na SiO_2 substrátu)	$40\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [19]

OPTICKÉ VLASTNOSTI:

Grafen je téměř transparentní, absorbuje pouze 2,3 % světla [23]. Kdybychom grafen suspendovali ve vodě, tak by byl bezbarvý. Potencionální optické využití má jako modulátory, filtry a další.

Tabulka C: Optické vlastnosti grafenu

vlastnost	hodnota
absorpce světla	2,3 % [23]
průchod světla	97,7 % [23]

2.4 Interakce s grafenem

Kromě přirozeně se vyskytujících nečistot se i při přípravě grafenu se vnášejí na grafen nečistoty. Oxidace na grafenoxid a následná redukce vedou k zanesení nečistot, které pocházejí ze samotných oxidačních a redukčních činidel. Zjistilo se, že každý redoxní reaktant zavádí specifické prvky na grafen [12, 24].

Tyto nečistoty mají zásadní vliv na vlastnosti grafenu; mohou některé vlastnosti zhoršit, úplně překrýt vlastnosti původní nebo vylepšit, zejména ty elektrochemické, a tak rozšířit potenciální využití grafenu. Nečistoty se mohou účastnit katalýzy elektrochemických reakcí, nebo mají silnou elektrochemickou odezvu. Rovněž mají značný vliv na redoxní, adsorpční vlastnosti [12, 10]. Toho by se dalo využít v senzorech [25].

Mocným nástrojem pro studium grafenu je výpočetní chemie. V zásadě existují dvě možnosti modelování grafenu a jeho interakcí s jinými látkami. První z nich je přirozenější, modelování grafenu s periodickými okrajovými podmínkami. Druhou možností je použití konečného modelu polyaromatických uhlovodíků (jako jsou koronen, cirkumkoronen). Oba modely mají své výhody a nevýhody. Co se týče první zmíněné možnosti, využívá se rozvinutí základního motivu v rovině. Tímto přístupem lze získat i elektronickou pásovou strukturu. Zde je mít nutno na paměti všechna přiblížení (nemodeluje se povrchové zvlnění atd.) [26].

2.4.1 Interakce alkalických kovů a kovů alkalických zemin s grafenem

Zjistilo se, že Li^+ volně difunduje v chlorovaném grafenu při 300 K. Lithné ionty se nechaly interagovat s povrchem chlorovaného grafenu, aby se zjistilo, jak bude lithný ion difundovat na grafenu. Pro řešení se použilo DFT, což je teorie funkcionálu elektronové hustoty, se užila i metoda MO-MD, což je molekulárně-orbitální dynamika [27].

Metodou DFT se zkoumala interakce lithných iontů s grafenem [28]. Jako model grafenu, který snižuje výpočetní náročnost, se využilo 18 benzenových kruhů a na okraje byly navázány vodíkové atomy (vzorec $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$). Provedená optimalizace ukázala, že se Li^+ váže na hexagonální skelet a všech 6 uhlíků v kruhu interaguje s Li^+ . Zároveň se změnila hybridizace Li^+ iontů [29].

Ionty se mohou na grafen poutat fyzikálně anebo chemickou vazbou. Užitím DFT metody se modelovala nevazebná interakce Li^+ a Mg^{2+} iontů s grafenem. Grafen byl tentokrát aproximován jako polyaromatický cyklus s vodíky. Výpočet objasnil, že se jedná o chemisorpci iontů s grafenem. Energie HOMO a polarizabilita polyaromatických uhlíků s vodíkem značně ovlivňují sílu interakce [30]. Samotné ionty alkalických kovů s grafenem jsou obecně velmi zkoumané, a to v souvislosti s vytvořením baterií založených na lithiu [31].

Různé kovy alkalických zemin se vážou na grafen různými způsoby [32]. Užitím DFT metody a periodického modelu se studovala interakce kovů alkalických zemin s grafenem. Be a Mg na grafenu se vážou fyzisorpcí. Ca, Sr, Ba jsou ke grafenu vázány iontovou vazbou a nejstabilnějším místem se jeví hollow site (střed benzenového kruhu). Tato iontová vazba opět mění elektronickou strukturu grafenu; grafen, který je za obvyklých podmínek polokovem, získává vlastnosti typické pro kovy. Velkou roli hraje přenos elektronu z atomů na grafen, který způsobuje posun Fermiho hladiny [32].

Grafen má potenciální využití pro uskladnění energie anebo v katalýze [33]. Za účelem uskladnění energie se užitím výpočetní chemie zkoumala interakce alkalických kovů s grafenem. Využilo se VASP kódu a atomy se umístily do pozice hollow (střed benzenu). Zjistilo se, že jednotlivé atomy umístěné na grafen se shlukly do takových 2D kovových plátů, a to zejména příčinou depolarizačního efektu. Výjimkou bylo však lithium, což bylo pravděpodobně dáno výrazně odlišným iontovým poloměrem (je nižší) [34].

Další podobná teoretická práce se snažila objasnit vliv adsorpce alkalických kovů a kovů alkalických zemin na grafenu a objasnit vliv na jeho kapacitu uskladnění vodíku. Pro výpočty se užilo DFT metody, jako model grafenu se použily kuban, adamantan a cyklohexan. Výsledkem této práce je zjištění, že největší kapacitu pro uskladnění vodíku má Mg^{2+} . Vhodné atomy zlepšující uskladnění vodíku na grafenu jsou Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Toto možné uskladnění závisí především na iontovém poloměru a na náboji těchto kovových iontů [35].

Dalším důkazem uplatnění grafenu v elektronice je následující studie interakce lithia s grafenem. Případné užití grafenu dopovaného lithiem je tedy v elektronice. Nicméně vědci objevili, že difúze Li iontů na grafenových strukturách není lepší, než je tomu u grafitu. Avšak pokud se v grafenové struktuře objeví poruchy, kupříkladu vakance, adsorpční energie vzrůstá a difúzní bariéra klesá. Lithný ion se tak může pohybovat značně volněji, mezi atomy uhlíku a ionty lithia se tvoří iontová vazba [36, 37].

V případě divakance a Stone-Waalsovy poruchy grafenu se rovněž zvýší adsorpční energie atomu lithia. Výpočty ukazují, že se atom Li se váže do středu oktaedru (respektive heptagonu) nejlépe, je to totiž energeticky nejvýhodnější pozice. Dalším minimem, ale lokálním, je střed pentagonu (respektive hexagonu). Umístění atomu nad vazbu (pozice top) není výhodná a došlo by ke zkroucení struktury. Vazebná energie malých klastrů lithia na grafenu je poměrně malá a v reálném prostředí nebude na grafenu existovat. Dvojice iontů

lithia mají odpudivý charakter, přesto by se mohly adsorbovat. Shrnutí studie naznačuje, lithium s grafenem kapacitu anody spíše nezvýší [38].

Pro další aplikace se studovaly další prvky, respektive jejich ionty. Cílem bylo získat informace o disperzní interakci. Disperzní interakce jsou silnější u kovů alkalických zemin než u alkalických kovů, disperzní koeficient je u Ba iontů větší než u iontů Ra, a to z důvodu větší polarizability [39].

Na výsledné chování grafenu má vliv i koncentrace přimíchaných atomů. Je-li poměr kovu M:C grafenu 1:6, rozložení atomů Na, Ca i K je uniformní. Při poměru 1:8 jsou uniformními jen K atomy, zbylé atomy tvoří 1D řetízky, které se samouspořádaly. Roli zde hraje koncentrace, poté struktura a z nich vyplývající vlastnosti [40].

2.4.2 Interakce grafenu s dalšími kovy

Pro měření transportních vlastností elektronů v grafenových listech se využívá kontaktu s kovovými elektrodami. Za tímto účelem vědci zkoumali interakci vybraných kovů s grafenem za využití DFT metody. Zjistilo se, že je chemisorbován s Co, Ni, Pd (100), Ti (001), tato interakce značně ovlivňuje elektronickou strukturu grafenu. Na druhou stranu Al, Cu, Ag, Pt (111) adsorbují grafen slabšími vazbami, které mají jen malý vliv na elektronickou strukturu. [41] Fyzisorpci Al, Au, Ag, Cu a Pt potvrzuje též studie týmu okolo Giovannettiho [42].

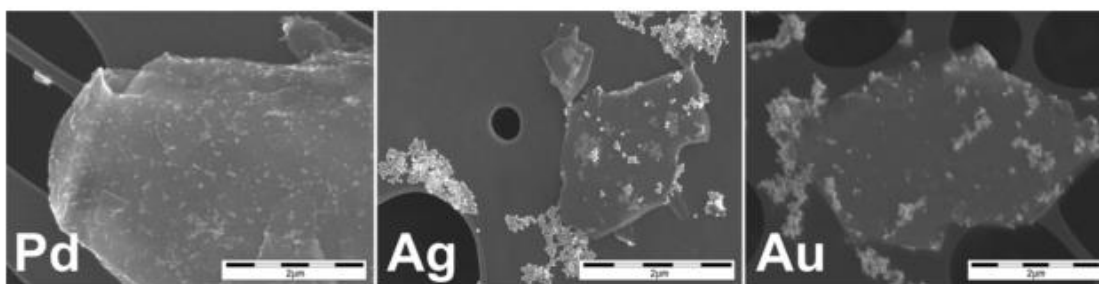
Rozsáhlou teoretickou prací bylo zkoumání interakce grafenu se vzácnými kovy (Pd, Ag, Au). Modely grafenu byly benzen, koronen a samotný grafen. Využilo se post-Hartreeho-Fockových metod, konkrétně CCSD(T) jakožto benchmarku. Každý kov se váže na model grafen (koronen a benzen) odlišně. Palladium se váže kovalentně, stříbro převážně skrze disperzní interakce, zlato využívá kombinace přenosu náboje a disperzních interakcí (zásadní roli hrají i relativistické efekty). Rozdíly v síle interakcí jsou nižší u koronenu než je tomu u benzenu. Výzkum ukázal, že DFT metoda, které se rovněž užilo, silně nadhodnocuje vazebné energie [43].

Na tuto studii navazuje výzkum interakce grafenu s klastry vzácných kovů (Pd, Ag, Au). Zkoumala se struktura, vazebné energie, podstata vazeb této interakce. Na grafen se umísťovaly dimery a následně i tetramery těchto kovů. Pro samotné výpočty se užila poruchová metoda MP2 a DFT metoda, modelem grafenu byl koronen. Pro ověření

spolehlivosti MP2 metody se použil benzen a benchmarková metoda vázaných klastrů, přesněji CCSD(T).

Ukázalo se, že nejsilněji interagují klastry palladia, následně zlata a stříbra. Klastry Au a Ag se váží na povrch disperzními interakcemi, interakcemi využívající přenos náboje (Au větší afinita k povrchu). Podstata vazeb Pd-klastrů s povrchem je dativní, prostřednictvím přenosu náboje. S rostoucím počtem atomů v klastru na koronenu roste vazebná energie, a to lineárně (rovněž s grafenem, ale Pd₄ vyjma). Stabilita klastrů je největší u palladia, dále u zlata, pak u stříbra. Je nutno zmínit, že DFT výpočty mnohdy selhávaly. Zasolvatování struktury způsobilo mírné snížení stabilizačních energií.

Porovnání se SEM experimenty potvrdilo, že afinita k povrchu u Pd je mnohem větší než je tomu u Au a Ag (Obr. 6), což je v souladu s výsledky získanými metodou MP2 [44].



Obr. 6 SEM obrázky vzácných kovů na kompozitu grafenu [44]

Rozvoj mikroskopických technik, jako je STEM nebo EELS (Electron energy loss spectroscopy) umožňuje přesné zkoumání struktur materiálů. Zjistilo se, že nečistota atomu křemíku do monovrstvy grafenu má více možností vazeb. Buď je vázán se třemi dalšími atomy uhlíku, což narušuje sp^2 hybridizaci, atom Si a okolí zvrásní grafen, prodlužuje se vazba Si-C. Anebo může atom křemíku vázat čtyři okolní atomy uhlíku, v tomto případě nečistota způsobí změnu elektronické hustoty [45].

Dopování nečistot na grafen závisí na počtu jeho vrstev. Dopujeme-li grafen stříbrem, intenzita Ramanova signálu klesá s rostoucím počtem vrstev (zkoumaly se 1, 2, 3 vrstvy). Ukázalo se, že stříbro na grafenu slouží jako induktor n-dopování, zatímco zlato indukuje p-dopování [46]. Prvky, které jsou obvykle velmi reaktivní, při zainkorporování do grafenu nereagují s kyslíkem. Využití tohoto jevu by mohlo být zejména v oblasti katalýzy [47].

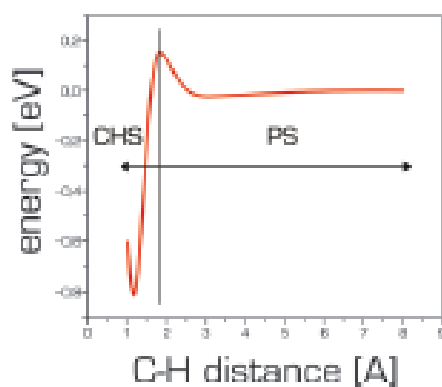
Atomy kovů nebo klastry kovů hrají významnou roli v celé řadě aplikací. Například v CVD, kde roste grafen na kovové podložce, v atomtronice, supravodivé elektronice a jiných elektronických zařízeních. Existují dvě možnosti těchto interakcí: na grafen se umísťují kovy, anebo se nechá grafen růst na kovových substrátech [48].

Existuje vícero možností interakcí: slabá fyzisorpce zejména s kovy, které mají zcela zaplněné d-orbitaly (například Au). Další možností je iontová chemisorpce charakteristická pro atomy s nízkou ionizační energií (kupříkladu Li, Na, Ca). Kovalentní chemisorpce vede k destruktivní změně pásové struktury, často se tvoří kovové karbidy (například Ti). [48]

Aromatické sloučeniny, které se skládají z atomů uhlíku a vodíku, vykazují stálý kvadrupólový moment, který je způsoben π -elektronovou distribucí aromatického cyklu. U malých polyaromatických molekul hraje značnou roli, což značně ovlivňuje i molekulové interakce. Jestliže opakujeme základní šestiúhelníkový motiv, kvadrupólový moment u povrchu se vytrácí se zvětšující se velikostí systému, elektrostatické ovlivňování může být zanedbáno pro rozumně velké konečné modely grafenu [49].

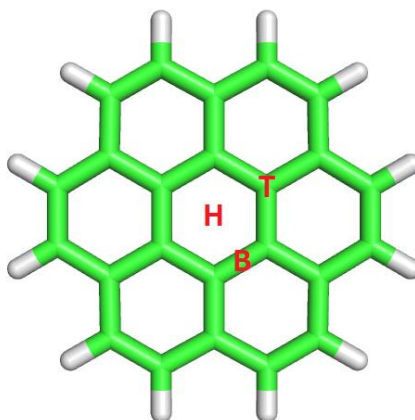
Avšak roli může hrát i zvlnění či ohyb grafenu. Elektrostatické pole tedy zcela nevymizí, je přítomno a ovlivňuje interakce. Někdy je nutno tento fakt brát v potaz, zejména tam, kde je cílem získat odhad pro nekonečný grafen, například extrapolací zvolené veličiny vzhledem k velikosti konečného modelu. Zjistilo se, že při exfoliační energii není elektrostatické pole až tak významné, ale při studiu spojování grafenových listů ovlivňuje kinetiku reakce a aktivační bariéry. Mezimolekulové interakce, které se vyskytují nejen u grafenu, závisí rovněž na polarizaci, přenosu náboje, nábojové redistribuci kvůli zvlnění. S těmito všemi parametry proto musíme při výpočtech počítat [49].

V zásadě existuje dvojí modifikace grafenu: skrze kovalentní vazby a vazby nekovalentní. Kovalentní vazba značně ovlivňuje strukturu a hybridizaci grafenu, což mění některé vlastnosti. Nekovalentní vazby rovněž ovlivňují strukturu a vlastnosti, ale v menší míře [26]. Mezi chemisorpcí a fyzisorpcí neexistuje ostrá hranice, plocha potenciální energie ukazuje dvě oddělená minima (Obr. 7), fyzisorpci (prekurzorový stav) a chemisorpce. Záleží na síle vazby, která je větší u chemisorpce [26].



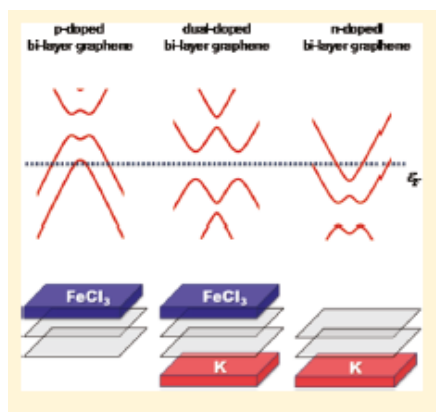
Obr. 7 Dvě minima energie odpovídající fyzisorpci (PS) a chemisorpci (CHS) [26]

Různé materiály mohou preferovat různá místa při adsorpci na grafenu. Právě tato místa lze odhalit užitím výpočetní chemie. Nejčastěji se jedná o top (spojnice hran), bridge (střed hrany) a hollow (střed benzenového kruhu), viz Obr. 8. Síla adsorpce závisí nejen na adsorpčních místech, ale také na koncentraci nečistot (adsorbátů) a na jejich topologii [26].



Obr. 8 Adsorpční místa na koronenu jakožto modelu grafenu top (T), bridge (B), a hollow (H)

Pro elektronické účely se dvojrivrstva grafenu dopuje například FeCl_3 nebo K. Zjistilo se, že FeCl_3 i K otvírají bandgap (Obr. 9). FeCl_3 je p-donorem (díry), optimální vzdálenost mezi grafenem a FeCl_3 je 4,6–4,8 angström. K je n-donorem (elektrony) v systému dvojrivrstvy grafenu. Kombinace FeCl_3 a K obklopující dvojrivrstvu otevřela bandgap, jednalo se o duální-dopování. Této konstrukce by se v budoucnu dalo využít u polovodičů a u tranzistorů [50].



Obr. 9 Pásová struktura dopované dvojvrstvy grafenu [50]

Při studiu dvanácti kovů metodami výpočetní chemie bylo zjištěno, že atomy I.–III. skupiny periodického systému se vážou iontovou vazbou, způsobují slabé zkroucení grafenu, adsorbují se do středu benzenového kruhu. Přechodné kovy s d-valenčními elektrony, vzácné kovy a kovy IV. Skupiny se vážou kovalentně s tím, že se atomy hybridizací atomu na grafenovém povrchu [51].

3. Metody a modely

3.1 Výpočetní chemie

Výpočetní chemie je odvětví teoretické chemie, které využívá výpočtů (simulací) pro zjišťování, řešení, objasňování a vysvětlování vlastností, struktur, reakcí apod. Informace, které lze získat výpočty, závisí na modelu, jeho velikosti a složitosti daného problému. Na jedné straně existují metody velmi přesné, ale výpočtově náročné, na straně druhé metody poměrně levné, jsou však více aproximativní (prediktivita není zaručena).

K řešení kvantově-mechanických problémů se užívá Schrödingerova rovnice (SR). Nejobecnější tvar časově závislé SR:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi \quad (1),$$

kde i imaginární jednotka, \hbar redukovaná Planckova konstanta, t čas, \hat{H} Hamiltonián, Ψ vlnová funkce.

Hamiltonián je operátor celkové energie, který definuje dovolené energie E_i a jemu odpovídající stavy $|\Psi_i\rangle$.

Časově nezávislá SR má tvar:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2),$$

kde Hamiltonián (nerelativistický):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (3),$$

obsahuje operátor kinetické energie elektronu \hat{T}_e , operátor kinetické energie jádra \hat{T}_n , operátor coulombické repulze \hat{V}_{ee} , přitažlivou coulombickou interakci elektronů a jader \hat{V}_{en} a jadernou coulombickou repulzi \hat{V}_{nn} .

Z výpočetních důvodů se zavádí Born-Oppenheimerova aproximace (BO), která zanedbává pohyb jader. To je možné z důvodu mnohem větší hmotnosti jader v porovnání s elektrony. A sice, na časové škále elektronu se jádra téměř nepohybují, z čehož plyne, že BO aproximace je praktickou a vysoko přesnou aproximací v mnoha případech. Poté se řeší SR rovnice s Hamiltoniánem ve tvaru:

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + V_{nn} \quad (4)$$

Celková energie po aplikování Born-Oppenheimerovy aproximace má tvar:

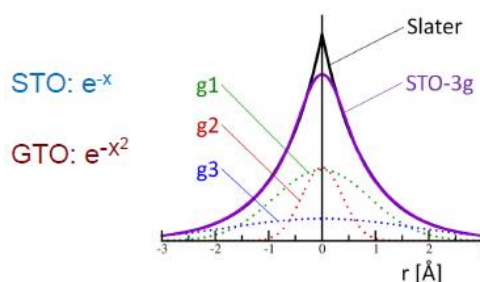
$$E^{BO} = E_e + V_{nn} \quad (5)$$

Atomy, které obsahují více elektronů (než je tomu u atomu vodíku) už nelze přímo řešit, problémem jsou vzájemné interakce mezi částicemi. Často se využívá variačního principu: každá zkusná vlnová funkce Φ , které odpovídá nižší energii, představuje aproximaci, která je blíže k exaktnímu řešení. Prakticky je možno postupovat tak, že se zvolí nějaká funkce, vypočte se její energie. Poté se volí funkce další, a pokud je její energie nižší, tak je vlnová funkce „lepší“. Pokračuje se až do doby, kdy optimalizace zkonverguje do minima. Formulace variačního principu:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0 \quad (6)$$

Mnohočásticové vlnové funkce jsou v kvantové chemii převážně voleny ve formě determinantu, který je skládán z jednoelektronových funkcí-orbitalů. Ty jsou reprezentovány konečnými rozvoji ve zvolené bázi. V zásadě se k rozvoji orbitalů používají tři typy bází, HTO (Hydrogen-type orbitals), STO (Slater-type orbital), GTO (Gaussian-type orbital). HTO jsou báze vodíkové. STO jsou Slaterovy orbitály a jsou podobné vodíkovým. GTO jsou výpočetně výhodné a dominují. Problémem je chování gausiánů blízko a daleko od jádra, neboť nefyzikálně rychle klesají s rostoucí vzdáleností od jádra a mají v jádře nulovou derivaci. Proto je nutno zahrnout do rozvoje více gausiánů.

V praxi se fyzikálně korektní STO (i HTO) aproximují pomocí několika GTO (Obr. 10). Tím jsou integrace jednodušší a časově výhodnější. Tvar a závislost bází lze vidět v následujícím obrázku:



Obr. 10 Ilustrace tvaru STO a jeho aproximace gausiány (3TO-3G) [55]

3.1.1 Teorie funkcionálu hustoty

Metodu funkcionálu hustoty (anglicky density functional theory, dále jen DFT) vyvinuli Hohenberg a Kohn roku 1964, Kohn a Sham roku 1965. Kohn posléze obdržel Nobelovu cenu za rozvoj této teorie roku 1998.

Současné výsledky plynoucí z DFT výpočtů jsou srovnatelné s poruchovými MP2 metodami, tj. obsahují aproximativní popis elektronové korelace, která chybí u HF a jsou často i rychlejší.

Základní stav víceelektronového systému je jednoznačným funkcionálem hustoty. Funkcionál přiřazuje rozložení elektronové hustoty konkrétní energii. energii systému lze přesně vyjádřit jako funkci elektronové hustoty (ρ):

$$E = T_e(\rho) + V_{ee}(\rho) + \int V_{en}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (7),$$

kde $T_e(\rho)$ odpovídá kinetické energii elektronů; $V_{ee}(\rho)$ odpovídá coulombické repulzi nábojových distribucí, integrovaný výraz odpovídá coulombické interakci jader a elektronové hustoty a $E_{xc}[\rho]$ je výměnně-korelační funkcional.

Hustota elektronů může být definována pomocí orbitalů jako:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \cdot \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad (8),$$

kde φ_i jsou „Kohn-Shamovy orbitaly“.

Řešení vede přes variační princip a Kohn-Shamovy orbitaly, vzniknou jednoelektronové rovnice:

$$\hat{H}^{KS} \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad (9)$$

Nicméně přesný tvar $E_{xc}[\rho]$, který popisuje kvantově-mechanicky efekty (výměnně-korelační efekty) není znám a je nutno jej aproximovat. Situace se většinou řeší lokálními funkcionaly elektronové hustoty založené na teorii homogenního elektronového plynu (LDA), nebo se zavádějí aproximace zahrnující také její gradient (GGA) a další. Mezi nejpoužívanější funkcionaly patří hybrid B3LYP, a to z důvodu nízké ceny za poskytovanou přesnost u mnoha systémů. Jedná se o tříparametrový funkcional, který obsahuje příspěvek exaktní výměny, dále část výměnného funkcionalu vyvinutý Beckem a korelační funkcional vyvinutý Leem, Yangem a Paarem.

Dalším příkladem funkcionalu je TPSS, jedná se o GGA funkcional, který navíc obsahuje i příspěvky od hustoty kinetické energie [52].

3.1.2 Metoda vázaných klastrů

Metoda vázaných klastrů (anglicky coupled cluster, dále jen CC) patří mezi tzv. post-HF metody, které na rozdíl od klasické HF metody (Hartee-Fock) do jisté míry popisují část korelační energie. Jedná se o velmi přesnou metodu, která se používá jako tzv. benchmark metoda v kombinaci s extrapolací do nekonečné báze (CBS). CC je size-konzistentní i size-extendivní.

V CC se používá aproximativní odhad elektronické vlnové funkce ve tvaru:

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \quad (10),$$

kde $|\Psi_0\rangle$ je referenční vlnová funkce (typicky jeden determinant z HF) a \hat{T} je tzv. cluster operátor, který produkuje mnohočástečnou bázi jako rozvoj ve tvaru:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (11),$$

kde čísla za operátorem \hat{T} znamenají řád excitace.

3.2 Model grafenu

V práci jsme použili konečný model grafenu, a to z důvodu možnosti interakcí s ionty, jejichž popis v modelech s periodickými okrajovými podmínkami není triviální. Grafen byl pro jednoduchost aproximován molekulou koronenu, což je hrubá aproximace, avšak lokálnost interakcí jsme ověřili i na větším modelu, a to na molekule circumkoronenu, který potvrdil kvalitativní korektnost našeho modelu. Tyto polyaromatické uhlovodíky, mezi které patří například i koronen, ovalen, hexabenzokoronen, circumkoronen, mají totiž obdobnou strukturu jako grafen.

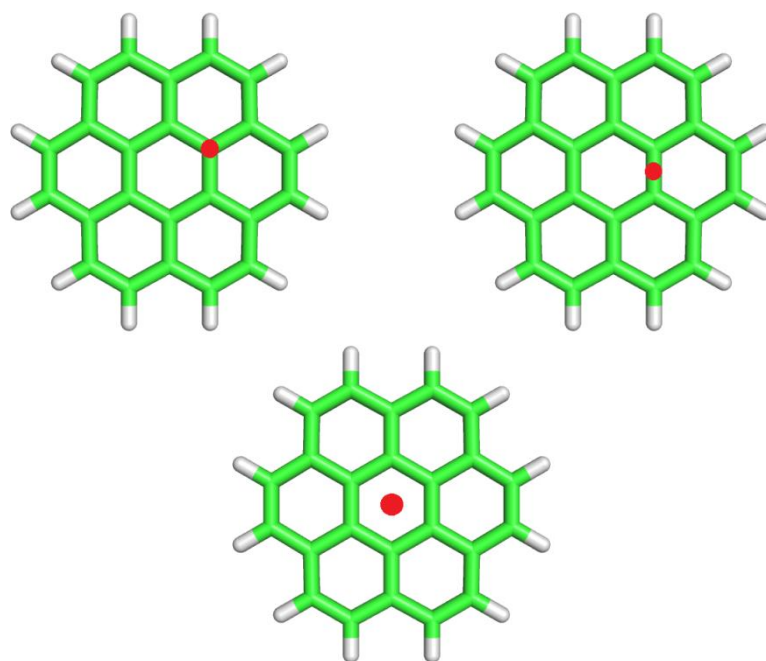
Atomy a ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsme umístili do pozic: spojnice hran (T od top), střed hrany (B od bridge) a střed benzenového kruhu (H od hollow). Jednotlivé polohy jsou znázorněny na obrázcích 8 a 11.

Rovněž jsme na model grafenu umísťovali dimery těchto kovů a jejich ionty.

Mezi alkalické kovy patří lithium Li, sodík Na, draslík K, rubidium Rb, cesium Cs a francium Fr. Francium jsme v práci neuvažovali, jelikož je prvkem radioaktivním a nepříliš stálým. Obvyklým nábojem u alkalických kovů je náboj +1, který jsme rovněž použili ve výpočtech.

Mezi kovy alkalických zemin patří beryllium Be, hořčík Mg, vápník Ca, stroncium Sr, baryum Ba a radium Ra. Prvkem radiem jsme se z důvodů obdobných jako pro francium nezabývali. Kovy alkalických zemin se často vyskytují v oxidačním stavu +2, který jsme rovněž použili ve výpočtech iontů.

Z těchto prvků jsme vybrali ty, které jsou zajímavé z hlediska aplikací, například pro zlepšení kapacity pro uskladnění vodíku [35], nebo byly identifikovány jako nečistoty v experimentální práci [12], která se zabývá výskytem nečistot na grafenu zavedených při syntéze. Těmito prvky a ionty jsou Ba, Ba²⁺, Cs, Cs⁺, K, K⁺, Na, Na⁺ a Al, Al⁺, Ag, Ag⁺.



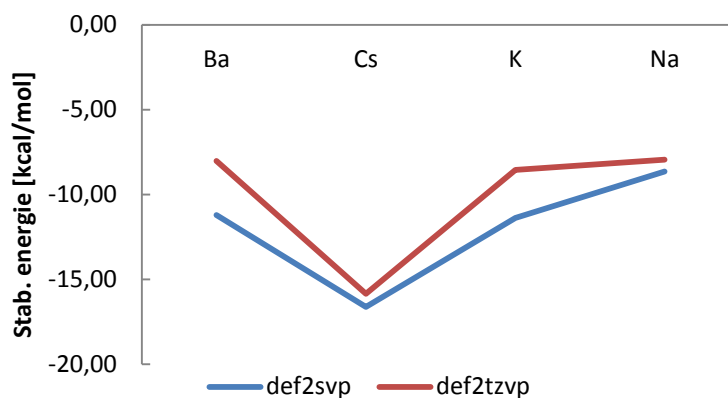
Obr. 11 Koronen interagující s prvkem v polohách T, B, H

3.3 Výpočetní parametry a testy

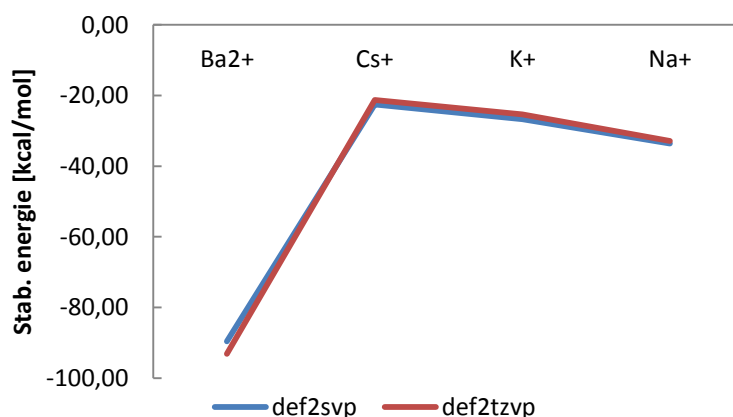
Modelování interakcí kov-grafen jsme prováděli metodou funkcionálu hustoty s výměnným-korelačním funkcionálem TPSS [52]. Elektronové orbitály byly rozvinuty v bázi def2SVP. Pro lepší popis interakce byla použita Grimmeho disperzní korekce GD3 [53]. Výpočty byly prováděny pomocí programu GAUSSIAN [52].

Kvalita zvolené báze byla ověřena na čtyřech vybraných prvcích a jejich iontech užitím větší, avšak výpočetně náročnější báze def2TZVP. V grafu 1 a 2 lze vidět, že báze def2SVP odpovídá kvalitativně (tj. trendy jsou zachovány) výsledkům získaným v saturovanější bázi a u nabitých systémů je shoda i kvantitativní. Z hlediska cíle práce (obeznámení se s metodami a výpočetní chemií, příprava struktur na další studium a kvalitativní analýza) použití def2SVP postačuje.

Graf 1: Ověření dostatečnosti báze def2SVP pomocí větší báze def2TZVP pro vybrané neutrální prvky v systému kov-koronen

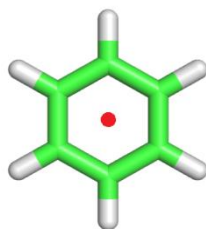


Graf 2: Ověření dostatečnosti báze def2SVP pomocí větší báze def2TZVP pro vybrané ionty v systému ion-koronen



Dále jsme ověřili kvalitu zvoleného funkcionálu vůči CCSD(T). Pro jednoduchost jsme zvolili výpočetně méně náročný model grafenu, a to benzen. Nejdříve jsme získali strukturálně zoptimalizovaný BENZEN, délka vazby C-C byla 1,40 Å. Na něj jsme nad

intersticiální polohu umístili vybrané prvky a ionty (Obr. 12) a spustili optimalizaci v TPSS/def2SVP. Ze znalosti energií benzenu, systému benzen-kov a kovu (prvky a ionty) jsme získali stabilizační energie (Tabulka 1 a 2).



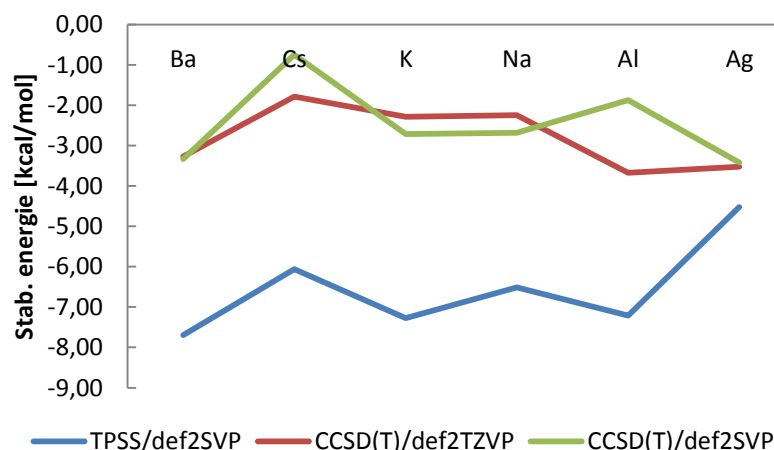
Obr. 12 Benzen interagující s prvkem nad středem benzenu.

Dále jsme použili ty stejné struktury (z TPSS/def2SVP) a spočetli stabilizační energie metodou CCSD(T)/def2SVP a CCSD(T)/def2TZVP. Standardně se CC výsledky počítají v sekvenci bází a extrapolují do limity nekonečné báze (CBS). V této práci jsme pro jednoduchost a úsporu času spočetli jenom CCSD(T) ve stejné bázi jako u DFT výpočtech a větší bázi triple-zeta kvality. Výsledky a srovnání jsou zobrazeny v následujících tabulce 1–2 a grafech 3 a 4.

Tabulka 1: Vypočtené stabilizační energie vybraných neutrálních prvků v systému kov-benzen DFT metodou TPSS a metodou CCSD(T)

prvek	Ba	Cs	K	Na	Al	Ag
stabilizační energie v TPSS/def2SVP [kcal/mol]	-7,69	-6,06	-7,28	-6,51	-7,21	-4,52
stabilizační energie v CCSD(T)/def2TZVP [kcal/mol]	-3,27	-1,79	-2,29	-2,25	-3,67	-3,52
stabilizační energie v CCSD(T)/def2SVP [kcal/mol]	-3,34	-0,75	-2,72	-2,69	-1,88	-3,42

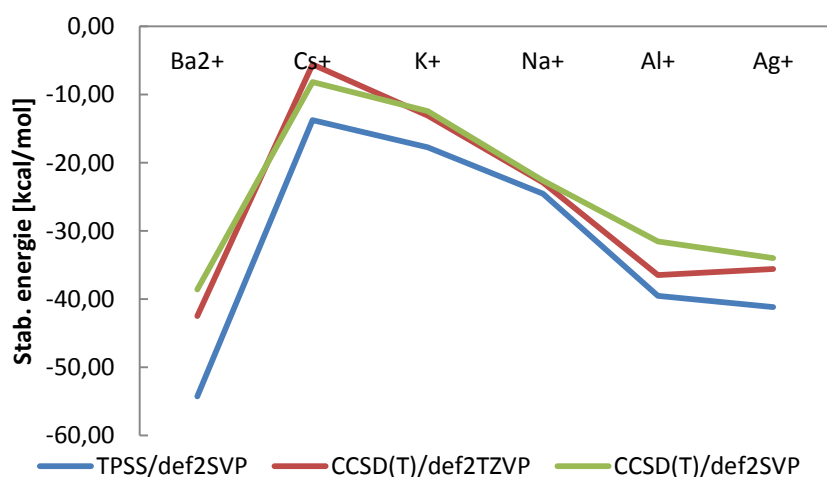
Graf 3: Srovnání vypočtených stabilizačních energií vybraných neutrálních prvků v systému kov-benzen DFT metodou TPSS a metodou CCSD(T)



Tabulka 2: Vypočtené stabilizační energie vybraných iontů v systému kov-benzen DFT metodou TPSS a metodami CCSD(T)

prvek	Ba ²⁺	Cs ⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺	Ag ⁺
stabilizační energie v TPSS/def2SVP [kcal/mol]	-54,24	-13,75	-17,74	-24,53	-39,50	-41,14
stabilizační energie v CCSD(T)/defTZVP [kcal/mol]	-42,45	-5,56	-13,09	-22,88	-36,46	-35,56
stabilizační energie v CCSD(T)/def2SVP [kcal/mol]	-38,58	-8,15	-12,40	-22,59	-31,54	-33,96

Graf 4: Srovnání vypočtených stabilizačních energií vybraných iontů v systému kov-benzen DFT metodou TPSS a metodami CCSD(T)



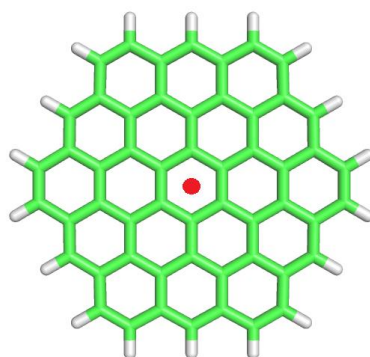
Z porovnání CCSD(T) a TPSS předběžně vyplývá, že metoda TPSS/def2SVP není kvantitativní, avšak trendy jsou kvalitativně zachovány (kromě Ag). Ve větší bázi u CCSD(T) jsou posuny závislé od prvku a nemají jednoznačný trend, tudíž není jasné, kterým směrem by konvergovala extrapolace do CBS. Ukazuje se, že TPSS/def2SVP a CCSD(T)/def2SVP výsledky se v průměru liší multiplikativním faktorem. Musíme poznamenat, že pro získání kvantitativních výsledků na větších modelech (koronen) bude potřebné spočítat na benzenu odhad CCSD(T) stabilizačních energií v CBS, spočítat DFT ve větší bázi, a případně najít jiný vhodný funkcionál, který lépe reprodukuje výsledky CC.

Pro porovnání konvergence stabilizačních energií s velikostí konečného modelu grafenu jsme u kovů/iontů K, Li⁺, Na⁺, K⁺ spočetli stabilizační energie pro model kov-circumkoronen (Obr. 13), které jsme posléze srovnali se stejnými ionty v systému kov-koronen (Tab. 3).

Tabulka 3: Srovnání stabilizačních energií systémů kov-koronen a kov-circumkoronen

prvek	stabilizační energie [kcal/mol]	
	koronen	circumkoronen
K	-11,38	-22,95
Li ⁺	-45,74	-50,62
Na ⁺	-33,73	-33,05
K ⁺	-26,69	-30,12

Srovnání mezi stabilizačními energiemi systémů kov-koronen a kov-circumkoronen (poloha H, Obr. 13) ukazuje opět kvalitativní shodu pro ionty, kde zvolený model grafenu koronen poskytuje kvalitativně správné výsledky. Příklad neutrálního K napovídá, že pro získání kvantitativních výsledku pro interakce s neutrálními kovy bude potřeba v budoucnu uvažovat větší model. Po optimalizaci zůstaly kov/ionty v intersticiální poloze.

**Obr. 13 Struktura circumkoronenu s prvkem umístěným v poloze hollow**

Jednou z nevýhod konečného modelu grafenu je skutečnost, že se může model vlivem interakcí zdeformovat způsobem, který by se v případě grafenu nerealizoval. Z toho důvodu jsme ověřili vliv fixace okrajů našeho modelu, tj. v optimalizacích jsme neumožnili posun uhlíků a vodíků na krajních hranách koronenu. Očekává se, že v konečných modelech je správné okraje fixovat, neboť struktura s fixací lépe odpovídá dějům na grafenu. Deformace jsou lokální a nevedou k významnému porušení poloh dále od místa interakce.

V následujících tabulkách je srovnání vypočtených stabilizačních energií koronenu s vybranými prvky, kde nejsou a jsou zafixovány okrajové uhlíky a vodíky koronenu.

Tabulka 4: Vypočtené stabilizační energie vybraných neutrálních prvků v systému kov-koronen s nefixovanými a fixovanými okraji koronenu

prvek	Ba	Cs	K	Na	Ag	Al
energie bez fixace [kcal/mol]	-11,20	-16,63	-11,38	-8,64	-6,20	-11,17
energie s fixací [kcal/mol]	-7,65	-16,47	-12,14	-8,56	-6,14	-8,57
rozdíl energií [kcal/mol]	3,55	0,15	0,76	0,08	0,06	2,60

Tabulka 5: Vypočtené stabilizační energie vybraných iontů v systému ion-koronen s nefixovanými a fixovanými okraji koronenu

prvek	Ba ²⁺	Cs ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Al ⁺
energie bez fixace [kcal/mol]	-89,56	-22,49	-26,69	-33,73	-51,99	-51,51
energie s fixací [kcal/mol]	-89,47	-22,47	-26,53	-33,69	-49,96	-51,24
rozdíl energií [kcal/mol]	0,09	0,02	0,16	0,04	2,03	0,28

Ze srovnání stabilizačních energií koronenu s fixací a bez ní lze vidět, že vypočtené stabilizační energie se většinou příliš neliší (méně než 1 kcal/mol). Z výsledku tedy plyne, že pro tak malý konečný model jako je koronen fixace nehraje velkou roli a v dalších výpočtech pro jednoduchost užíváme jen výpočty s modelem molekuly koronenu bez fixace okrajů.

3.4 Studované vlastnosti

U studovaných systémů kov-koronen nás zajímali především stabilizační energie, náboje, elektronický gap a ionizační potenciál. V této části je definujeme.

Stabilizační energie definujeme jako:

$$E = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (12),$$

kde $E(AB)$ je celková energie supersystému AB a $E(A)$, $E(B)$ jsou celkové energie neinteragujícího subsystému (A, B). Všechny struktury systému A, B, AB jsou při výpočtu stabilizační energie plně optimalizovány.

Müllikenův náboj, který se získává z Müllikenovy populační analýzy a poskytuje odhad dílčích atomových nábojů.

Koompansův teorém říká, že ionizační energie IP se rovná záporně vzaté energii okupovaného orbitalu, ze kterého byl vyražen elektron. Taky, elektronová afinita se podle Koompansova teorému rovná záporně vzaté energii volného orbitalu, do kterého byl elektron „vložen“. Proto jsme aproximovali IP a EA energiemi HOMO a LUMO orbitalů.

HOMO (z anglického highest occupied molecular orbital) je poslední zaplněný orbital, poslední orbital s elektrony.

Naproti tomu LUMO (z anglického lowest occupied molecular orbital) je první nezaplněný orbital, jinak řečeno první orbital bez elektronů. HOMO-LUMO gap (HL gap) je energetický rozdíl mezi těmito orbitaly.

Ionizační potenciál (ionizační energie) je energie, potřebná k odebrání elektronu:

$$IP = E^N - E^{N-1} \quad (13),$$

kde N odpovídá základnímu stavu a N-1 obsahuje o 1 elektron méně.

4. Výsledky a diskuze

V této části jsou prezentovány výsledky. Nejprve jsou diskutovány struktury získané po strukturní optimalizaci modelu. Následuje popis nejvýhodnějších interakčních míst systému kov-koronen a vzdálenosti po optimalizaci.

V další části jsou uvedeny trendy mezi stabilizačními energiemi alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

Tyto trendy se snažíme pochopit analýzou jejich elektronové struktury, například HOMO-LUMO gap, Müllikenovy parciální náboje, ionizační energie a orbitální analýza.

Následují výpočty dimerů vybraných kovů, které jsme srovnali s již vypočtenými monomery. V poslední části jsme se snažili o korelaci vypočtených stabilizačních energií s experimentálními daty [12].

4.1 Struktury

Jak již bylo zmíněno, v této práci studujeme interakce kovu s konečným modelem grafenu, který modelujeme pomocí molekuly koronenu.

Nejprve jsme získali strukturálně zoptimalizovaný KORONEN. Optimalizací již zmíněnou bází def2SVP a funkcionálem TPSS jsme získali planární strukturu, délka vazby C-C ve středovém kruhu byla 1,43 Å, což je v dobré shodě s C-C vazbou v grafenu, která má délku 1,42 Å [5]. Zvolená báze/metoda se tedy jeví z tohoto hlediska jako postačující.

Optimalizaci jsme rovněž provedli se zafixovanými uhlíky (vždy torzní úhly krajních uhlíků), výsledná struktura měla totožné parametry a stavbu jako výše popsaná struktura bez zafixovaných uhlíků.

Pro získání nejpravděpodobnější situace místa vazby jsme testovali tři typy startovacích poloh definovaných v Obr. 8, a sice nad atomem (T), nad vazbou (B) a nad středem benzenového kruhu (H) (viz obrázky 8 a 11). Pro každý kov nebo ion byla určena energeticky nejstabilnější konfigurace, která byla použita u dalších výpočtů.

4.1.1 Struktury systému kov-koronen po optimalizaci

Po optimalizaci je zřejmé, že nejpreferovanější polohou pro interakci kovů a iontů s koronem (jako aproximací grafenu) je poloha H, tj. nad středem benzenového kruhu. Poloha ve středu benzenového kruhu (intersticiální poloha) pro Li^+ odpovídá rovněž práci od Tachikawy, kde se lithný ion interaguje se všemi 6 uhlíky v kruhu. [29]. Nejstabilnější polohou pro Ca, Sr a Ba je intersticiální poloha, což je v souladu s výpočty v práci [32].

4.1.2 Vzdálenosti systému kov-koronen

Před optimalizací byly kovy a ionty umístěny 3Å nad koronen. Hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7.

Tabulka 6: Vzdálenosti mezi alkalickými kovy a koronemem

prvek	Li	Na	K	Rb	Cs
vzdálenost [Å]	3,07	3,06	3,28	3,19	3,35
prvek	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
vzdálenost [Å]	2,32	2,74	3,14	3,33	3,53

Tabulka 7: Vzdálenosti mezi kovy alkalických zemin a koronemem

prvek	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
vzdálenost [Å]	3,47	3,65	3,70	3,93	2,98
prvek	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
vzdálenost [Å]	2,99	2,37	2,62	2,81	2,99

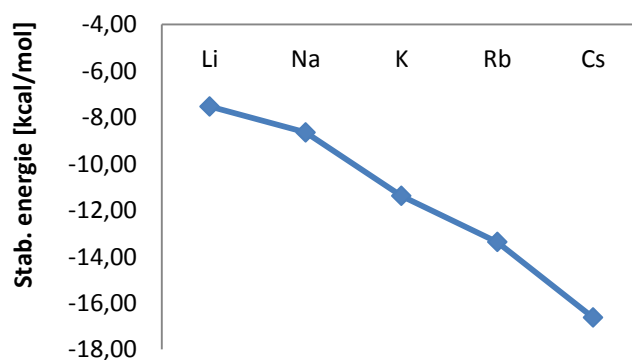
Z uvedených tabulek lze vidět, že neutrální kovy nevykazují žádnou zřejmou závislost. U iontů rostou vzdálenosti s atomovým číslem (Be představuje výjimku). Po optimalizaci se hodnoty vzdáleností změnily v rozmezí 1 Å.

4.2 Stabilizační energie systému kov-koronen

Pro srovnání interakce mezi kovy a ionty s molekulou koronenu jsme zvolili stabilizační energie, které popisují sílu interakce. Lze tak i porovnávat síly interakce mezi jednotlivými systémy kov-koronen.

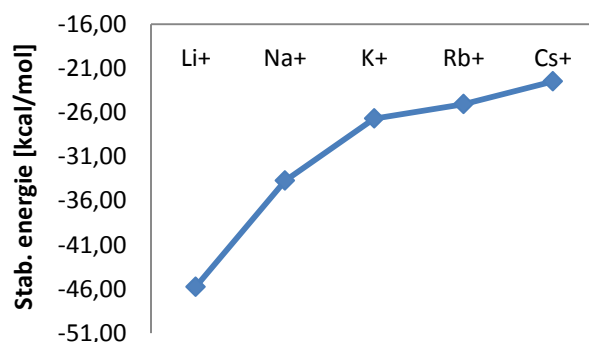
Tabulka 8: Stabilizační energie systému koronen-alkalické kovů (neutrální)

prvek	Li	Na	K	Rb	Cs
stab. energie [kcal/mol]	-7,53	-8,64	-11,38	-13,37	-16,63

Graf 5: Trend stabilizačních energií systému koronen-alkalické kovy (neutrální)**Tabulka 9: Stabilizační energie systému koronen-alkalické kovy (náboj +1)**

prvek	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
stab. energie [kcal/mol]	-45,74	-33,73	-26,69	-25,07	-22,49

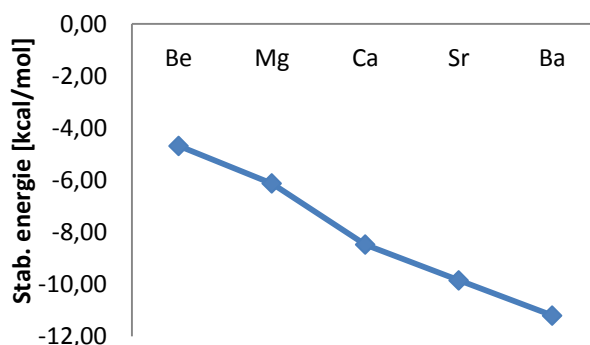
Graf 6: Trend stabilizačních energií systému koronen-alkalické kovy (náboj +1)



Tabulka 10: Stabilizační energie systému koronen-kovy alkalických zemin (neutrální)

prvek	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
stab. energie [kcal/mol]	-4,68	-6,13	-8,48	-9,85	-11,20

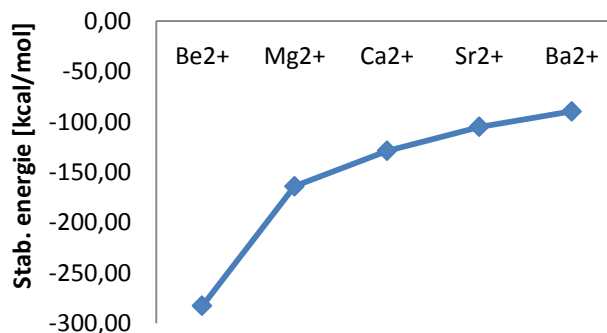
Graf 7: Trend stabilizačních energií systému koronen-kovy alkalických zemin (neutrální)



Tabulka 11: Stabilizační energie systému koronen-alkalické kovy (náboj +2)

prvek	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
stab. energie [kcal/mol]	-282,61	-163,97	-128,92	-105,09	-89,56

Graf 8: Trend stabilizačních energií systému koronen-kovy alkalických zemin (náboj +2)



Ve vypočtených stabilizačních energiích lze vidět TRENDRY: u alkalických kovů a u kovů alkalických zemin v neutrálním, nenabitém stavu stabilizační energie roste do zápornějších hodnot s rostoucím protonovým číslem ve skupině, tj. interakce roste od lithia (respektive beryllia) k cesiu (respektive baryu).

Nicméně u alkalických kovů s nábojem 1 a u kovů alkalických zemin s nábojem 2 je trend opačný, s rostoucím protonovým číslem stabilizační energie roste směrem ke kladným hodnotám, tj. interakce klesá od lithia (beryllia) k cesiu (baryu).

K pochopení role elektrostatiky jsme dále analyzovali vztah stabilizační energie vs. náboj systému kov-koronen, které lze vidět v tabulkách 12, 13, 14, 15 a grafech 9, 10, 11, 12, a také orbitální energie hladin HOMO a LUMO.

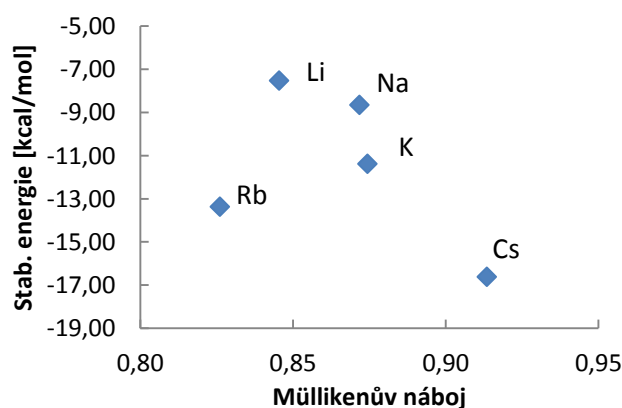
4.3 Stabilizační energie vs. náboj systému kov-koronen

Pro vysvětlení stabilizačních energií jsme se snažili porovnat Müllikenovy náboje po interakci kovů/iontů s koronemem.

Tabulka 12: Müllikenovy náboje alkalických kovů (neutrální) v systému kov-koronen

prvek	Li	Na	K	Rb	Cs
stab. energie [kcal/mol]	-7,53	-8,64	-11,38	-13,37	-16,63
Müllikenův náboj	0,85	0,87	0,87	0,83	0,91

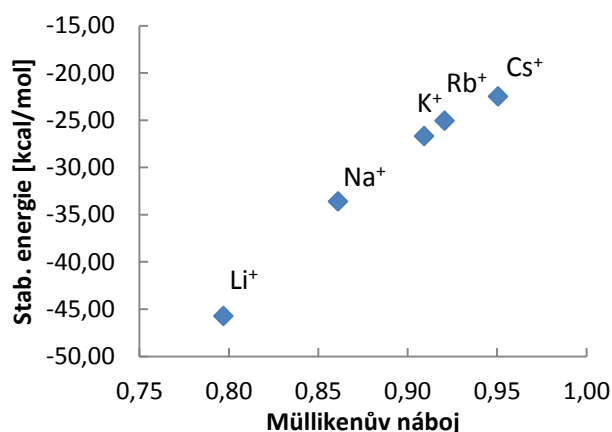
Graf 9: Závislost stabilizační energie na Müllikenovém náboji pro alkalické kovy (neutrální) v systému kov-koronen



Tabulka 13: Müllikenovy náboje alkalických kovů (s nábojem +1) v systému kov-koronen

prvek	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
stab. energie [kcal/mol]	-45,74	-33,73	-26,69	-25,07	-22,49
Müllikenův náboj	0,80	0,86	0,91	0,92	0,95

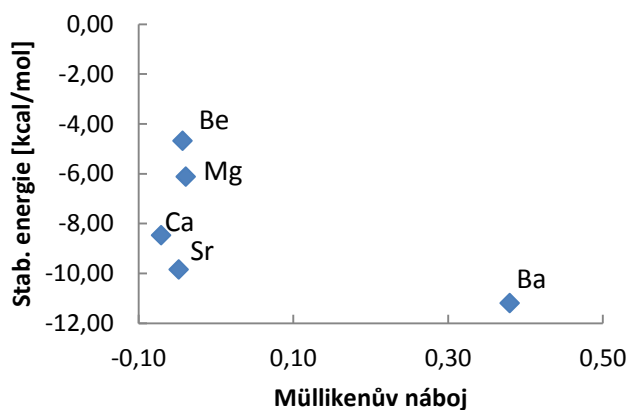
Graf 10: Závislost stabilizační energie na Müllikenově náboji pro alkalické kovy (s nábojem +1) v systému kov-koronen



Tabulka 14: Müllikenovy náboje alkalických zemin (neutrální) v systému kov-koronen

prvek	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
stab. energie [kcal/mol]	-4,68	-6,13	-8,48	-9,85	-11,20
Müllikenův náboj	-0,04	-0,04	-0,07	-0,05	0,38

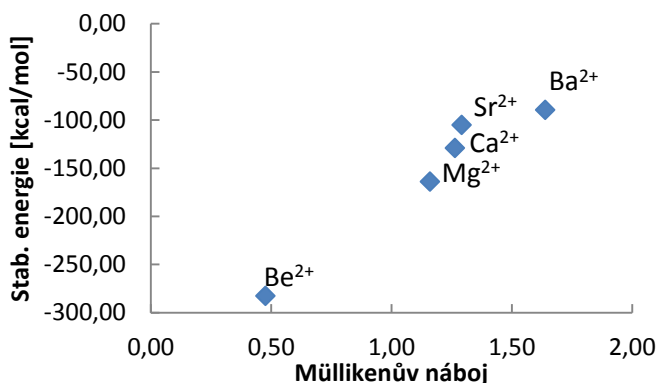
Graf 11: Závislost stabilizační energie na Müllikenově náboji pro kovy alkalických zemin (neutrální) v systému kov-koronen



Tabulka 15: Müllikenovy náboje alkalických kovů (s nábojem +2) v systému kov-koronen

prvek	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
stab. energie [kcal/mol]	-282,61	-163,97	-128,92	-105,09	-89,56
Müllikenův náboj	0,48	1,16	1,26	1,29	1,64

Graf 12: Závislost stabilizační energie na Müllikenově náboji pro kovy alkalických zemin (s nábojem +2) v systému kov-koronen



Z grafů pro ionty plyne, že stabilizační energie většinou souvisí s parciálním (Müllikenovým) nábojem takto: čím je náboj u nabitých prvků větší, tím je menší stabilizační energie, což se zdá neintuitivní. Pro kvalitativní vysvětlení tohoto trendu je potřeba uvážit také vzdálenosti atom-koronen. Ta roste (viz Tab. 6 a 7), protože čím vyšší je protonové číslo, tím větší je atomový poloměr. A tedy atom leží dále od koronenu a vzájemná interakce je nižší.

U nenabitých prvků není trend výrazný a náboje se velmi neliší. Nicméně stabilizační energie rostou v řadách, což připisujeme hlavně větší polarizovatelnosti atomů s větším poloměrem.

Spiny na atomech je možno triviálně určit z nábojů, a proto je samostatně neuvádíme.

4.4 Elektronová struktura systému kov-koronen

V následujících kapitolách jsme se zaměřili na popis a analýzu vlastností u kovů/iontů, o kterých je zmínka v experimentálním článku [12], a sice Ba, Cs, K, Na, Ag, Al a jejich ionty. Tyto analýzy vybraných prvků mohou pomoci pochopit předešlé trendy v přenosu náboje.

Pro další popis interakcí kov-grafen jsme spočetli pro vybrané kovy [12] několik veličin: HOMO a LUMO energie, jejich HOMO-LUMO gap, ionizační energii pro jednotlivé prvky a jejich obvyklé ionty, náboje (Müllikenův), NBO (natural bond orbitals) analýzu (namísto vazebných řádů).

4.4.1 Orbitální energie

V této části analyzujeme orbitální energie HOMO a LUMO a přenos náboje. Pro kompletnost uvádíme HOMO-LUMO gapy.

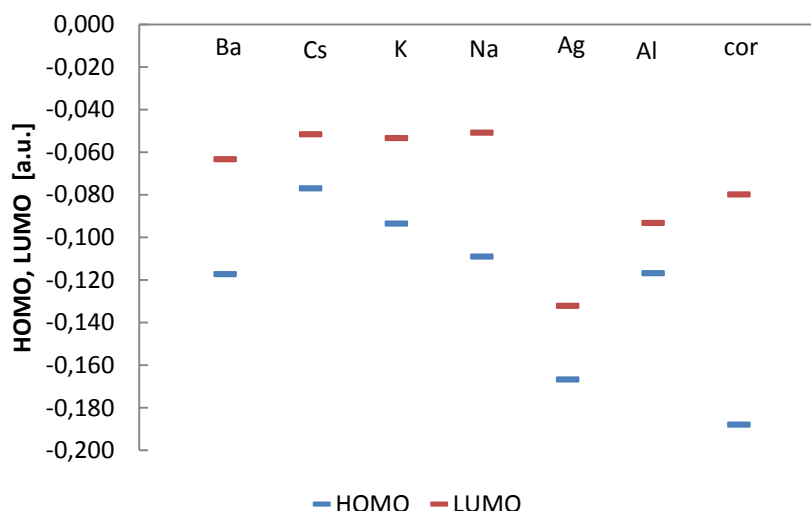
Z těchto veličin lze následně aproximativně predikovat, zda je možné, aby přetekl náboj z prvků na koronen, nebo jestli koronen odevzdá část svého náboje těmto prvkům. HOMO a LUMO energie se získávají ze single point výpočtu před interakcí: porovnání HOMO a LUMO z izolovaného atomu (A) a zoptimalizovaného koronenu (K) může vypovídat o tom, jak poteče náboj v interagujícím systému (A)---(K).

Náboj by poté měl potéct tehdy, když je HOMO jednoho ze systému energeticky větší než LUMO jiného systému.

Tabulka 16: Hodnoty vypočtených veličin pro vybrané neutrální kovové prvky a koronen

prvek	HOMO [a.u.]	LUMO [a.u.]	HL gap [kcal/mol]	náboj (Müllikenův) po interakci
Ba	-0,1173	-0,0635	33,80	0,3796
Cs	-0,0771	-0,0517	15,99	0,9135
K	-0,0936	-0,0535	25,16	0,8744
Na	-0,1092	-0,0509	36,54	0,8718
Ag	-0,1669	-0,1323	21,69	0,9924
Al	-0,1169	-0,0934	14,73	0,3240
koronen	-0,1881	-0,0800	67,83	0,0000

Graf 13: HOMO, LUMO energie pro nenabitě prvky a koronen

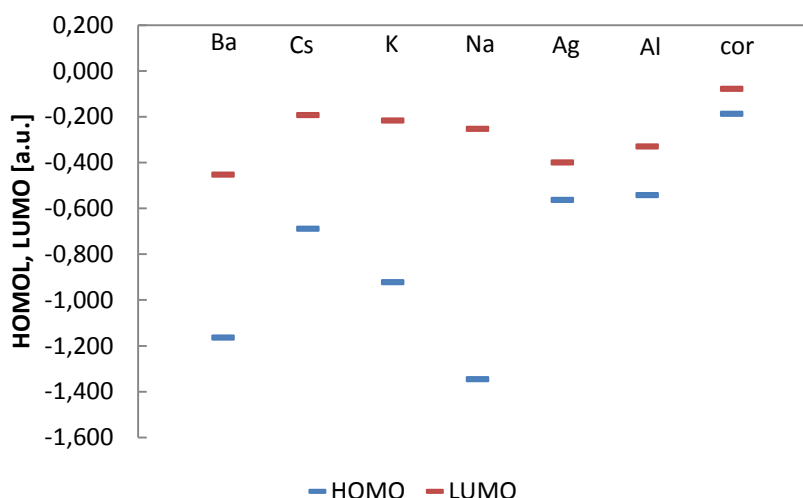


Z grafu 13 lze vypořadovat, že u nenabitých prvků by nemělo docházet k velkému přenosu náboje, protože u většiny modelů není splněna jedna z podmínek $HOMO(A) > LUMO(K)$ nebo $HOMO(K) > LUMO(A)$. Jen cesium má HOMO větší než LUMO koronenu a v souladu s tímto aproximativním modelem jsme u něj pozorovali největší přenos náboje (Tab. 12).

Tabulka 17: Hodnoty vypočtených veličin pro vybrané kovové ionty a koronen

prvek	HOMO [a.u.]	LUMO [a.u.]	HL gap [kcal/mol]	náboj (Müllikenův) po interakci
Ba ²⁺	-1,1652	-0,4535	446,55	1,6391
Cs ⁺	-0,6901	-0,1943	311,12	0,9505
K ⁺	-0,9232	-0,2180	442,54	0,9092
Na ⁺	-1,3459	-0,2542	685,06	0,8611
Ag ⁺	-0,5642	-0,4006	102,66	0,6002
Al ⁺	-0,5433	-0,3306	133,46	0,6433
koronen	-0,1881	-0,0800	67,83	0,0000

Graf 14: HOMO, LUMO energie pro nabité prvky a koronen



Z grafu 14 lze vypořadovat, že HOMO koronenu je větší než LUMO všech prvků. V praxi by mělo docházet k toku náboje z koronenu na prvky, což je v souladu s Müllikenovými náboji v Tab. 17. U interagujícího systému koronen-ion došlo k přenosu elektronové hustoty z koronenu do kladně nabitých iontových center a tudíž jejich kladný náboj byl redukován.

4.4.2 Ionizační energie

Pro další zkoumání a pochopení přenosu elektronů mezi kovy/ionty a koronem jsme vypočetli ionizační energie kovů/iontů na koronenu, viz tabulky 18 a 19. U ionizačních energií, které se značně liší od ionizační energie koronenu lze očekávat, že dojde ke změně elektronové hustoty. Jinými slovy, když se IP neliší, tvrdíme, že atom neovlivňuje elektrochemickou odezvu koronenu, anebo není jej vliv na elektrochemické chování vidět. Když se IP velmi liší, tak přítomnost atomu očividně ovlivní elektrochemické chování.

Tabulka 18: Ionizační energie vybraných neutrálních kovů v systému kov-koronen

prvek	Ba	Cs	K	Na	Ag	Al	koronen
ionizační energie [kcal/mol]	17,71	7,83	10,58	12,23	20,32	21,94	9,71

Tabulka 19: Ionizační energie vybraných iontů v systému kov-koronen

prvek	Ba ²⁺	Cs ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Al ⁺	koronen
ionizační energie [kcal/mol]	172,91	67,29	72,66	81,17	124,01	97,61	9,71

Lze vidět, že zejména u iontů těchto kovů i u některých neutrálních kovů (Cs, K, Na) se ionizační energie výrazně liší od ionizační energie koronenu, což by mělo vést ke změně elektrochemického chování systému kov-koronen.

4.4.3 NBO analýza

Natural bond orbital analýza je nástroj, který umožňuje určení elektronové konfigurace modelu. Porovnáním systému nebo jeho komponent před a po interakci ukazuje, jak se změnila elektronová struktura. Zde jsme vypočítali elektronovou konfiguraci samotných kovů/iontů a kovů/iontů po interakci, analyzovali jsme i nejbližší atom uhlíku. Souhrn je uveden v tabulkách 20 a 21. NBO analýza zde slouží též jako nástroj pro popis vazby namísto vazebných řádů.

Tabulka 20: Valenční NBO analýza neutrálních kovů-koronen (atom uhlíku před interakcí má konfiguraci 2S(0.83) 2p(3.17) 3p(0.01))

prvek	konfigurace kovu	konfigurace kovu v systému kov-koronen	konfigurace nejbližšího uhlíku v systému kov-koronen
Ba	6S(2.00)	6S(1.98) 5d(0.01) 6p(0.01)	2S(0.90) 2p(3.11) 3p(0.01)
K	4S(1.00)	4S(0.37) 3d(0.02) 4p(0.07)	2S(0.83) 2p(3.22) 3p(0.01)
Na	3S(1.00)	3S(0.92) 3p(0.02)	2S(0.82) 2p(3.19) 3p(0.01)
Ag	5S(1.00) 4d(10.00)	5S(1.00) 4d(9.99)	2S(0.82) 2p(3.18) 3p(0.01)
Al	3S(1.00)	3S(1.91) 3p(0.40) 3d(0.01)	2S(0.86) 2p(3.29) 3S(0.02) 3p(0.01)

Tabulka 21: Valenční NBO analýza nabitých kovů-koronen (atom uhlíku před interakcí má konfiguraci 2S(0.83) 2p (3.17) 3p (0.01)). x značí, že ve valenční sféře atomu nejsou přítomny elektrony

prvek	konfigurace kovu	konfigurace kovu v systému kov-koronen	konfigurace nejbližšího uhlíku v systému kov-koronen
Ba ²⁺	x	5d(0.12) 6p(0.01) 6d(0.01)	2S(0.90) 2p(3.13) 3p(0.01)
K ⁺	x	3d(0.01)	2S(0.82) 2p (3.21) 3p(0.01)
Na ⁺	x	3p(0.01)	2S(0.83) 2p(3.22) 3p(0.01)
Ag ⁺	4d(10.00)	5S(0.20) 4d(9.94) 5p(0.02)	2S(0.88) 2p(3.29) 3S(0.01) 3p(0.01)
Al ⁺	x	3S(1.97) 3p(0.15)	2S(0.83) 2p(3.23) 3S(0.01) 3p(0.01)

Lze vidět, že před interakcí a po interakci je odlišná elektronová konfigurace. Došlo totiž k přenosu elektronové hustoty mezi kovem/iontem a koronem, jak již bylo zmíněno v předchozích částech. U některých prvků, například u stříbrného iontu, dochází k donor-akceptorové vazbě, ke vzniku vazby dochází rovněž u hliníku.

4.5 Dimery kovů na koronenu

V další části práce jsme se zabývali klastrováním, přesněji jsme umisťovali na model grafenu dimery těch kovů a iontů, které se zároveň vyskytovaly v již zmíněném článku [12]. Pro zopakování, těmito kovy/ionty byly baryum, cesium, draslík, sodík, dále stříbro, hliník.

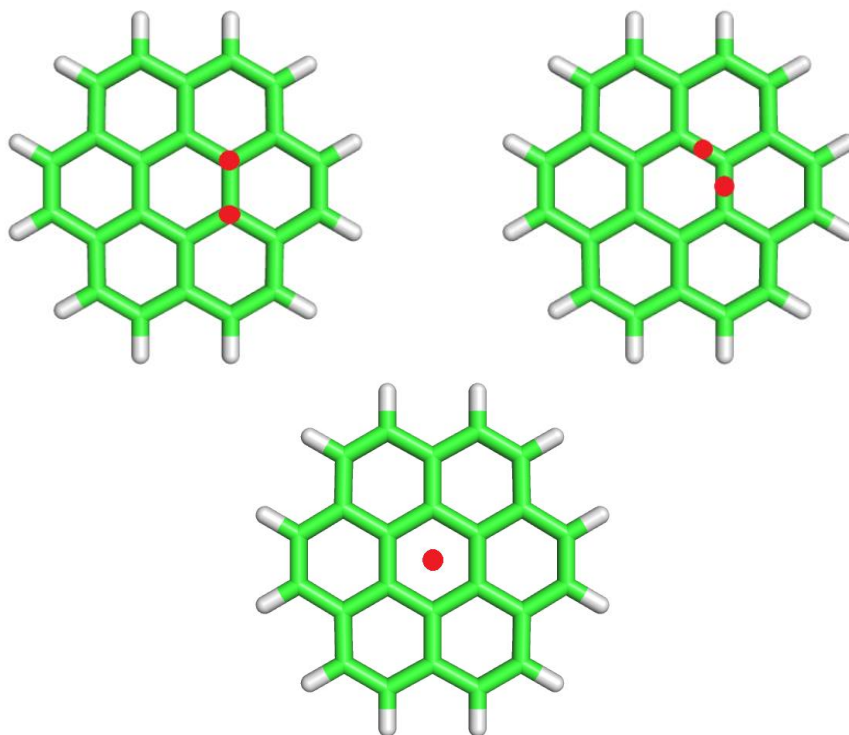
Co se týče těch iontů, uvažovali jsme dva možné případy: buď se počítalo s dimery Ba_2^{2+} a K_2^+ , Na_2^+ , Cs_2^+ , Ag_2^+ , Al_2^+ ; anebo se počítalo s dimery Ba_2^{4+} a K_2^{2+} , Na_2^{2+} , Cs_2^{2+} , Ag_2^{2+} , Al_2^{2+} .

Nejprve jsme však zjišťovali, které dimery vybraných kovů/iontů jsou stabilní ve vakuu. Ukázalo se, že stabilními dimery jsou některé prvky: z neutrálních jsou to Ba_2 , Ag_2 a Al_2 , z nabitých Ag_2^+ , Al_2^+ .

Nabité kovy s obecným schématem dimerů A_2^{4+} (respektive A_2^{2+}) netvoří dimery, pravděpodobně z důvodu odpuzování stejně nabitých iontů. Při dalších výpočtech jsme tedy pracovali jen s těmi stabilními dimery.

Zjišťovali jsme, zda zůstane dimer zachován v systému dimer-koronen po optimalizaci počátečních struktur. Stabilními dimery po optimalizaci byly jen Ag_2 , Al_2 , Ag_2^+ , Al_2^+ . Dimer Ba_2 nebyl po optimalizaci stabilní.

Počáteční polohy kovů/iontů lze vidět v Obr. 14. U stabilních dimerů v systému dimer-koronen jsme vypočetli stabilizační energie. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 22.



Obr. 14 Počáteční struktury dimerů před optimalizací v polohách T, B, H

V následující tabulce 22 jsou uvedeny stabilizační energie monomerů (jednotlivý kov/ion) na koronenu) a dimerů na koronenu (přepočtených na atom) a jejich vzájemné porovnání.

Tabulka 22: Srovnání hodnoty stabilizačních energií systému monomer-koronenu a dimer-koronenu pro vybrané prvky

prvek	Stabilizační energie [kcal/mol]		
	monomer	dimer A ₂	dimer na atom
Ag	-6,20	-9,78	-4,89
Al	-11,17	-33,70	-16,65
Ag ⁺	-51,51	-43,59	-21,80
Al ⁺	-51,99	-44,37	-22,18

Hodnoty stabilizačních energií monomerů jsou větší, ale i menší než hodnoty dimerů. Z porovnání stabilizačních energií pro monomery a dimery přepočtené na atom plyne, že některé prvky preferují dimerizaci (Al₂), jiné atomové stavy (Ag, Ag⁺, Al⁺). U nabitých systémů jsou hodnoty stabilizačních energií dimerů menší než u monomerů.

4.6 Korelace s experimenty

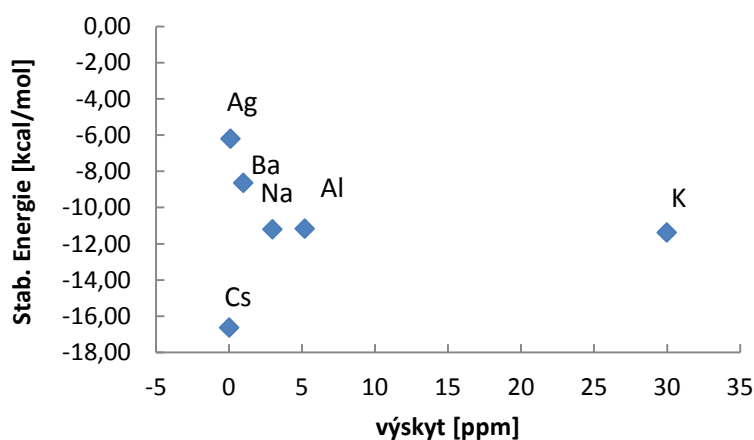
4.6.1 Experimentální výskyt vs. stabilizační energie systému kov-koronenu

Motivací této práce je také posunout se směrem k objasnění vztahů mezi výskytem prvků (hlavně kovů) na grafenu pocházejícím z experimentu [12]. Ten zkoumal přirozený výskyt nečistot a nečistoty vnesené na grafen během jeho výroby. Z této práce jsme vybrali ke studiu sodík, draslík, cesium a baryum, tyto patří mezi již zmíněné alkalické kovy a kovy alkalických zemin plus další kovy (hliník a stříbro). Navzdory hrubému kvalitativnímu modelu, který je potřeba v budoucnu vylepšit, zkusíme v této části korelovat naše dosavadní výsledky s dostupnými daty. Následně explicitně prodiskutujeme možné příčiny pozorovaných nesrovnalostí v kontextu modelování i samotného experimentu. V následující tabulce 23 lze vidět maximální přirozený výskyt těchto prvků ve vzorkách grafenu z vybrané práce a námi vypočtené stabilizační energie vybraných prvků.

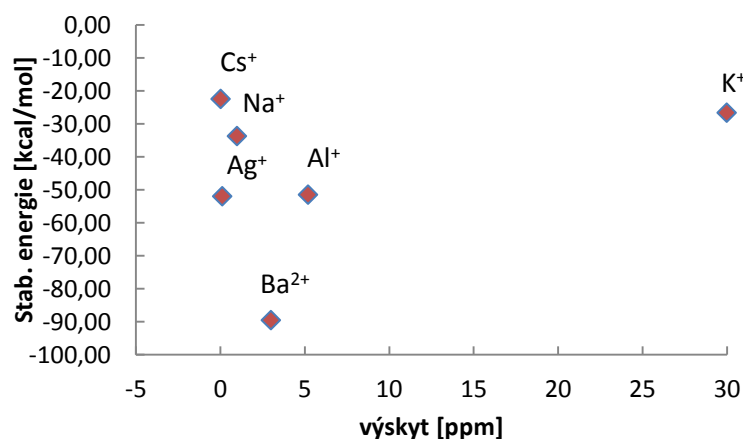
Tabulka 23: Výskyt prvků na grafenu, které byly vneseny při výrobě a hodnoty jejich vypočtených stabilizačních energií

prvek	baryum	cesium	draslík	sodík	stříbro	hliník
výskyt [ppm]	<3,00	<0,03	<30,00	<1,00	<0,12	<5,12
stabilizační energie (neutrální) [kcal/mol]	-11,20	-16,63	-11,38	-8,64	-6,20	-11,17
stabilizační energie (nabitě) [kcal/mol]	-89,56	-22,49	-26,69	-33,73	-51,99	-51,51

Graf 15: Závislost stabilizační energie pro systém kov-koronen na přirozeném výskytu prvků na grafenu (Na, K, Cs, Ba, Ag, Al)



Graf 16: Závislost stabilizační energie pro systém ion-koronen na přirozeném výskytu iontů na grafenu (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Ag^+ , Al^+)



U nabitých prvků je naznačen zajímavý trend: s rostoucí interakcí iontů s grafenem roste výskyt těchto iontů na grafenu, což by se dalo předpokládat. Tuto závislost lze vypočítat v grafu 16 a tabulce 23.

Lze vidět, že draslík má značně rozdílný výskyt oproti ostatním nabitým prvkům. Pravděpodobně je to dáno tím, že grafen obsahuje při jeho získávání značné množství draslíku. Anebo při přípravě grafenu Hummersovou metodou se používají sloučeniny obsahující draslík, jež může být následně vnesen na grafen ve velkém množství.

Z tabulky 22 a 23 lze vidět, že monomery Al^+ a Ag^+ se pravděpodobněji vyskytují na koronenu než dimery. Jen dimer Al_2 se vyskytuje pravděpodobněji na koronenu. Mezi stabilizačními energiemi monomerů Ag a dimerů Ag_2 není velký rozdíl.

Pro kvantitativní korelaci bychom potřebovali více experimentálních údajů, a taky přesnější modely. Z hlediska experimentu, výskyt prvků na grafenu záleží především na použitých činidlech a jejich množství. V první řadě, při přípravě grafenu by bylo ideální startovat

z naprosto čistého grafitu. Při přípravě by se muselo znát přesné složení reakčních činidel používaných pro oxidaci grafitu na grafenoxid a následné redukci na grafen. Na grafenu by se poté pravděpodobně objevovaly ty prvky, které interagují silně a zároveň se vyskytují v reakčních činidlech nejčastěji — ovšem interakční energie by bylo možno korelovat s váženým výskytem.

V ideálním případě by se měl grafen kompletně zbavit všech nečistot a nechat interagovat s prvky v periodické soustavě prvků kontrolovaným způsobem. Toto se zdá těžko realizovatelné. Výskyt závisí na dalších faktorech, mezi které patří poruchy na grafenu, které mají vliv na interakční energie [28] a další.

Z hlediska teorie, k získání kvantitativních dat je potřeba uvážit větší modely grafenu, větší báze, přesnější teorie a případné efekty prostředí a konečné teploty.

5. Závěr

Cílem práce bylo se obeznámit se zkoumanou problematikou (rešerše literatury), s metodami výpočetní chemie, s přípravou metodologie, geometrie a výpočty kvantové chemie. Praktickým cílem bylo spočítat interakci vybraných kovů/iontů s modelem grafenu a pokusit se o vysvětlení těchto interakcí.

Pomocí kvantově-mechanických metod jsme zkoumali interakci systému kov-grafen. Jako model grafenu jsme zvolili polyaromatickou molekulu koronenu. Použitá báze def2SVP, DFT metoda s funkcioálem TPSS poskytují kvalitativně správné výsledky.

Ze strukturního hlediska se nejvýhodnější interakční polohou jevila býti intersticiální poloha (střed koronenu). Po optimalizaci se kovy/ionty nevzdálily od startovní struktury o více než 1 Å. Neutrální kovy nevykazují žádnou zřejmou závislost. U iontů rostou vzdálenosti s atomovým číslem.

Analýza stabilizačních energií ukázala, že u alkalických kovů a u kovů alkalických zemin v neutrálním, nenabitém stavu stabilizační energie rostly do zápornějších hodnot s rostoucím protonovým číslem ve skupině, tj. síla interakce rostla od lithia (respektive beryllia) k cesiu (respektive baryu). Nicméně u alkalických kovů s nábojem 1 a u kovů alkalických zemin s nábojem 2 byl trend opačný, s rostoucím protonovým číslem stabilizační energie rostla směrem ke kladným hodnotám, tj. interakce klesala od lithia (beryllia) k cesiu (baryu). Trendy jsme se pokusili vysvětlit pomocí dalších vypočtených veličin.

Závislost mezi Müllikenovými náboji a stabilizačními energiemi většinou vykazovala trend: čím byl Müllikenův náboj u nabitých prvků větší, tím byla menší stabilizační energie. Pro kvalitativní vysvětlení tohoto trendu je taky potřeba uvážit vzdálenosti atom-koronenu, která typicky roste s atomovým číslem — větší atomový poloměr a tedy se snižuje elektrostatická interakce.

U nenabitých prvků nebyl trend výrazný a náboje se velmi nelišily. Nicméně stabilizační energie rostly v řadách, což připisujeme hlavně větší polarizovatelnosti atomů s větším poloměrem.

V práci jsme se dále zabývali elektronovou strukturou kovů na modelu grafenu. Tok náboje z atomu na koronen bylo možno kvalitativně vysvětlit pomocí energií HOMO a LUMO orbitalů.

NBO analýza ukázala, že došlo ke změnám elektronových konfigurací u kovů/iontů po interakci s koronenem. V některých případech, například u stříbra došlo pravděpodobně i ke tvorbě donor-akceptorové vazbě.

U ionizačních energií, které se značně liší od ionizační energie koronenu, lze očekávat, že dojde ke změně elektrochemického chování. Toto jsme kvalitativně prokázali zejména u iontů těchto kovů i u některých neutrálních kovů (Cs, K, Na).

V analýze dimerů jsme nejdříve zjistili, které kovy/ionty vytvářely jako izolované prvky dimery, z vybraných prvků to byly Ba, Ag, Al, Ag^+ a Al^+ . U nich jsme zjistily, které dimery jsou na koronenu stabilní (Ag_2 , Al_2 , Ag_2^+ , Al_2^+), a poté jsme vypočetli jejich stabilizační energie, které byly v porovnání s monomery větší i menší: některé prvky preferují dimerizaci (Al_2), jiné atomové stavy (Ag , Ag^+ , Al^+).

V další části práce jsme se snažili korelovat experimentální výskyt nečistot na grafenu při jeho syntéze. Zde jsme použili výskyt z článku [12] a snažili jsme jej srovnat s vypočtenými hodnotami stabilizačních energií vybraných kovů/iontů. Zjistili jsme, že nelze přímo korelovat naše stabilizační energie s experimentálním výskytem bez dalších znalostí.

V budoucnu plánujeme zpřesnění modelů a studium dalších efektů jako vliv poruch na stabilizační energie. Práci také rozšíříme o další, zejména pro praxi zajímavé kovy a ionty.

6. Summary

The current thesis was focused on the literature review of the given subject, study of methods of computational chemistry, preparation of methodology, geometry and quantum chemistry calculations. The practical aim was to calculate the interaction of selected metals/ions with the graphene and explain the observed trends.

We examined the interaction of the metal-graphene models using quantum-mechanical methods. We used a polyaromatic molecule coronene as a finite model of graphene. The used basis def2SVP and DFT method with a functional TPSS provided qualitatively correct results.

From a structural point of view, we found out that the most preferred position of the interaction is an interstitial position (center of coronene). Neutral metals did not show any significant dependence of the distance to coronene. In case of ions, the distances increased with the atomic number.

The analysis of the stabilization energy showed that the stabilization energy of the alkali metals and the alkaline earth metals in uncharged state interacted more strongly with the increasing atomic number in the group, i.e. the force of interaction increased from lithium (or beryllium) to cesium (or barium). However, the alkali metals with the charge 1 and for the alkaline earth metals with the charge 2, an opposite trend was observed: with the increasing

atomic number, the stabilization energy decreased from lithium (beryllium) to cesium (barium). These trends were explained in terms of additional calculated quantities.

The dependence of the Mülliken charge vs. stabilization energy usually showed the following trend: the bigger the charge for larger elements, the smaller the stabilization energy. For the qualitative explanation of this trend, it is important to consider atom-coronene distances, which typically increased with the increasing atomic number. Clearly, the larger the radii, the weaker the electrostatic interaction.

For uncharged components, the trend was not obvious and the difference of charge were small if not negligible. However, the stabilization energy increased in row, which was probably caused by the higher polarizability of atoms with the large radii.

Furthermore, we examined the electronic structure of the metals and our model of graphene. The charge flow between metal/ion centers and the coronene was qualitatively explained in terms of HOMO and LUMO orbital energies.

NBO analysis showed changes in the electron configuration of metals/ions after the interaction with the coronene. In case of silver, the analysis suggests a creation of a donor-acceptor bond.

The ionization energy of metal/coronene systems was, in some cases, considerably different from the ionization energy of the freestanding coronene. Thus, we theorize, that in such cases, the electrochemical behavior of graphene would be markedly different in presence of the incident metals.

In the analysis of the dimers, we determined which metals/ions preferred dimerization. From the identified elements, Ba, Ag, Al, and Ag^+ , Al^+ , only Ag_2 , Al_2 , Ag_2^+ , Al_2^+ formed stable complexes. Their stabilization energies were compared to monoatomic metal/coronene complexes and no visible trend was observed.

In the next section, we attempted to correlate the stabilization energies calculated within the current work vs. the experimental occurrence of impurities in the synthesized graphene. We found, that such an analysis is not straightforward, and additional inputs from the experiment and theory would be required to this end.

In the future, we plan to extend the current work. We will improve the structural models, theory, and we will consider effects of defects on the stabilization energies and its trends. We will also consider additional elements, especially those which are promising for practical applications.

Literatura

- [1] Boehm H. P., Setton R. and Stumpp E., Nomenclature and Terminology of Graphite intercalation Compounds, *Carbon*, 1986, Vol. 24, p. 241-2457
- [2] IUPAC in Compendium of Chemical Terminology (Eds.: A. D. McNaught, A. Wilkinson), 2nd ed., Blackwell Scientific, Oxford, 1997.
- [3] Novoselov K. S., Geim A. K. et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, Vol. 306, p. 666-669.
- [4] <http://3dprint.com/17789/graphene-3d-lab-gil-mayron/> Navštívěno 27. 11. 2015
- [5] Heyrovská R., Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of The Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, *Mol. Phys.* 2005, Vol. 103, p. 877-882.
- [6] Wallace P. R., The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.*, 1947, Vol. 71, p. 622.
- [7] Zan R., Ramasse Q. M., Bangert U., Novoselov K. S., Graphene Reknits Its Holes, *Nano Lett.*, 2012, Vol. 12, p. 3936–3940.
- [8] Geim A. K., Novoselov K. S., The Rise of Graphene, *Nat Mater*, 2007, Vol. 6, p. 183-191.
- [9] Inagaki M., Kim Y. A., Endo M., Graphene: Preparation and Structural Perfection, *J. Mater. Chem*, 2011, Vol. 21, p. 3280-3294.
- [10] Ambrosi A. et al. Metallic Impurities in Graphenes Prepared from Graphite Can Dramatically Influence Their Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, Vol. 51, p. 500-503.
- [11] Hummers W., Offeman R., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, Vol. 80, p. 1339.
- [12] Wong C. H. A. et al., Synthetic Routes Contaminate Graphene Materials with A Whole Spectrum of Unanticipated Metallic Elements, *PNAS*, 2014, Vol. 111, p. 13774–13779.
- [13] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advancedphysicsprize2010.pdf navštívěno 20. 11. 2015
- [14] Lee C. et al., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 2008, Vol. 321, p. 385-388.
- [15] Tsoukleri et al., Subjecting A Graphene Monolayer to Tension and Compression, *Small*, 2009, Vol. 5, p. 2397-2402.
- [16] Pop E., Varshney V., Roy A. K., Thermal Properties of Graphene: Fundamentals and Applications, *MRS Bulletin*, 2012, Vol. 37, p. 1273-1281.
- [17] Castro Neto A. H. et al., The Electronic Properties of Graphene, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, Vol. 81, p. 109.
- [18] Geim A. K., Novoselov K. S., The Rise of Graphene, *Nat Mater*, 2007, Vol. 6, p. 183-191.
- [19] Chen J. H., et al., Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂, *Nat Nanotechnol*, 2008, Vol. 3, 206 – 209.

- [20] Frenzel A. J. et al., Semiconducting-to-Metallic Photoconductivity Crossover and Temperature-Dependent Drude Weight in Graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, Vol. 113, p. 056602.
- [21] Novoselov K. S. et al., Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science*, 2007, Vol. 315, p. 1379.
- [22] Fuhrer M. S., Critical Mass in Graphene, *Science*, 2013, Vol. 340, p. 1413–1414.
- [23] Apell S. P., Hanson G. W., Hägglund C., High Optical Absorption in Graphene, 2012. <http://arxiv.org/abs/1201.3071>.
- [24] Pumera M. et al., Impurities in graphenes and carbon nanotubes and their influence on the redox properties, *Chem. Sci.*, 2012, Vol. 3, p. 3347–3355.
- [25] Chee S., Pumera M., Metal-based impurities in graphenes: application for electroanalysis, *Analyst*, 2012, Vol. 137, p. 2039–2041.
- [26] Pykal, M., et al., Modelling of Graphene Functionalization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015 Vol. 18, p. 6351–6372.
- [27] Kawabata H. et al., Interaction of Lithium Ion (Li^+) with Chlorinated, Graphene (Cl-graphene) surface, A direct Ab-initio MD study, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, Vol. 504, p. 147–154.
- [28] Tachikawa H., Shimizu A., A Direct Molecular Orbital–Molecular Dynamics Study on the Diffusion of the Li Ion on a Fluorinated Graphene Surface, *J. Phys. Chem. B*, 2008, Vol. 109, p. 13255–13262.
- [29] Tachikawa H., Nagoya Y., Fukuzumi T., Density Functional Theory (DFT) Study on the Effects of Li^+ Doping on Electronic States of Graphene, *J Power Sources*, 2010, Vol. 195, p. 6148–6152.
- [30] Umadevi D., Sastry G., Molecular and Ionic Interaction with Graphene Nanoflakes, A Computational Investigation of CO_2 , H_2O , Li, Mg, Li^+ , and Mg^{2+} Interaction with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. C*, 2011, Vol. 115, p. 9656–9667.
- [31] Wang G. et al., Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries, *Carbon*, 2009, Vol. 47, p. 2049–2053.
- [32] Sun M. et al., First-Principles Study of the Alkali Earth Metal Atoms Adsorption on Graphene, *Appl Surf Sci*, 2015, Vol. 356, p. 668–673.
- [33] Park S. et al., Computational Study of Hydrogen Storage Characteristics of Covalent-Bonded Graphenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, Vol. 129, p. 8999–9003.
- [34] Jin K. H. et al., Crossover in the Adsorption Properties of Alkali Metals on Graphene, *Phys Rev B*, 2010, Vol. 82, p. 4–7.
- [35] Gopalsamy K., Subramanian V., Hydrogen Storage Capacity of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions Doped Carbon Based Materials: A DFT study, *Int J Hydrogen Energ*, 2014, Vol. 39, p. 2549–2559.
- [36] Fan X. et al., Adsorption and Diffusion of Li on Pristine and Defective Graphene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, Vol. 4, p. 2432–2438.
- [37] Kocman M. et al., Choosing a density functional for modeling adsorptive hydrogen storage: reference quantum mechanical calculations and a comparison of dispersion-corrected density functionals, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2015, Vol. 17, p. 6423–6432.

- [38] Fan X. et al., Adsorption of Single Li and the Formation of Small Li Clusters on Graphene for the Anode of Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, Vol. 5, p. 7793–7797.
- [39] Kaur K. et al., Dispersion Coefficients for the Interactions of the Alkali-Metal and Alkaline-Earth-Metal Ions and Inert-Gas Atoms with a Graphene Layer, *Phys Rev A*, 2015, Vol. 92, p. 032704 (1–7).
- [40] Zhou J. et al., Self-assembly of Metal Atoms (Na, K, Ca) on Graphene, *Nanoscale*, 2015, Vol. 7, p. 2352–2359.
- [41] Khomyakov P. A. et al., First-Principles Study of The Interaction and Charge Transfer Between Graphene and Metals, *Phys. Rev. B*, 2009, Vol. 79, p. 1-12.
- [42] Giovannetti G. et al., Doping Graphene with Metal Contacts, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, Vol. 101, p. 026803.
- [43] Granatier J. et al., The Nature of the Binding of Au, Ag, and Pd to Benzene, Coronene, and Graphene: From Benchmark CCSD(T) Calculations to Plane-Wave DFT Calculations, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, Vol. 7, p. 3743–3755.
- [44] Granatier J. et al., Interaction of Graphene and Arenes with Noble Metals, *J. Phys. Chem. C*, 2012, Vol. 116, p. 14151–14162.
- [45] Ramasse Q. et al., Probing the Bonding and Electronic Structure of Single Atom Dopants in Graphene with Electron Energy Loss Spectroscopy, *Nanoletters*, 2013, Vol. 13, p. 4989.
- [46] Lee, J. et al., Interaction between Metal and Graphene: Dependence on the Layer Number of Graphene, *ACS Nano*, 2011, Vol. 5, p. 608-612.
- [47] Chisholm M., Duscher G., Windl W., Oxidation Resistance of Reactive Atoms in Graphene, *Nano Lett.*, 2012, Vol. 12, p. 4651–4655.
- [48] Sarkar S. et al., Metals on Graphene and Carbon Nanotube Surfaces: From Mobile Atoms to Atomtronics to Bulk Metals to Clusters and Catalysts, *Chem. Mater.*, 2014, Vol. 26, p. 184–195.
- [49] Kocman M. et al., Electric Quadrupole Moment of Graphene and Its Effect on Intermolecular Interactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, Vol. 16, p. 3144-3152.
- [50] Yang J. W. et al., Gap Opening of Graphene by Dual FeCl₃-Acceptor and K-Donor Doping, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, Vol. 2, p. 2577–2581.
- [51] Chan K. T. et al., First-Principles Study of Metal Adatom Adsorption on Graphene, *Phys. Rev. B*, 2008, Vol. 77, p. 235430.
- [52] <http://www.gaussian.com/index.htm>.
- [53] Grimme S. et al., A consistent and Accurate Ab Initio Parameterization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu, *J. Chem. Phys.*, 2010, Vol. 132, p. 154104.
- [54] Přednášky prof. Michala Otyepky Ph.D. z předmětu Chemická struktura, UP Olomouc, 2014.
- [55] Přednáška molekulové modelování, UP Olomouc, 2015.
- [56] Dubecky M., Quantum Monte Carlo for Noncovalent Interactions: A Tutorial Review, *Acta Physica Slovaca*, 2014, Vol. 64, p. 501-574.